

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



**FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA**

**ELABORACION DE UN MANUAL SOBRE EL PROCESO
QUIMICO-INDUSTRIAL DEL
CAUCHO
EN GUATEMALA**

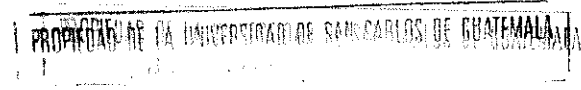
**TESIS
PRESENTADA A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERIA**

POR

RICARDO JOSE DE LEON REGIL WALD

**AL CONFERIRSELE EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

GUATEMALA, OCTUBRE DE 1996



08
T(3843)
CA

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de tesis titulado:

**ELABORACION DE UN MANUAL SOBRE EL PROCESO
QUIMICO-INDUSTRIAL DEL
CAUCHO
EN GUATEMALA**

**Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de
Ingeniería Química.**


RICARDO JOSE DE LEON REGIL WALD

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERIA

MIEMBROS DE LA JUNTA DIRECTIVA

DECANO: Ing. Julio Ismael González Podszueck
VOCAL PRIMERO: Ing. Miguel Angel Sánchez Guerra
VOCAL SEGUNDO: Ing. Jack Douglas Ibarra Solórzano
VOCAL TERCERO: Ing. Juan Adolfo Echeverría Méndez
VOCAL CUARTO: Br. Fernando Waldemar De León Contreras
VOCAL QUINTO: Br. Pedro Ignacio Escalante Pastor
SECRETARIO: Ing. Francisco Javier González López

TRIBUNAL QUE PRACTICO EL EXAMEN

GENERAL PRIVADO

DECANO: Ing. Julio Ismael González Podszueck
EXAMINADOR: Ing. Julio Enrique Chávez Montúfar
EXAMINADOR: Ing. Rodolfo Francisco Espinoza Smith
EXAMINADOR: Ing. Williams Guillermo Alvarez Mejia
SECRETARIO: Ing. Francisco Javier González López



HULERA CENTROAMERICANA, S.A.

24 calle 24-75, zona 12

Tels.: 760085 - 760086 - 770533/34

Telex: 5183 ITACHI - GU Fax: 766335

Guatemala, C.A.

Ref. N° 7550

Guatemala, OCTUBRE DE 1996

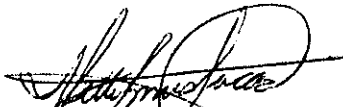
Dr.
Adolfo Gramajo
Director de la Escuela de Ingeniería Química
Universidad de San Carlos

Doctor Gramajo:

Por este medio me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que he revisado el informe final de Tesis del estudiante RICARDO JOSE DE LEON REGIL WALD, titulado: FLABORACION DE UN MANUAL DEL PROCESO QUIMICO INDUSTRIAL DEL CAUCHO EN GUATEMALA. Considero satisfactoria la realización de dicho trabajo y lo envío a usted para su tramite y aprobación.

Sin otro particular, me suscribo de usted.

Atentamente


Inga. Maria Lissette Lemus L.
Colegiado No. 518
Asesor de Tesis



FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

Guatemala, 9 de octubre de 1,996.

Doctor
Adolfo Gramajo
Director Escuela Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente.

Doctor Gramajo.

Hago de su conocimiento que he revisado el Informe Final de Tesis del estudiante Ricardo José de León Regil Wald; titulado: **ELABORACION DE UN MANUAL SOBRE EL PROCESO QUIMICO INDUSTRIAL DEL CAUCHO EN Guatemala**, de la cual dejo constancia de mi aprobación, para proceder a la autorización del respectivo trabajo.

Sin otro particular me suscribo de usted.

Atentamente,

ID Y ENSEÑAD A TODOS

Ing. Julio Chávez Montúfar
REVISOR



FACULTAD DE INGENIERIA

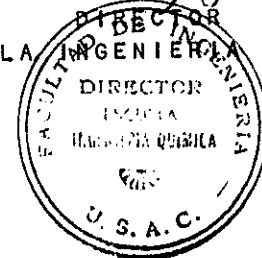
Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Director de la Escuela de Ingeniería Química, después de
conocer el dictamen del Asesor con el Visto Bueno del Jefe de
Departamento, al trabajo de Tesis del estudiante; Ricardo José De
León Régil Wald, titulado: **ELABORACION DE UN MANUAL SOBRE EL
PROCESO QUIMICO-INDUSTRIAL DEL CAUCHO EN GUATEMALA**, procede a la
autorización del mismo.

