

# Universidad Nacional Autónoma de México



FACULTAD DE QUIMICA

APLICACION DE LA ECUACION DE ARRHENIUS A  
LA DETERMINACION DE LOS TIEMPOS DE  
VULCANIZACION EN EL RENOVADO  
DE LLANTAS

180

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

*Arturo*                      *García*                      *Pérez*

MEXICO, D. F.:

1976



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

CLAS Tesis  
ADG \_\_\_\_\_  
FECHA 1976 183  
RECIBO HT



QUIMICA

Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE : Prof. JULIO GARCIA STAHL.

VOCAL : Prof. JESUS VAZQUEZ ROJAS.

SECRETARIO : Prof. FERNANDO ITURBE HERMANN.

1er. SUPLENTE: Prof. ROLANDO A. BARRON RUIZ.

2do. SUPLENTE: Prof. MARGARITA GONZALEZ TERAN.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Cía. Hulera Good Year Oxo, S. A.

NOMBRE DEL SUSTENTANTE:

Arturo García Pérez.

NOMBRE DEL ASESOR DEL TEMA:

Ing. Julio García Stahl.

NOMBRE DEL SUPERVISOR TECNICO:

Ing. Oswaldo Córdova Hernández.

A mi esposa

A mi hijo Arturo.

A mis Padres

A mi hermana Teresa

A mis Hermanos.

Al Ing. Julio García S.  
con sincero agradecimiento  
por su valiosa ayuda en la  
realización de este traba-  
jo.

A los Ingenieros  
Oswaldo Córdova y  
Gastón Guzmán  
por su apoyo des-  
interesado en el-  
desarrollo de es-  
te trabajo

A mis Maestros.

Agradezco a la Cía. Hulera  
Good Year Oxo y al Labora-  
torio de Aplicaciones de -  
Negromex S. A. por las fa-  
cilidades brindadas en la-  
realización de este traba-  
jo.

A todas aquellas personas que  
de alguna manera contribuye--  
ron para hacer posible este -  
trabajo.

## I N D I C E

	Página
INTRODUCCION .....	1
<u>PARTE TEORICA</u>	
CAPITULO I. GENERALIDADES SOBRE FORMULACIONES PARA MATERIALES DE REPARACION.....	3
Polímeros .....	4
Negros de Humo .....	16
Aceites .....	22
Antioxidantes y Antiozonantes ....	28
CAPITULO II. DESCRIPCION DEL PROCESO DE RENOVADO .....	34
Inspección Inicial .....	34
Raspado .....	35
Medición .....	36
Cementado .....	37
Construcción .....	38
Vulcanización .....	40
Inspección Final .....	43
CAPITULO III. TEORIA DE LA VULCANIZACION .....	44
Historia de la Vulcanización .....	44
¿Que es la Vulcanización? .....	45

	Página
Sistemas de Vulcanización .....	49
CAPITULO IV. RAPIDEZ DE VULCANIZACION .....	62
Definiciones .....	62
Medición de la Rapidez de Vulcanización .....	65
Influencia de la Temperatura en La Rapidez de Vulcanización .....	89
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
CAPITULO V. OBTENCION DE LA TABLA DE EQUIVALENTES DE VULCANIZACION .....	103
Equipo .....	103
Estudio Reométrico .....	106
Cálculos y Resultados .....	110
CAPITULO VI. DETERMINACION DE LA VULCANIZACION CORRECTA EN EL RENOVADO DE LLANTAS .....	129
Equipo .....	129
Prueba de Termopares .....	129
Cálculo y Resultados .....	140
CONCLUSIONES .....	146
BIBLIOGRAFIA .....	148

-INTRODUCCION-

## INTRODUCCION

Es práctica general en la industria del renovado de llantas, el especificar los tiempos de vulcanización de las mismas a razón de "tantos minutos por espesor de material renovado", sin ninguna consideración en cuanto a las diferencias en el equipo utilizado, diseño del dibujo y cantidad de capas de la llanta. Este sistema de trabajo ya resulta inadecuado, puesto que el servicio que se demanda de una llanta renovada es el mismo que el de una llanta nueva, considerando además que las carreteras y vehículos modernos requieren de condiciones de trabajo cada vez más severas. (Hoy en día no es raro encontrar velocidades de 100 - 120 km/hr sostenidas durante 5 y hasta 8 horas). Los materiales de renovación modernos están diseñados con miras a soportar estas condiciones de servicio, pero este propósito se puede echar por tierra con una vulcanización inadecuada.

Desde el punto de vista de productividad de una planta de renovado, es ventajoso el emplear los menores tiempos de vulcanización que permitan las mayores eficiencias consecuentes con unas buenas propiedades de la llanta renovada; sin embargo no es raro encontrar en la industria de la renovación, plantas que sobrevulcanizan las llantas hasta en un 80% "para mayor seguridad". Esta práctica sólo se traduce

en una baja de su productividad y en problemas de servicio - por separación del piso de renovación, generación excesiva - de calor y rendimiento bajo del material. (poco kilometraje)

Siendo de vital importancia el tiempo de vulcanización, el objetivo de esta tesis consiste en proveer, a partir de la Ecuación de Arrhenius, una "Tabla de Equivalentes de Vulcanización" que permita calcular los tiempos óptimos de vulcanización en el proceso de renovado de llantas mediante pruebas de termopares. Dicha tabla deberá reflejar además las características de los materiales de renovación más comunes en el mercado nacional.

CAPITULO I

GENERALIDADES SOBRE FORMULACIONES

PARA

MATERIALES DE REPARACION

P O L I M E R O S

## 1. INTRODUCCION.

Por muchos años el recubrimiento de llantas y la producción de materiales de reparación tuvo poco más que un valor secundario; sin embargo, recientemente esta fase de la industria llantera ha recibido un merecido reconocimiento a sus beneficios. El uso de llantas recubiertas en automóviles es socialmente aceptado hoy en día. El número de recubiertas que acepta una llanta, a menudo es más importante que la duración misma del piso original en la determinación del costo por kilómetro.

El desarrollo de los materiales de reparación incluye la mayoría de los factores que son importantes en -- los compuestos para llanta original, así como un número de peculiaridades de la industria del renovado. Se tienen --- realmente dos clientes a quienes dar gusto, el primero es el renovador mismo y el segundo el usuario de las llantas renovadas; ambos deben estar satisfechos para que los productos tengan la aceptación deseada.

En cualquier trabajo de formulación se toma en -

cuenta tanto las propiedades en crudo del compuesto, como en vulcanizado. En materiales de renovado las propiedades en crudo son mucho más importantes que en los compuestos-para llanta original, puesto que los clientes directos -- utilizan el producto crudo.

La actuación conjunta de varios ingredientes -- produce un compuesto de hule y la variación de las proporciones y tipos de estos ingredientes le confieren ciertas propiedades físicas, las cuales pueden ser aplicadas para satisfacer una amplia variedad de requerimientos del producto.

Los compuestos utilizados en materiales de reparación son:

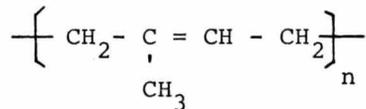
Polímero	
Negro de Humo	
Aceite de Proceso	
Antioxidante	
Antiozonante	
Activador	} Sistema de Vulcanización
Acelerador	
Azufre	

El efecto de cada uno de estos ingredientes sobre las propiedades físicas del compuesto se tratará ampliamente a lo largo de este capítulo.

Cabe aclarar que universalmente se acepta la -- convención de tomar como base 100 partes de hule (100 PHR) para el cálculo de las formulaciones de cualquier compuesto de hule por lo que el resto de los ingredientes se expresan también como X partes por 100 partes de hule -- ( x PHR ).

## 2. PROPIEDADES BASICAS DE LOS POLIMEROS.

### a. Hule Natural (NR)



#### 1) Propiedades en crudo.

El NR consiste de cadenas muy largas de Poli-isopreno las cuales se entrelazan durante su formación, -- por lo que esta materia prima es muy correosa y difícil de manejar, requiriéndose masticación antes -- de usarse. Durante este proceso las cadenas del polímero se rompen por el trabajo mecánico, el calor y el oxígeno del aire. Existen productos químicos -- llamados peptizantes que pueden adicionarse para --

acelerar la masticación. Después de la masticación, el NR ya puede mezclarse correctamente con otros ingredientes y produce compuestos con buena adhesión, es decir que se adhieren perfectamente a otros materiales de la llanta y por tanto procesan en forma adecuada, resistiendo la deformación de la llanta renovada antes de vulcanizar. Esta característica de adhesión en crudo es indispensable en materiales como el hule cojín y el hule pared. El hule cojín requiere mucha adhesión para que el renovador pueda efectuar más fácilmente reparaciones en el armazón sin tener que "remachar" el material, o usar solvente para ablandarlo y darle mayor adhesión. El hulecojín requiere de un módulo alto y éste es difícil de lograr si se desea obtener un grado elevado de adhesión.

El hule pared se utiliza para reparar agujeros en el piso mismo o en el costado y debe ser fácil de trabajar, con un cierto grado de blandura y adhesión y ser al mismo tiempo resistente a la abrasión. Esta combinación es difícil de lograr y generalmente dá por resultado el sacrificio de la resistencia a la abrasión para obtener las propiedades que requieren los renovadores.

Una desventaja que puede presentar el NR es que du-

rante su procesado, acumula mucho calor y tiende a quemarse debido a su resistencia residual.

## 2) Propiedades en Vulcanizado.

Para el NR las propiedades básicas son: baja rigidez o tiesura, baja fricción interna y alta resiliencia; ésto es, cuando se deforma, la fricción entre las moléculas de hule es baja, permitiendo una flexión excesiva y recuperación rápida con mínima generación de calor. Esto es muy importante para las llantas recubiertas con pisos gruesos, como las de camión, avión y llantas muevetierra donde debe evitarse la acumulación de calor que puede provocar que el piso se separe del armazón.

El NR tiene alta resistencia a la deformación, al desgarramiento y al crecimiento de las cortaduras, pero tiene baja resistencia al calor y a ciertos agentes químicos (particularmente ozono).

## 3) Resumen de Propiedades.

### a) En crudo.

Correoso - Necesita premasticación.

Procesa bien, excepto que tiende a quemarse.

Buena adhesión - Excelente para materiales de reparación

Alta Resistencia - Resiste deformación -

en crudo.

b) En Vulcanizado.

Fácilmente deformable con baja genera---  
ción de calor

Alta resistencia.

Buena resistencia al desgarramiento.

Buena resistencia al crecimiento de cor-  
taduras.

Baja resistencia al ozono-Requiere antio  
zonante.

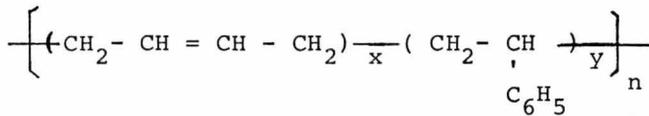
Baja resistencia al calor-Requiere anti-  
oxidante e ingredientes que corrijan su-  
vulcanización.

b. Poli-isopreno (Natsyn).

El poli-isopreno se fabrica por polimerización en solu  
ción y puede ser extendido en aceite durante su manu--  
factura. El poli-isopreno se comporta como el NR con -  
las siguientes excepciones:

- 1) Producido a una especificación rígida.
- 2) Adhesión baja- requiere adición de agentes -  
que proporcionen mayor adhe--  
sión.
- 3) Vulcaniza más lentamente que el NR.

c. Hule Estireno - Butadieno (SBR)



Producido normalmente por polimerización en emulsión, este copolímero puede fabricarse con cualquier proporción de estireno. Sin embargo, 55% es el valor práctico más alto pues es cuando el polímero se endurece como un plástico. El SBR también puede ser extendido en aceite y/o negro de humo durante su manufactura, existiendo varios grados diferentes disponibles que lo convierten en un hule de uso general. El aceite comunmente usado para extender este tipo de hule es el aceite aromático, realizándose esta operación con el fin de facilitar el procesado del material, así como para abaratar el producto, ya que con ésto puede aceptar más cargas.

El hule más común para materiales de reparación contiene 23.5% de estireno y está extendido con 37.5 partes de aceite aromático.

#### 1) Propiedades en crudo.

Dependiendo de la aplicación, la selección correcta del tipo de SBR determinará un buen procesado. La adhesión y la resistencia a la deformación son solamente medianas y a menudo se adicionan agentes para incrementar la adhesión en crudo. La rapidez de vul

canización del SBR es buena, pero con una selección in adecuada del sistema de aceleración, la vulcanización-continuará o marchará indefinidamente produciendo un compuesto duro y quebradizo.

En lo que respecta a su procesabilidad, el grado de --plasticidad es muy importante puesto que los materia--les de reparación deben soportar períodos prolongados de almacenamiento sin cambiar apreciablemente su plasticidad; es decir, no se pueden tener compuestos rígidos, ni correosos, o el renovador no los aceptará; todo ésto debe ser una consideración básica en el diseño de compuestos de este tipo.

## 2) Propiedades en Vulcanizado.

El SBR es un polímero con alta histéresis, es decir, -es rígido, se opone a la deformación y regresa más lentamente a su forma original que el NR. Esto se debe a la fricción interna tan elevada entre las cadenas del polímero, que dá como resultado una acumulación excesiva de calor en el flexionado repetido. A causa de esta absorción de energía aplicada, los compuestos para piso de reparación que contienen una proporción alta de SBR, producen llantas con rodado suave y buena trac---ción, particularmente en piso mojado.

La resistencia al calor, al ozono y a la abrasión es -

más alta que para el NR, pero sus resistencias a la deformación y al desgarramiento son más bajas. Todas las propiedades físicas del SBR están en función del contenido de estireno.

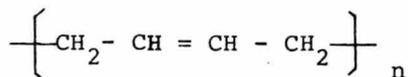
El incremento en el contenido de estireno mejora:

- a) La tracción y resistencia al derrapamiento - en piso mojado.
- b) Rodado suave
- c) Resistencia al ozono

y reduce:

- a) La resistencia al desgaste
- b) Procesabilidad
- c) Resistencia a la deformación
- d) Resistencia al desgarramiento
- e) Crecimiento de las cortaduras
- f) Resistencia al calor

#### d. Polibutadieno (PBD)



El PBD se fabrica generalmente por polimerización en solución y puede producirse con cierto contenido de aceite y negro como el SBR. Aunque podría esperarse que el PBD se comportara como el SBR sin estireno, éste no es el caso, debido al método diferente de polimerización.

## 1) Propiedades en Crudo.

El PBD se utiliza generalmente mezclado con otros polímeros debido a sus dificultades de procesado y a que posee baja adhesión en crudo. Su rapidez de vulcanización y resistencia al quemamiento\* son satisfactorios y caen entre los de el NR y el SBR.

## 2) Propiedades en Vulcanizado.

Las propiedades sobresalientes del PBD son su resistencia al calor, a la abrasión y al agrietamiento -- por flexión. Sus resistencias al ozono, al derrapamiento en piso mojado y al desgarramiento son bajas.

## 3. APLICACION EN MATERIALES DE REPARACION.

- a. Los pisos de reparación que requieren baja acumulación de calor, elevada resistencia a cortaduras y resistencia a la deformación, como los usados en el recubrimiento de llantas para servicio en brechas y para camiones grandes, utilizan 100 partes de NR. Se utilizan mezclas de NR y PBD cuando se desea mejorar la resistencia al calor y al desgaste, como en llantas de avión y medidas chicas y medianas de llantas de camión.

\* Este término, que corresponde al Período de Inducción o Pre vulcanización, es utilizado indebidamente en el argot del ambiente hulero, pero dado que este trabajo pretende llegar a todos los niveles en la Industria del renovado, se seguirá utilizando como tal para su mejor comprensión.

- b. El hule cojín para llantas de gran tamaño, contiene -- primordialmente NR, pero puede estar presente PBD para dar resistencia extra al calor, lo cual es deseable -- cuando la llanta va a ser recubierta.
- c. Los pisos de reparación para medidas chicas de llantas de camión y para automóvil contienen mucho menos NR, - ya que la acumulación de calor no es tan crítica. La - excelente resistencia al desgaste de las combinaciones SBR/PBD, generalmente se aprovecha en los compuestos - para piso de reparación. Con proporciones bajas de PBD (hasta 35 partes) se obtienen todavía resistencias elevadas al agrietamiento y al desgaste; pero cuando se - desea incrementar la resistencia al desgaste, como en medidas chicas de llanta de camión, de automóvil, etc., se usan proporciones más altas de PBD, aunque se reduce la resistencia al derrapamiento en piso mojado.

#### 4. INFORMACION ADICIONAL.

Los polímeros utilizados en la industria hulera, en la manufactura de materiales de reparación, se agrupan en la tabla 1.1.

TABLA 1.1

## POLIMEROS USADOS EN MATERIALES DE REPARACION

MATERIAL	DESCRIPCION
Hule Natural	
RSS1	Láminas ahumadas; grado más al <u>to</u> de calidad
Browns	De menor calidad; contenido ma <u>yor</u> en impurezas y metal
Ambares y Crepés	De menor calidad que Browns.
Poli-isopreno	
Natsyn 200	Grado para llantas, no extendi <u>do</u> en aceite; principalmente - usado en hule cojín
Natsyn 450	Extendido con 25 partes de aceite, no manchante. Usado en pisos de reparación.
SBR	
23.5% de estireno	No extendido en aceite; usado en hule cojín.
23.5% de estireno	Extendido con 37.5 partes de aceite aromático. Usado en pisos de reparación.
PBD	
No extendido en Aceite	Para hule cojín y pisos de reparación.
Extendido en aceite con 25 partes de acei <u>te</u> aromático	Para pisos de reparación

NEGROS DE HUMO

## 1. INTRODUCCION.

Los negros de humo son indispensables en los materiales de reparación como refuerzo del polímero, pues le confiere una adecuada resistencia a la deformación y a la abrasión.

Existen muchos negros de humo en el mercado que imparten propiedades específicas a los compuestos, de tal manera que la selección correcta de los negros de humo es casi tan importante como la selección del polímero para lograr satisfacer los requisitos de servicio.

La manera como trabajan los negros de humo está relacionada a dos funciones: el tamaño de la partícula de carbón y la estructura, o sea, la tendencia de las partículas de negro a formar cadenas. Sin embargo para que los negros se comporten en forma satisfactoria, deberán estar -- perfectamente dispersos en el compuesto.

## 2. TAMAÑO DE PARTICULA Y ESTRUCTURA.

Si se cuenta con una dispersión adecuada, todas las propiedades físicas pueden relacionarse al tamaño de la partícula y a la estructura, tal como puede --- apreciarse en la Fig. 1.1 y en la Fig. 1.2. Tanto el tamaño de la partícula como la estructura se determinan mediante observaciones a través del microscopio. Estas gráficas también relacionan los tipos de negro de humo con las propiedades físicas y con las obtenidas en servicio; las escalas de ambas gráficas son las mismas por lo que pueden sobreponerse. En la Tabla 1.2 se pueden ver los tipos de negros con sus claves ASTM correspondientes.

TABLA 1.2

TIPOS DE NEGRO DE HUMO	
TIPO	CLAVE ASTM
SAF	N - 110
ISAF-LS	N - 219
ISAF-HM	N - 220
ISAF-LM	N - 231
ISAF-HS	N - 242
HAF-LS	N - 326
HAF-	N - 330
HAF-HS	N - 347
GPF-	N - 660
SRF-LM	N - 761
SRF-HM	N - 770

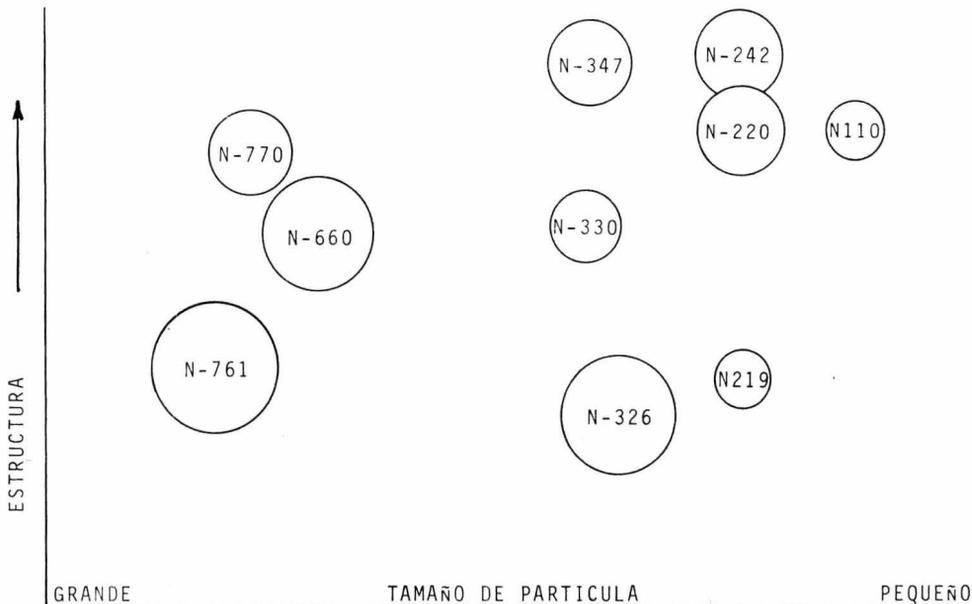


FIG. 1.1 CLASIFICACION DE LOS NEGROS DE HUMO

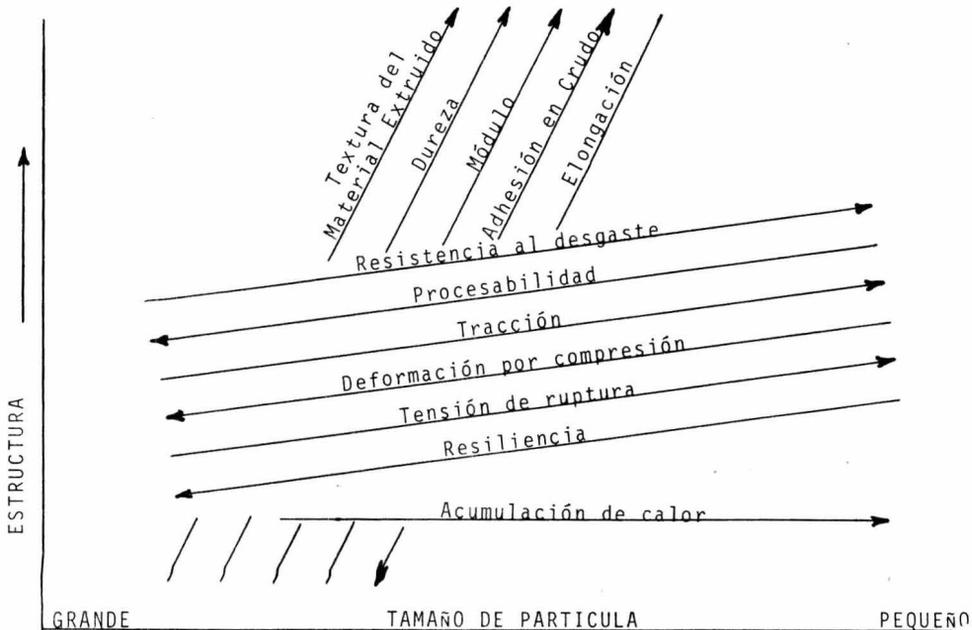


FIG. 1.2 PROPIEDADES FISICAS DE LOS NEGROS DE HUMO

## Abreviaturas

GPF	-	General Purpose Furnace
HAF	-	High Abrasión Furnace
HS	-	High Structure
ISAF	-	Intermediate Super Abrasión Furnace
LM	-	Low Modulus
LS	-	Low Structure
SAF	-	Super Abrasión Furnace
SRF	-	Semi-Reinforcing Furnace

## 3. APLICACIONES EN MATERIALES DE REPARACION.

- a. N - 761, N- 660 (SRF, GPF).- Negros de humo utiliza--  
dos en hule cojín. Con baja generación de calor y al--  
ta resiliencia.
- b. N - 330 ( HAF ).- Negro de humo de uso general para -  
piso de reparación, particularmente para llantas gran--  
des, para camión, avión, brechas, etc. Como negro de--  
humo para hule cojín donde la acumulación de calor no  
sea crítica, llantas de automóviles, camiones peque--  
ños, etc.
- c. N - 347 ( HAF - HS ).- Es el competidor más importan--  
te del N - 220 ( ISAF ) en pisos de reparación para -  
llantas de automóviles. Se puede utilizar en propor--

ciones más altas que el N -220, produciendo compuestos más baratos con desgaste equivalente y con mayor resistencia al derrapamiento en piso mojado.

d. N - 220 ( ISAF ).-Este tipo de negro es el más utilizado en pisos de reparación para llantas de automóviles y camiones pequeños. Proporciona una resistencia excelente al desgaste y un procesamiento adecuado.

e. N - 110 ( SAF ).- Tiene el mayor potencial en cuanto a resistencia al desgaste cuando se logra mezclar correctamente; sin embargo el mezclado es generalmente deficiente y por tanto su durabilidad potencial no se alcanza completamente. Cuando se extruye se calienta --- demasiado, ocasionando problemas de "quemamiento", se utiliza más en el NR que en el SBR/PBD.

#### 4. CONTENIDO DE NEGRO DE HUMO.

Además de los tipos de negro de humo ya mencionados, otro punto también crítico es el contenido de negro. Su efecto en las propiedades físicas se aprecia en la figura 1.3.

Puesto que el piso de reparación va a ser aplicado sobre llantas que ya han corrido y que por lo tanto

no van a sufrir más deformación, este piso tendrá menos-tendencia a agrietarse que el original. En consecuencia, es posible utilizar contenidos de negro más altos sin di-ficultades por agrietamiento.

En el hule pared, donde se requiere alta resis-tencia al agrietamiento por flexión, se utilizan niveles medios de N - 330 ( HAF ) con alguna carga de zinc para-incrementar el módulo y preservar la adhesión en el enve-jecimiento.

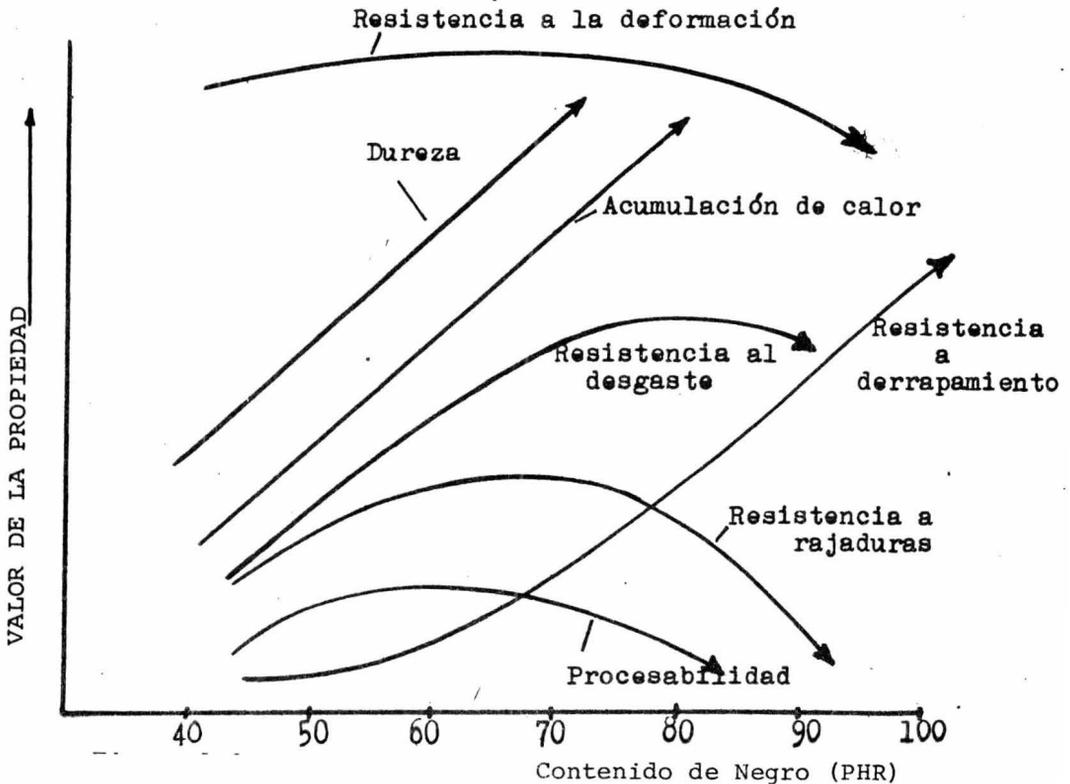


Figura 1.3 Efecto del contenido de negro de humo en las propiedades físicas.

A C E I T E S

## 1. INTRODUCCION.

Un material de reparación que va a ser usado - en producción, deberá soportar condiciones de proceso -- muy variadas y severas. El requisito primordial para tener un compuesto adecuado, es el lograr que el polímero, negro de humo y demás ingredientes estén mezclados co--- rrectamente y en forma homogénea. Para incorporar las -- proporciones de negro de humo tan elevadas, utilizadas - en pisos de reparación, es indispensable el uso del aceite de proceso. Además, una vez mezclados, los compuestos de piso de reparación deben tener las siguientes caracteristias: ser fácilmente extruibles, retener su forma, - no pegarse en los molinos de calentamiento y retener su-adhesión en crudo para poder renovar la llanta.

Los materiales de hule cojín tienen que ser calandrados a temperaturas elevadas y tienen que retener - su adhesión en crudo durante períodos de almacenamiento- muy largos, a menudo en transportes inadecuados y bajo - condiciones variables de temperatura y humedad. Por todo lo antes mencionado se comprenderá que la elección del - tipo de aceite es muy crítica.

Cabe mencionar además, que una vez que ha sido mezclado el compuesto, el aceite no debe perjudicar las propiedades físicas que se desean del compuesto, de hecho la elección correcta del tipo de aceite mejorará estas propiedades.

## 2. MECANISMO.

La plastificación de compuestos de hule no es más que la lubricación entre las cadenas del polímero. - Para ser compatible, el aceite debe ser soluble en el hule, de tal manera que obligue a las cadenas a apartarse y permitir así una incorporación del negro de humo más efectiva y adecuada. El efecto de lubricación en el compuesto ya vulcanizado es más reducido, debido a las restricciones de la red de reticulaciones. Obviamente, ---- otros criterios tales como compatibilidad, polaridad, in saturación, viscosidad, volatilidad, etc., juegan un papel importante, pero el mecanismo fundamental de la lubricación, mantiene su validez para todos los sistemas aceite/hule.

## 3. TIPOS DE MATERIALES.

El método más conveniente y común de clasifi--

car los aceites de proceso se ilustra en la Fig. 1.4. La constante Viscosidad/Gravedad de la escala horizontal, - es una relación matemática entre la viscosidad y peso específico del aceite que es relativamente insensible al peso molecular. Esta constante se incrementa con el número de anillos aromáticos y nafténicos en el aceite y puede ser usada como una medida de la aromaticidad. Esto -- permite la predicción de características tales como comportamiento a baja temperatura, volatilidad, degradación de polímeros y manchado. Su expresión queda definida por la siguiente ecuación:

$$VGC = \frac{G - 0.24 - 0.022 \log (V_1 - 35.5)}{0.755} \dots (1.1)$$

donde:            G = Peso Específico a 60°/60°F

                  V = Viscosidad Universal Saybolt en segundos  
                          a 210°F

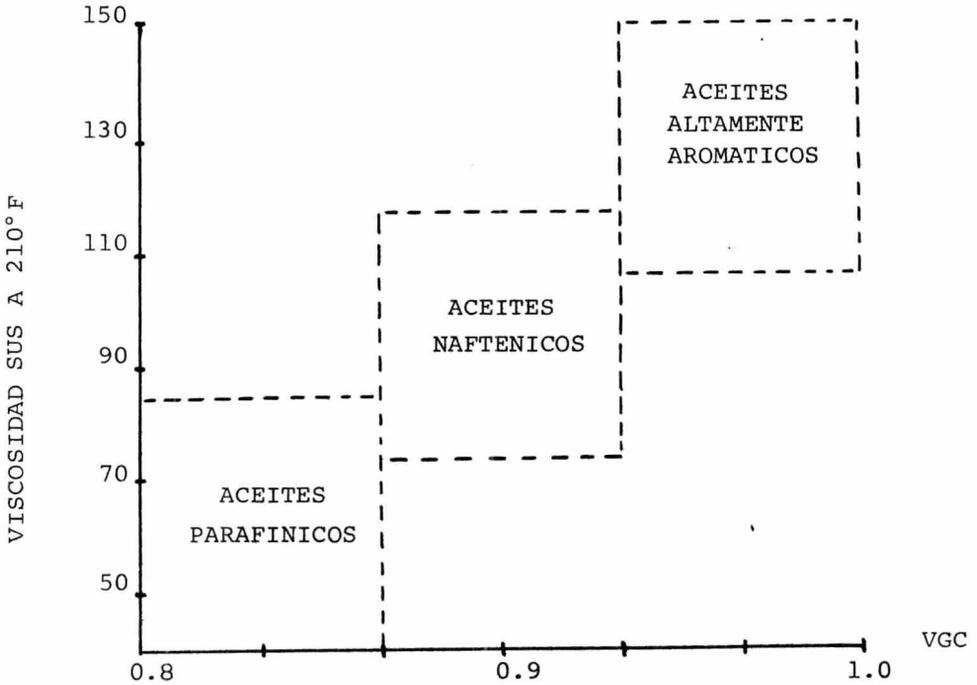
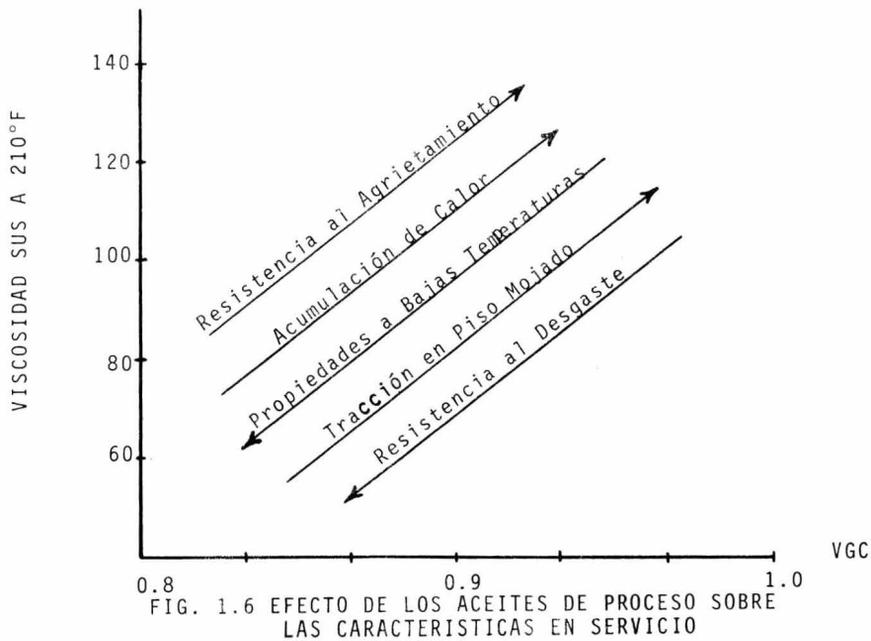
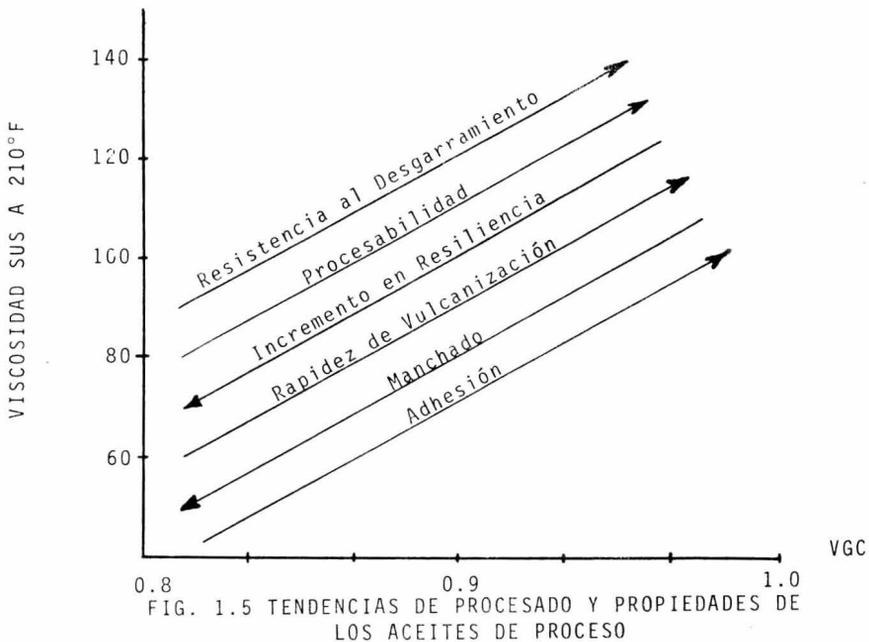


FIG. 1.4 CLASIFICACION DE LOS ACEITES DE PROCESO

La Fig. 1.5 muestra las tendencias en cuanto a procesabilidad y propiedades físicas de los aceites, en la Fig. 1.6 se pueden apreciar las tendencias similares de las propiedades en servicio de la llanta renovada.

#### 4. AGENTES QUE INCREMENTAN LA ADHESION EN CRUDO.

Las resinas de alquil fenol formaldehido son -- los agentes que incrementan la adhesión en crudo para el hule cojín, hule pared y sobre todo, para hule piso en -- tiras, utilizado en extrusores en frío donde se requiere una buena adhesión en crudo. Proporciones bajas de 2 a 6



PHR, cambian notablemente la adhesión de los materiales con poco efecto en otras propiedades. La proporción correcta es indispensable pues tanto un exceso de adhesión como una deficiencia, pueden constituir un gran problema.

Existen también aceites minerales de alta viscosidad, tales como el aceite de colofonia, el alquitrán de pino y los residuos asfálticos que se utilizan como aceites de proceso con excelentes características de adhesión en crudo pero que afectan las propiedades físicas tanto como un aceite de proceso altamente aromático (en los compuestos de SBR tienen poco efecto).

En la tabla 1.3 se listan los aceites de proceso más comunmente usados en materiales de reparación.

TABLA 1.3

Aceites de Proceso Utilizados en  
Materiales de Reparación

Descripción	Aplicación
Aceite Parafínico	Aceite extendedor para Natsyn No manchante.
Aceite Medio de Proceso	Ablandador de uso general. Hu le cojín.
Aceite Nafténico de Pro- ceso	Aceite extendedor para SBR y- PBD. De uso general en pisos- de reparación
Aceite altamente Aromáti- co	Como el anterior. Manchante. Mismo uso.
Aceite de Colofonia	Aceite de Proceso y Agente - que incrementa adhesión en - crudo. No manchante
Aceite Asfáltico	Ablandador y agente que in-- crementa adhesión en crudo'
Resinas Alkil Fenol- Formaldehido	De uso general para incremen- tar adhesión en crudo.

ANTIOXIDANTES Y ANTIOZONANTES

1. INTRODUCCION.

Los hules insaturados son fácilmente atacados-

por el oxígeno y ozono del aire y las reacciones involucradas son aceleradas por la luz y el calor. En consecuencia es necesario protegerlos de dichos ataques. Los hules sintéticos tales como el SBR, el PBD y el Natsyn, se estabilizan durante su manufactura por la adición de antioxidantes; ésto previene la oxidación durante el almacenamiento y en las etapas iniciales de mezclado.

El NR, por supuesto, no tiene tal protección del árbol, pero se estabiliza con amoníaco durante su etapa como látex; en este caso, una protección excesiva no es muy recomendable puesto que el hule tiene que ser masticado para que se pueda trabajar más fácilmente.

La ozonólisis es un problema que se presenta en el producto ya vulcanizado; el ataque se presenta preferentemente en áreas de tensión, particularmente en los costados y dá como resultado agrietamientos de mala apariencia para el producto.

## 2. ANTIOXIDANTES.

Estos materiales caen dentro de dos grupos principales:

a. Tipo Amina - Muy eficiente, decolora.

Utilizado en materiales de reparación.

b. Tipo Fenólico - Débil, pero no decolora.

No se usa en materiales de reparación.

El mecanismo de oxidación ha sido ampliamente estudiado y bien documentado. Originalmente se pensó que solamente la insaturación residual era el área de ataque, pero se ha demostrado que las reticulaciones de polisulfuro son también fácilmente atacadas, mientras que los enlaces mono y bisulfuro son muy estables frente al oxígeno, aún a temperaturas elevadas. Además, es bien sabido que en muchos aspectos el diseño del compuesto afecta la oxidación; por ejemplo, un exceso de azufre promueve la oxidación y el negro de humo la reduce, lo mismo que algunos tipos de aceleradores.

a. Antioxidantes Tipo Aminas.

Los compuestos químicos del grupo de las aminas son baratos y muy efectivos, por lo que son muy usados en la industria del renovado. Las aminas aromáticas secundarias tales como la fenil beta naftil amina, son los antioxidantes más importantes. Los deriva

dos de la para-fenilendiamina, difenil, dinaftil y --dioctil son los más ampliamente usados, ya que combinan sus propiedades antioxidantes y de protección contra la oxidación por flexión.

### 3. ANTIOZONANTES.

Una muestra de hule sin tensionar, relativamente no es afectada por el ozono, pero cuando se tensiona, la ozonólisis ocurre rápidamente con la aparición de ---grietas transversales en la dirección del estiramiento.- El agrietamiento continúa hasta que cesa el estiramien--to. Este agrietamiento puede ser contrarrestado con una--capa protectora, aditivos químicos y en algunos casos mejoras en el moldeo para evitar áreas de tensión.

#### a. Ceras.

Las ceras parafínicas y microcristalinas afloran a la superficie y dan excelente protección durante el almacenamiento. En servicio la cera tiene poco efecto, de hecho, un nivel demasiado alto puede provocar algunas grietas aun más profundas que las usuales.

#### b. Antioxidantes.

Los antioxidantes que exhiben resistencia al agrieta--miento por flexión, también actúan como antiozonantes.

Los más importantes son las parafenilen-diaminas sustituidas. La tabla 1.4 muestra los antioxidantes y antiozonantes más comunmente usados en la Industria Hu-  
lera.

NOTA: La parte correspondiente a Sistemas de Vulcani-  
zación, debido a su importancia en este traba-  
jo, se abordará ampliamente en el Capítulo III.

TABLA 1.4

MATERIALES ANTIOXIDANTES Y ANTIOZONANTES	
Nombre Químico	Descripción
ANTIOXIDANTES	
Aminas	
Fenil beta-naftil- amina	El mejor antioxidante de uso general. Manchante. No se usa por su toxicidad.
Aril p-fenilen-diamina	De uso general. Estabilizador para polímeros en emulsión. Manchante.
Aldol alfa naftil-amina	De uso general. Mancha por migración.
*N-(1,3 dimetilbutil) -N'fenil p-fenilen- diamina	Antioxidante/antiozonante. Es- tabilizador para polímeros en emulsión. Manchante.
Antioxidantes varios	
2,2,4 trimetil-1-2- dihidroquinolina polimerizada	De uso general. Excelente re- sistencia al calor.
ANTIOZONANTES	
N,N di-sec-octil-p- fenilendiamina	De uso general.
N- isopropil-N fenil p-fenilendiamina	Bueno, de uso general- Regu- lar efecto como antioxidante
Cera microcristalina	Aflora rápidamente. Excelente para protección estática. No es buena dinámicamente.
Cera parafínica	Como la anterior.
* Ver aminas.	

CAPITULO II

DESCRIPCION DEL PROCESO DE RENOVADO

## DESCRIPCION DEL PROCESO DE RENOVADO

La renovación de una llanta es un proceso mediante el cual se prolonga la vida útil de la misma por reposición del piso que se ha desgastado por el uso.

El proceso de renovado comprende en términos generales los siguientes pasos: inspección; raspado; cementado; la aplicación del nuevo piso de hule de dimensiones específicas y la vulcanización del mismo, a condiciones controladas de presión, temperatura y tiempo, en una matriz que posee el dibujo del piso de la llanta. A continuación se describen con más detalle los pasos del proceso.

### INSPECCION INICIAL

#### 1. DEFINICION Y OBJETIVO.

La inspección inicial es un examen físico minucioso de las condiciones en que se encuentran cada una de las partes de la llanta a renovar, consideradas como críticas y en general de toda ella. Esta fase del proceso es de suma importancia ya que de esta forma se asegura el logro de un casco en perfectas condiciones, evitándose así fallas futuras en servicio.

#### 2. DESCRIPCION DE LA OPERACION.

##### a. Inspección Externa.

El casco seco y limpio se coloca en el desplegador y bajo una luz adecuada que permita el examen del piso, hombros y costados. El piso se examina en cuanto a --

desgaste excesivo, cuerdas expuestas, materiales extraños (clavos, vidrios, etc.) cortaduras profundas o --- agrietamiento excesivo.

Los hombros pueden presentar también los defectos anteriores. En el área de los costados se determina la presencia de grietas por intemperismo con profundidad excesiva o agrietamientos radiales.

El área de la ceja se examina para determinar - los daños en las cuerdas, deterioro de la ceja misma o ceja expuesta.

A juicio del Inspector, si los defectos mencionados son excesivos que no permitan el renovado, se rechazará el casco.

#### b. Inspección Interna.

Nuevamente se coloca el casco en el desplegador, pero de tal manera que permita separar las cejas lo sufi--- ciente para asegurar una inspección adecuada.

En la inspección interna se determinan la existencia y gravedad de lo siguiente: roturas por flexión, en cruz y por impactos; daños en el armazón que requiereran una reparación seccional o de refuerzo; en el caso de llantas sin cámara, forro interno poroso o con --- unión defectuosa; separación de capas; ceja dañada en las cuerdas o en los alambres y cuerdas abiertas en el armazón.

### RASPADO

#### 1. DEFINICION Y OBJETIVO.

El raspado es la eliminación de la superficie - desgastada del piso de la llanta a renovar. Los objetivos principales de esta operación son: remover la superficie-

desgastada y oxidada y el dibujo remanente en el casco;-- darle una textura adecuada para una mejor adherencia del piso nuevo y desarrollar en el casco el contorno adecuado para proporcionarle un ajuste exacto en la matriz correspondiente.

## 2. DESCRIPCION DE LA OPERACION.

La máquina de raspado consiste en una rueda giratoria provista en su superficie de una serie de cardas afiladas. Esta superficie se hace coincidir con la superficie del piso a raspar, habiendo colocado el casco previamente en un rin giratorio y a la presión de inflado especificada, dando así el contorno y la aspereza adecuada a la superficie del casco.

El piso del casco se rebaja cuidadosamente sin desgarrar, ni rajar la superficie, además con la mínima - generación de calor y evitando el raspado muy profundo -- que pudiese exponer las cuerdas y aún cortarlas. Para lograr ésto la rueda de raspado puede moverse en diferentes direcciones para lograr el corte deseado, además de que - puede variarse la profundidad en el corte según se desee. Para el contorno se usan normalmente plantillas según el tamaño de la llanta.

### MEDICION

#### 1. DEFINICION Y OBJETIVO.

Esta operación es la medición del casco ya raspado comparando las dimensiones obtenidas con las especificadas en la matriz correspondiente. El objetivo primor-

dial es el de asegurar que el casco se ajustará a la matriz donde se vulcanizará finalmente.

## 2. DESCRIPCION DE LA OPERACION.

El casco se mide comparando sus dimensiones con las registradas como aceptables en las tablas de la matriz correspondiente. Las dimensiones en consideración son el diámetro, la distancia de ceja a ceja o sección transversal, el ancho del área raspada en el piso y el ancho total de raspado.

### CEMENTADO

#### 1. DEFINICION Y OBJETIVO.

El cementado es la aplicación de una sustancia adherente (cemento) sobre la superficie del casco raspado. Su aplicación es fundamental para lograr una adhesión adecuada a la superficie del casco en la adaptación del nuevo piso en banda y así evitar las fallas de separación del renovado en servicio.

#### 2. DESCRIPCION DE LA OPERACION.

Existen dos tipos de cemento utilizados en el renovado:

Cemento vulcanizante tipo de aspersion.

Cemento vulcanizante para aplicación con brocha

##### a. Cemento vulcanizante tipo de aspersion.

El casco se coloca en una rueda giratoria y se-

ajusta la pistola rociadora para que cubra 4 pulgadas de ancho y alejada 6 pulgadas aproximadamente. Se comienza a girar la llanta y se aplica una capa de cemento partiendo de una de las orillas hacia la otra, regresando nuevamente. No se debe aplicar cemento en exceso. El tiempo de secado para una superficie uniforme de cemento es de aproximadamente de 30 minutos. Este tipo de cemento se vende listo para su uso.

b. Cemento vulcanizante para aplicación con brocha.

Mediante una brocha se aplica sobre la superficie del casco una capa uniforme de cemento hasta cubrir la totalidad del área de tal manera que penetre en todo el raspado. El tiempo necesario de secado es de aproximadamente 2 horas para eliminar el solvente.

### CONSTRUCCION

1. DEFINICION Y OBJETIVO.

Es la aplicación del hule piso en banda sobre la superficie del casco raspado y cementado. De esta manera queda repuesto el piso desgastado restando únicamente su vulcanizado para usarse normalmente.

2. HULE PISO EN BANDA.

El hule piso en banda surtido por el fabricante ya extruido, acojinado y protegido con una película, recibe tal nombre para distinguirlo del hule en tiras o láminas que se usan en extrusores instalados en las plantas de renovado.

## a. Identificación.

La Fig. 2.1 muestra las tres dimensiones requeridas para identificar el hule piso en banda. Estas son corona, base y espesor, respetando siempre ese orden.

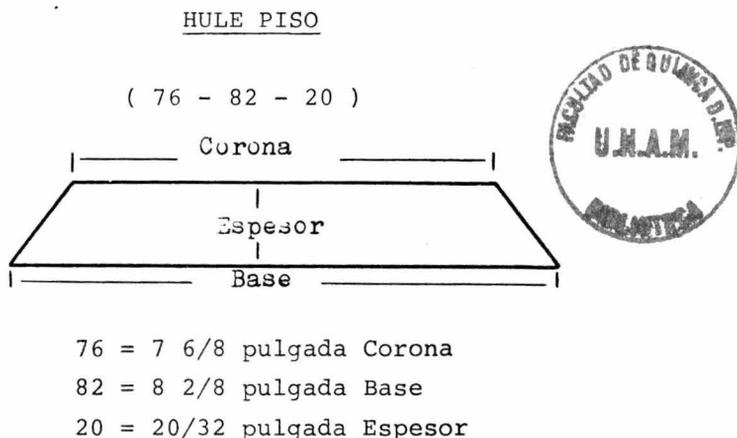


Figura 2.1 Dimensiones del Hule Piso en Banda

## 3. DESCRIPCION DE LA OPERACION.

## a. Construcción con Hule Piso en Banda.

El casco cementado se coloca en la rueda giratoria de la máquina de construcción y el rollo de hule piso --- frente a ella. Se desenrolla una cantidad conveniente quitándole simultáneamente la película protectora y se corta el extremo inicial al ángulo deseado para la --- unión. El piso se aplica colocando la superficie acopiada sobre el casco y centrándolo perfectamente. Una vez cubierta toda la llanta se traslapa el extremo final sobre el inicial alrededor de 1/4 de pulgada y se corta enseguida ese extremo final a un ángulo tal que las superficies cortadas coincidan estrechamente, li---

gándose perfectamente y presionando la unión con una-carretilla. Para el asentado final del nuevo piso se-procede a carretillar del centro hacia las orillas pa-  
ra expulsar el aire atrapado.

b. Construcción con Extrusor.

Existen básicamente dos tipos de extrusores dis-  
ponibles. El primero extruye una tira (Orbitread) rela-  
tivamente delgada y angosta que envuelve mecánicamente  
el casco siguiendo un patrón modelo que es controlado-  
electrónicamente por medio de una tarjeta especial. Es-  
ta tarjeta perforada para cada medida de llanta, deter-  
mina automáticamente el espesor y el contorno del reno-  
vado por aplicar. El segundo tipo extruye una banda de  
material con un ancho y espesor especificado, similar-  
en apariencia al hule piso en banda; el tamaño se ob-  
tiene por medio de un dado con la forma adecuada.

## VULCANIZACION

### 1. DEFINICION Y OBJETIVO.

En esta operación por medio de presión, tiempo-  
y temperatura se vulcaniza el material crudo del piso con  
el objeto de adherirlo completamente al casco de la llan-  
ta e imprimirle el dibujo requerido. Por medio de la vul-  
canización el piso crudo adquiere las propiedades adecua-  
das para su uso como una llanta nueva.

### 2. EQUIPO DE VULCANIZACION.

El equipo necesario para efectuar la vulcaniza-  
ción del renovado está formado por la matriz, la bolsa de

vulcanización y el rin. Este equipo está codificado en -- forma cruzada de tal manera que a cada medida de llanta - le corresponde una matriz, un rin y una bolsa específica. Todo esto es con el fin de ajustar la llanta en la matriz en forma precisa lográndose así una vulcanización correcta.

### 3. FACTORES DETERMINANTES DE LA VULCANIZACION.

Para lograr una vulcanización correcta se deben considerar tres factores estrechamente ligados entre sí: - temperatura, presión y tiempo.

#### a. Temperatura.

El suministro de calor puede provenir mediante vapor - para lo que será necesario el uso de calderas generado ras. La rapidez de transferencia de calor entre la --- fuente de vapor y el hule piso a vulcanizar, variará - particularmente entre diferentes fabricantes y tipos - de equipo. El equipo puede calentarse eléctricamente, - manteniendo la temperatura deseada en la matriz mediante el uso de termostatos.

Es práctica común que todas las matrices se mantengan a una temperatura de 300°F en la superficie del piso durante el ciclo de vulcanización, por lo que es necesario que el suministro de calor se efectúe a una temperatura entre 295°F y 305°F.

#### b. Presión.

Para que el hule se vulcanice hasta el estado sólido - necesario y además se una al casco, se requiere que la totalidad del material, el piso y el área del piso, se encuentren completamente confinados y sujetos bajo pre

si3n durante todo el ciclo de vulcanizaci3n. Esta presi3n se ejerce por medio de la bolsa de vulcanizaci3n, en la parte interior de la llanta y por la matriz, en la externa. La presi3n se genera por medio de un compresor de aire.

c. Tiempo.

El tiempo de vulcanizaci3n requerido en el renovado depende de:

Sistema de vulcanizaci3n del compuesto renovado  
Tama1o y espesor del casco

Temperatura de la fuente de calor y temperatura en la superficie de la matriz.

Eficiencia en la transferencia de calor de la matriz.

Dise1o del piso de la matriz.

Espesor del hule piso.

Distribuci3n del hule piso en el casco.

Ha sido costumbre en las renovadoras el establecer el tiempo de vulcanizaci3n en base de minutos por 1/32 pulgadas de espesor del hule piso. Este criterio se ha mantenido en muchas renovadoras como regla empírica conveniente. La determinaci3n exacta de dicho tiempo requiere de un estudio de flujo de calor y su desarrollo en diferentes puntos de la llanta mediante termopares.

Este aspecto se tratará ampliamente en el Capítulo IV y en la parte práctica de esta tesis por ser el objetivo primordial de la misma.

#### 4. DESCRIPCION DE LA OPERACION.

Una vez que la matriz se halla lista y a la temperatura correcta, se coloca la llanta en ella alineando el centro del piso con el de la matriz y se procede a cerrarla. Si se trata de molde en lugar de prensa, los pernos se aprietan sistemáticamente. En seguida se infla la bolsa de vulcanización a la presión especificada y se --- arranca la vulcanización siguiendo las recomendaciones en tiempo y temperatura.

### INSPECCION FINAL

#### 1. DEFINICION Y OBJETIVO.

Es el examen final del estado que guarda la --- llanta ya vulcanizada, con el fin de asegurarse que se entrega una llanta dentro de las especificaciones de alta calidad para servicio.

#### 2. DESCRIPCION DE LA OPERACION.

La llanta vulcanizada se coloca en el desplegador y se inspecciona cuidadosamente por dentro y fuera de la misma. Se determina la presencia de ampollas, separación de capas, espesor de hule piso deficiente, fallas de presión o ajuste inadecuado.

Al cumplir esta inspección la llanta se pule y se pinta, dándole la apariencia de un producto nuevo y -- que deberá dar un servicio como tal.

CAPITULO III

TEORIA DE LA VULCANIZACION

HISTORIA DE LA VULCANIZACION

Durante varios siglos el hule se usó en la fabricación de pelotas, impermeables y zapatos, pero nunca logró considerarse enteramente satisfactorio pues se ablandaba con el calor de verano y se congelaba, endureciéndose, con el frío de invierno. Además por la acción de ciertos solventes orgánicos se volvía muy pegajoso.

Charles Goodyear y sus asociados comenzaron a fabricar artículos de hule en el otoño de 1833 y lograron venderlos a buen precio, pero durante el verano de 1834 se presentaron problemas pues los productos se ablandaban y desarrollaban además un olor ofensivo.

En 1839, Goodyear compró el proceso patentado por Nathaniel Hayward, que establecía el uso de azufre en solventes para impregnar hule. El olor de los artículos y su endurecimiento en clima frío casi destruyó el valor de la patente.

Goodyear continuó sus investigaciones con afán de hacer del hule un material útil, eliminando su tenacidad. Descubrió así que el hule al tratarse con azufre hir

viente ya no se ablandaba con el calor, pero sí se presentó el problema de que se carbonizaba. Este fue el primero de muchos experimentos que culminaron con el descubrimiento de la vulcanización del hule mediante su calentamiento con azufre, sin verse éste afectado posteriormente por el frío, el calor o la acción de solventes.

Como complemento cabe mencionar que Thomas Hancock fue para la industria del hule en Inglaterra, lo que Goodyear fue para la industria Americana, y sus trabajos coinciden en tiempo con los de Goodyear.

#### ¿QUE ES LA VULCANIZACION?

##### 1. DEFINICION.

La vulcanización es el proceso de reticulación de las cadenas del polímero de hule por medios químicos.- El efecto de dicha reticulación es el de transformar el compuesto de un estado sólido plástico al de un sólido -- elástico.

##### 2. QUIMICA DE LA VULCANIZACION. (RETICULACION)

La vulcanización resulta de la interacción de--

los polímeros con el agente vulcanizante. Los puentes de unión se forman a través de dichos agentes vulcanizantes, los cuales son elementos divalentes como el azufre y sus análogos, o compuestos orgánicos bifuncionales.