Dr. Adolfo Gramajo

DIRECTOR
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



Guatemala, 18 de octubre de 1,996.



FACULTAD DE INGENIERIA

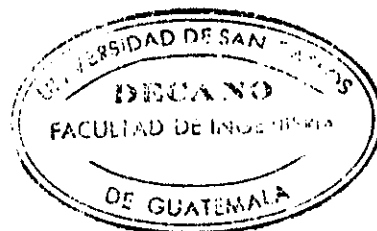
Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Decano de la Facultad de Ingeniería, luego de conocer la autorización por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de Tesis titulado: **ELABORACION DE UN MANUAL SOBRE EL PROCESO QUIMICO- INDUSTRIAL DEL CAUCHO EN GUATEMALA**, del estudiante **Ricardo José De León Régil Mald**, procede a la autorización para la Impresión de la misma.

IMPRIMASE:

Ing. Julio Ismael González Podszueck
DECANO



Guatemala, 18 de octubre de 1,996.

ACTO QUE DEDICO:

A DIOS TODOPODEROSO:

Por permitirme alcanzar esta meta en la vida.

A MIS PADRES:

Augusto Ricardo y Anelia Irina, que sea este pequeño paso una muestra de amor y respeto, agradeciendo todo el apoyo que me han dado en la vida.

A MIS HERMANOS:

Juan Sebastián, Eliana y Anayansi, por su cariño y apoyo, y que este logro sea un ejemplo de esfuerzo y dedicación.

A MIS ABUELITOS:

Cristian y Carlota, que ha pesar de la distancia, mi amor y y ternura por siempre.

A MIS TIOS, TIAS Y PRIMOS:

Con mucho cariño y respeto, en especial a mi tía Neca y a mi tío Luis (Q.E.P.D.).

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS:

Tono, Henry, Giovanni, Sandino, Mario, José Gabriel, Juan Antonio, Gaylord, Angel, Byron, Ernesto, Jorge, Juan, Lilian, Zully, Ronald, Neil, Victor, Carolyn, Claudia, Susana, Ana Isabel, Gisela, Ruth, y a todos los que me brindaros su amistad, en especial al amor y cariño de Brenda.

**A LA UNIVERSIDAD DE
SAN CARLOS DE
GUATEMALA:**

Alma Mater, cuyas enseñanzas recibidas espero aportar por una Guatemala mejor.

AGRADECIMIENTOS:

A la Inga. María Lisette Lemus L., por el apoyo incondicional en la realización de este trabajo.

A la familia Torrebiarte - Alvarado, por su amistad y apoyo en esta nueva etapa en mi desarrollo como profesional.

Al Ing. Ludwin Reyes, de Plantaciones Clavellinas S.A., por su amistad y asesoría.

A la industria hulera en general, y en especial a la Hulera Centroamericana S. A.

ÍNDICE

Contenido	Página
1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
3. Justificaciones.....	3
4. Objetivos.....	4
5. Hipótesis.....	5
6. Consideraciones teóricas.....	6
7. Mezclado.....	13
8. Vulcanización.....	25
9. Ensayos de vulcanizados.....	31
10. Parte experimental.....	37
11. Discusión de resultados.....	40
12. Conclusiones.....	42
13. Recomendaciones.....	43
14. Referencias.....	44
15. Anexos.....	45
15.1 Gráficas.....	46
15.2 Tablas.....	48
15.3 Figuras.....	51

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene como objetivo elaborar un manual sobre el Proceso Químico-Industrial del caucho en Guatemala, y da a conocer los métodos empleados en el país.