Los polímeros deben su reactividad con el agente vulcanizante a la presencia de la insaturación etilénica y su efecto de activación en los hidrógenos alfa o alílicos. En la Fig. 3.1 se marcan con asteriscos en las cadenas de varios polímeros de uso general, los hidrógenos mencionados. El NR es el más reactivo de los tres -- pues uno de los hidrógenos alílicos está fuertemente activado por el efecto electrón repelente del grupo metilo (marcados con doble asterisco). Esta es la razón por la que el NR vulcaniza más rápidamente, requiriendo menos acelerador y temperaturas de vulcanización más bajas que para el SBR y PBD.

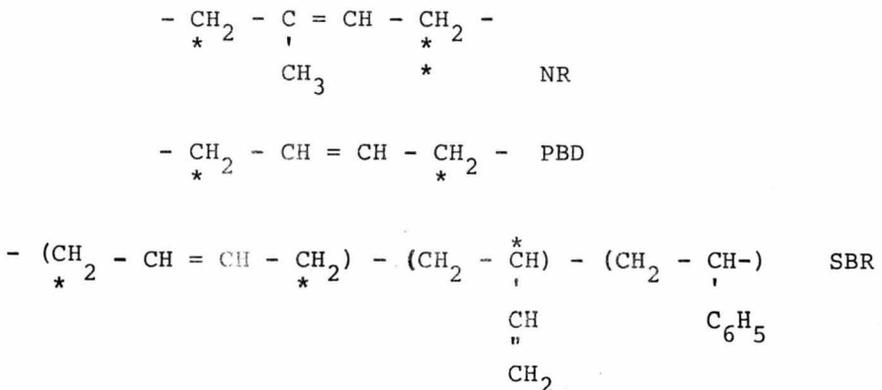


Fig.3.1 Estructura de los elastómeros de uso general, mostrándose los sitios probables de reticulación.

### 3. DESCRIPCION DE LA VULCANIZACION.

A medida que la vulcanización se efectúa (por calentamiento del compuesto de hule) se van formando continuamente las reticulaciones o uniones químicas entre las cadenas del polímero. Obviamente se requieren temperaturas elevadas para obtener una rapidez satisfactoria en la reticulación, pero temperaturas excesivamente elevadas incrementarán la rapidez de degradación (rompimiento de las cadenas), en la práctica se utilizan temperaturas de vulcanización que proporcionen una eficiencia adecuada con un mínimo de degradación.

### 4. TIPOS DE RETICULACIONES.

Como se ha mencionado, cuando el hule se vulcaniza se forman reticulaciones químicas (Fig. 3.2) entre las cadenas del polímero haciéndolo más rígido. X es el número de átomos de azufre en una reticulación y varían con los diferentes sistemas de vulcanización. La estructura y número de reticulaciones tienen un efecto muy significativo en las propiedades físicas del compuesto vulcanizado. Proporciones altas de azufre producen reticulaciones largas donde X puede llegar hasta el valor de 8. Dichas uniones no son muy estables y pueden romperse median

te calor, flexión y agentes químicos, tales como oxígeno y ozono. Estas uniones al romperse, tienden a modificar rápidamente el valor de  $X$  disminuyendo hasta la forma de reticulación más estable  $S_2$  y  $S_1$  (monosulfuro). Por todo ésto, las reticulaciones largas producen una resistencia baja al calentamiento y a los agentes químicos, pero debido a su facilidad de reformarse, tienen alta resistencia a la flexión continua, importante en el agrietamiento.

Las reticulaciones con valores de  $X$  más bajos son muy estables, pero cuando llegan a romperse no tienden a reformarse. Las vulcanizaciones con poco azufre o sin azufre libre producen un predominio de uniones  $S_1$  y  $S_2$  y son más resistentes al calor y a los agentes químicos, pero tienden a producir una resistencia baja a la flexión y a las rajaduras.

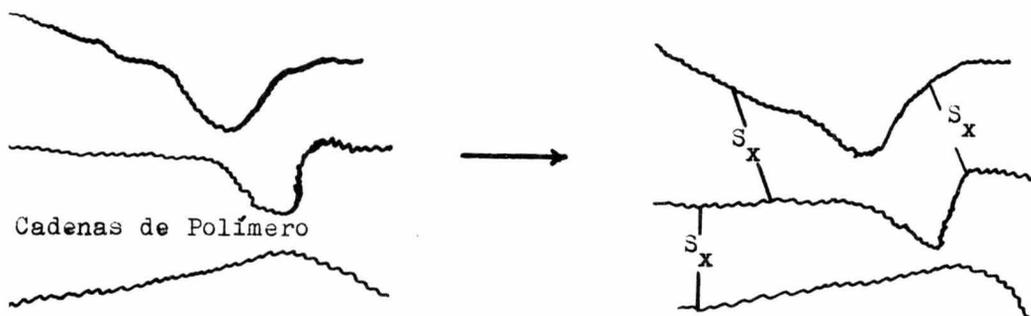


Figura 3.2 Formación de Reticulaciones

A medida que se incrementa el número de reticulaciones, el hule se hace más rígido y eventualmente quebradizo, llevándolo a una extensibilidad y elasticidad bajas, pero con una resistencia al calor superior.

### SISTEMAS DE VULCANIZACION

#### 1. INTRODUCCION.

El hule negro y los materiales de reparación deben soportar períodos de almacenamiento muy prolongados sin cambio apreciable en su plasticidad o en sus propiedades vulcanizantes. Esto requiere una selección muy cuidadosa de los aceleradores dada la tendencia de la mayoría de los materiales a prevulcanizarse en almacenamiento prolongado. Además de esto, existe una tendencia del acelerador a degenerarse, de tal manera que cuando el producto se vulcaniza finalmente, la rapidez de vulcanización es un poco más baja que la original. Un segundo requerimiento para los materiales de renovación es que no deben presentar afloramiento; esto significa que se debe usar una forma insoluble de azufre, con lo cual el que quede disponible en el compuesto no será suficiente para causar afloramiento al envejecer.

Por todo lo antes mencionado es de vital importancia estudiar cuidadosamente estas propiedades en el di se ño de los compuestos para renovado de llantas.

Los sistemas básicos de vulcanización se desarrollaron en el pasado a través de un proceso de tanteo, pero con la evolución de los hules sintéticos se utilizó una aproximación mucho más científica para desarrollar sistemas de vulcanización más sofisticados. Debido a la naturaleza competitiva de la industria llantera, gran parte de estos trabajos no han sido publicados. Esta sección describe las propiedades básicas de varios tipos de aceleradores utilizados en compuestos para renovado de llantas.

## 2. SISTEMAS DE VULCANIZACION.

Existen tres tipos de sistemas utilizados comercialmente para vulcanizar compuestos de hule: Sistemas de azufre, Sistemas "donadores de azufre" y Sistemas sin azufre. Nos ocuparemos únicamente de los primeros dado que son los utilizados en las formulaciones para el renovado de llantas.

## a. Sistemas de Azufre.

Estos sistemas consisten de azufre/acelerador(es)/activador(es) y son los más comunmente usados.

## 1) Sistemas Acelerados con Tiazoles y Sulfenamidas.

Estos materiales abarcan el 70% de los aceleradores usados en la industria hulera. Las proporciones convencionales de los principales ingredientes a temperaturas normales de vulcanización (275 - 300°F) en-NR son:

	NR	100	
Oxido de Zinc		3 - 6	} Activador
Acido Esteárico		1 - 2	
Azufre		2 - 4	
Acelerador		1.5 - 0.5	

El balance de azufre-acelerador es diferente para-- hules sintéticos. La proporción de azufre es para - NR > PBD > SBR y la proporción de acelerador es -- para SBR > PBD > NR. La reducción de azufre con una elevación del acelerador en el NR, mejora la resis-- tencia al calentamiento y dá seguridad en "quema--- miento", pero abajo de 0.75 partes, produce un vul-- canizado con una resistencia baja al desgarramiento y al crecimiento de cortaduras, provocando además - "afloramiento" del acelerador.

Cuando se utilizan negros de humo de partícula fina se requieren sulfenamidas especiales de acción retardada como el NOBS.

En la tabla 3.1 se listan los aceleradores más comúnmente usados en formulaciones para renovado, así como su nombre comercial y características respectivas.

En general la mayoría de las sustituciones químicas de la molécula primaria producen una acción retardante y una buena resistencia al quemamiento. Los tiazoles y las sulfenamidas se usan con aceleradores secundarios en SBR para reducir el módulo "continuo". Estos aceleradores combinados con una aceleración básica como el DPG, producen un efecto más que aditivo, llamado a veces sinergismo; es decir una mezcla de MBTS y DPG producirán más reticulaciones que el MBTS sólo o el DPG sólo. Mezclas de MBTS y CBS también producen el mismo efecto pero de menor magnitud.

Se ha descubierto que la aceleración con NOBS da una excelente estabilidad en el almacenamiento prolongado y también una resistencia al desgaste muy aceptable. Además de esto, su tendencia a degenerarse no es tan grande como otras combinaciones, particularmente aquellas que contienen DPG. La única ob-

jección al uso de NOBS es que posee un tiempo de -- vulcanización algo corto.

2) Sistemas a Base de Guanidinas.

En el NR el DPG y el DOTG se usan en proporciones-- de 0.5-2.0 PHR con una concentración elevada de -- azufre 2.0-3.0 PHR, produciendo vulcanizaciones bajas, el DOTG produce mejor resistencia al "quema-- miento" que el DPG, pero es más poderoso, 0.7 partes equivalen a 1.0 partes de DPG.

3) Ditiocarbamatos y Sulfuros de Tiuram.

Los ditiocarbamatos son aceleradores secundarios - muy poderosos y encuentran un uso muy amplio en -- concentraciones bajas con tiazoles y sulfenamidas-- de acción retardada. El TMDC es el más activo.

Los Di y Tetra-sulfuros de Tiuram actúan como donadores de azufre y son capaces de vulcanizar sin -- adicionar azufre. Los disulfuros TMTD y TMT (M) se usan con poco azufre (0.05 PHR o menos) para produ-- cir compuestos con alta resistencia al calentamiento. El mono y disulfuro son los más comunmente usados como "reforzadores" para tiazoles y sulfenami-- das. Por ejemplo una mezcla de TMTM/MBTS produce - una rapidez de vulcanización comparable con la de-- un sistema sulfenamida pero con un módulo más bajo

T A B L A 3.1

A C E L E R A D O R E S

<i>Nombre Químico</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Características</i>
<b>THAZOLES Y SULFENAMIDAS</b>		
2- Mercaptobenzotiazol	MBT	Acelerador rápido, de uso general
Disulfuro de Benzotiazilo	MBTS	Más lento, de uso general. Comumente usado con un acelerador secundario.
Di- (Mercaptobenzotiazolato) de Zinc	ZMBT	Muy rápido, baja resistencia al quemamiento, poco uso.
Di- (Mercaptobenzotiazolato) de Cobre	CMBT	Como el anterior. envejecimiento pobre.
N- Ciclohexil benzotiazil sulfenamida	CBS	De acción retardada, muy poderoso. De uso general.
N- Tert-butil-2-benzotiazil sulfenamida	TBBS (Santocure NS)	De acción retardada, de uso general
N- Oxidietilen-2-benzotiazil sulfenamida (2-Morfolinotio) benzotiazol	MOR/NOBS	Alta resistencia al quemamiento y envejecimiento, de uso general. De acción retardada.
2-(2-6-dimetil-4 morfolinotio) benzotiazol	DMOR	De acción retardada más notoria.
N-di-isopropil benzotiazil sulfenamida	DIBS	Más lento que sulfenamida

T A B L A 3.1 (continuación)

Nombre Químico	Abreviatura	Características
<b>TIUOREAS Y GUANIDINAS</b>		
Etilentiourea (2-mercaptoimidazolidina)	ETU	Acelerador rápido, baja resistencia al quemamiento, uso limitado.
Difenil guanidina	DPG	Eficaz acelerador secundario para sulfenamidas, primario para NR
Dioctotoluil guanidina	DOTG	Más lento que DPG 0.7 PHR= 1 PHR DPG
<b>DITIOCARBAMATOS</b>		
Dimetil ditiocarbamato de Zinc	ZMD	Acelerador muy rápido, usado a menudo - como acelerador secundario para tiazoles.
Dietil ditiocarbamato de Zinc	ZDC	Como el anterior, aunque ligeramente más débil
Dibutil ditiocarbamato de Zinc	ZBUD	Primario para SBR y secundario para tiazoles
Dietil ditiocarbamato de telurio	TEDC	Como el anterior, más lento, mejora resistencia al calentamiento. Adecuado para NR y PBD.
Dietil ditiocarbamato de Cadmio	CEDC	Como el anterior

Nombre Químico	Abreviatura	Características
Dimetil ditiocarbamato de selenio	SEMD	Como el anterior
Dimetil ditiocarbamato de cobre	CDC	Como el anterior
Di_etil ditiocarbamato de selenio	SEDC	Como el anterior, baja resistencial al quemamiento.
Dimetil ditiocarbamato de plomo	LMD	Como el anterior, mediana resistencia al quemamiento.
Di_etil ditiocarbamato de plomo	LDC	Como el anterior.
Dimetil ditiocarbamato de bismuto	BMD	Como el anterior.
Fenilaminoetil fenil ditiocarbamato de plomo	LPDC	Tiazol primario activado, de uso general, excelente resistencia al calentamiento.
SULFUROS DE TIURAM		
Monosulfuro de tetrametil tiuram	TMT (M)	Uso amplio como acelerador primario, seguro y de vulcanizado rápido.
Disulfuro de tetrametil tiuram	TMTD	De vulcanizado rápido en vulcanización sin azufre, acelerador secundario poderoso, de uso general.
Disulfuro de tetraetil tiuram	TETD	Como el anterior aunque mas lento
Hexasulfuro dipentametil tiuram	DPTH	Como el anterior, baja resistencia al quemamiento.

y alta resistencia al calentamiento como en materiales de reparación para armazón.

Estos dos tipos de aceleradores (ditiocarbamatos y Sulfuros de Tiuram) son de aplicación limitada a materiales conocidos como de "vulcanización rápida" - no muy comunes en México.

### 3. EFECTO DEL SISTEMA DE VULCANIZACION.

El curso de la reacción de vulcanización puede seguirse mediante la medición de una propiedad, la cual cambie con la reticulación. Una propiedad conveniente es la torque\* desarrollada o también el esfuerzo cortante -- que pueden medirse en forma continua durante la vulcanización por medio de varios instrumentos. El Curómetro de -- Disco Oscilatorio (Reómetro) se considera el mejor de tales instrumentos (ver Cap. IV).

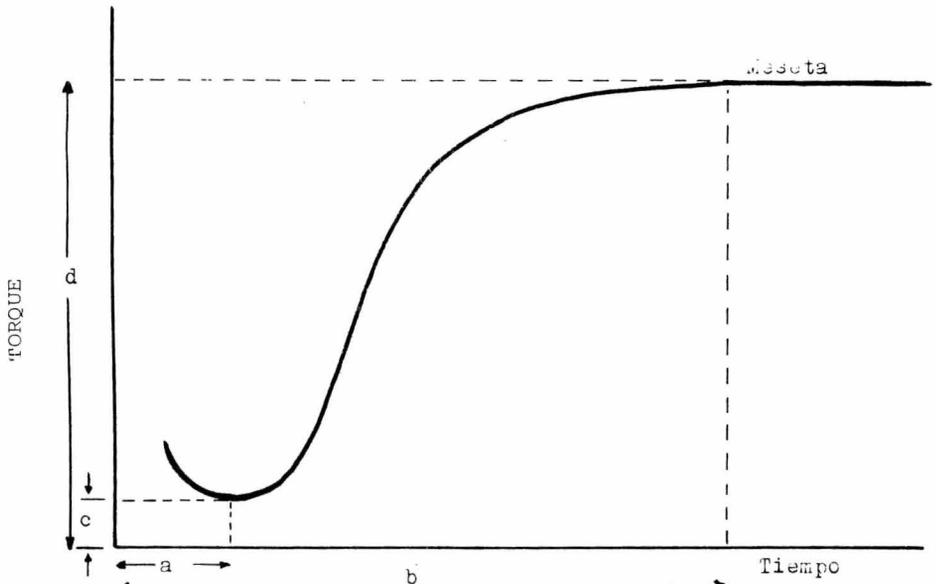
El trazo resultante es una curva de vulcaniza--ción y se ilustra en la Fig. 3.3

\* Debido a que este término, equivalente a momento de torsión, se utiliza constantemente en estudios científi--cos de la Industria Hulera, nos permitiremos transcribirlo tal cual para su mejor comprensión.

El tiempo requerido para que se inicie la reticulación es el tiempo de "quemamiento", siendo su valor un índice de la seguridad en el procesado. Este tiempo se evidencia por el momento en que la curva tiende a subir.

El tiempo total requerido para que la curva alcance el 80% de su altura se conoce como "vulcanización óptima". La parte plana de la curva se le llama "meseta". Una curva ideal tiene una "meseta" que se extiende indefinidamente, indicando así que una sobrevulcanización no tendrá un efecto nocivo en las propiedades en vulcanización. Algunos hules, especialmente el NR, tienen curvas de vulcanización que tienden a caer. Esto indica que el hule comienza a descomponerse o a sufrir un proceso de "reversión" por el ataque del azufre y calor. Físicamente ésto significa una reversión de la vulcanización, es decir un reblandecimiento, pérdida de la consistencia, incremento en histéresis, etc.

En la Fig. 3.4 se muestran algunas curvas de vulcanización de algunos aceleradores representativos. Se aprecia que el NOBS (sulfenamida) tiene un tiempo de "quemamiento" más largo y produce un módulo más elevado, cuyo comportamiento ha incrementado el uso de este tipo-



- a = tiempo requerido para que se inicie la reticulación ("quemamiento" o tiempo de Inducción)
- b = tiempo para alcanzar la torque más alta
- c = Viscosidad mínima del compuesto
- d = torque máxima

Figura 3.3 Curva del Reómetro

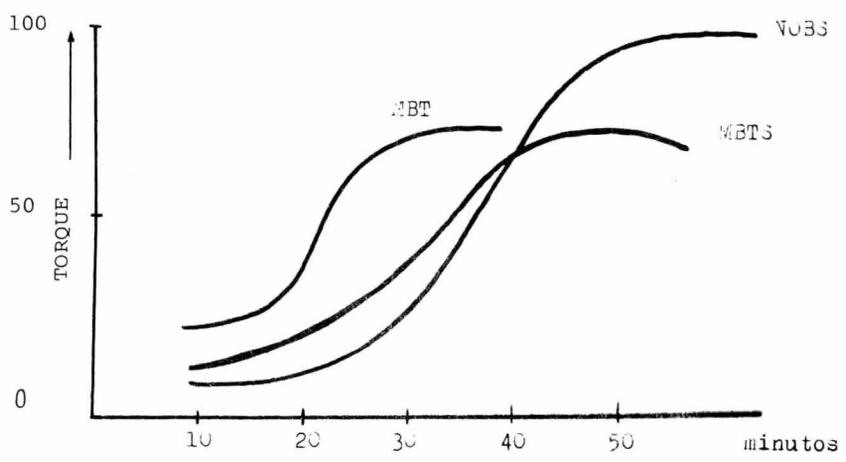


Figura 3.4 Aceleradores en NR

de acelerador. El MBT tiene muy poca seguridad en su procesado, dadas las condiciones actuales de formulación de compuestos y características del proceso. El MBTS es intermedio entre ambos.

#### 4. ACTIVADORES.

La efectividad de los aceleradores se ve incrementada por la adición de un óxido metálico y un ácido --graso. La mezcla de óxido de zinc/ácido esteárico es el sistema de activación más barato y más comunmente usado -- en todos los compuestos de hule, dado que incrementa la rapidez de vulcanización y además mejora las propiedades físicas en vulcanizado. El ácido graso es necesario para solubilizar el óxido de zinc y para que pueda así entrar rápidamente a la reacción entre hule y azufre. Existen -- otras combinaciones de óxidos de metales pesados y ácidos grasos que efectúan la misma labor pero producen propiedades físicas muy diferentes y además son muy caros. Como -- mínimo se usan normalmente 2 PHR de óxido de zinc y la relación molecular con respecto al ácido esteárico es casi 1 a 1.

#### 5. RETARDADORES.

El "quemamiento" de un material cualquiera puede disminuirse por la adición de un retardador. En general, sustancias ácidas son las que actúan para incrementar el tiempo de "quemamiento"; entre ellos están el ácido salicílico, ácido benzoico y anhídrido ftálico. Algunos compuestos nitrados, aún sin ser ácidos, también reducen el "quemamiento" como la N-nitrosufenilamina.

CAPITULO IV

RAPIDEZ DE VULCANIZACION

DEFINICIONES

## 1. VULCANIZACION OPTIMA.

Existen diversos criterios para la determinación y definición de la vulcanización óptima en un compuesto de hule, dependiendo básicamente del equipo con que se cuente y por consiguiente de la propiedad a determinar.

- a. Para una propiedad particular: el tiempo de vulcanización que dá el máximo para dicha propiedad.
- b. Para mezclas de NR, los óptimos para diferentes propiedades ocurren cuando las curvas de propiedad contra tiempo tienen las siguientes pendientes:
 

Tensión a la ruptura	+ 6 Psi/min
Módulo	+ 8 Psi/min
Dureza	+ 1/6 BS°/min
- c. Para mezclas de NR, el tiempo de vulcanización que produce el máximo producto de tensión (Fuerza de ruptura multiplicada por la elongación correspondiente a dicha ruptura).
- d. Tensión de ruptura máxima y resistencia a la elongación.

e. 80%, 90% o 95% de reticulación en pruebas conducidas con cualquiera de los "Curómetros" disponibles.

Los criterios mencionados en los incisos d y e son los más comunmente utilizados hoy en día para la determinación de la Vulcanización Optima de los compuestos de hule usados en la industria llantera.

## 2. ESTADO DE VULCANIZACION.

Es la posición que ocupa el compuesto en cuestión en una gráfica de vulcanización en serie. Puede describirse tal estado de vulcanización, como bajo o falto de vulcanización, bueno, óptimo, sobrevulcanizado, etc.

## 3. RAPIDEZ DE VULCANIZACION.

Puede definirse como la rapidez de cambio de una propiedad física en función del tiempo. También como reticulaciones/min a una cierta temperatura. Se puede expresar con un índice tal como el valor de la prueba Mooney (Ver Viscosímetro Mooney en la sección siguiente de este capítulo).

#### 4. VULCANIZACION TECNICA.

La vulcanización desde el punto de vista práctico es un proceso en el cual un material de composición variable y mal conductor del calor, se somete a dicho proceso con la intención de producir un producto con propiedades físicas superiores (o mejoradas). La selección de una vulcanización técnica, una vez que se ha establecido la vulcanización óptima, es cuestión de criterio personal y puede depender de la pendiente de la curva, un % del óptimo o bases empíricas.

#### 5. POSVULCANIZACION.

Es aquella porción de la vulcanización que ocurre después de que el artículo ha sido sacado del equipo de vulcanización. Tiene la ventaja de que en el caso de vulcanizaciones a alta temperatura, sólo una fracción puede tener lugar en el equipo y el resto después de la remoción del artículo. Con el objeto de obtener una eficiencia máxima del equipo, las vulcanizaciones se calculan tomando en cuenta este valor, pero estableciendo un tiempo mínimo bajo presión para evitar porosidad; es decir, es necesario superar el "punto de avejigamiento".

#### 6. PREVULCANIZACION ("SCORCH"). Quemamiento.

En estudios teóricos se conoce como "tiempo o período de inducción". Es el tiempo de calentamiento antes de que haya señales definidas de que la reticulación ha comenzado. En proceso se refiere a la aparición de señales de vulcanización incipiente cuando se deja que un material permanezca caliente un tiempo excesivo.

#### 7. SOBREVULCANIZACION.

La sobrevulcanización es obviamente un vulcanizado más prolongado que el óptimo y se presenta en la vulcanización de muchos productos afectando sus propiedades. La mayoría de los hules sintéticos tienden a hacerse más tiesos con la sobrevulcanización, mientras que la mayoría de los materiales de NR tienden a la reversión. La reversión se hace evidente por una disminución en el módulo y resistencia a la tensión y un incremento en la elongación cuando la vulcanización se prolonga más allá de la vulcanización completa.

#### MEDICION DE LA RAPIDEZ DE VULCANIZACION.

## 1. INTRODUCCION.

Se puede considerar que el proceso de vulcanización se efectúa en tres etapas en función del tiempo; - 1o. un período de inducción, 2o. una etapa de reticulación o vulcanización y 3o. una etapa de reversión o sobrevulcanizado.

El período de inducción representa el intervalo a la temperatura de vulcanización, durante el cual no puede observarse reticulación susceptible de ser medida. Su duración es de vital importancia dado que determina la seguridad del material contra el "quemamiento" durante todos los pasos del proceso antes del vulcanizado final.

Después del período de inducción se presenta la reticulación con una rapidez, que depende de la temperatura y la naturaleza de la composición del compuesto. -

Cuando la reticulación ha alcanzado la vulcanización completa, un calentamiento subsecuente produce -- una sobrevulcanización que puede percibirse como un endurecimiento continuo o como reversión.

Un aspecto interesante e importante del período de inducción, es que parte de él puede desaparecer o ser utilizado en la etapa de procesado previa al vulcanizado final. Así que en la vulcanización se requiere algún ajuste del tiempo total de vulcanizado para tomar en cuenta este factor.

La rapidez de vulcanización puede considerarse como la inversa del tiempo requerido para alcanzar una vulcanización completa, de tal manera que un material que alcanza una vulcanización completa en 10 minutos a 280°F, tiene una rapidez de vulcanización mayor que uno que la alcanza en 40 minutos a 280°F. Sin embargo, dado que este tiempo incluye el período de inducción, una medida más precisa de la rapidez de vulcanización, excluiría el período de inducción y tomaría en cuenta solamente el período de reticulación hasta la vulcanización completa. Es importante que para establecer la vulcanización de un producto se considere el tiempo total de vulcanización, y este debe incluir el período de inducción o lo que resta del tiempo de vulcanización.

En la vulcanización de la mayoría de los productos es inevitable cierto grado de sobrevulcanización; un producto grueso será relativamente sobrevulcanizado en la

superficie expuesta al medio de calentamiento, mientras que el interior alcanza la vulcanización completa.

## 2. METODOS QUIMICOS PARA DETERMINAR LA RAPIDEZ DE VULCANIZACION.

Una manera obvia de seguir la vulcanización es la de determinar la rapidez de desaparición (combinación) del azufre, puesto que parte de éste o su totalidad se combina con el hule durante la vulcanización. A pesar de que el trabajo en esta área ha sido muy extenso no son generalmente usados en el problema práctico de la determinación de la rapidez de vulcanización de los productos de uso comercial. Hay varias razones para esto, de las cuales la más importante es que los análisis son muy lentos y por consiguiente costosos. También es bien sabido que la rapidez y magnitud de la combinación de azufre no es una buena medida de la rapidez de la generación de reticulación física, particularmente cuando se comparan sistemas diferentes, dado que el número de átomos de azufre por reticulación varía ampliamente, así como también la cantidad de azufre que se combina en otras formas.

## 3. METODOS FISICOS PARA DETERMINAR LA RAPIDEZ DE VULCANIZACION.

El método clásico para determinar la rapidez de vulcanización mediante pruebas físicas consiste en -- vulcanizar una serie de láminas de hule incrementando -- los tiempos de vulcanización y medir en seguida sus propiedades tensión-deformación y trazar los resultados en función del tiempo de vulcanización. La Fig. 4.1 muestra un conjunto de datos típicos para dos materiales de NR, -- uno acelerado con MBT y el otro con MBTS. Se aprecia claramente que con MBT vulcaniza más rápido que con MBTS. -- Este método es adecuado si se manejan diferencias relativamente grandes en la rapidez de vulcanización, pero es inadecuado para demostrar diferencias pequeñas por los errores tan frecuentes al efectuar las pruebas, siendo éstas además, excesivamente numerosas. También es inadecuado para medir el período de "quemamiento".

Se pueden efectuar mediciones más precisas mediante la determinación del módulo a 100% de elongación o mediante la aplicación de una prueba de tensión en la --- cual se mide la elongación producida por una carga unitaria pequeña, o también mediante mediciones de pruebas de hinchamiento. Estos métodos están sujetos a algunos errores experimentales especialmente en estados de baja vulcanización, siendo también pruebas excesivamente numerosas.

A pesar de estas dificultades, las mediciones de rapidez de vulcanización vía módulo, estiramiento, o hinchamiento, pueden ser útiles y proporcionar mediciones de rapidez más o menos precisas.

#### 4. INSTRUMENTOS ESPECIALES PARA MEDIR RAPIDEZ DE VULCANIZACION.

Existen otros cinco métodos, cada uno con un instrumento especial, que son útiles para este propósito y tienen ciertas características en común. Son respectivamente, el viscosímetro Mooney, el Vulcámetro, el Curómetro, el Penetrómetro y el Curómetro de Disco Oscilatorio (Reómetro) perfeccionado por la Monsanto Co. Cada uno de ellos efectúa mediciones de alguna propiedad: viscosidad, esfuerzo cortante, módulo de compresión, etc. en forma continua o en intervalos cortos durante el proceso de vulcanización y a la temperatura de vulcanización.