El proceso del caucho, hasta hace muy poco tiempo, era frecuentemente considerado más como un arte que como una ciencia. Los conocimientos eran transmitidos en el piso de cada fábrica de maestros a alumnos como si fuera un oficio. Esta experiencia, sin embargo, no es suficiente cuando se tienen que explicar técnicamente aquellos problemas fabriles que aparecen y desaparecen erráticamente, con un comportamiento no muy lógico. La labor técnica se limitaba entonces a modificar formulaciones según las circunstancias, pero sin atacar el problema en forma definitiva. Es por ello, que es importante conocer el comportamiento del caucho en sus distintas etapas.

El proceso de transformación del caucho sólido de su estado plástico a su estado elástico consta de dos etapas:

- **MEZCLADO**
- **VULCANIZACIÓN**

El proceso de mezclado es el paso fundamental para concretar una buena consistencia en el producto terminado de caucho; en este se analiza el comportamiento que sufre el caucho para llegar a incorporar todos los componentes, las etapas que los componen y los equipos necesarios para lograrlo.

En la vulcanización, se analiza el comportamiento químico, físico y físicoquímico que sufre el caucho con la acción del azufre, así como la manera de hacerlo eficiente, gracias a la ayuda de otros compuestos químicos.

La calidad de estos procesos y la de los productos químicos que se agregan es un factor importante para la calidad del producto terminado; por ello, se describe la forma de verificar a nivel laboratorio de todas las pruebas que se realizan para que con ayuda de este último se puedan establecer los parámetros de calidad para cada uno de los procesos, puesto que el resultado de una prueba, por sí sólo, es completamente inútil, si no se tiene un valor de referencia o un patrón de comparación.

2. ANTECEDENTES

La agroindustria del caucho en Guatemala constituye actualmente una de las industrias en crecimiento más fuertes del país, debido a que el cultivo del caucho es una fuente de reforestación. Según datos de la Gremial de Huleros de Guatemala, la producción de caucho natural en la década pasada se incrementó anualmente en un 3%; en la actual década, tiene un crecimiento de 6% anual y para la próxima se pronostica un crecimiento anual del 15%.

Es necesario una información bibliográfica para los profesionales egresados sobre la tecnificación de este proceso, para el desarrollo del país, en respuesta al crecimiento que ha surgido de este cultivo en los últimos años.

Actualmente en Guatemala, existen las siguientes industrias de caucho que manufacturan el caucho sólido:

- HULERA CENTROAMERICANA S.A.
- DERIVADOS DE HULE S.A.
- LÁTEX CENTROAMERICANA S.A.
- HULERA LA NACIONAL S.A.
- HULEXPORT S.A.
- GINSA
- HULERA SACATEPÉQUEZ S.A.

Cada una de estas industrias cuenta con el personal, que en su mayoría, ha aprendido a trabajar industrialmente el caucho a base de experiencias vividas dentro de la misma industria, sin conocer ni aplicar los nuevos conocimientos que la tecnología del caucho ha desarrollado para hacer eficiente el proceso.

3. JUSTIFICACIONES

El proceso químico-industrial del caucho en Guatemala es considerado más por todos los productores como un proceso en el que se obtienen mejores resultados a base de experimentaciones de prueba y error, y cuenta para ello con muy poca información bibliográfica para su desarrollo. El aprendizaje se realiza a base de experiencias propias vividas en el lugar de trabajo.

Es importante el desarrollo técnico en esta área, especialmente en la formación de Ingenieros Químicos, ya que es una de las ramas, que debido a que se está fomentando el cultivo de este producto, tiene un gran potencial de crecimiento industrial.

La ampliación del conocimiento del proceso químico-industrial del caucho en Guatemala, beneficiará a los trabajadores técnicos de esta rama, como una guía para elegir opciones de procesamiento.

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL:

Elaborar un manual sobre el proceso químico-industrial del caucho en Guatemala, resaltando los aspectos más importantes de los métodos empleados a nivel industrial del proceso del caucho, considerando las características físicas, químicas y fisicoquímicas del caucho.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 4.2.1. Dar a conocer al estudiante de Ingeniería Química del proceso químico-industrial del caucho en Guatemala.
- 4.2.2. Describir las etapas del proceso del caucho, como lo es el MEZCLADO Y VULCANIZACIÓN, analizando los pasos que conlleva su realización.
- 4.2.3. Describir las especificaciones o parámetros de comparación, para que en función de las necesidades, se analice la calidad de los productos terminados derivados del caucho.