##### a. Viscosímetro Mooney.

La porción mecánica de este aparato consiste en un rotor insertado en una muestra elastomérica que se encuentra dentro de una cavidad de diseño especial. Los-

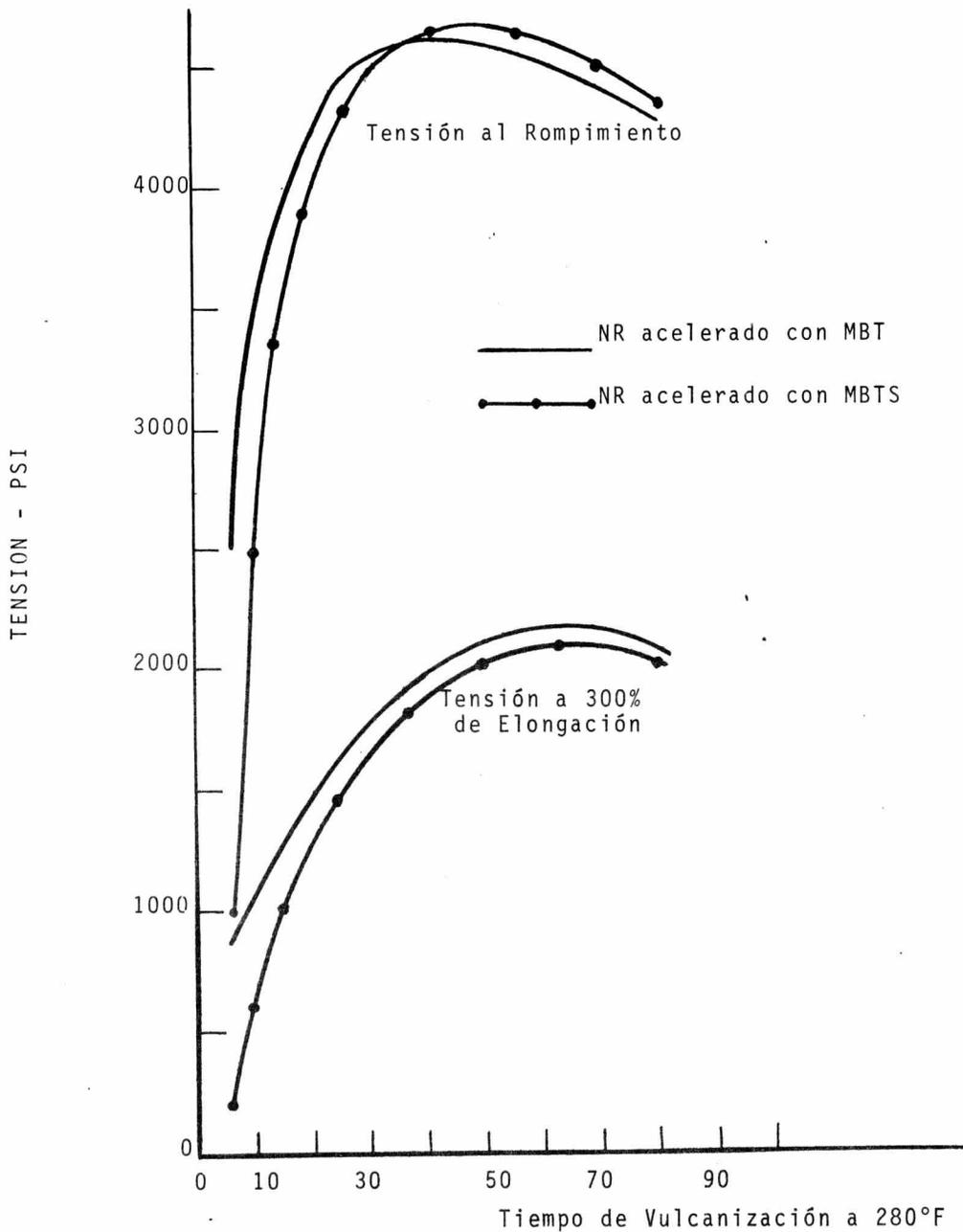
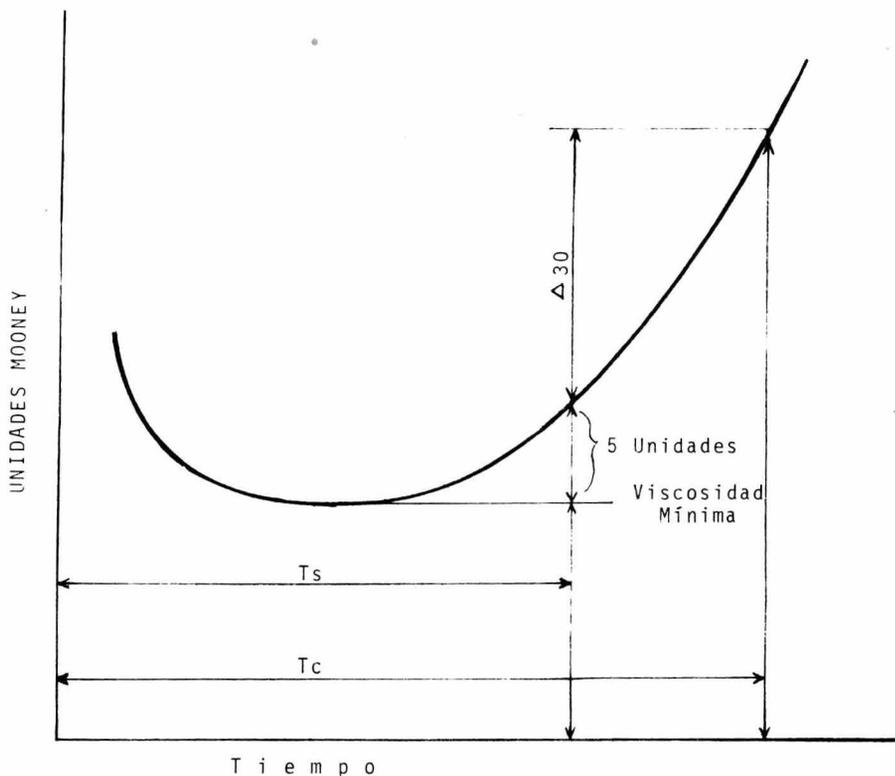


FIG. 4.1 COMPARACION DE LAS CURVAS DE VULCANIZACION PARA HULE PISO DE NR, ACELERADO CON MBT Y MBTS.

datos que forman la cavidad se mantienen unidos por el émbolo de un cilindro neumático. El movimiento giratorio del rotor se logra mediante la acción de un motor. La fuerza requerida para hacer girar el rotor y en esta forma aplicar un esfuerzo cortante sobre la muestra de hule, se mide como unidades arbitrarias Mooney que no son más que una medición de la variación de su viscosidad en función del tiempo debida al progreso en su vulcanización. Los dados de la cavidad se calientan generalmente a 212°F para mediciones de viscosidad y para las de vulcanización a una temperatura tal que la información requerida se obtenga entre 10 y 20 minutos.

Este aparato es el más antiguo de los cinco y en la actualidad es todavía ampliamente usado. La Fig. 4.2 muestra una curva típica de vulcanización Mooney y las convenciones actuales según ASTM- D1646, para obtener los parámetros de rapidez de vulcanización.

El tiempo de "quemamiento" se indica como el tiempo para que la viscosidad se eleve 5 unidades con el rotor grande (3 con el chico) y el tiempo de vulcanización es el requerido para una elevación adicional de 30 unidades sobre el punto de "quemamiento" (17 para el rotor pequeño). El factor rapidez de vulcanización es el tiempo entre el punto de "quemamiento" y el



PARAMETROS

Mv = Viscosidad Mínima

Ts = Tiempo de Quemamiento = Tmv + 5

Tc = Tiempo de Vulcanización = Ts + Δ 30

Rc = Rapidez de Vulcanización =  $\frac{30}{Tc - Ts}$  (Unidades Mooney/minuto)

Δ30 = Incremento de 30 Unidades  
sobre el punto de Quemamiento

FIG. 4.2 CURVA DE VULCANIZACION DEL VISCOSIMETRO MOONEY

punto de vulcanización. Se puede reportar también como  $30/T_{\Delta 30}$  dando la rapidez de incremento promedio durante este intervalo en términos de unidades Mooney por minuto.

Es necesario contar con un buen control de temperatura para obtener resultados aceptables, además la medición de la temperatura de la muestra debe ser mediante termopares que se extienden en la cavidad del aparato. -- Las pruebas pueden correrse a la temperatura que se de see.

El defecto de la prueba Mooney es que termina -- antes de que haya desarrollado un módulo de esfuerzo -- cortante apreciable, ya que el rotor desgarrar la muestra una vez que se ha formado un número suficiente -- de reticulaciones. Además, debido a que la muestra es -- relativamente grande, se presenta un cierto retraso -- por el calentamiento de la muestra a la temperatura fi jada. Se debe tomar ésto en cuenta si se van a compa-- rar resultados de más de una temperatura.

Los otros cuatro aparatos mencionados están diseñados para superar las deficiencias del Viscosímetro Mooney.

#### b. Vulcámetro.

Este aparato fue desarrollado por la Bayer en Alemania, ver Fig. 4.3; dos muestras pequeñas se colocan a cada lado de una placa movable y en contacto con platinas calentadas eléctricamente. La placa vibra con una frecuencia de 5 cps y con una carrera de 0.25 mm paralela a las superficies de las platinas. La fuerza requerida para hacer ésto se registra y traza en función del tiempo. La fig. 4.4 muestra una curva típica de este aparato. La propiedad que se mide es el esfuerzo cortante del material, que cambia a medida que la vulcanización avanza. Una falla en este aparato es que la muestra no se encuentra confinada durante la vulcanización y por tanto se presenta invariablemente porosidad en la muestra que puede variar con diferentes tipos de materiales. Esto no puede controlarse y los valores de esfuerzo cortante son dudosos.

#### c. El Curómetro.

Es una modificación del aparato anterior y fue diseñado por los laboratorios de la Rubber Producers Research Association en Inglaterra. Opera más o menos con el mismo principio que la máquina alemana, ya que la diferencia estriba en que la carrera de la placa disminuye conforme el material vulcaniza y la medi---

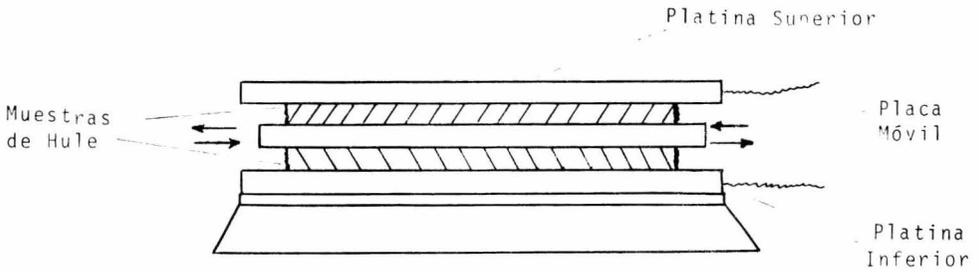


FIG. 4.3 DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL VULCAMETRO.

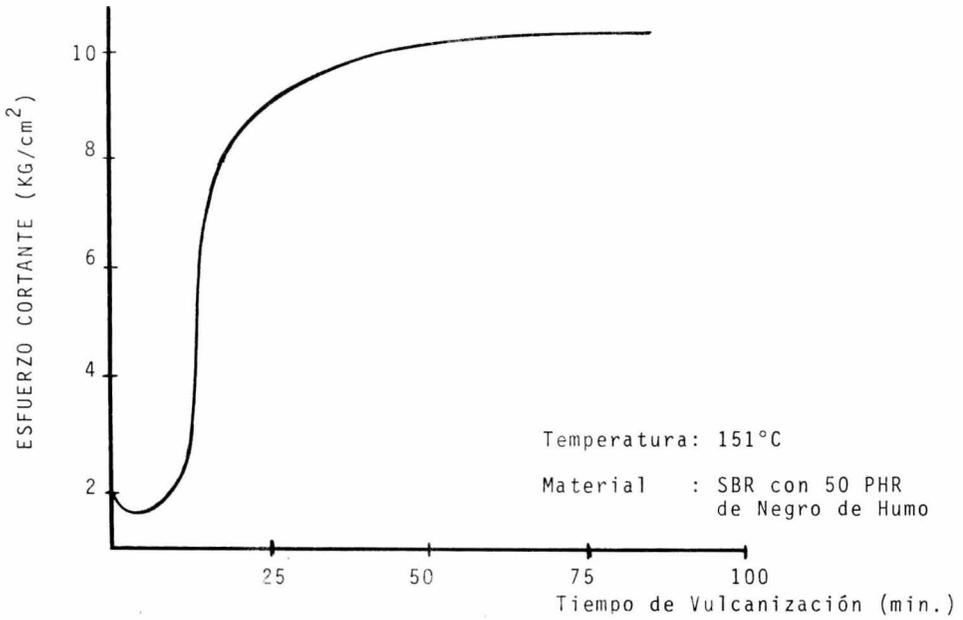


FIG. 4.4 CURVA TIPICA DEL VULCAMETRO

ción registrada es la longitud de la carrera. B. F. - Goodrich reporta que al usar este aparato no se obtienen buenas curvas con todos los materiales, como por ejemplo, los compuestos con bastante negro de humo -- (hule piso), no muestran una curva bien definida. Un análisis indica que ésto se debe a que la carrera tan corta es insuficiente para eliminar la tixotropía de dichas mezclas.

d. Penetrómetro.

La Figura 4.5 muestra las características esenciales del aparato. Una aguja se fuerza sobre la muestra bajo una carga fija a intervalos regulares y el grado de penetración se registra en función del tiempo de vulcanización. La Figura 4.6 muestra una gráfica de este aparato y en ella se puede apreciar el período de añejamiento. Entre las desventajas del aparato se pueden citar que el calentamiento no es uniforme en toda la muestra, además de que la interrupción continua en la penetración, así como la fricción misma a lo largo de la superficie penetrada, arrojan datos -- erróneos.

e. Reómetro de Disco Oscilatorio Monsanto.

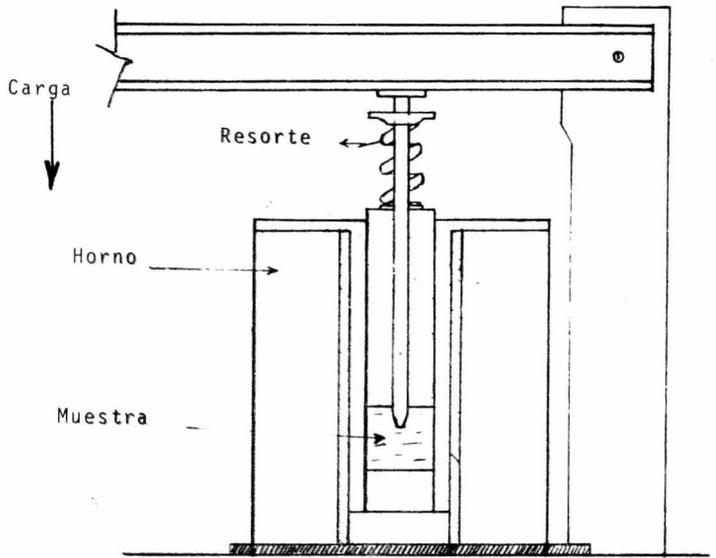
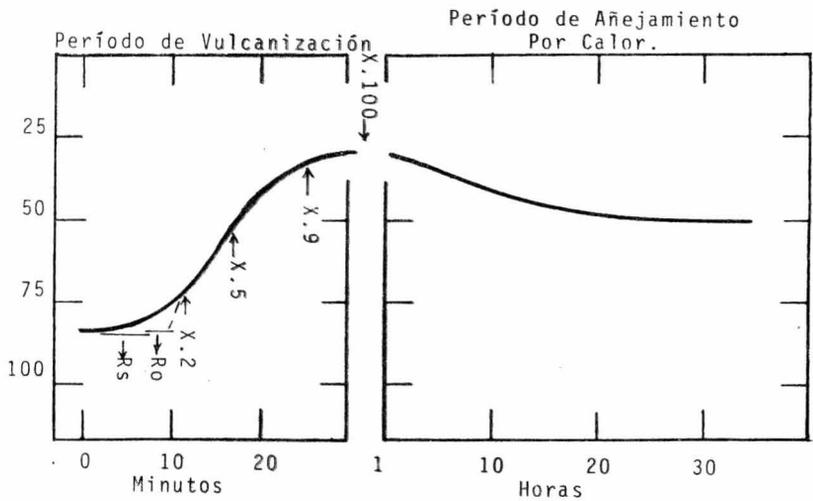


FIG. 4.5 DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL PENETROMETRO.



Rs= Tiempo de Quemamiento    Ro= Período de Vulcanización  
 Xn= Fracción de la Vulcanización Total

FIG. 4.6 CURVA DE VULCANIZACION DEL PENETROMETRO.

Durante varios años este aparato se ha utilizado exitosamente en desarrollo, investigación y control de producción por las compañías productoras de artículos de hule y proveedores de dicha industria. Este aparato está basado en el viscosímetro de Mooney y ha alcanzado tal perfeccionamiento que es aceptado universalmente como el mejor para los efectos antes descritos. Debido a que el Reómetro se utilizó como parte fundamental en el desarrollo de este trabajo, haremos una descripción bastante amplia del mismo.

#### 1) Descripción General.

Existen diversos modelos de Reómetro disponibles comercialmente; aunque se diferencian un poco en algunos aspectos tales como electrónica, tipo de control de temperatura y mecánica, la siguiente descripción se aplica en su generalidad.

##### a) Principio.

Sobre una muestra que se mantiene bajo presión y temperatura constante en una cavidad calentada en forma controlada y precisa, se aplica un esfuerzo cortante. Los cambios en el módulo --- (tiesura) causados por el efecto de la temperatura, o sea por aumento en la reticulación del polímero, se registran y miden en forma continua.



QUÍMICA

b) Componentes Mecánicos. (Ver Figura 4.7)

La porción mecánica del reómetro consiste en un disco bicónico insertado en una muestra elástica que se encuentra confinada en una cavidad diseñada para evitar el resbalamiento de la muestra cuando el hule se contrae durante la vulcanización. Existen dos sistemas de disco y cavidad: El sistema convencional cuenta con una cavidad cuadrada de dos pulgadas por lado y 0.4 pulgadas de profundidad y un disco bicónico de 1.5 pulgadas de diámetro (ver Figura 4.8). El otro es el sistema Micro que procesa una muestra más pequeña, minimizando el tiempo requerido para que dicha muestra alcance la temperatura de prueba, produciendo además un esfuerzo cortante más uniforme por el uso de un disco bicónico de 1.4 pulgadas de diámetro en una cavidad cilíndrica.

La cavidad y la muestra se calientan eléctricamente y la temperatura se mantiene con una exactitud de  $\pm 0.5^{\circ}\text{F}$ , por medio de controles proporcionales de tiempo-secuencia. Los dados que forman la cavidad se mantienen unidos por el émbolo de un cilindro neumático creándose prácticamente una cámara de vulcanizado de volumen cons

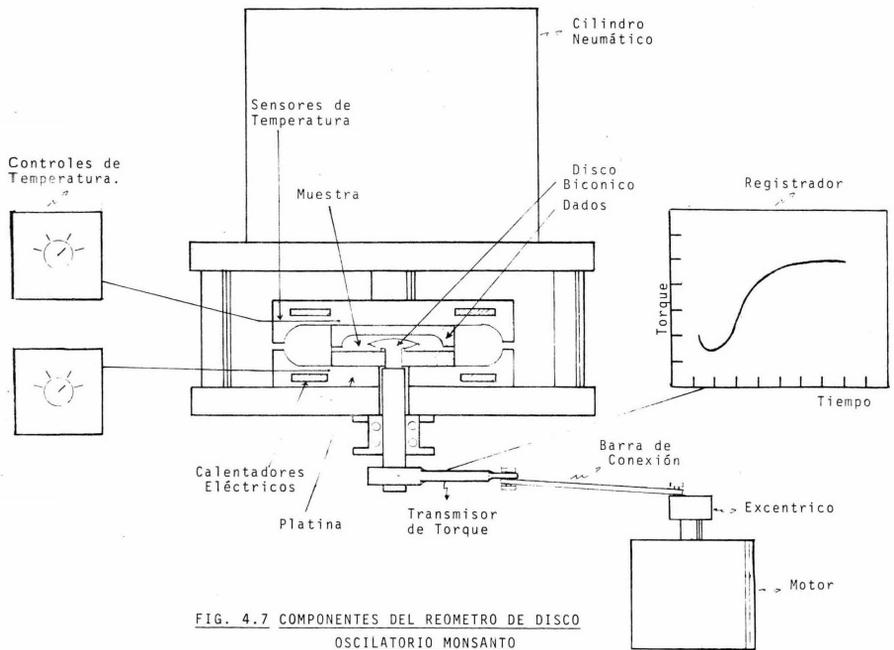


FIG. 4.7 COMPONENTES DEL REOMETRO DE DISCO  
 OSCILATORIO MONSANTO

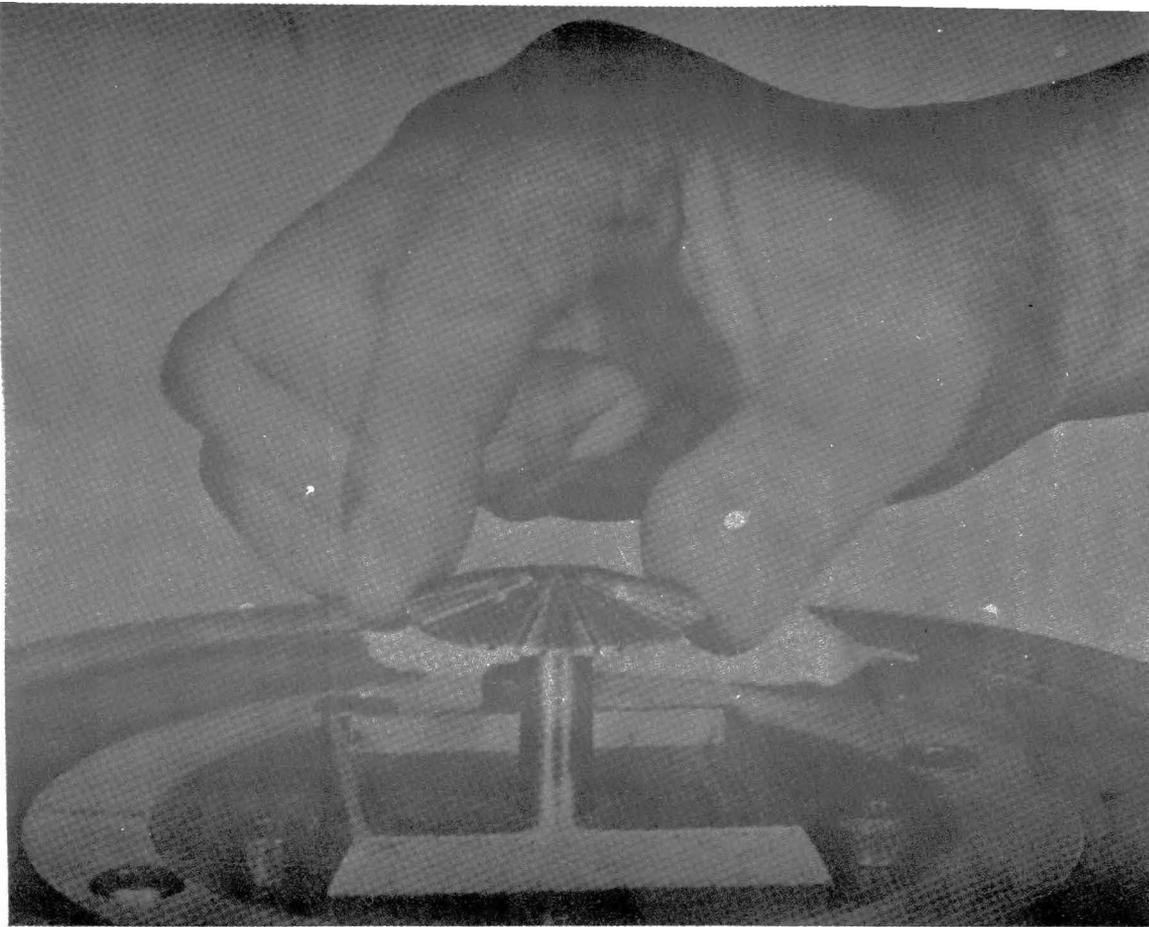


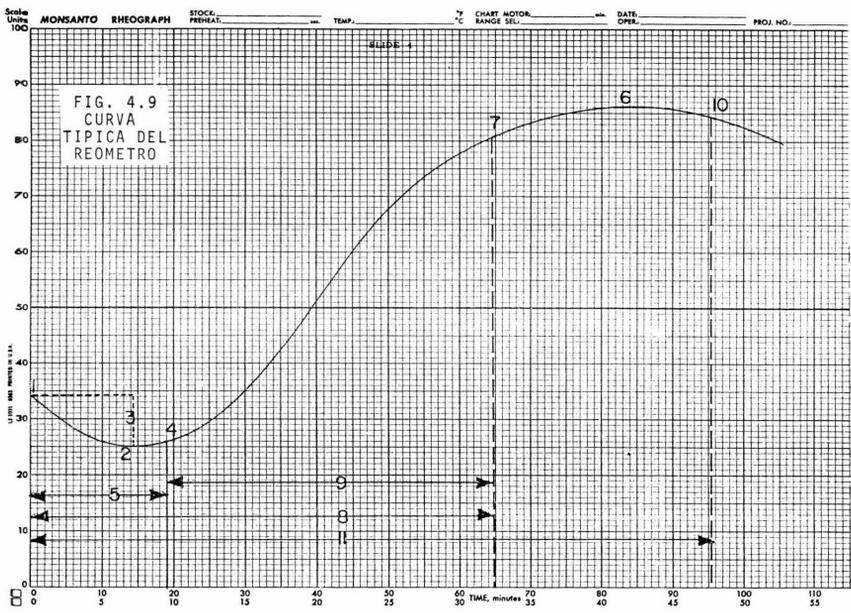
FIG. 4.8 DISCO OSCILATORIO Y CAVIDAD DEL REOMETRO.

tante y bajo presión; ésta previene así, el desarrollo de porosidad en la muestra por la posible acumulación de aire o humedad.

El disco oscilatorio, oscila sinusoidalmente -- con una amplitud de arco de  $\pm 1, 3$  o  $5$  grados -- dependiendo de la dureza del compuesto. El movimiento oscilatorio se logra mediante un excéntrico motivado por un motor; la frecuencia de oscilación puede variarse según las opciones -- que se elijan. El eje del disco se conecta excéntrico por impulso rotativo. La fuerza requerida para oscilar el disco y en esta forma aplicar un esfuerzo cortante sobre la muestra de hule, se mide electrónicamente por el impulsor.

c) Registro.

Los resultados se grafican como unidades de la escala reométrica ( $\overline{1b}$  - pulg de torque) contra el tiempo (minutos), en una gráfica rectangular y en posición horizontal (11" x 17") ver Fig. 4.9. La gráfica se mantiene fija por medio de succión, con el fin de asegurar una superficie uniforme y una operación fácil en el reemplazo. Cuatro escalas de sensibilidad, 0 - 25, 0 - 50, 0 - 100 y 0 - 200  $\overline{1b}$ - pulg, permiten -



graficar curvas de vulcanización completas sin importar el módulo del material que se esté probando. La escala de 0 - 25 se incluye para el manejo de compuestos de módulo bajo y estudios de viscosidad de materias primas. La escala de sensibilidad se elige al iniciar la prueba pero puede cambiarse a voluntad durante la misma. El aparato posee un "autoajustador" que descuenta automáticamente 100 unidades del máximo de la curva sinusoidal, cuando ésta toca el margen superior de la gráfica. Este hecho no cambia la sensibilidad. Pueden elegirse siete tiempos de velocidad de graficado, desde 10 segundos hasta 24 horas. Pueden cambiarse ya sea la sensibilidad, o la velocidad, o bien ambas, sin que esto interfiera con la determinación.

## 2) Método de Operación.

### a) Resumen del Método.

La oscilación sinusoidal del disco bicónico insertado en la muestra de hule, ejerce un esfuerzo cortante sobre ésta. Al cambiar la constitución física de la muestra a lo largo del ciclo de vulcanización, la resistencia a la oscilación del disco varía en proporción a la dureza (Módulo) de la muestra. Este valor de impulso -

rotativo se mide y registra autográficamente en función del tiempo.

b) Preparación de la Muestra.

se debe preparar una muestra que llene completamente la cavidad del Reómetro. Es de esperarse que una cantidad moderada de material salga alrededor del perímetro de los dados como rebaba.

c) Temperaturas Recomendadas.

Estos aparatos se pueden operar a cualquier temperatura mayor que la ambiente y siempre dentro de los límites de temperatura de los controles instalados. Se recomienda llevar a cabo las --- pruebas normales entre 212°F y 392°F ----- (100°F - 200°C).

d) Procedimiento.

Los dados del Reómetro se deben calentar a la temperatura apropiada con el rotor en su lugar y se debe mantener esa temperatura durante una hora antes de la prueba. Se deben establecer -- las condiciones apropiadas de la prueba y registrar los datos siguientes: temperatura, escala de torque, tiempo, Arco de Oscilación, Frecuencia de Oscilación y tiempo de precalentado (si lo hay).

Se inserta la muestra y se arranca el reómetro de acuerdo con las instrucciones de operación que se dan con el instrumento. Se debe continuar con la prueba durante el tiempo especificado o hasta que se obtiene el valor máximo de torque.

e) Interpretación de los Resultados Gráficos.

En la Figura 4.9 se aprecia una curva típica del Reómetro, describiéndose a continuación la información que se puede obtener de la gráfica.

- (1) Viscosidad Inicial.- Medida como la torque -- inicial de la prueba y -- nos dá la viscosidad original del material.
- (2) Viscosidad Mínima.- Medida como la torque mínima de la prueba. Indica la viscosidad mínima-alcanzada por la aplicación de calor sobre el -- material.
- (3) Termoplasticidad.- Diferencia entre la torque inicial y la torque-mínima de la prueba. Nos indica la plasticidad -- del material.

- (4) Punto de Inducción o de "quemamiento".- Medida como la torque mínima -- más 1  $\overline{\text{lb}}$ -pulg de elevación. Indica el inicio real de la vulcanización del compuesto.
- (5) Tiempo de Inducción o Seguridad al "Quemamiento".- Tiempo requerido para alcanzar el Punto de inducción. Indica el --- tiempo antes de que se inicie la vulcanización y dá una seguridad en el procesado del material.
- (6) Vulcanización Máxima.- Medida como la torque máxima alcanzada en la prueba.
- (7) Vulcanización Optima.- Medida como el 80% de la vulcanización calculada como:
- $$\text{Torque } 80\% = 0.8(\text{Torque máx.} - \text{Torque min.}) + \text{Torque min.} \quad (4.1)$$
- (8) Tiempo de Vulcanización Optima.- Tiempo requerido para alcanzar el 80% de la Torque.

- (9) Tiempo Real de Vulcanización.- Medido a partir del Tiempo de Inducción - hasta alcanzar el tiempo de vulcanización óptimo.
- (10) Reversión.- Medida como el 98% de la torque máxima después de pasar la Torque máxima.
- (11) Tiempo de Reversión.- Tiempo requerido para alcanzar el 98% de la tor--que máxima una vez sobrepasada ésta.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA RAPIDEZ DE  
VULCANIZACION

1. INTRODUCCION

La teoría y la experiencia coinciden en que -- las reacciones involucradas en la vulcanización proceden a una rapidez que es función del recíproco de la temperatura absoluta, siendo aplicable la ecuación básica de -- Arrhenius:

$$k = C e^{-E/RT} \dots (4.2)$$

donde:

$k$  = constante de rapidez de reacción

$C$  = constante de proporcionalidad

$E$  = Energía de Activación

$R$  = constante de la Ley del Estado Gaseoso

$T$  = Temperatura Absoluta

Además de depender del recíproco de la temperatura absoluta, la rapidez de vulcanización depende también del valor de la energía de activación,  $E$ , normalmente expresada en Kilocalorías por mol. En un sistema tal como el que estamos considerando,  $E$  se menciona como la energía de activación aparente, puesto que no se sabe -- con certeza cual de las reacciones involucradas es la -- que limita dicho sistema.

Por transposición de la ecuación 4.2 obtenemos:

$$\ln k = - \frac{E}{R} \frac{1}{T} + C \dots \dots \dots (4.3)$$

la cual tiene la forma de la ecuación de la línea recta:

$$y = mx + b \dots \dots \dots (4.4)$$

Por lo tanto, un trazo de  $\ln k$  contra el recíproco de la temperatura absoluta,  $T$ , nos dá una línea --

recta cuya pendiente queda definida por la energía de ac tivación, E. Como el  $\ln k$  es el logaritmo del recíproco del tiempo, t en minutos, un trazo del  $\ln$  del tiempo con tra  $1/T$  nos dá el mismo valor numérico pero con el signo algebraico contrario.

Varios reportes en la literatura mencionan valores de E que van desde 19 hasta 36 Kcal. dependiendo - del sistema de vulcanización y del tipo de hule utilizados.

## 2. DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION, E.

Cualquiera de los métodos descritos anterior-- mente para determinar la rapidez de vulcanización pueden usarse para obtener la influencia de la temperatura en - la rapidez de vulcanización, efectuando simplemente se-- ries de mediciones a diferentes temperaturas. Se han men cionado varios problemas prácticos presentados por las - mediciones de módulo de hinchamiento, de tensión y elon gación, etc. por lo que la experiencia ha llevado a la - aceptación universal del Reómetro de Disco Oscilatorio - como el instrumento ideal para este tipo de determ inacio nes.

Experimentalmente se puede demostrar que el valor de E se ve afectado en un grado limitado por el tipo de hule y el sistema de vulcanización utilizado. B. F. - Goodrich Company reporta la siguiente experiencia que -- ilustra lo anterior. Se efectuó una corrida de vulcanización de seis materiales en el Reómetro, a diferentes temperaturas; tales materiales están basados en NR o SBR, - negro de humo ISAF y se varió únicamente el acelerador.- La Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos para el material de NR acelerado con TMTD y en la Fig. 4.10 se puede ver el trazo de la Ecuación de Arrhenius con dichos - datos.

TABLA 4.1

Resultados de la Reometría para NR vulcanizado con TMTD

Temperatura °C	Tiempo de Vulcanización (minutos)
110	129
120	57
130	23.5
140	10.1
150	4.3

Para cada uno de los materiales se obtuvieron- trazos similares al ilustrado en la Figura 4.10, resul--

tando líneas rectas casi perfectas y de paralelismo muy-cercano. La Energía de Activación,  $E$ , se obtuvo al determinar la pendiente de cada una de las rectas y aplicar - la ecuación 4.3. La Tabla 4.2 muestra los valores de  $E$  - así obtenidos, para cada uno de los materiales.

TABLA 4.2

Energías de Activación calculadas

Material	$E$ (Kcal/mol)
NR - ISAF-TMTD	26.7
NR - ISAF-MBTS	26.6
NR - ISAF-CBS	22.5
NR - ISAF-TMTM	20.4
SBR- ISAF-MBTS	29.4
SBR- ISAF-CBS	24.1
SBR-ISAF-TMTM	25.2

Se puede apreciar que los materiales con SBR - tienen un valor de  $E$  ligeramente más alto que los correspondientes a base de NR

### 3. COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE VULCANIZACION.

Es muy común en la industria el expresar la influencia de la temperatura en la rapidez de vulcaniza---

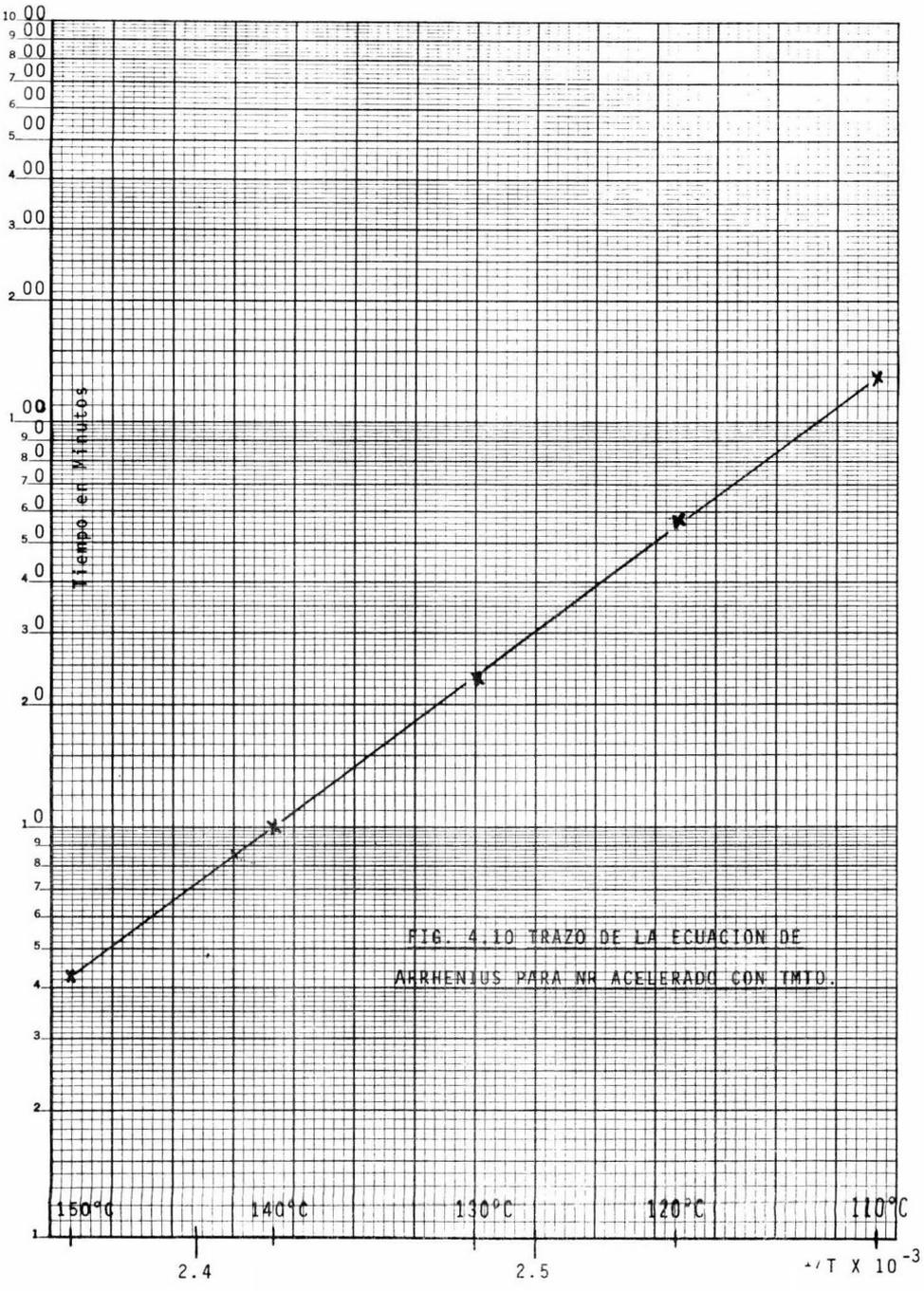
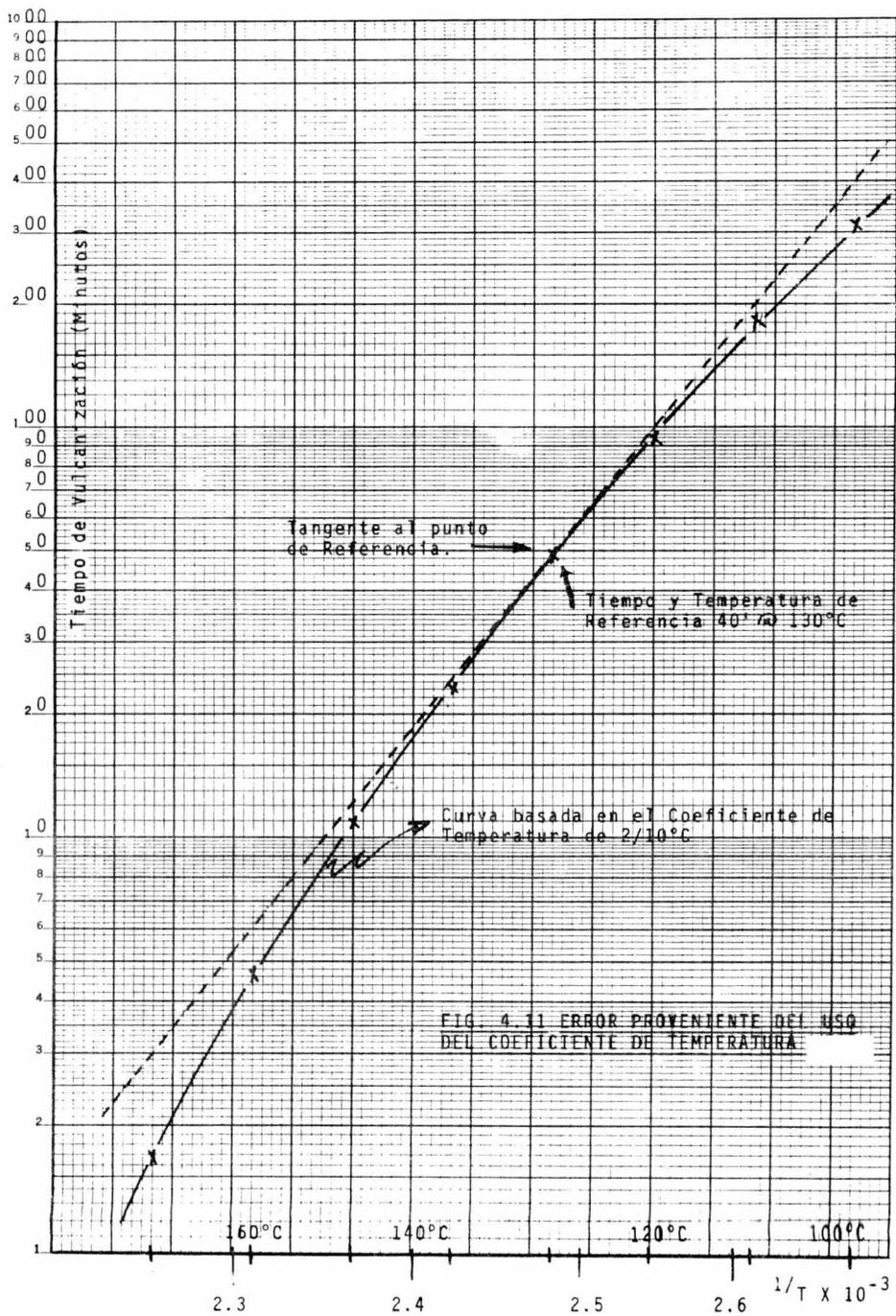


FIG. 4.10 TRAZO DE LA ECUACION DE ARRHENIUS PARA NR ACELERADO CON TMIO.

ción como un coeficiente de temperatura, el cual está de finido como la relación de los tiempos requeridos para producir un estado de vulcanización a una temperatura y a otra  $10^{\circ}\text{C}$  o  $18^{\circ}\text{F}$  más alta. Esto puede ser bastante --- exacto en trabajos prácticos pero a medida que nos alejamos hacia arriba o hacia abajo de la temperatura "base"- en la escala de temperaturas, el error se hace cada vez más y más notable.

Muchas de las tablas de conversión de vulcanizaciones en uso, están basadas en un coeficiente de temperatura fijado, tal como  $2.0/10^{\circ}\text{C}$  o algún valor cercano a éste. La Figura 4.11 ilustra el error proveniente del uso de dicho coeficiente, mostrando los puntos que se obtendrían para un compuesto que posee un tiempo estándar de vulcanización de 40 minutos a una temperatura "base"- de  $130^{\circ}\text{C}$  y un coeficiente de 2 por  $10^{\circ}\text{C}$ , trazados contra el recíproco de la temperatura absoluta.

Los puntos describen una curva en lugar de una línea recta y la tangente a la temperatura "base" ilustra el incremento del error a medida que se va hacia --- arriba o hacia abajo en la temperatura.



#### 4. DETERMINACION DE LA VULCANIZACION EQUIVALENTE.

Para establecer la vulcanización correcta en una llanta renovada es necesario saber dos cosas:

- 1o. La cantidad de vulcanización que debe recibir el material de renovación para alcanzar sus mejores propiedades físicas ya vulcanizado. Esto es normalmente conocido como la "vulcanización óptima" del material y se define en términos de "equivalentes de vulcanización".
- 2o. La cantidad de vulcanización que está recibiendo el material en ese momento en su punto de vulcanización mínima.

El tiempo de vulcanización puede entonces ser determinado, encontrando el tiempo que le toma alcanzar la vulcanización óptima en el punto de vulcanización mínima.

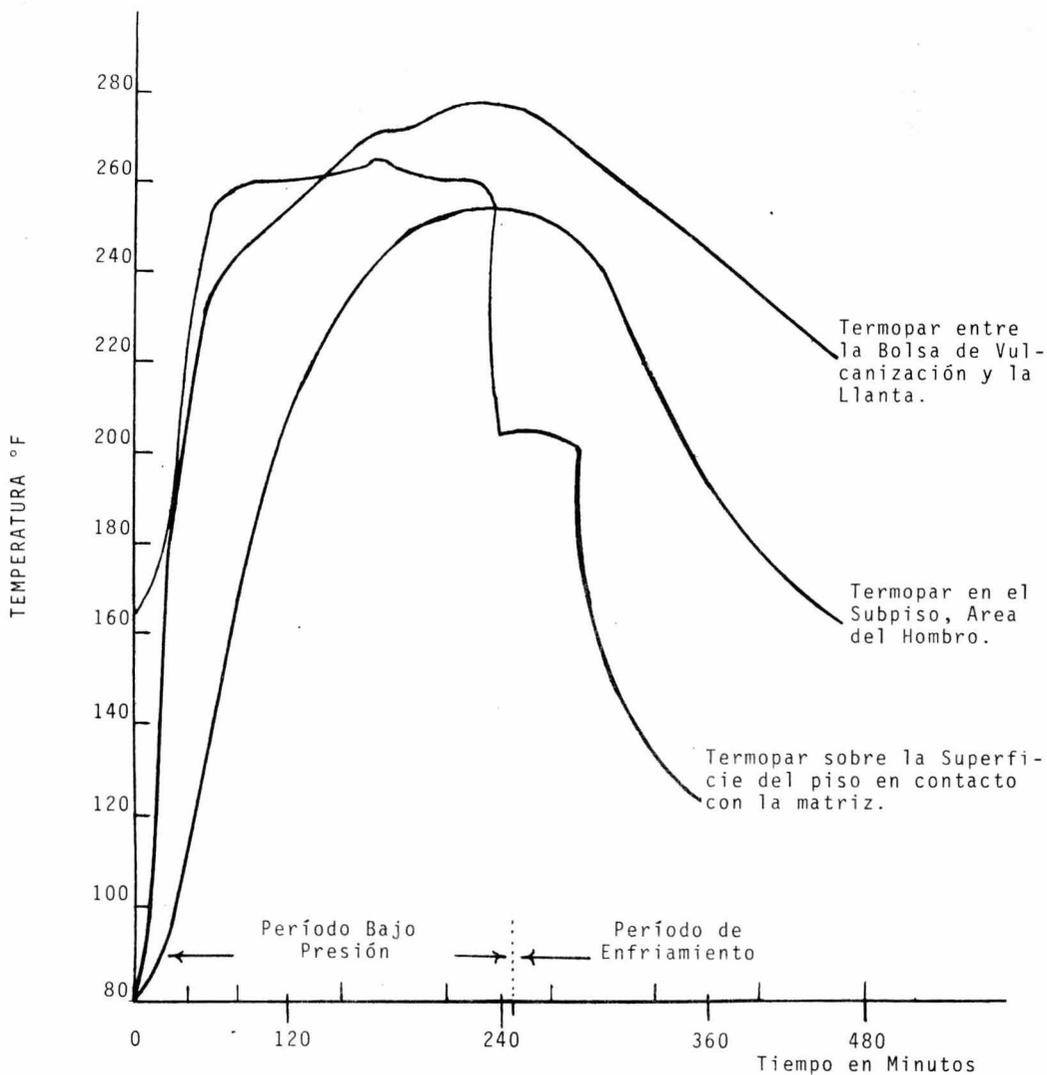
El "equivalente de vulcanización" se define como la cantidad de vulcanización que recibe un compuesto cuando una lámina de espesor mínimo se vulcaniza en una prensa durante un tiempo determinado a una temperatura dada; es decir, un equivalente de vulcanización de 40 mi

nutos a 280°F se obtiene cuando una lámina de espesor mínimo se vulcaniza en una prensa de laboratorio durante - 40 minutos a una temperatura de 280°F.

La rapidez de vulcanización varía con la temperatura y esta rapidez se incrementa a medida que se eleva la temperatura y se reduce cuando ésta disminuye, detal manera que se puede obtener la misma vulcanización - equivalente elevando la temperatura y vulcanizando durante un tiempo más corto o disminuyendo la temperatura y - vulcanizando durante un período más largo. Así, una vulcanización de 40 minutos a 280°F es equivalente a una -- vulcanización de 18 minutos a 300°F o bien, a una de 80- minutos a 260°F.

El equivalente de vulcanización es el producto de la rapidez de vulcanización por el tiempo, por lo que si se divide un equivalente de vulcanización entre un -- factor rapidez de vulcanización para una cierta temperatura, se obtiene el tiempo requerido para producir esa - vulcanización equivalente a esa temperatura.

La Figura 4.12 muestra las curvas para una --- llanta mueve-tierra grande, medida 16.00-24, vulcanizada en molde con vapor externo de 260°F y agua interna a ---



Temperatura Externa : 260°F

Temperatura Interna : 305°F (Agua Estacionaria)

FIG: 4.12 CURVAS DE VULCANIZACION PARA LA LLANTA MUEVETIERRA  
16.00 X 24 - 24 CAPAS

305°F. Unicamente se muestran tres de las curvas obtenidas para ilustrar los puntos de importancia más claramente. Los datos de temperatura fueron obtenidos mediante la colocación de termopares en los puntos críticos de la llanta. Una de las curvas proporciona la temperatura en la superficie del piso en contacto con el molde; la ligera irregularidad de esta curva puede haberse debido a -- una falla en el controlador; sin embargo la temperatura-promedio durante la vulcanización es cercana a 260°F.

Una segunda curva muestra la temperatura entre la bolsa de vulcanización y el armazón e indica la temperatura suministrada a través de la bolsa. La curva de mayor interés es la tercera que nos muestra la temperatura en el punto más frío de la llanta en el área del subpiso. Es de notarse que la temperatura no es constante en ningún momento durante la vulcanización y que alcanza un máximo de 257°F en 240 minutos. El problema consiste en -- calcular la vulcanización efectiva lograda en este punto por integración del efecto de la vulcanización tanto para el período de calentamiento, como para el de enfriamiento durante el ciclo. Para ésto, el efecto de la vulcanización fue transpuesto a 280°F, que es la temperatura estándar empleada en la vulcanización de los especímenes en el laboratorio para determinar el tiempo "óptimo"

Es necesario algún medio para transponer el tiempo de una temperatura, a la temperatura de referencia para compararlo contra el óptimo. El uso del coeficiente de temperatura no es exacto como ya se discutió. El procedimiento recomendado consiste en la elaboración de tablas de Equivalentes de Vulcanización en base a las Energías de Activación calculadas a partir de los compuestos involucrados en la determinación. Precisamente este punto es el objetivo primordial de este trabajo y se apreciará por lo tanto su desarrollo detallado en la parte práctica de la tesis.

Contando con estas tablas, los datos de la curva tiempo-temperatura se trazan en una gráfica de evaluación según la Figura 4.13. El área bajo esta curva puede relacionarse con una área idéntica formada por la línea de temperatura de referencia  $280^{\circ}\text{F}$  en este caso y el tiempo apropiado en la escala horizontal. El resultado de la prueba arroja 67.1 minutos y de aquí se puede observar que la vulcanización de esta llanta está un poco excedida, dado que el área bajo la curva debería arrojar un valor cercano a 40 minutos a  $280^{\circ}\text{F}$ , que es el óptimo obtenido en el laboratorio. Esto no es un problema complicado pues existen medios para modificar la vulcanización y nos ocuparemos de ellos en la parte práctica de esta tesis.

RAPIDEZ DE VULCANIZACION K.

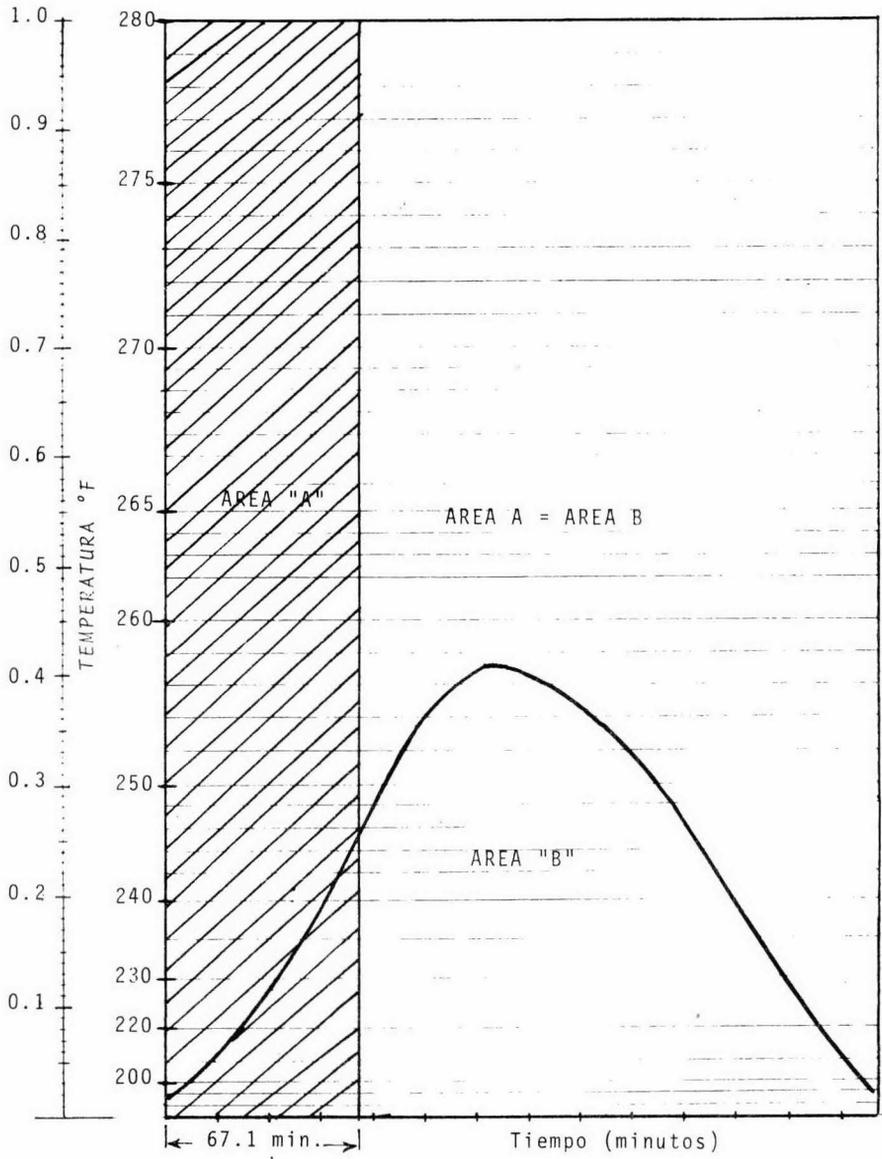


FIG. 4.13 GRAFICA DE VALUACION DE LA VULCANIZACION A LA TEMPERATURA DE REFERENCIA 280°F

PARTE

EXPERIMENTAL

CAPITULO V

OBTENCION DE LA TABLA

DE

EQUIVALENTES DE VULCANIZACION

EQUIPO

## 1. DESCRIPCION.

Para la obtención de la Tabla de Equivalentes se realizaron pruebas de vulcanización (Reometrías) a diferentes temperaturas en el Reómetro de Disco Oscilatorio, Modelo MP - V, fabricado por Monsanto Company. Ver Figura 5.1

La descripción detallada de este aparato se hizo en el Capítulo IV. A continuación se mencionan las características específicas del mismo.

## 2. CARACTERISTICAS.

- a. Sistema digital de control de temperatura de vulcanización con controles proporcionales tiempo-secuencia para mayor exactitud en las pruebas, desde temperatura ambiente hasta 450°F (232°C).
- b. Utiliza un registrador horizontal ajustable para ciclos de vulcanización que van de 2 minutos a 72 horas. Esta flexibilidad permite una comparación directa de características de vulcanización para varios compuestos en la misma gráfica.

- c. Arcos de Oscilación de  $\pm 1^\circ$ ,  $\pm 3^\circ$ ,  $\pm 5^\circ$ , según se elijan.
- d. Sistema integral de calibración a base de peso muerto.  
(Requiere menos de 5 minutos)
- e. Dispositivos de seguridad incorporados en todos los componentes mecánicos y eléctricos.
- f. Construcción modular con enchufe, circuitos electrónicos integrales para mayor seguridad.
- g. Operación totalmente automática.
- h. Frecuencias de oscilación: 900 cpm con circuitos de 60 Hz y de 3 a 150 cpm según elija el operador.
- i. Sistema de Microdado y Microdisco.

### 3. SERVICIOS.

- a. Aire a presión: 60 PSI ( $4.2 \text{ Kg/cm}^2$ ) o un suministro mayor.
- b. Electricidad: Circuito monofásico, 20 amp, 115 volts, 60 Hz y Circuito trifásico, 5 amp, 220/440 volts, 60Hz

### 4. DIMENSIONES Y PESO.

158 cm x 56 cm x 166 cm (ancho, fondo y alto)

363 Kg (Peso neto)



FIG. 5.1 REOMETRO DE DISCO OSCILATORIO  
MARCA MONSANTO, MODELO MP-V

ESTUDIO REOMETRICO

## 1. DESCRIPCION DE LA OPERACION.

## a. Selección y preparación de la muestra.

Con el fin de obtener una Tabla de Equivalentes de vulcanización que fuera lo más útil posible para las casas renovadoras de la República Mexicana, se seleccionaron cinco muestras consideradas como las representativas de todos los materiales de renovado existentes en el mercado nacional.