5. HIPÓTESIS

La elaboración de una fuente bibliográfica sobre el PROCESO QUÍMICO INDUSTRIAL DEL CAUCHO EN GUATEMALA, permitirá conocer este proceso en forma técnico-científica para hacer eficiente los procesos de caucho en Guatemala.

6. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

Para comenzar a entender el proceso químico industrial del caucho, se puede dividir este proceso en dos partes: **MEZCLADO Y VULCANIZACIÓN**; el mezclado es la etapa donde se incorporan las materias primas y el vulcanizado la etapa donde el caucho sufre la transformación de un estado elástico a un estado plástico.

6.1. CONCEPTO QUÍMICO Y FÍSICO DEL CAUCHO

En la naturaleza, todas las sustancias conocidas están formadas por combinaciones de átomos; desde un punto de vista constructivo, la mínima unidad de cada una de ellas se denomina molécula; a pesar de su tamaño increíblemente pequeño, ya tiene todas las propiedades del material que forma parte. Una molécula de agua, por ejemplo, está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno: tres en total. En cambio, se sabe que una molécula de caucho natural está formada por alrededor de 300,000 átomos, entre carbonos e hidrógenos. Se las denomina moléculas gigantes o macromoléculas:



En primera instancia, parecería ser una tarea complicadísima la de intentar combinar todos estos átomos entre sí, pero la naturaleza se encargó de simplificar el problema: las macromoléculas son en realidad monótonas repeticiones de “moléculas” más pequeñas, que se encuentran enlazadas entre sí formando largas cadenas.

Por tal motivo, los cauchos son denominados **polímeros** (del griego “muchas partes”) y las sustancias madres de donde provienen por polimerización se llaman **monómeros**.

6.2. LA VISCOELÁSTICIDAD

Una de las cuestiones básicas para entender el comportamiento de los cauchos durante su procesado es definir de qué manera responden cuando sobre ellos actúan fuerzas externas de deformación. En la figura No. 1 de anexos, se reproduce una esquematización del modelo molecular de un típico elastómero. A partir de este modelo, se pueden analizar varios conceptos interesantes, que tienen directa relación con la procesabilidad del caucho.

En primer lugar, se puede mencionar el **peso molecular medio (PM)** del polímero como una medida del promedio de la longitud de sus cadenas moleculares. Este PM puede reducirse como se verá luego, durante la masticación y el mezclado.

En segundo lugar, se observa que las cadenas no tienen todas la misma longitud: podremos referirnos entonces a una **distribución de pesos moleculares (DPM)** que también tiene gran importancia e incidencia sobre el procesado.

Si se sigue estudiando la figura, se notan dos tipos de vínculos entre moléculas:

a) Porciones amorfas: las moléculas no tienen casi ninguna atracción entre ellas y debido a la rotación libre de átomos de carbono entre enlaces (Ver figura No.2 de anexos) tienen movilidad y pueden resbalar entre ellas.

Hablamos de la **fase viscosa o plástica** del caucho que en tal sentido debe considerarse como un verdadero fluido.

b) Porciones cristalinas: las moléculas están firmemente vinculadas por fuerzas de atracción más o menos importantes, y actúan como verdaderos cristales. Esta porción se opone al resbalamiento o fluidez molecular.

Hablamos, entonces, de la **fase elástica** del caucho que en tal sentido debe considerarse como un sólido elástico que retorna a su configuración original al suprimir las fuerzas de deformación.

Estas dos fases coexisten simultáneamente, por lo que se dice que los polímeros son **viscoelásticos**. La procesabilidad de los cauchos depende justamente del balance entre ambas fases, y podría definirse no sólo como el comportamiento físico y químico de los materiales elastoméricos bajo condiciones de proceso, sino también en términos de la consistencia de ese comportamiento.

Los cauchos sintéticos tienen como base las reacciones de polimerización que es una reacción que permite obtener a partir de un compuesto, otro producto de la misma composición centesimal pero de peso molecular más elevado.