Las muestras se describen en la Tabla 5.1

TABLA 5.1

## ) DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS SELECCIONADAS

Muestra	Nombre Comercial	Tipo de Material	Usos
A	Piso de hule Natural	Hule piso en banda con un alto contenido de NR (Aprox.75%) y el resto en SBR.	Para el renovado de llantas de camión sobre carreteras y parabrechas.
B	Piso de hule Natural	Hule piso en banda con un alto contenido de NR (aprox.80%) y el resto en PBD.	Para el renovado de llantas de camión sobre carreteras y parabrechas.
C	Piso de hule frío	Hule piso en banda con un contenido elevado de SBR, 65% aprox.	Para el renovado de llantas de automóvil y

		y 35% de PBD.	camiones chi- cos.
D	Piso de hule frío	Hule piso en ban- da con un conte- nido de 100% de- SBR.	Para el reno- vado de llan- tas de auto- móvil y ca- miones chi-- cos.
E	Piso de hule frío	Hule piso en ban- da con 80% aprox. de SBR, 20% aprox de PBD.	Para el reno- vado de llan- tas de auto- móvil y ca- miones chi-- cos.

Para las pruebas se utilizaron muestras de 5-g. aproximadamente, con lo que se logró llenar perfecta-  
mente las cavidades del Reómetro e inclusive, tal como  
era de esperarse, se produjo una cantidad moderada de -  
rebaba alrededor del perímetro de los dados. Las mues--  
tras mencionadas se cortaron directamente de cada uno -  
de los hules piso en banda obtenidos del mercado y se -  
pesaron sin ningún tratamiento extra, dado que no es ne-  
cesario para las pruebas de vulcanización en el Reóme--  
tro.

#### b. Condiciones de Operación.

De acuerdo a las especificaciones del Reómetro de --  
Disco Oscilatorio y a las necesidades particulares -  
de este trabajo, se seleccionaron las siguientes con

diciones de operación para las pruebas reométricas:

1) Temperatura

Se corrieron pruebas con cada una de las muestras seleccionadas a las siguientes temperaturas:

$T_1 = 260^\circ\text{F}$ ,  $T_2 = 280^\circ\text{F}$ ,  $T_3 = 300^\circ\text{F}$ ,  $T_4 = 320^\circ\text{F}$  y

$T_5 = 340^\circ\text{F}$

2) Arco de Oscilación.

$\pm 3^\circ$

3) Frecuencia de Oscilación.

100 cpm (ciclos por minuto)

4) Escala de Registro del Módulo.

0 - 100  $\bar{1}b$  - pulgada

Las temperaturas seleccionadas se fijaron en función de las necesidades de este trabajo ya que dichas temperaturas son suficientes en cantidad para obtener la recta que nos dá la pendiente y a su vez la Energía de Activación para cada uno de los cinco materiales, y además por la misma eficiencia en tiempo para este tipo de determinaciones.

Las condiciones de operación mencionadas en 2), 3) y 4) se fijaron de acuerdo a recomendaciones del Laboratorio de Aplicaciones de Negromex S.A., de la RMA (Rubber Manufacturers Association), de la ASTM y de la experiencia particular del autor en-

este tipo de determinaciones.

c. Procedimiento.

Los datos del Reómetro se calentaron a la temperatura de la prueba con el rotor colocado en su lugar y se mantuvo esa temperatura durante una hora antes de la prueba. Se inició con la temperatura de 260°F y se continuó en orden hasta llegar a 340°F.

Las condiciones de operación mencionadas en el inciso b se programaron en el Reómetro antes de iniciar la prueba y se registraron en la gráfica los datos siguientes: temperatura, escala de torque, velocidad del motor registrador, arco de oscilación, frecuencia de oscilación y clave del compuesto.

Una vez logrado lo anterior, se insertó la muestra y se arrancó el Reómetro iniciándose en ese instante la prueba y el registro de la misma. La prueba se continuó hasta obtener el máximo valor de torque, el cual se hizo notorio al apreciar visualmente que la curva alcanzaba un punto máximo y tendía a decrecer en determinado momento. Al suceder lo anterior se dió por terminada la prueba.

El procedimiento anterior se repitió para cada compuesto a cada una de las temperaturas estipuladas, realizándose en total 25 pruebas y obteniéndose el mismo número de registros.

## 2. GRAFICAS.

Las Figuras 5.2 a la 5.6 muestran las gráficas obtenidas del registro de cada prueba a las temperaturas establecidas. Cada Figura agrupa los resultados obtenidos para uno de los compuestos bajo cada una de las temperaturas de prueba, de tal manera que la Figura 5.2 ilustra el registro para la muestra A a 260°F, 280°F, 300°F, 320°F y 340°F.

### CALCULOS Y RESULTADOS

#### 1. DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION.

De acuerdo a lo mencionado en el Capítulo IV y a la ecuación 5.1 que posee la forma de la ecuación de la línea recta, se tiene:

$$\ln k = - \frac{E}{R} \frac{1}{T} + C \quad \dots \quad 5.1 \quad \text{Ecuación de Arrhenius}$$

$$y = m X + b \quad \dots \quad 5.2 \quad \text{Ecuación de la línea recta}$$

de donde un trazo del  $\ln k$  contra el recíproco de la temperatura, arroja una línea recta cuya pendiente queda definida por la Energía de Activación, E.

Dado que el  $\ln k$  es el logaritmo del recíproco del tiempo

po en minutos, el trazo del  $\ln$  del tiempo contra  $1/T$  nos dá el mismo valor numérico pero con el signo algebraico-contrario.

Las reometrías obtenidas en las pruebas descritas al inicio de este capítulo (Figuras 5.2 a 5.6) representan cinco estados diferentes de vulcanización para cada uno de los cinco compuestos de hule seleccionados e ilustran la relación lineal del  $\ln t$  ( $t$ =tiempo) con  $1/T$ , ambos obtenidos experimentalmente a través de dichas reometrías.

Para cada una de las temperaturas (o su recíproco) corresponderá por lo tanto un tiempo de vulcanización óptimo. Este último es el tiempo requerido para alcanzar en la reometría un punto que representa 80% de la elevación en torque y que se obtiene calculando 80% de la diferencia entre la torque máxima y mínima y sumando el valor de la torque mínima:

$$\text{Torque } 80\% = 0.80 (\text{Torque máx.} - \text{Torque mín.}) + \text{Torque mín.}$$

El valor de 80% es muy común en la industria-hulera y es el valor recomendado por la RMA en la determinación de la clasificación de los materiales de reno-

Scale  
Units  
100

Scale  
Units  
100

# MONSANTO RHEOGRAPH

STOCK: Muestra A  
PREHEAT: 0 sec.

TEMP.: 260, 280, 300, 320 y 340 °F

CHART MOTOR: 120 min.  
RANGE SEL.: 0-100

DATE: 13-I-76  
OPER.: G.A.T.

PROJ. NO.:

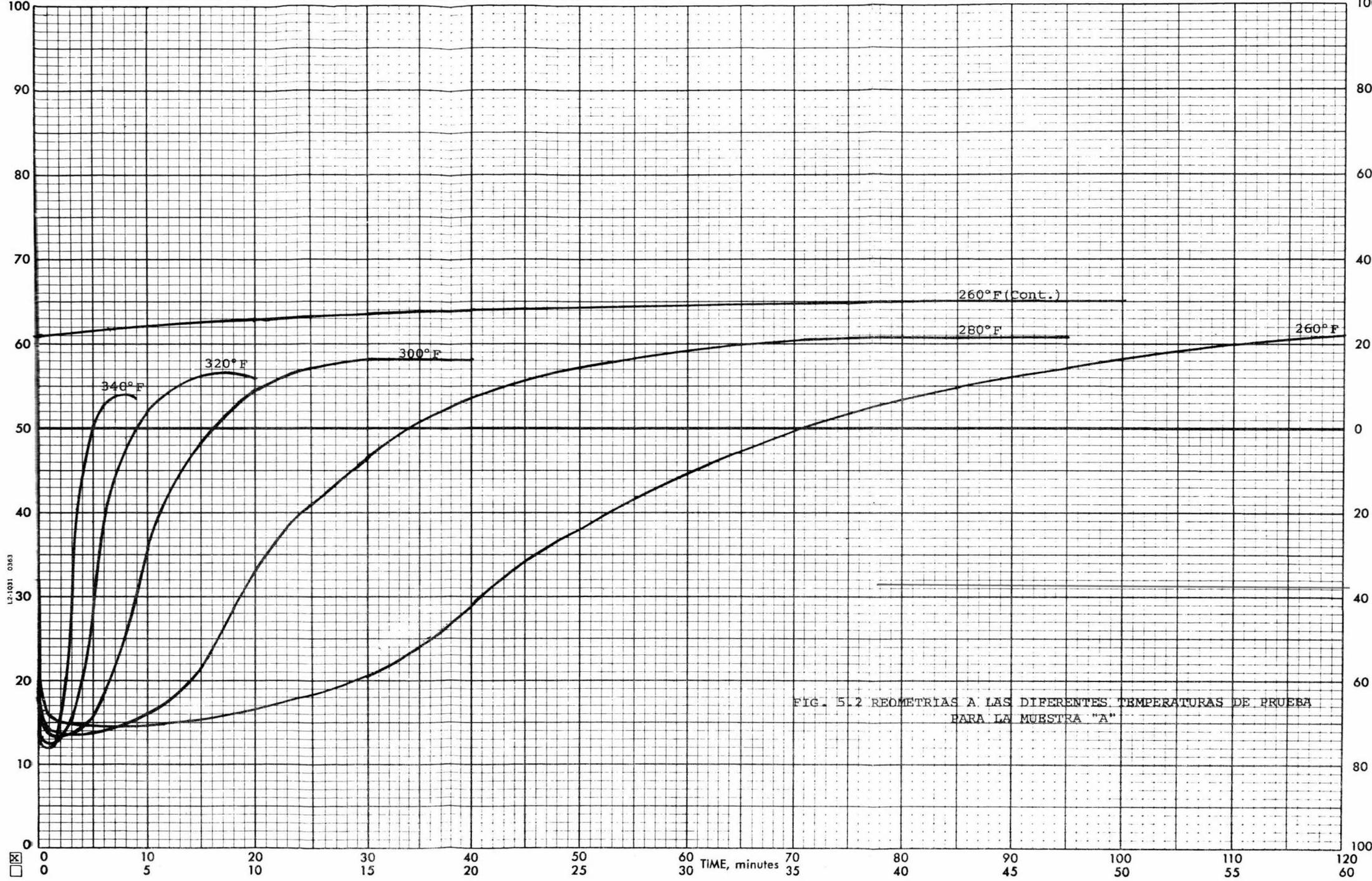


FIG. 5.2 REOMETRIAS A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE PRUEBA PARA LA MUESTRA "A"

Scale  
Units  
100

# MONSANTO RHEOGRAPH

STOCK: Muestra B  
PREHEAT: 0 sec.

TEMP: 260, 280, 300, °F  
320 y 340

CHART MOTOR: 120 min.  
RANGE SEL: 0-100

DATE: 13-I-76  
OPER.: G.A.T.

PROJ. NO.:

Scale  
Units  
100

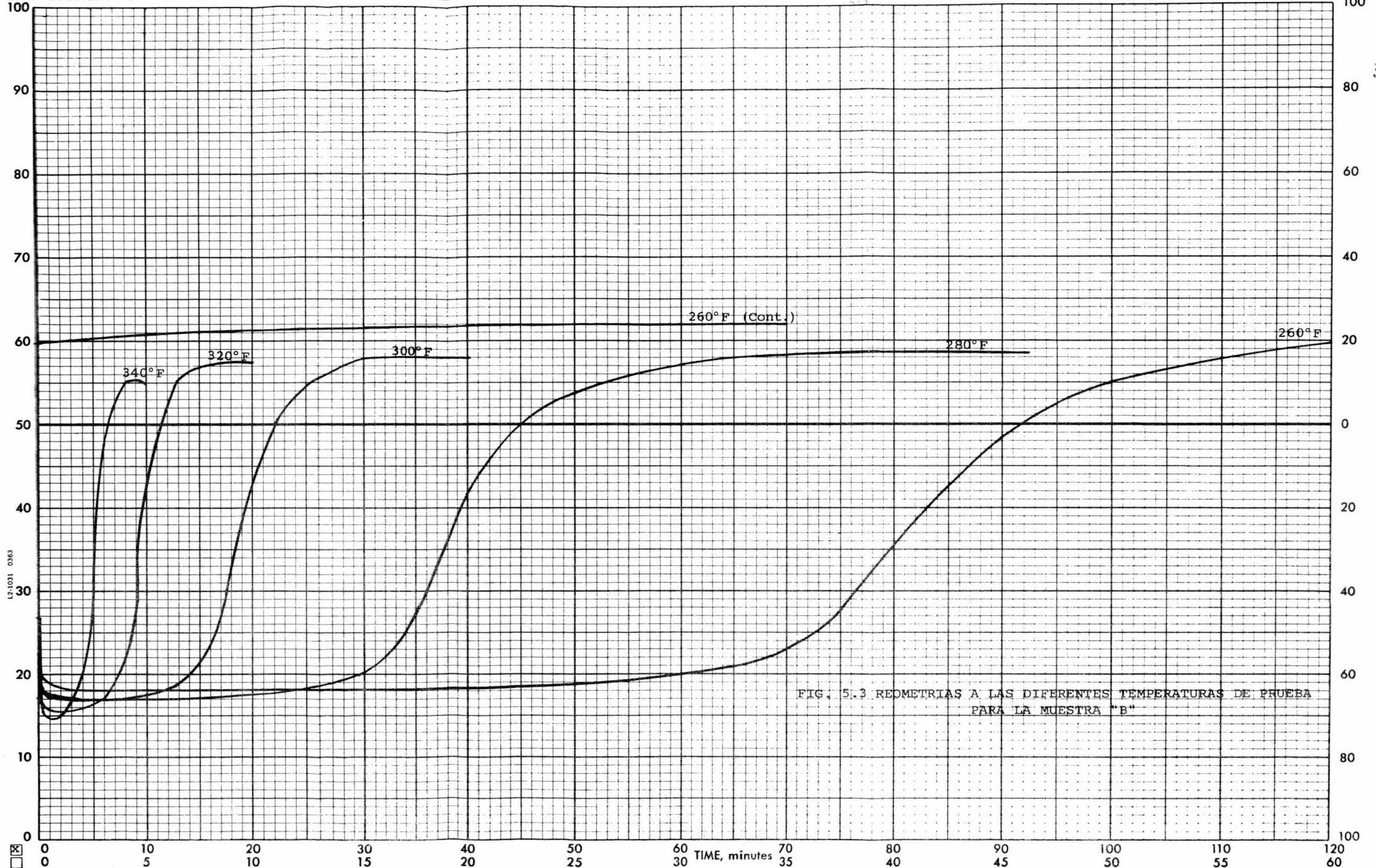


FIG. 5.3 REOMETRIAS A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE PRUEBA PARA LA MUESTRA "B"

Scale  
Units  
100

**MONSANTO RHEOGRAPH**

STOCK: Muestra C  
PREHEAT: 0 sec.

TEMP.: 260, 280, 300, °F  
320 y 340

CHART MOTOR: 120 min.  
RANGE SEL.: 0-100

DATE: 13-I-76  
OPER.: G.A.T.

PROJ. NO.: \_\_\_\_\_

Scale  
Units  
100

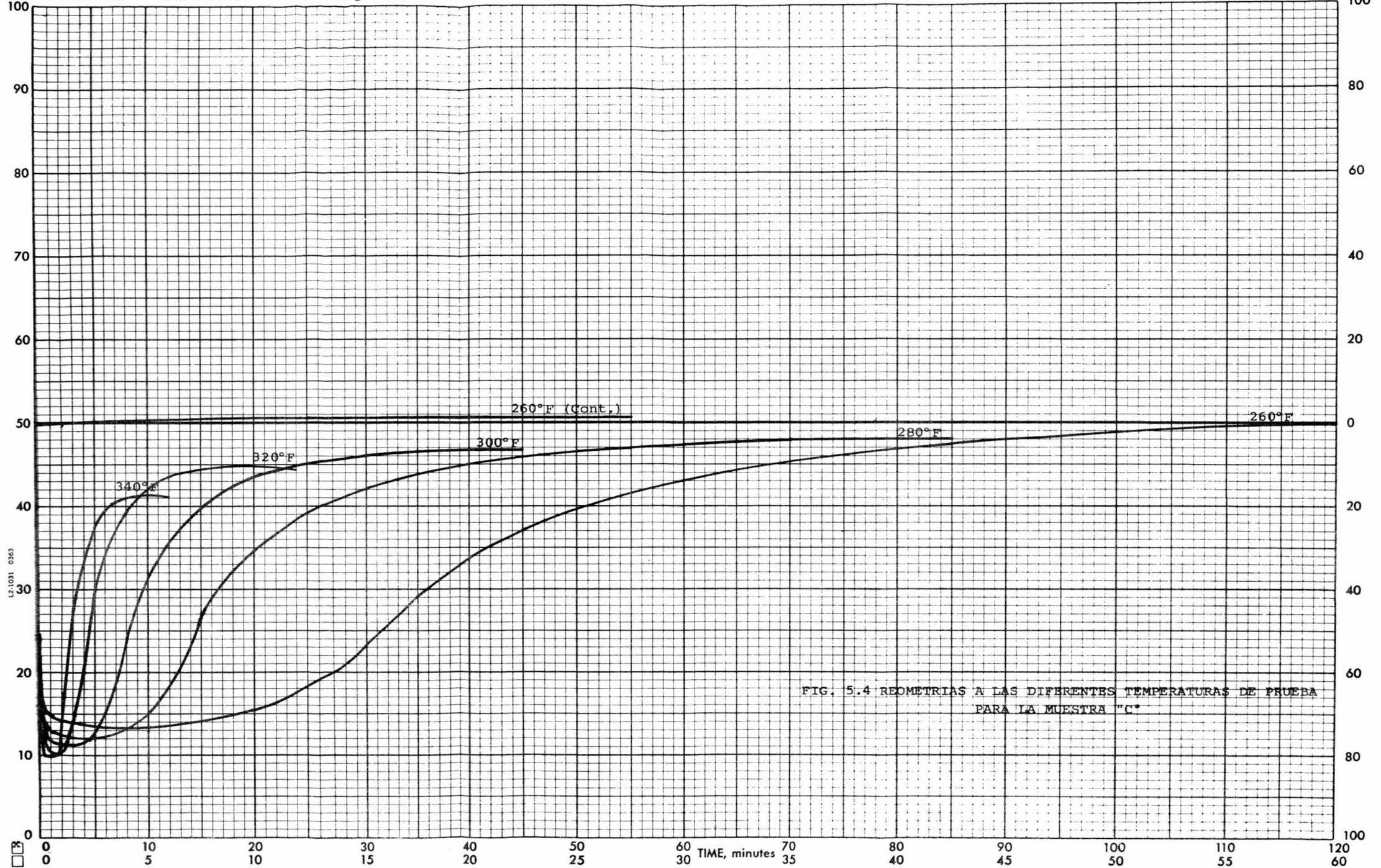


FIG. 5.4 REOMETRIAS A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE PRUEBA PARA LA MUESTRA "C"

Scale  
Units  
100

# MONSANTO RHEOGRAPH

STOCK: Muestra D  
PREHEAT: 0 sec.

TEMP.: 260, 280, 300, °F  
320 y 340

CHART MOTOR: 120 min.  
RANGE SEL.: 0-100

DATE: 13-I-76  
OPER.: G.A.T.

PROJ. NO.: \_\_\_\_\_

Scale  
Units  
100

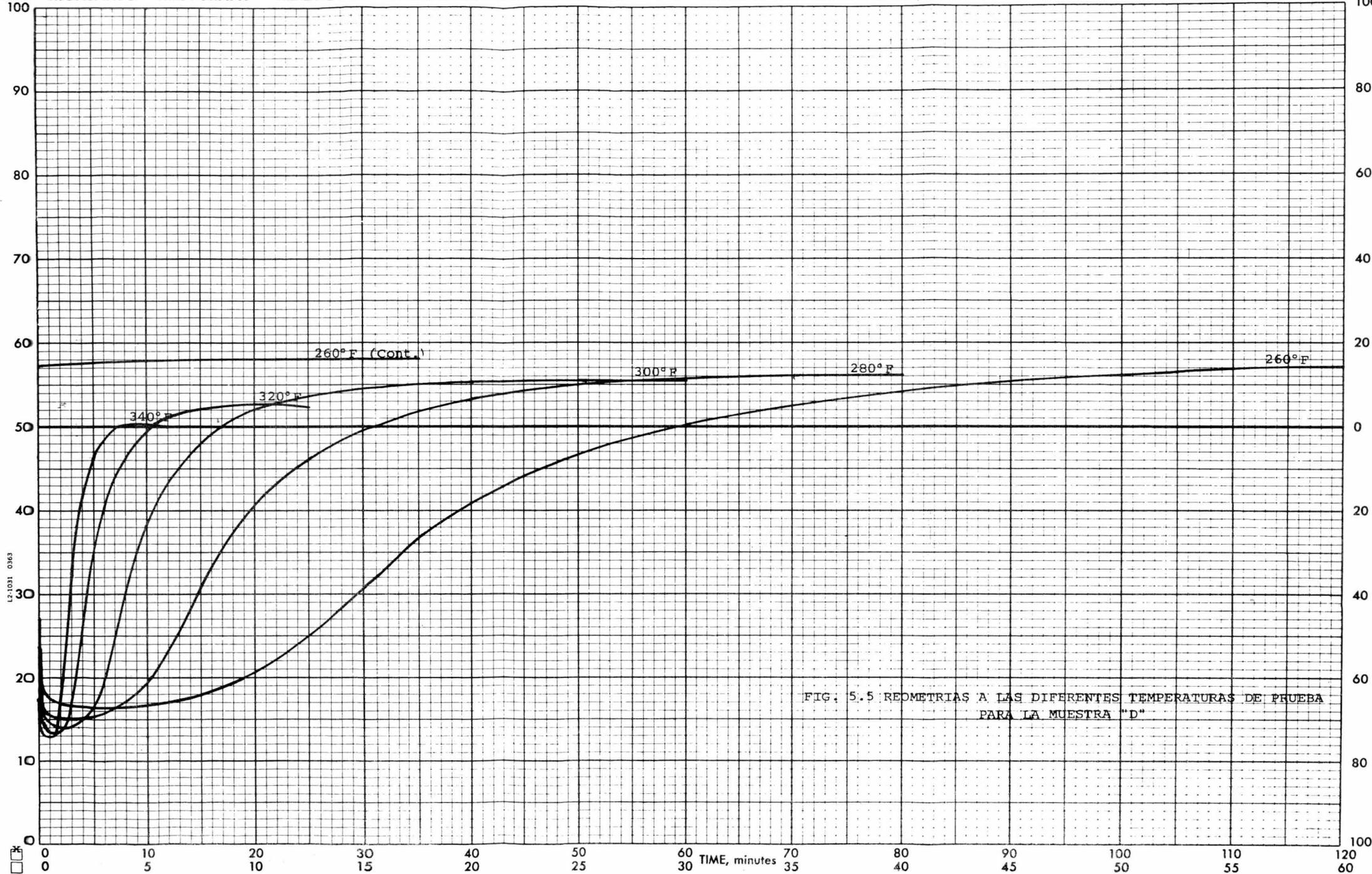


FIG. 5.5 REOMETRIAS A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE PRUEBA PARA LA MUESTRA "D"

0  
0

100  
60

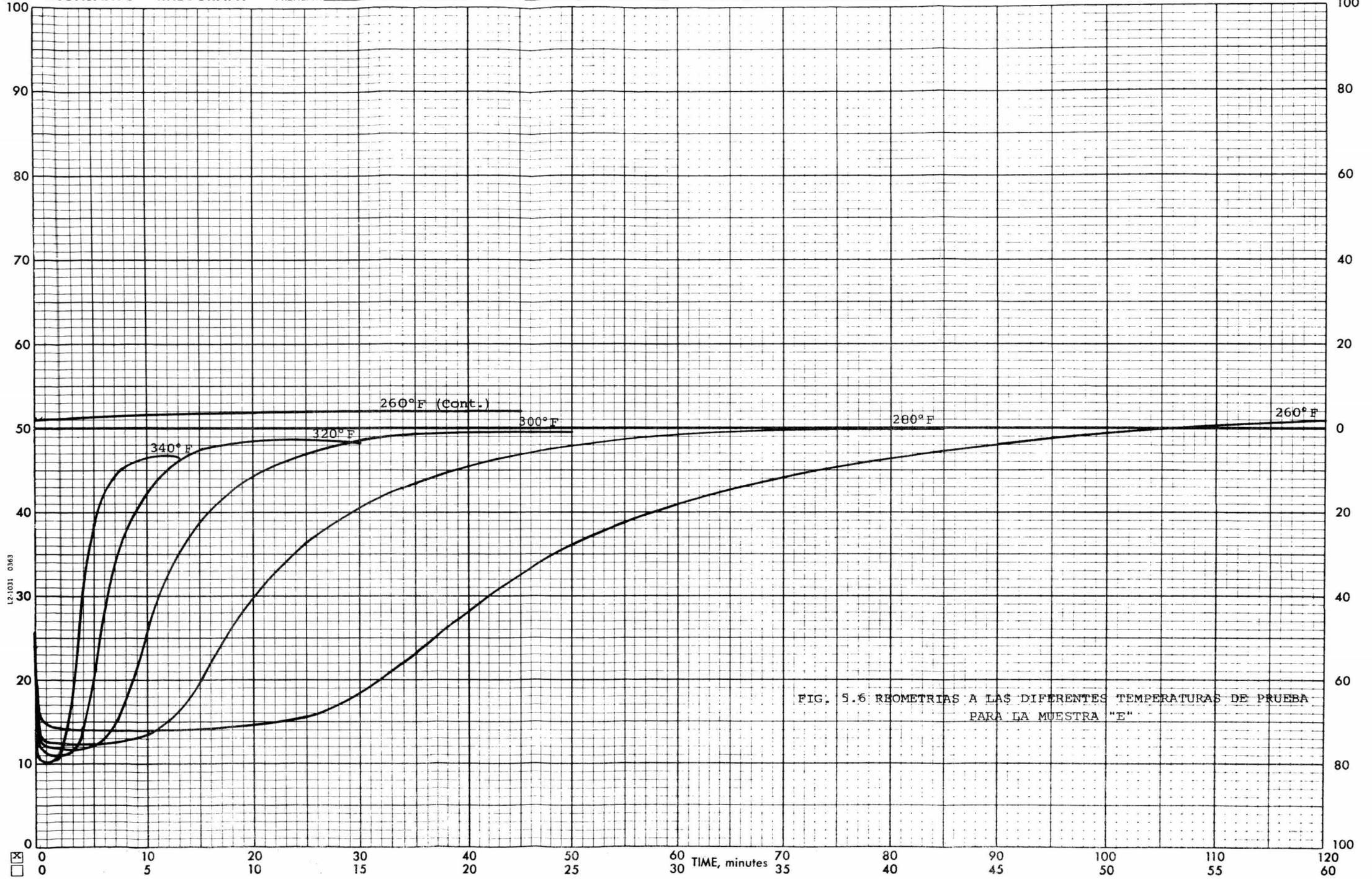


FIG. 5.6 RHEOMETRIAS A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE PRUEBA PARA LA MUESTRA "E"

vación según su rapidez de vulcanización.

Para ilustrar lo anterior tenemos que de la Figura 5.2 para la muestra A se obtiene:

$T = 260^{\circ}\text{F}$ , Torque máxima = 65, Torque mínima = 14.6

Torque 80% =  $0.80 (65 - 14.6) + 14.6 = 54.92$

Para Torque 80% = 54.92 corresponde un tiempo de 85.8 - minutos leído en la misma gráfica.

Los valores Torque 80% = 54.92 y  $t = 85.8$  minutos son - las coordenadas del primer punto del trazo de la Ec. de Arrhenius para el compuesto A. De la misma manera se obtienen todas las coordenadas para los cinco compuestos.

La Tabla 5.2 contiene todos los datos obtenidos de las reometrías para cada uno de los cinco compuestos a las cinco temperaturas de prueba.

Utilizando las dos últimas columnas (de izq. a der.) de dicha tabla se efectuaron los trazos de  $\ln t$  -- contra  $1/T$  (grados Rankine. Temperatura Absoluta).

Las Figuras 5.7 a la 5.11 muestran el trazo de la ecuación de Arrhenius para cada uno de los cinco compuestos. Las rectas fueron trazadas aplicando el método de los "Mínimos Cuadrados" para encontrar la mejor recta

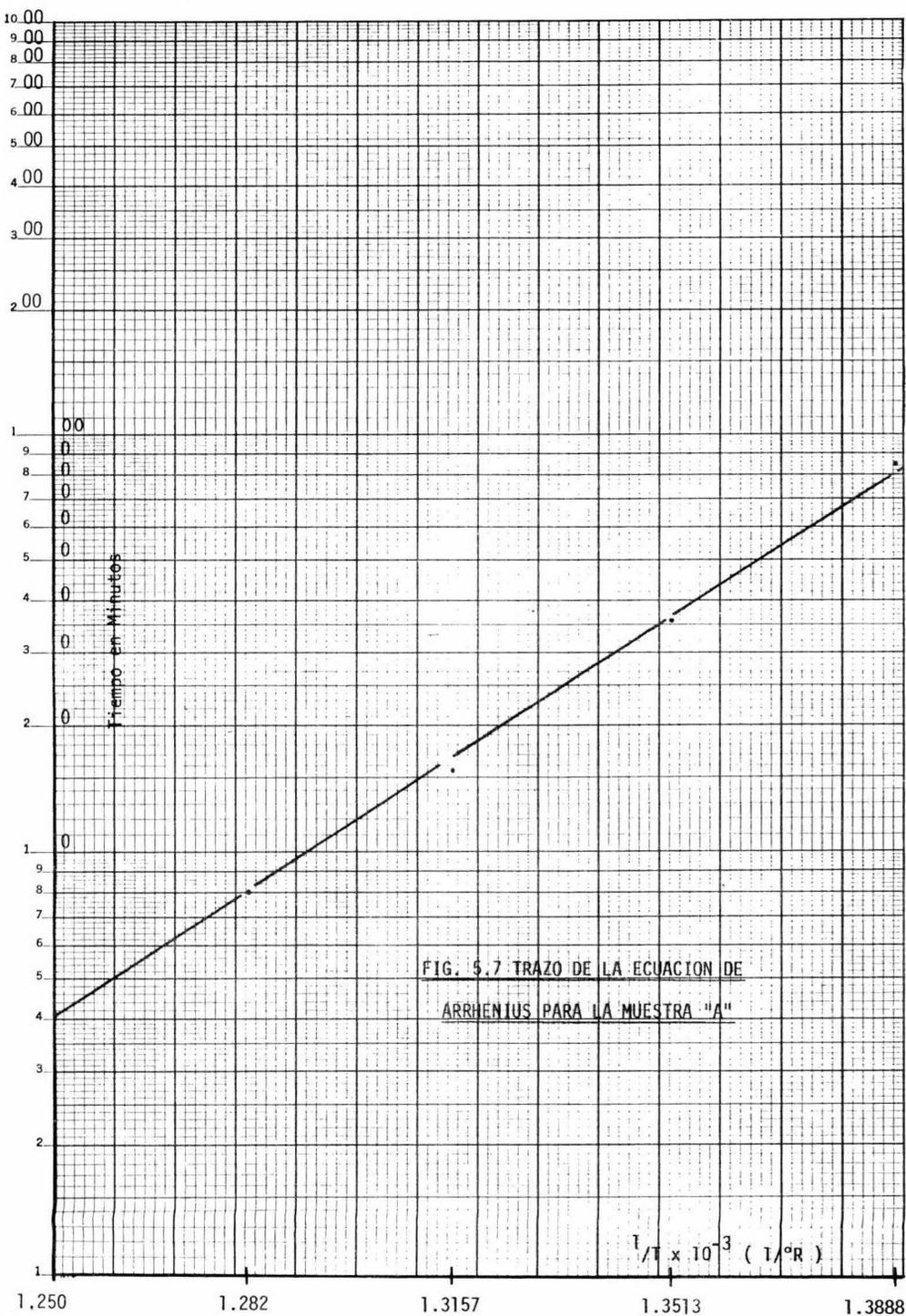


FIG. 5.7 TRAZO DE LA ECUACION DE  
ARRHENIUS PARA LA MUESTRA "A"

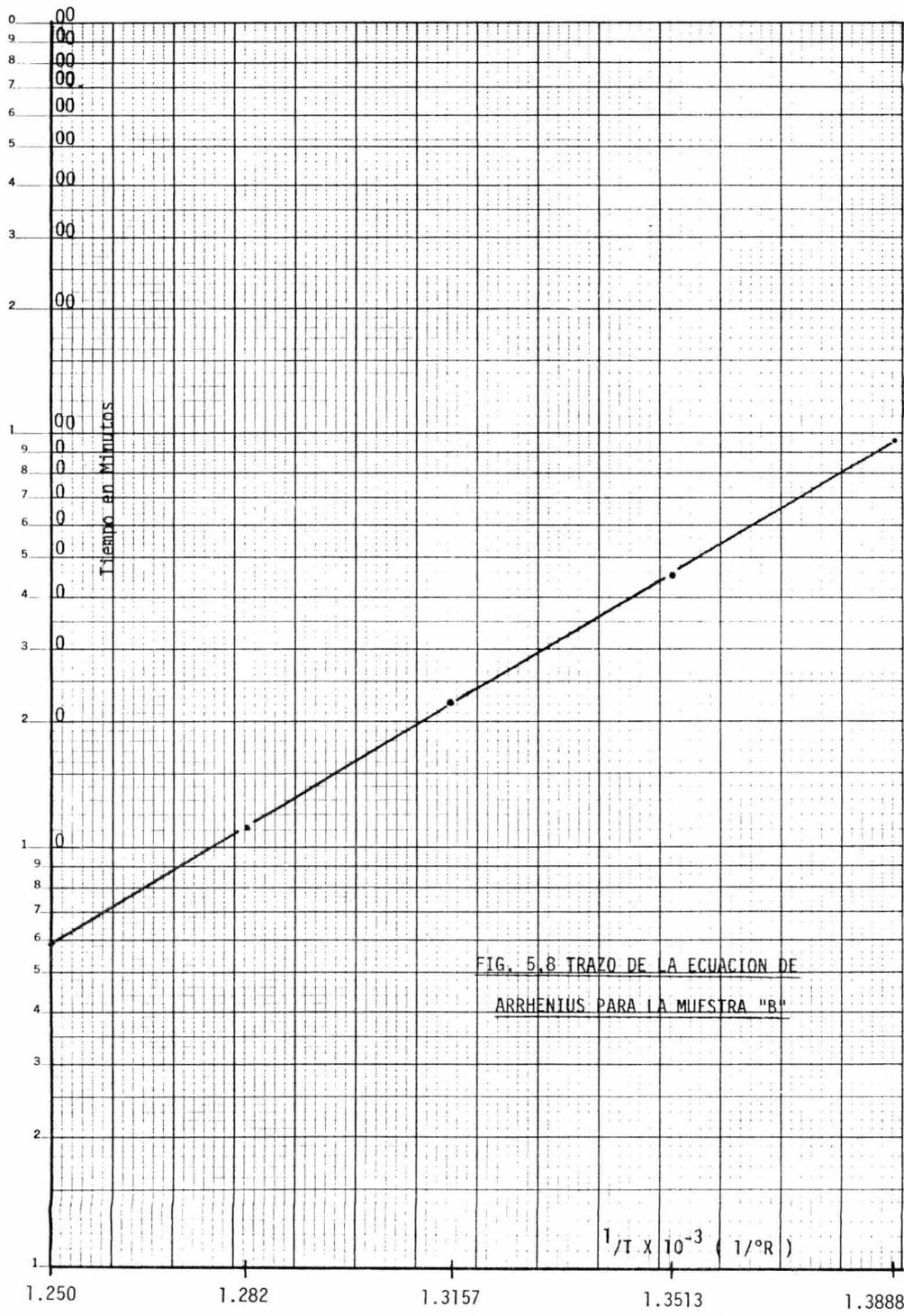


FIG. 5.8 TRAZO DE LA ECUACION DE  
ARRHENIUS PARA LA MUESTRA "B"

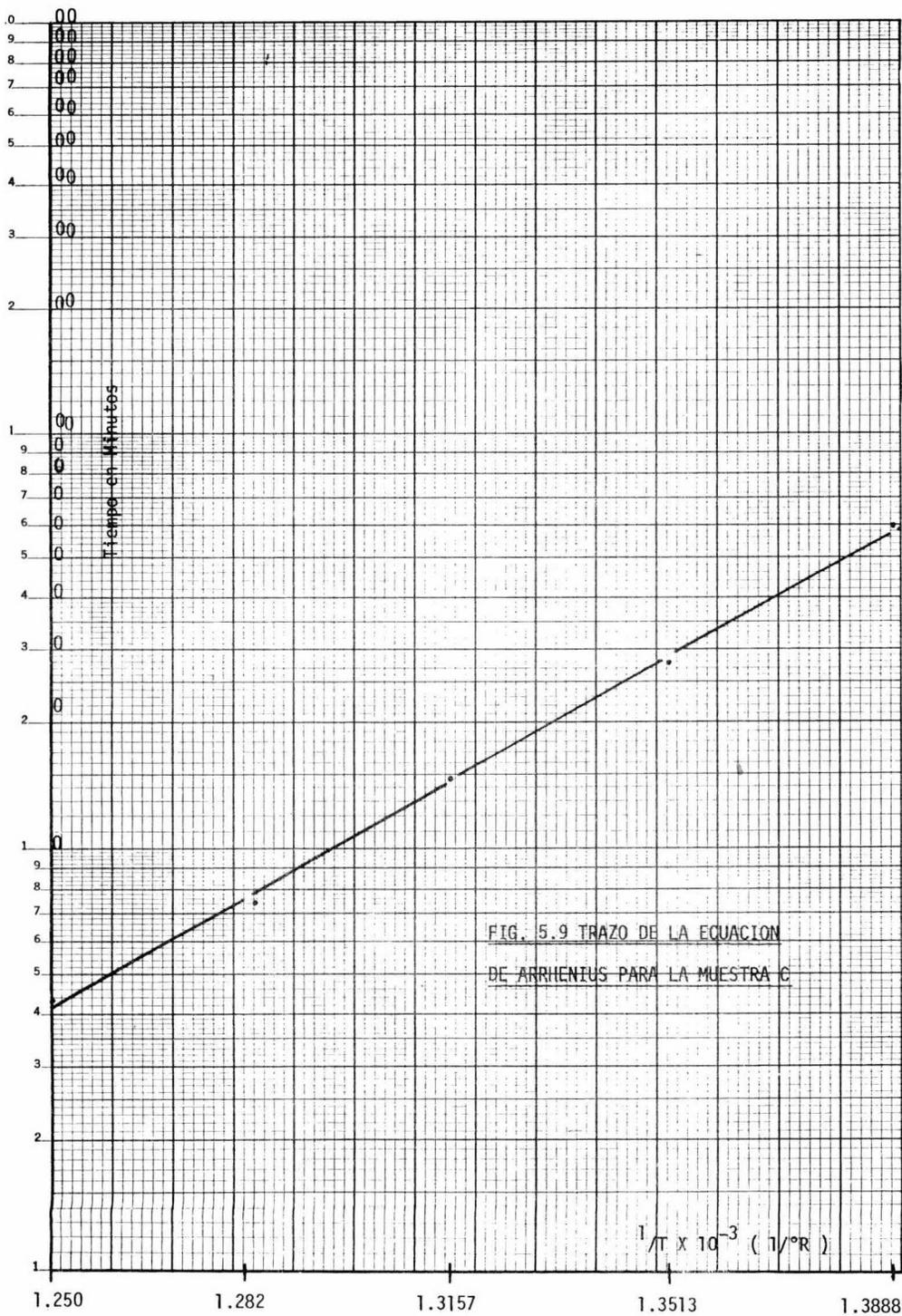
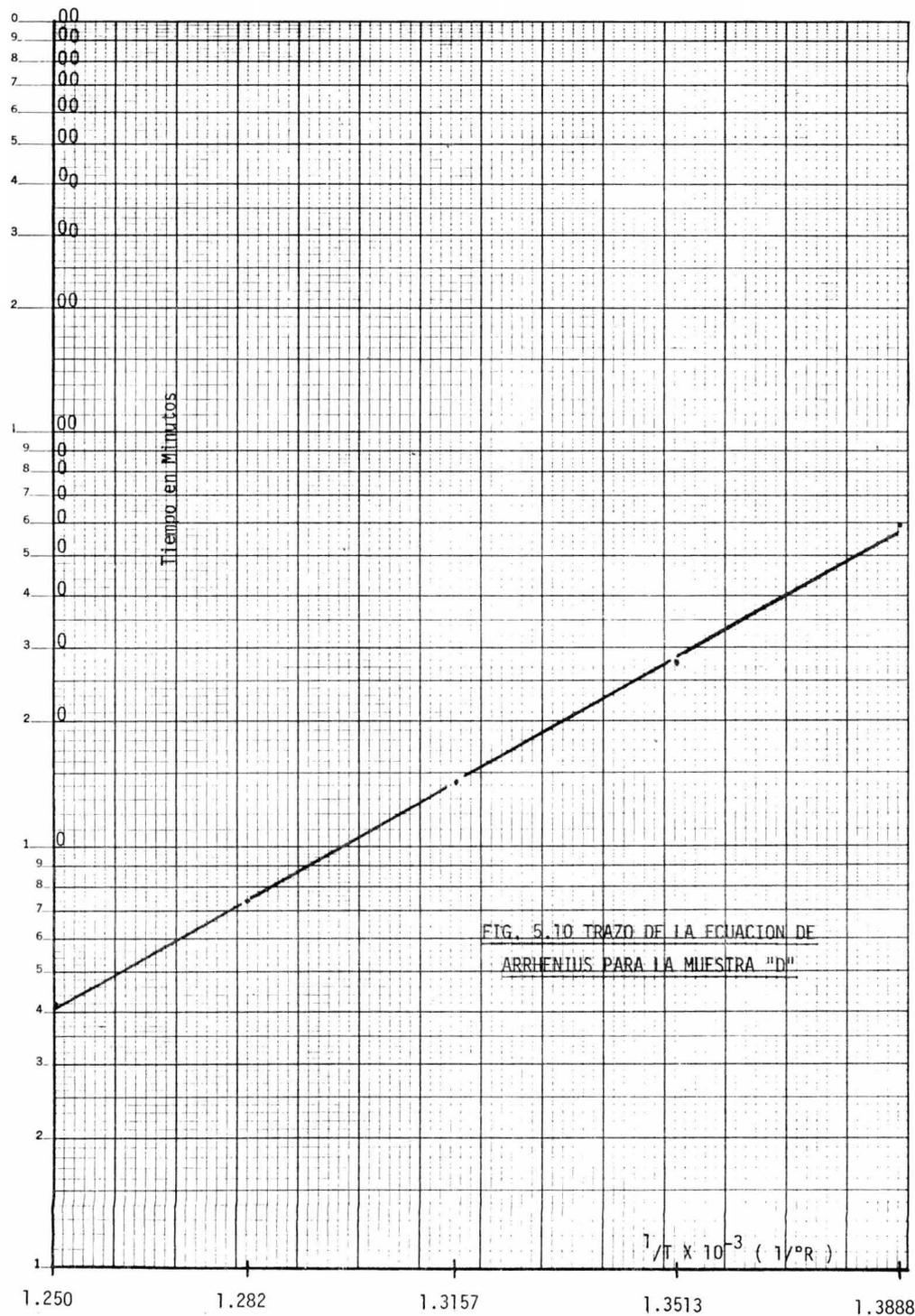


FIG. 5.9 TRAZO DE LA ECUACION DE ARRHENIUS PARA LA MUESTRA C



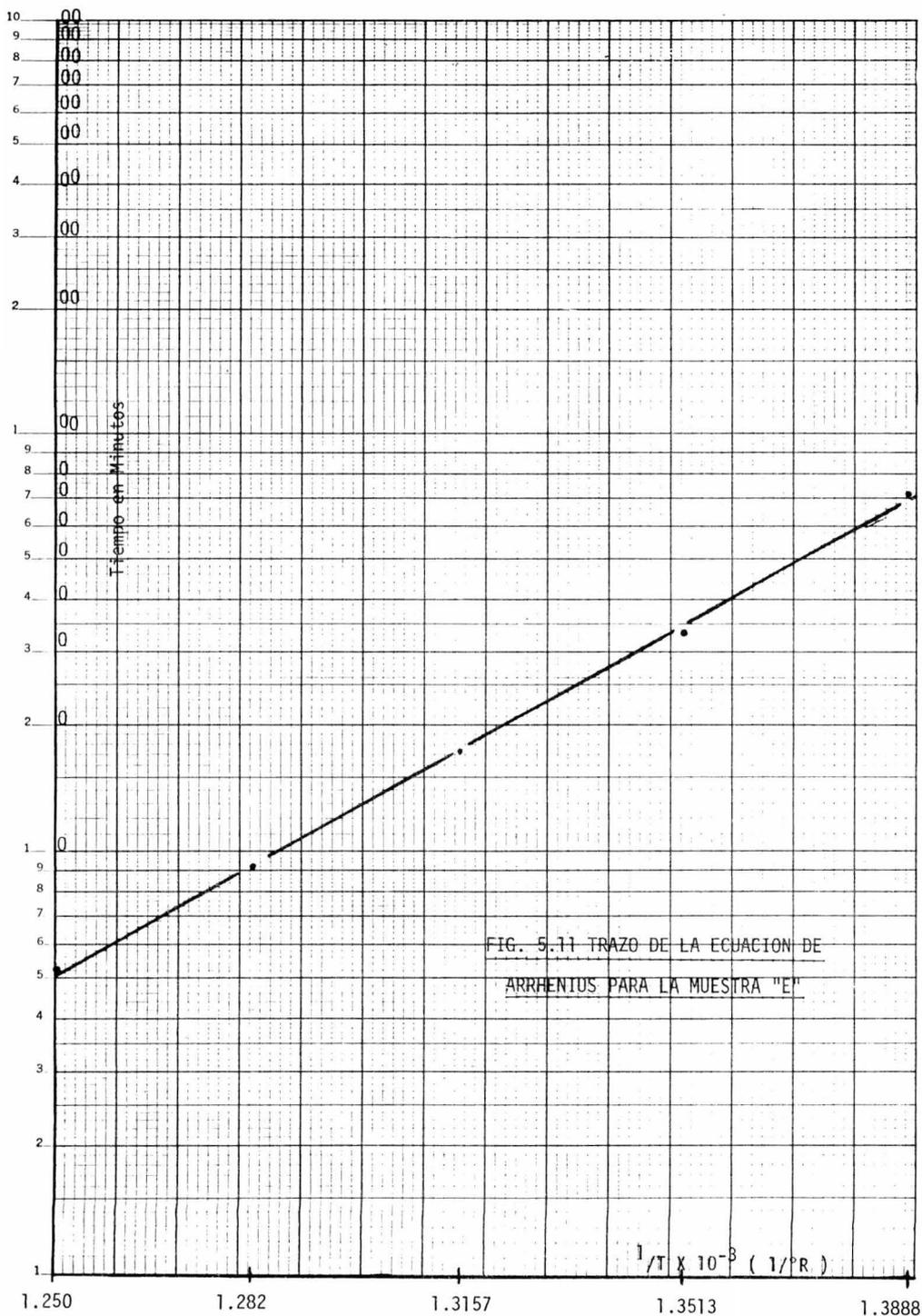


FIG. 5.11 TRAZO DE LA ECUACION DE  
ARRHENIUS PARA LA MUESTRA "E"

TABLA 5.2

Muestra	Temp. °F	Torque máx.	Torque mín.	Torque 80%	Tomado de la Gráfica Figura	Tiempo para Torque 80%.min	l/T o <sub>R</sub> (x 10 <sup>3</sup> )
A	260	65.0	14.6	54.92	5.2	85.80	1.3888
B	"	62.0	18.1	53.22	5.3	96.50	"
C	"	50.5	13.3	43.06	5.4	60.00	"
D	"	58.0	16.3	49.66	5.5	58.80	"
E	"	52.0	13.8	44.36	5.6	71.00	"
A	280	60.5	13.5	51.10	5.2	35.60	1.3513
B	"	58.6	17.1	50.30	5.3	45.50	"
C	"	48.0	12.0	40.80	5.4	27.70	"
D	"	56.1	15.0	47.88	5.5	27.30	"
E	"	49.9	12.0	42.40	5.6	33.00	"
A	300	58.3	13.5	49.34	5.2	15.60	1.3157
B	"	58.0	16.8	49.76	5.3	22.10	"
C	"	46.8	11.3	39.70	5.4	14.75	"
D	"	55.5	14.1	47.22	5.5	14.25	"
E	"	49.4	11.7	41.86	5.6	17.25	"
A	320	56.5	12.7	47.74	5.2	8.00	1.282
B	"	57.5	15.4	49.08	5.3	11.10	"
C	"	44.8	10.1	37.86	5.4	7.40	"
D	"	52.7	13.4	44.84	5.5	7.40	"
E	"	48.7	10.9	41.14	5.6	9.20	"
A	340	54.0	11.9	45.58	5.2	4.10	1.25
B	"	55,3	14,7	47.18	5.3	5.90	"
C	"	41.4	9.9	35.10	5.4	4.30	"
D	"	50.3	12.8	42.80	5.5	4.20	"
E	"	46.8	10.2	39.48	5.6	5.20	"

que pasara por los cinco puntos graficados; las ecuaciones utilizadas fueron:

$$y = mx + b \dots\dots\dots (5.2)$$

Los parámetros m, b se calcularon como sigue:

$$m = \frac{S_0 t_1 - S_1 t_0}{S_0 S_2 - S_1^2} \dots\dots (5.3)$$

$$b = \frac{S_2 t_0 - S_1 t_1}{S_0 S_2 - S_1^2} \dots\dots (5.4)$$

donde:

$$s_k = \sum_{i=0}^n X_i^k \dots\dots (5.5) \quad (X = 1/T)$$

$$t_k = \sum_{i=0}^n y_i X_i^k \dots\dots (5.6) \quad (y = \ln k)$$

Por otra parte, comparando la ec. 5.1 con 5.2 deducimos que

$$m = \frac{E}{R} \dots\dots\dots (5.7)$$

Efectuando los cálculos indicados obtenemos además de -- las coordenadas para la mejor recta, los valores de m para cada una de las cinco muestras y que se listan enseguida:

$$m_A = 21438.11$$

$$m_B = 20125.82$$

$$m_C = 18961.92$$

$$m_D = 18938.74$$

$$m_E = 18713.58$$

Despejando E de la ec. 5.7 tenemos:

$$E = mR \quad \dots\dots\dots ( 5.8 )$$

y tomando  $R = 1.104 \text{ cal/g mol } ^\circ R$  podemos sustituir en -- (5.8) para obtener los valores de la Energía de Activación para cada uno de los compuestos:

$$E_A = 23667.67 \quad \text{cal/g mol}$$

$$E_B = 22218.91 \quad "$$

$$E_C = 20933.96 \quad "$$

$$E_D = 20908.37 \quad "$$

$$E_E = 20659.79 \quad "$$

Cabe observar que los valores obtenidos de E se hallan - bastante cercanos entre sí, lo que era de esperarse dado que todos ellos son compuestos para piso de reparación.

## 2. DETERMINACION DE LOS EQUIVALENTES DE VULCANIZACION.

### a. Cálculo de la Tabla de Equivalentes.

Una vez determinada la Energía de Activación para -- los compuestos de prueba se procedió a elaborar la Tabla de Equivalentes de Vulcanización.

En la Ec. 5.1

$$\ln k = - \frac{E}{R} \frac{1}{T} + C$$

podemos sustituir bajo las siguientes consideraciones:

- 1)  $\bar{E}$  = Energía de Activación Promedio (Considerando los cinco valores de E para los cinco compuestos).

$$\bar{E} = 21677.74$$

- 2) Se seleccionó como temperatura base, la temperatura recomendada por la RMA para determinar la vulcanización óptima y se designó arbitrariamente como 1.0 el valor de k a dicha temperatura. Entonces --  
k= 1 para T = 280°F (740°R)

Sustituyendo:

$$\ln 1 = - \frac{21677.74}{1.104} \frac{1}{740} + C \dots\dots\dots ( 5.9 )$$

Se obtiene C = 26.535

Una vez establecido el valor de C se pudieron calcular los valores de k desde 160°F (620°R) hasta ---  
400°F (860°R) yendo de grado en grado, sustituyendo el valor de dichas temperaturas en la siguiente ---  
ecuación de trabajo:

$$\ln k = - \frac{21677.74}{1.104} \frac{1}{T} + 26.535 \dots ( 5.10 )$$

Los valores de  $k$  así obtenidos constituyen finalmente la Tabla de Equivalentes de Vulcanización que es en realidad el objetivo principal de este trabajo; ver Tabla 5.3

T A B L A 5.3

TABLA DE EQUIVALENTES DE VULCANIZACION

PARA EL RENOVADO DE LLANTAS

<u>T/°F</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
160	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009
170	0.010	0.010	0.011	0.011	0.012	0.012	0.013	0.014	0.014	0.015
180	0.016	0.017	0.017	0.018	0.019	0.020	0.021	0.022	0.023	0.024
190	0.025	0.027	0.028	0.029	0.031	0.032	0.033	0.035	0.037	0.038
200	0.040	0.042	0.044	0.046	0.048	0.050	0.052	0.055	0.057	0.060
210	0.063	0.065	0.068	0.071	0.074	0.078	0.081	0.085	0.088	0.092
220	0.096	0.100	0.105	0.109	0.114	0.119	0.124	0.129	0.135	0.140
230	0.146	0.152	0.159	0.165	0.172	0.180	0.187	0.195	0.203	0.211
240	0.220	0.229	0.238	0.248	0.258	0.268	0.279	0.290	0.302	0.314
250	0.326	0.339	0.352	0.366	0.381	0.396	0.411	0.427	0.444	0.461
260	0.479	0.497	0.516	0.536	0.557	0.578	0.600	0.622	0.646	0.670
270	0.696	0.722	0.749	0.776	0.805	0.835	0.866	0.898	0.931	0.965
280	1.000	1.037	1.075	1.113	1.154	1.195	1.238	1.283	1.329	1.376
290	1.425	1.476	1.528	1.582	1.637	1.695	1.754	1.815	1.879	1.944
300	2.011	2.080	2.152	2.226	2.302	2.381	2.462	2.546	2.632	2.721
310	2.813	2.907	3.005	3.105	3.209	3.316	3.426	3.539	3.656	3.777
320	3.901	4.028	4.610	4.295	4.435	4.579	4.727	4.879	5.036	5.198
330	5.364	5.536	5.712	5.893	6.080	6.272	6.470	6.673	6.882	7.098
340	7.319	7.547	7.781	8.022	8.270	8.524	8.786	9.055	9.332	9.617
350	9.909	10.210	10.519	10.837	11.163	11.498	11.843	12.197	12.561	12.934
360	13.318	13.712	14.117	14.533	14.960	15.398	15.848	16.310	16.785	17.272
370	17.772	18.285	18.812	19.352	19.907	20.476	21.061	21.660	22.275	22.906
380	23.553	24.207	24.898	25.596	26.312	27.047	27.800	28.572	29.364	30.176
390	31.008	31.862	32.736	33.633	34.552	35.494	36.459	37.448	38.461	39.500

CAPITULO VI

DETERMINACION DE LA VULCANIZACION

CORRECTA EN EL RENOVADO DE LLANTAS.

(Aplicación de la Tabla de Equivalentes)

Este Capítulo pretende ilustrar someramente - la utilidad de la Tabla de Equivalentes, cuya obtención ha sido el objetivo primordial de este trabajo. Esta es la razón por la que no se profundiza mayormente en la -- descripción del equipo utilizado en la prueba de termopares.

### EQUIPO

#### 1. Matriz de Vulcanización.

Marca: HEINTZ

Modelo: SXP - 1200 - 8 - A - 8 - 6.50 - 13

Las Figuras 6.1 y 6.2 muestran fotografías del Equipo de Vulcanización con el que se efectuó la prueba.

#### 2. Potenciómetro de temperatura.

Marca: LEEDS NORTHRUP

Modelo: 8694 - 2

Escala: Clave 058952, de -100 a 400°F

#### 3. Termopares.

Tipo: Cobre vs. Cobre - Níquel (Constantan)

### PRUEBA DE TERMOPARES

## 1. DESCRIPCION DE LA OPERACION.

## a. Selección y preparación de la llanta de termopares.

Para ilustrar la aplicación de la Tabla de Equivalentes se seleccionó para esta prueba la llanta siguiente:

Llanta de Automóvil

Medida: 6.50 - 13

Marca: Good Year Oxo

Tipo: Custom Super Cushion

Armazón: 2 capas reales (4 capas equivalentes)

El hule piso correspondiente a esta medida es de 12/32 - pulgadas de espesor. La selección de esta medida de llanta y de su hule piso correspondiente fué con el fin de hacer la prueba lo menos complicada posible, pues con dicha medida se requieren pocos termopares - dado el tamaño reducido de la llanta, además de que la aplicación de los mismos es más sencilla y el tiempo de prueba es más corto.

De cualquier manera, el haber seleccionado cualquier otra medida de llanta hubiese sido igualmente ilustrativo, ya que la tabla es aplicable a cualquier material y espesor utilizado.

Una vez seleccionada la llanta, se procedió a construirla colocando termopares en los lugares en los que se esperaba hallar los puntos de vulcanización mí

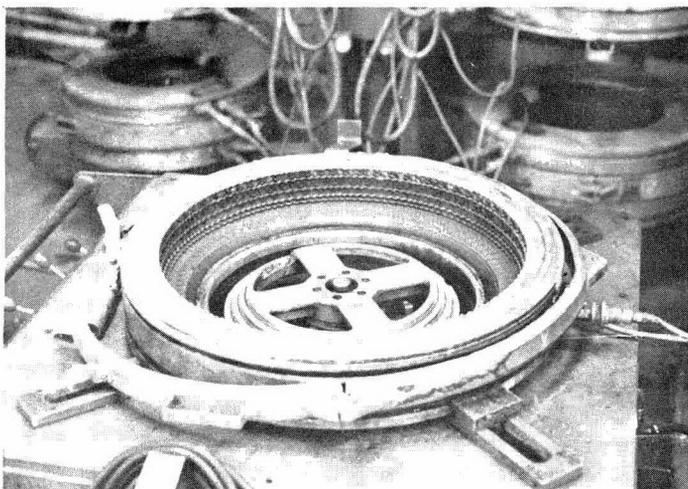


FIG. 6.1 FOTOGRAFIA DE LA MATRIZ DE  
VULCANIZACION (ABIERTA)

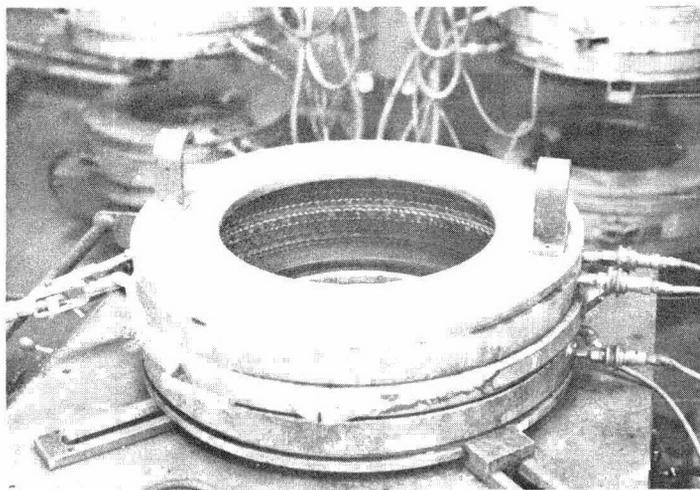


FIG. 6.2 FOTOGRAFIA DE LA MATRIZ DE  
VULCANIZACION (CERRADA)

nima y máxima. En la medida de llanta seleccionada y en general en todas las llantas de automóvil a ser renovadas, el punto mínimo está normalmente bajo el piso sobre la superficie raspada, en el área del hombro; el punto máximo se encuentra en la superficie del piso que se halla en contacto con la matriz, a la altura del centro del piso (línea central del hule piso).