Los cuerpos aptos para la polimerización son sustancias no saturadas, creyéndose que la polimerización se produce gracias a la abertura y reajustamiento de estos dobles enlaces; reajustamiento que lleva consigo la aparición de una

valencia libre en cada extremo y, por tanto, la posibilidad de la unión de moléculas entre sí por sus extremos:



La facilidad de polimerización de los monómeros es muy variable. Es particularmente fácil cuando se realiza entre sustancias que tienen dobles enlaces conjugados o también entre aquellas moléculas que, teniendo solamente un doble enlace, se encuentran activadas por la proximidad a un grupo electronegativo. (Ref. 1, pag. 291).

Según los casos la polimerización, puede ser realizada en la masa misma del monómero, en disolución en un disolvente apropiado o en emulsión; esta última técnica es la que ha sido empleada hasta nuestros días para las fabricaciones más importantes. En la Tabla No. 1, de anexos, se pueden apreciar diversos tipos de cauchos sintéticos y las diversas propiedades que podemos tener, según las necesidades que se requieran para la utilización de estos tipos de cauchos.

6.3. COMPONENTES DE UNA FORMULACIÓN DE CAUCHO:

6.3.1. Caucho

Es el ingrediente básico de toda formulación. Puede utilizarse en su forma "pura" (natural y/o sintético) o en la variedad "extendida" en aceite, en aceite y negro de humo (masterbatch) o en un reciclado de artículos vulcanizados (caucho regenerado). Los cauchos se seleccionan de acuerdo con requisitos particulares de cada formulación; en ese sentido, son muy comunes los compuestos formulados a partir de combinaciones de dos o tres elastómeros. La tabla No. 1 de anexos muestra un criterio general de selección de cauchos, y se ordenan en orden ascendente - descendente según los requerimientos exigidos por los compuestos.

6.3.2. Cargas

Por regla general, son materiales que refuerzan a los cauchos logrando mejoras en sus propiedades mecánicas, dinámicas, abrasión, etc.

Pueden ser negras (negros de humo) o claras (reforzantes, semireforzantes o inertes).

6.3.3. Plastificantes

Estos ingredientes contribuyen a mejorar la calidad y eficiencia del mezclado, y afecta también las propiedades del compuesto vulcanizado.

6.3.4. Antidegradantes

Su función es la de inhibir o minimizar el proceso de degradación de los elastómeros que se produce luego del ataque del oxígeno, ozono, luz, productos químicos, etc.

6.3.5. Activantes

Intervienen en la reacción de vulcanización formando complejos químicos con los acelerantes para generar posteriormente el entrecruzamiento del caucho con el vulcanizante.

6.3.6. Ayudas de Proceso

Son productos que mejoran la procesabilidad de los compuestos sin alterar significativamente las propiedades finales de los vulcanizados.

6.3.7. Acelerantes

Reducen los tiempos de formación del entrecruzamiento caucho-azufre, protegiendo además a los compuestos de la posibilidad de prevulcanización.

Si bien todos estos ingredientes son aditivos utilizados para mejorar determinadas propiedades de los cauchos, no todos influyen de la misma manera en la operación de mezclado. Debemos entonces comenzar por caracterizar aquellos materiales que efectivamente tienen un papel relevante en el proceso.

6.4. MEZCLADO

En el proceso de mezclado, debemos de familiarizarnos primero con los materiales que vamos a mezclar, sus formas físicas, sus principales funciones, sus comportamientos típicos. El término compuesto se utiliza comúnmente para denominar el material resultante del mezclado: agregado de varios ingredientes vinculados íntimamente entre sí, cuya dosificación está definida por fórmulas o especificaciones de mezclado (Tabla No. 2 de anexos), aunque ese ejemplo no pretende tipificar la totalidad de las formulaciones de caucho, y se pueden clasificar a los materiales en los grupos generales que se indican en cada caso.

El mezclado de compuestos de caucho requiere de un proceso intermitente (batch), ya sea molino de rodillos o mezclador interno, o bien de tipo continuo. El propósito de cualquiera de estos equipos es mezclar los ingredientes de la formulación en un compuesto uniforme, bien dispersado que tenga las propiedades deseadas (plasticidad, elasticidad, elongación, dureza, etc.). Es necesario para

asegurar la obtención de una buena mezcla, llegar a obtener uniformidad de propiedades entre los lotes de mezcla y lograr obtener alta eficiencia en tiempo y energía consumidos.

Son tres los principales factores que producen desuniformidad en las mezclas:

- a) Variaciones en las propiedades de los ingredientes
- b) Errores de dosificación de ingredientes
- c) Control inadecuado del mezclado

Los dos primeros factores se corrigen con control de calidad y pesaje; el tercero corresponde al equipo.

La secuencia de mezclado de un compuesto de caucho es el siguiente:

- 1) Agregar cauchos
- 2) Agregar cargas, alternando con plastificantes
- 3) Agregar los Activantes
- 4) Agregar los Antidegradantes junto con las ayudas de proceso
- 5) Agregar los acelerantes
- 6) Por último, agregar el agente vulcanizable (azufre)

Después de agregar lo anterior, se homogeniza la mezcla y se procede a su enfriamiento y laminación, y se le saca la muestra para el laboratorio. (Ver Figura No. 4 de anexos).

6.5. VULCANIZACIÓN

La historia de la industria del caucho se remonta hasta bien antes del descubrimiento de América, en 1492. Informes de los acompañantes de Colón dan cuenta del uso de un material extraño, por parte de los pobladores de la hoy Amazonia, Guatemala y México, para fabricar una especie de sandalias y en impermeabilización de sus tejidos que, desafortunadamente, se tornaban blandos y pegajosos en épocas calientes, y rígidos en épocas frías.

Surge entonces la preocupación por “estabilizar” o “secar”, es decir minimizar y hasta evitar estos cambios. Varios científicos, entre ellos los franceses Herissant y Mader (1791); Thomas Hancock; Charles Goodyear, entre otros, se dedicaron a estudiarla, le tocó a este último la “felicidad”, el “mérito” de haber descubierto (1839), sea por casualidad, sea por dedicación, un hecho que iría a revolucionar la

industria del caucho: "que el azufre, arriba de su punto de fusión, transforma al caucho de su estado original plástico a un otro elástico, estable y con una habilidad de soportar variaciones de temperatura".

A este proceso de transformar sustancialmente las propiedades del caucho, se dio el nombre de "VULCANIZACIÓN" en honor a "VULCANO", Dios del fuego en la mitología, pues el señor Goodyear había estado trabajando con una fuente de calor en su modesto laboratorio.

6.6. DEFINICIÓN DE VULCANIZACIÓN:

El párrafo anterior ya nos sugiere la primera y más sencilla definición. Sin embargo, se anota la más reciente, desde el punto de vista químico:

"Es el proceso por el cual un elastómero, constituido de polímeros lineales, se transforma en una red tridimensional (Fig. No. 3 de anexos) mediante la construcción de retículos, dando al artefacto acabado elevadas propiedades fisico-químicas, con o sin el auxilio de una fuente de energía térmica".

Son varios los términos usados para referirse a la vulcanización. Entre otros, reticulación (crosslinking) y cura son los que aparecen con más frecuencia en la literatura técnica, que también los adoptaremos en el curso de este manual. (Ver Figura No. 5 de anexos).

6.7. CRONOLOGÍA DE LA VULCANIZACIÓN:

6.7.1. DESCUBRIMIENTO DE LA VULCANIZACIÓN (1839):

CICLO: 5 HORAS A 140 °C

(% en peso)

100 HULE NATURAL

8 AZUFRE

108

6.7.2. DESCUBRIMIENTO DEL PRIMER ACTIVADOR:

CICLO: 3 HORAS A 140 °C

(% en peso)

100 HULE NATURAL
8 AZUFRE
5 ÓXIDO DE ZINC

113

6.7.3. DESCUBRIMIENTO DEL PRIMER ACELERANTE:

CICLO: 1.5 HORAS A 140 °C

(% en peso)

100 HULE NATURAL
6 AZUFRE
5 ÓXIDO DE ZINC
2 TIOCARBANILIDA

113

6.7.4. INFLUENCIA DE LOS ÁCIDOS GRASOS:

CICLO: 20 MINUTOS A 140 °C

(% en peso)

100 HULE NATURAL
3 AZUFRE
5 ÓXIDO DE ZINC
1 ÁCIDO ESTEÁRICO
1 MBT

110

En verdad, el primer acelerante fue la anilina, sin embargo y debido a su toxicidad, fue sustituido por la tiocarbanilida (1910), producto resultante de la reacción de la anilina con sulfuro de carbono. La combinación de óxido de zinc con la tiocarbanilida permitió la reducción del tenor de azufre, y mejoró sensiblemente la resistencia al envejecimiento y, como es de suponer, el mejoramiento de las propiedades físicas del vulcanizado.