Se colocó la llanta en la máquina de construcción para fijar los termopares sobre el área raspada y cementada y aplicar en seguida el hule piso. Utilizando hule de color se puso una marca a 1/4 de pulgada desde lo que sería la orilla del piso ya moldeado y una marca similar en el lado opuesto (radialmente) de la llanta.

Se colocaron los termopares  $AH_1$  (Área del hombro 1) y  $AH_2$  en cada una de las marcas, manteniendo fijos los alambres con un pedazo de hule cojín. Otros dos termopares,  $AH_3$  y  $AH_4$ , se colocaron 1/4 de pulg. más allá (circunferencialmente), a cada lado de los dos primeros. Estos dos termopares se colocaron defasados con el fin de cubrir más eficientemente el área en el caso de que la llanta se desalineara durante el vulcanizado.

Las Figs. 6.3 y 6.4 muestran la llanta con los termopares colocados en los puntos críticos ya mencionados.

Una vez colocados los cuatro termopares, se procedió a aplicar el hule piso y terminar la construcción de la llanta siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo II.

Un quinto termopar, LC, se colocó en la superficie del piso sobre la línea central y en contacto directo con la matriz con el fin de registrar las temperaturas en el punto de vulcanización máxima y determinar así el grado de sobrevulcanización.

b. Condiciones de Operación.

La prueba se efectuó bajo las siguientes condiciones:

- 1) Presión de Inflado (Bolsa de Vulcanización): 140 - lb/pulg<sup>2</sup>
- 2) Temperatura del Vapor (Medida en la manguera de salida antes de la trampa): 293°F
- 3) Tiempo de Vulcanización (Estimado para este tipo de pruebas): 75 minutos.

c. Procedimiento.

Una vez construída la llanta se le colocó la bolsa de vulcanización y se le insertó el arillo de vulcanización cuyas dimensiones son específicas para cada medi

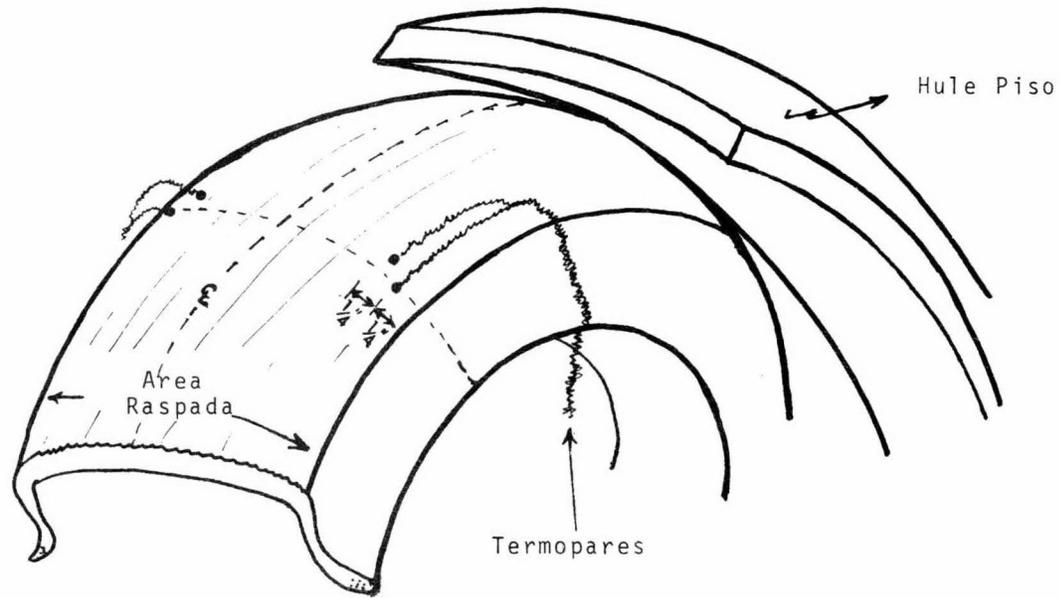


FIG. 6.3 DISTRIBUCION DE LOS TERMOPARES EN LA  
LLANTA DE PRUEBA, MEDIDA 6.50-13.

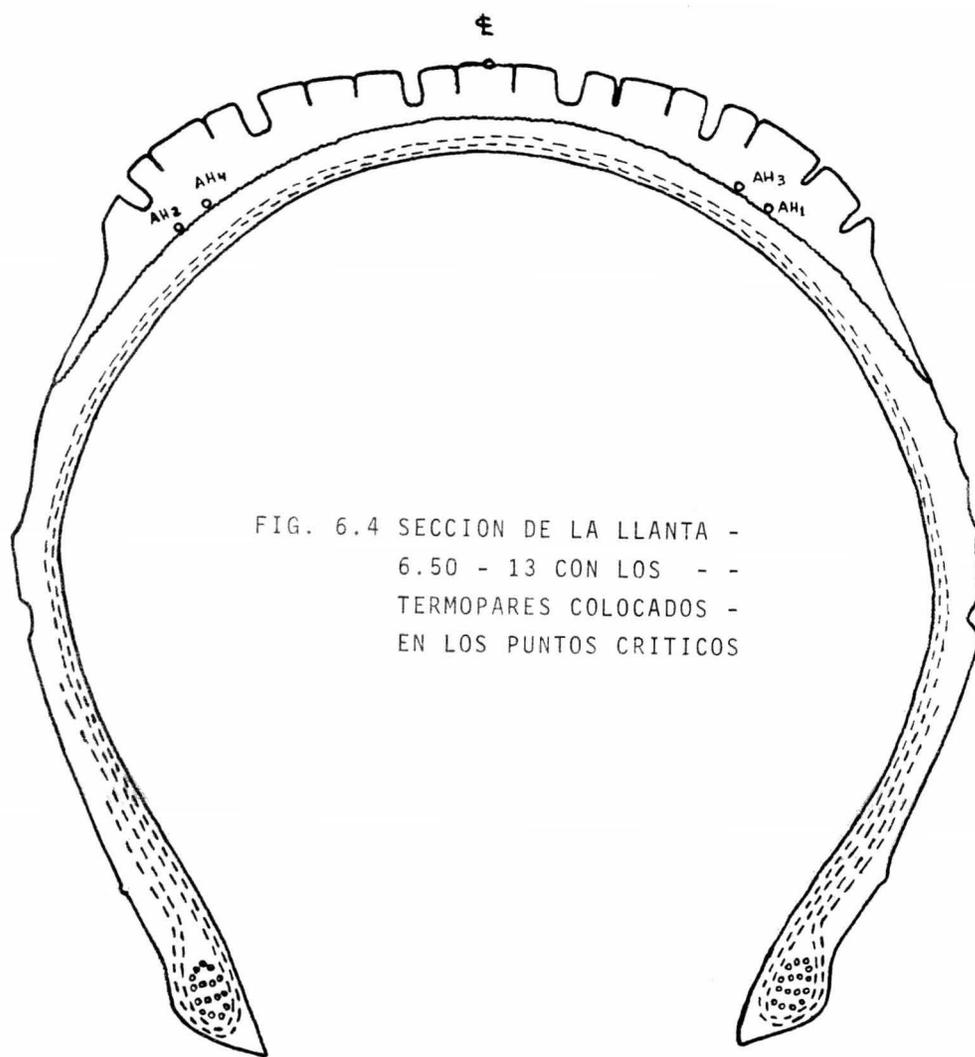


FIG. 6.4 SECCION DE LA LLANTA -  
6.50 - 13 CON LOS - -  
TERMOPARES COLOCADOS -  
EN LOS PUNTOS CRITICOS

da de llanta.

Se colocó en seguida en la matriz, teniendo cuidado de no romper los alambres de los termopares al cerrarla. La matriz se hallaba a una temperatura constante de 293°F, 60 minutos antes de la prueba. Realizado lo anterior se aplicó inmediatamente la presión de aire especificado en la bolsa de vulcanización, - considerándose en ese momento el inicio del ciclo de vulcanización.

Utilizando el potenciómetro se determinaron las temperaturas en cada uno de los termopares, a medida -- que la vulcanización progresaba, anotando el tiempo de cada lectura. Los alambres se fijaron a un tablero perfectamente identificados y los alambres del potenciómetro se conectaron alternadamente a dichos -- termopares.

Las lecturas se efectuaron tan a menudo como lo dicta la práctica para esta medida de llanta.

Al final del ciclo de vulcanización fijado en 75 minutos, se liberó la presión de aire, se removió la bolsa y el arillo de vulcanización para continuar registrando las temperaturas durante el período de enfriamiento de la llanta. La vulcanización adicional-recibida durante este ciclo de enfriamiento es parte importante del total de vulcanización del hule piso,

por lo que se continuó el registro hasta una temperatura de 150°F aproximadamente, para poder calcular tanto la vulcanización equivalente "con presión" como la vulcanización "total". La vulcanización equivalente con presión en el punto mínimo debe ser al menos 3/4 de la vulcanización óptima equivalente del compuesto de hule y la vulcanización total debe ser al menos la vulcanización óptima equivalente. El valor de 3/4 lo dictan las experiencias previas en vulcanizado y con ello se evita el avejigamiento del compuesto o "porosidad". Los datos obtenidos se agrupan en la Tabla 6.1 y muestran el ciclo de temperaturas que rigió para cada parte de la llanta durante la vulcanización. Para la selección de las curvas de temperatura mínima y máxima, bastó con inspeccionar los datos de temperatura registrados durante la prueba.

## 2. REGISTRO DE DATOS.

Los tiempos registrados en la tabla 6.1 se fijaron tanto por experiencias anteriores en llantas de automóvil como por la misma limitación física de la prueba. Los intervalos que arrojan las mediciones son bastante -- aceptables comparados con lo recomendado por la RMA. Debe notarse que al inicio de la prueba los registros se realizaron con mayor frecuencia dado que en dicho momento la -

T A B L A 6.1

REGISTRO DE DATOS DE LA PRUEBA DE TERMOPARES Y  
COORDENADAS DE LAS CURVAS DE VULCANIZACION MINIMA Y MAXIMA.

Lectura	L C			A H <sub>1</sub>			A H <sub>2</sub>			A H <sub>3</sub>			A H <sub>4</sub>		
	t	T	k	t	T	k	t	T	k	t	T	k	t	T	k
1	2.0	261	0.497	2.2	-	-	2.5	-	-	2.7	162	-	3.0	163.3	-
2	3.5	268	0.646	3.7	169	0.009	3.9	169.3	-	4.1	174	-	4.3	174.5	-
3	5.0	271.5	0.731	5.2	179	0.015	5.4	179.3	-	5.7	185.2	-	5.9	185	-
4	7.0	274.5	0.815	7.2	186	0.021	7.4	188	-	7.7	199.2	-	7.9	196	-
5	10.1	278	0.931	10.3	197	0.035	10.5	201	-	10.7	213	-	10.9	210	-
6	15.0	281	1.037	15.2	218.6	0.091	15.4	221.7	-	15.6	230	-	15.9	227.4	-
7	20.5	283.5	1.133	20.7	235.7	0.185	20.9	238.4	-	21.1	243	-	21.3	241.7	-
8	25.0	285	1.195	25.2	245	0.268	25.4	248.5	-	25.7	252.3	-	25.9	251	-
9	30.0	286	1.238	30.2	252.8	0.357	30.4	255	-	30.6	258.5	-	30.8	257	-
10	35.1	286.5	1.253	35.3	257.7	0.438	35.5	260	-	35.8	264	-	36.0	262.2	-
11	40.0	286.7	1.268	40.2	262	0.516	40.4	264	-	40.6	267.3	-	40.8	266.2	-
12	45.3	286.7	1.268	45.5	265.6	0.589	45.7	268	-	46.0	270	-	46.2	269	-
13	50.1	287	1.283	50.3	268	0.646	50.5	270	-	50.7	273	-	50.9	272	-
14	55.1	287	1.283	55.3	270	0.696	55.5	272	-	55.6	274.4	-	55.9	273	-
15	60.0	286.7	1.268	60.2	271.3	0.735	60.4	274	-	60.6	275.3	-	60.9	275	-
16	65.2	287	1.283	65.4	272	0.749	65.6	274	-	65.8	275.7	-	66.0	275	-

T A B L A 6.1 (continuación)

Lectura	L C			A H <sub>1</sub>			A H <sub>2</sub>			A H <sub>3</sub>			A H <sub>4</sub>		
	t	T	k	t	T	k	t	T	k	t	T	k	t	T	k
17	70.0	287	1.283	70.2	272	0.749	70.4	274	-	70.7	275.7	-	71.0	275	-
18	74.1	287	1.283	74.3	272	0.749	74.5	274.3	-	74.7	275.7	-	74.9	275	-
19	76.5	284.3	1.182	76.7	271	0.722	76.8	273.7	-	77.0	274	-	77.2	274	-
20	78.0	224	0.114	78.2	269	0.670	78.4	269.3	-	78.7	270.3	-	78.9	270.7	-
21	80.0	200	0.040	80.2	263.3	0.543	80.4	263	-	80.6	262	-	80.8	262	-
22	85.2	168.5	0.009	85.4	240.5	0.223	85.6	235	-	85.8	221.8	-	86.0	225	-
23	90.1	-	-	90.3	213.2	0.072	90.5	209.4	-	90.8	190	-	91.0	194	-
24	95.0	-	-	95.2	190.0	0.025	95.4	185	-	95.6	175.7	-	95.8	179.3	-
25	100.0	-	-	100.2	167	0.008	100.4	160.1	-	100.6	153	-	100.8	155	-

t = tiempo en minutos

T = Temperatura en °F

k = valor de rapidez de Vulcanización

transferencia de calor y por ende el aumento de temperatura, se efectúan a mayor velocidad.

### CALCULOS Y RESULTADOS

#### 1. TRAZO DE LA CURVA DE VULCANIZACION.

El paso siguiente consistió en seleccionar, a partir de los datos obtenidos, las curvas de vulcanización para los puntos que alcanzaron la vulcanización máxima y mínima durante la prueba. Inspeccionando las temperaturas alcanzadas en cada uno de los termopares se concluyó que la curva de vulcanización máxima correspondía al termopar LC y la mínima al termopar marcado como AH<sub>1</sub>.

Para graficar tales curvas se trazaron los valores de rapidez de vulcanización,  $k$ , correspondientes a las temperaturas alcanzadas, contra los tiempos de vulcanización,  $t$ . Estos valores de rapidez aparecen en la Tabla 6.1 y fueron tomados de la Tabla de Equivalentes (Tabla 5.3) calculada en el Capítulo V.

Para el trazo de las curvas de vulcanización-

se fijó una escala de tiempo,  $t$ , en minutos sobre el eje horizontal y sobre el eje vertical una escala con los valores de rapidez de vulcanización,  $k$ . Ver Figura 6.5.

Establecidas las escalas se procedió a trazar los valores de rapidez correspondientes a las temperaturas registradas en los diversos tiempos a medida que progresaba la vulcanización. Por ejemplo la lectura No. 5 - de la Tabla 6.1 para el punto de vulcanización mínima -- ( $AH_1$ ), indica que la temperatura alcanzada a los 10.3 minutos de iniciada la prueba es de  $197^\circ F$  y el valor de rapidez correspondiente a esta temperatura, leído en la Tabla 5.3, es de 0.035; así los valores de  $t = 10.3$  minutos y  $k = 0.035$  constituyen la coordenada No. 5 para la curva de vulcanización mínima. De la misma manera se determinaron el resto de las coordenadas para ambas curvas. El área bajo cada una de las dos curvas representa la "Vulcanización Equivalente", que tal como se mencionó en el Capítulo IV, no es más que la vulcanización recibida por la llanta pero transferida a nuestra temperatura de referencia,  $280^\circ F$ .

La Figura 6.5 muestra las curvas de vulcanización para la llanta de automóvil 6.50 - 13 objeto de ---

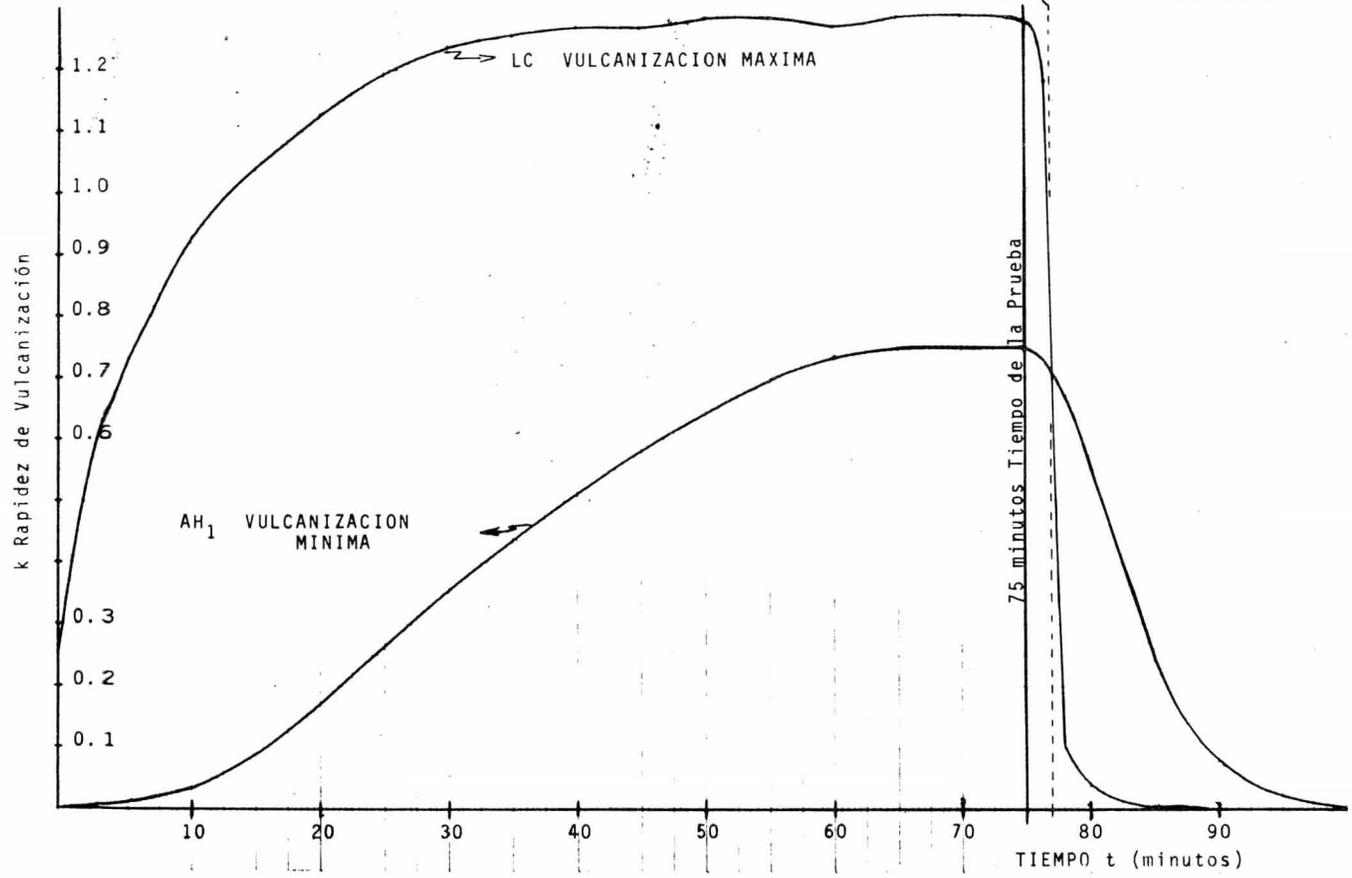


FIG. 6.5 CURVAS DE VULCANIZACION PARA LA LLANTA, MEDIDA 6.50 - 13.

nuestra prueba. La curva de vulcanización mínima es la que determina el tiempo que debe vulcanizarse la llanta y la máxima nos muestra la sobrevulcanización que recibió el área externa del piso. En la misma gráfica puede apreciarse que a los 75 minutos, tiempo especificado para la prueba, se trazó una línea vertical con el fin de ilustrar la extensión del período de vulcanización dentro de la matriz (bajo presión) y el inicio y duración del período de enfriamiento fuera de la matriz.

## 2. CALCULO DE LA VULCANIZACION EQUIVALENTE.

Trazadas las curvas de vulcanización, el siguiente paso consistió en calcular la vulcanización equivalente bajo la siguiente secuencia:

a. Determinación del área bajo las curvas de vulcanización mínima y máxima.

Localización	P E R I O D O		Area Total
	Bajo Presión	Enfriamiento	
LC (Vulc.Máx.)	43.32 pulg <sup>2</sup>	1.55 pulg. <sup>2</sup>	44.87 pulg <sup>2</sup> .
AH <sub>1</sub> (Vulc.Mín)	15.89 pulg <sup>2</sup>	3.30 pulg <sup>2</sup>	19.19 pulg <sup>2</sup>

El área bajo las curvas se determinó utilizando un planí-

metro.

- b. Determinación de los minutos de vulcanización equivalente por pulgada cuadrada.

De la escala fijada en la Figura 6.5 tenemos:

$$1 \text{ pulg} = 10 \text{ minutos ( t, Escala horizontal )}$$

Y  $1 \text{ pulg} = 0.20 \text{ (k, Escala vertical)}$

$$1 \text{ pulg}^2 = 10 \text{ min.} \times 0.20 = 2 \text{ min.}$$

$$1 \text{ pulg}^2 = 2 \text{ minutos de vulcanización Equivalente}$$

- c. Determinación de la vulcanización total equivalente - bajo la curva.

Multiplicando el área bajo la curva por los minutos - de vulcanización equivalente por unidad de superficie tenemos:

Vulcanización Total Equivalente en minutos a la temperatura de referencia ( 280°F )

Localización	P E R I O D O		T o t a l
	Bajo Presión	Enfría- miento	
LC	86.64	3.10	89.74
AH <sub>1</sub>	31.78	6.60	38.38

4. DETERMINACION DEL TIEMPO OPTIMO DE VULCANIZACION.

Para seleccionar el tiempo de vulcanización se deben cum

plir las dos condiciones siguientes:

- a. Un mínimo de  $3/4$  de la "vulcanización óptima", ésto es 30 minutos a  $280^{\circ}\text{F}$ , debe cubrirse durante el período bajo presión en el punto de vulcanización mínima,  $\text{AH}_1$ .
- b. Alcanzar como mínimo la vulcanización óptima de 40 minutos a  $280^{\circ}\text{F}$  en el punto de vulcanización mínima, -- con la vulcanización total aplicada.

De la Tabla de Vulcanización Total Equivalente puede apreciarse que el valor de 31.78 minutos satisface la primera condición que establece el logro de  $3/4$  de la vulcanización óptima durante el período bajo presión.

Sin embargo el valor total de 38.38 minutos no cumple la condición b., a pesar de estar muy cercano a los 40 minutos. Para lograr alcanzar dicho valor es necesario aplicar una vulcanización un poco arriba de los 75 minutos especificados en nuestra prueba. No se requirió correr la prueba nuevamente, sino que bastó con obtener gráficamente un área de  $16.7 \text{ pulg}^2$  en el período bajo presión, ya que la ordenada se mantiene constante después de los 65 minutos y el área en el período de enfriamiento no varía por consiguiente.

Utilizando repetidamente el planímetro se concluyó que colocando la línea de liberación de presión a los 77 minutos se lograba obtener el área buscada de --- 16.7 pulg<sup>2</sup>. Los resultados finales son los siguientes:

Localización	Vulcanización total en minutos a 280°F		
	Período bajo Presión	Período de Enfriamiento	T o t a l
LC	89.64	3.10	92.74
AH <sub>1</sub>	33.40	6.60	40.00

Cabe mencionarse que el tiempo de vulcanización varía únicamente en el período bajo presión, ya que el de enfriamiento mantiene su duración pues la temperatura máxima alcanzada también se mantiene constante a pesar de aumentar el tiempo de vulcanización a 77 minutos. Por otro lado la sobrevulcanización que recibe el área externa del piso se encuentra dentro de los límites aceptables que dá la práctica. De todo lo anterior podemos concluir que la "Vulcanización Optima" para el renovado de la llanta medida 6.50 - 13 es de:

77 minutos a 293°F  
 =====

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. La Tabla de Equivalentes de Vulcanización calculada a -- partir de la Ecuación de Arrhenius permite una determinación más exacta y más realista de los tiempos de vulcanización por el método de termopares. Esta Tabla fue calculada tomando como temperatura de referencia, la temperatura recomendada por la Rubber Manufacturers Association para la determinación de la vulcanización óptima de los materiales usados en la industria de la renovación y para la clasificación de dichos materiales en cuanto a su rapidez de vulcanización.
2. Las llantas renovadas vulcanizadas con dichos tiempos, - tendrán mayor resistencia a la separación del renovado, - mayor resistencia al desgaste y mayor resistencia a las - rajaduras en el dibujo del piso, al evitar que el casco - se exponga innecesariamente a una sobrevulcanización. -- Sin duda dichas llantas serán más seguras en su uso.
3. El empleo de tiempos menores que no involucran factores - de seguridad excesivos, permite una mayor productividad - de la planta renovadora.

4. También, como resultado práctico de esta tesis, se obtiene un sistema de trabajo más adecuado para la renovación y para corroborar ésto, se realizaron las experiencias correspondientes al Capítulo VI que comprueban la aplicabilidad del método y la bondad de los resultados.
  
5. Por último, cabe señalar que el presente trabajo se considera como una contribución original a la resolución -- del problema de la vulcanización en el renovado, ya que la Tabla de Equivalentes de Vulcanización, las gráficas resultantes y el sistema de trabajo por medio de termopares contenidos en los Capítulos V y VI son inéditos.

BIBLIOGRAFIA

1. Alliger, G. and Sjothun, I.J. 1964. Vulcanization of Elastomers. Reinhold Publishing Corporation. New York, N.Y., U.S.A.
2. American Society for Testing and Materials. 1968. Measurement of Curing Characteristics with the Oscillating Disk Rheometer Curemeter. ASTM D2705 - 68T. U.S.A.
3. Bristow, G.M. 1972. Correlation Between Vulcanizate Modulus and Rheometer measurements. NR Technology. 9. England.
4. Dunn, J.R. and Bennet, H. J. 1972. Oscillating Disk Cure Meters. Rubber Age. 10. U.S.A.
5. Hills, D.A. 1971. Heat Transfer and Vulcanization of Rubber. Elsevier Publishing Company Ltd. Great Yarmouth, England.
6. Kirk-Othmer. 1967. Encyclopedia of Chemical Technology. 2rd. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, N.Y., U.S.A.
7. Lewis, P.M. 1973. Some Factors Affecting the Ageing of Rubbers. N.R. Technology. 4. England.
8. Lloyd, D.G. 1969. Use of Monsanto Rheometer for Quality Control of Raw and Compounded Natural Rubber. Journal of the Rubber Research Institute of Malaya. 22. Malaya.
9. Monsanto Company. 1967. Monsanto Oscillating Disk Rheometer, applications data. Monsanto Technical Bulletin. 0/RC-3. U.S.A.
10. Philadelphia Rubber Association, Villanova University. 1955. Philadelphia Rubber Book.
11. Porter, M. 1973. Improved Methods of Vulcanizing Natural Rubber. NR Technology. 4. England.

12. Rogers, S.S. 1958. The Vanderbilt Rubber Handbook. R.T. Vanderbilt Co. Inc. New York, N.Y., U.S.A.
13. Salgado, M., Pérez Gómez, E., Carreras, J. y Guadarrama, M. 1973. ¿Magia o Secretos en la Industria Hulera? Hule Mexicano y Plásticos. 335. México.
14. Texaco, S.A. 1973. Aceites para Proceso de Hule. Boletín Técnico. México.
15. The National Tire Dealers and Retreaders Association. - 1971. Retread Shop Operating Manual. Washington, D.C., U.S.A.
16. The Rubber Manufacturers Association Inc. 1965. Thermocouple Checks to Establish Retread Cures. RMA Technical Bulletin. 10. U.S.A.
17. The Rubber Manufacturers Association Inc. 1970. Cure Rate Information. RMA Technical Bulletin. 14. U.S.A.