7. MEZCLADO

El mezclado del caucho es la operación mecánica que se utiliza para introducir al elastómero o a los elastómeros todos los materiales o pigmentos de que consta una fórmula, para dar unas propiedades determinadas. La dispersión adecuada de los materiales o pigmentos nos garantiza obtener las propiedades óptimas esperadas de los compuestos; para su compresión, se requiere de conocimientos de reología, química y mecanismo de mezclado.

El mezclado se puede realizar con dos equipos: el molino de rodillos y los mezcladores internos. En ambos casos, el equilibrio es de proceso intermitente (batch); el objetivo es mezclar los ingredientes de la formulación en un compuesto uniforme, y bien dispersado, que tenga las propiedades deseadas.

Como principio para entender el proceso de mezclado, se debe considerar que los cauchos tienen un comportamiento intermedio entre líquidos y sólidos; para ello, se explicará la relación entre los esfuerzos externos y las deformaciones que provocan los mismos. Por ejemplo, un líquido fluyendo por una cañería es más que unas sucesivas capas o láminas que resbalan unas con otras ante la aplicación de esfuerzos de corte.

La relación que vincula la magnitud de estos últimos con la velocidad de deformación está expresada por la Ley de Newton:

$$T = \mu \times (\Delta v / \Delta x)$$

Donde:

T = esfuerzo o tensión de corte

μ = viscosidad del material

Δv = diferencia de velocidades entre capas

Δx = distancia que separa las capas

El término $\Delta v / \Delta x$ se denomina **velocidad de corte** y es una medida de la "violencia" de la deformación que provoca el esfuerzo de corte.

La constante de proporcionalidad μ o viscosidad depende solamente de la temperatura para los materiales que responden a la ley de Newton (fluidos newtonianos).

El caucho como polímero puro o formulado tienen un comportamiento bastante más complicado, dado que no cumplen con esta ley, pertenecen al grupo de fluidos no-newtonianos, y su viscosidad es una propiedad que no sólo depende de la temperatura sino también de la velocidad de corte.

En efecto, para ellos se ha sugerido una "pseudo" de la ley de Newton: (Ref. No. 3, pag. 16)

$m = \text{típico } 0.3$

$$T = K \times (\Delta v / \Delta x)^m,$$

que se puede expresar de la siguiente manera:

$$T = K \times (\Delta v / \Delta x)^{m-1} \times (\Delta v / \Delta x) = VA \times (\Delta v / \Delta x),$$

y entonces es formalmente igual a la ley newtoniana. Aquí el factor de proporcionalidad:

$$VA = K \times (\Delta v / \Delta x)^{m-1}$$

Donde:

VA = viscosidad aparente del caucho (depende de la magnitud de la velocidad de deformación).

m = índice de comportamiento de flujo

K = índice de consistencia (depende de la mezcla)

Δv = Diferencia de velocidades entre cilindros.

Δx = Distancia entre los cilindros.

Es concepto es muy importante: plantea la viscosidad como un valor relativo, según sea la violencia con que estemos deformando al material. Muchos equipos de laboratorio destinados a medir el valor de viscosidad de los materiales elastoméricos lo hacen con una cierta velocidad de deformación, fija, y por lo tanto, no pueden caracterizar adecuadamente todos los procesos de una fábrica debido a que se poseen mezcladores que operan a distintas velocidades de rotación; el viscosímetro más popular en la industria del caucho es el **Viscosímetro Mooney**, que si bien opera a una baja y fija velocidad de deformación es ampliamente utilizado para caracterizar las operaciones de mezclado. En conclusión, al comparar dos elastómeros, el que tenga menor viscosidad se dice que tiene menor fase elástica o nervio del material.

7.1. MASTICACIÓN DEL CAUCHO:

La técnica empleada para controlar la componente elástica del caucho crudo es la de reducir su longitud molecular promedio por rompimiento mecánico en los equipos mezcladores.

El proceso se puede llevar a cabo con el caucho sólo (caso del caucho natural) o en la parte inicial del ciclo de mezclado, antes de agregarle cargas, pigmentos y plastificantes. En la Gráfica No. 1 de anexos, se observa que la velocidad de la masticación producida en los mezcladores abiertos o cerrados es mayor cuando la temperatura del material es o muy baja o muy alta (Ref. No. 3, Pag. 14), donde se puede observar la eficiencia del rompimiento molecular del polímero en función de la temperatura alcanzada.

Esta eficiencia se puede definir bajo la siguiente expresión:

$$E = (((1/M) - (1/M_0))/(1/M_0))$$

Donde:

M_0 = Peso molecular medio del polímero antes de masticarlo

M = Peso molecular medio del polímero después de masticarlo

Observando la Gráfica No. 1 de anexos, se dice que la curva de eficiencia de masticación responde a dos mecanismos diferentes pudiendo en realidad considerarse como formada por dos tramos:

7.1.1. Masticación fría (Tramo F)

Es debida al rompimiento mecánico de las cadenas moleculares del elastómero; cuanto menor es la temperatura, más viscoso es el material y mayor es la magnitud de los esfuerzos de fricción que provocan el rompimiento molecular. Los trozos moleculares son químicamente radicales libres, cuya recombinación es evitada por el oxígeno presente o por sustancias llamadas aceptoras de radicales. Es tipo de masticación que se produce típicamente en un mezclador abierto, debido a que la mezcla esta en contacto con el medio ambiente.

7.1.2. Masticación caliente (Tramo C)

Es debido a que a medida que la temperatura que alcanza la masa del caucho se incrementa, el material se ablanda, disminuyendo la eficiencia de la masticación hasta hacerla mínima cerca de los 100 °C. Si la temperatura aumenta por arriba de este valor, se produce la ruptura molecular, no por la acción mecánica como antes, sino por degradación oxidativa, catalizada por la alta temperatura. Este tipo de

masticación se produce típicamente en un mezclador cerrado, debido a que los materiales conservan una temperatura alta por el medio en que se realiza.

7.2. MECANISMO DE MEZCLADO:

En general, cuando dos materiales se mezclan sin que varíen su forma física ni cambien de estado, se puede definir su mezclado en términos de la distribución que los mismos logran al finalizar la operación.

En la figura No. 6 de anexos, se representan esquemáticamente los sucesivos pasos del caso mencionado con el logro final de una distribución uniforme de los dos materiales iniciales. En ese dibujo simbólico, se presentan los dos mecanismos esenciales del proceso: el mezclado extensivo o de distribución y el mezclado intensivo o de dispersión, que implica además la reducción del tamaño de las partículas individuales de cada material; en el caso de los compuestos de caucho, se debe distribuir aleatoriamente los distintos ingredientes de la fórmula en el polímero. (Ref. No. 8 , pag. 7)

Desde el punto de vista de mezclado, los podemos clasificar en los siguientes grupos:

1. Sólidos que no cambiarán de estado (cargas negras y claras, óxido de zinc, acelerantes de alto punto de fusión).
2. Sólidos que cambiarán de estado durante el mezclado transformándolos en líquidos (ácido estearico, ceras, acelerantes de bajo punto de fusión).
3. Ingredientes inicialmente líquidos (plastificantes, algunos antidegradantes, ayudas de proceso.)

Una vez decidida la formulación que teóricamente satisfaga todas las propiedades requeridas para el compuesto crudo y vulcanizado, la operación de mezclado es la encargada de lograr los óptimos valores de las mismas. La cinética de mezclado, se puede, definir en cuatro etapas fundamentales. (Fig. No. 7 de anexos)

7.2.1. SUBDIVISIÓN

De grandes trozos, pelets o aglomerados de los distintos ingredientes, a fin de otorgarles un tamaño mínimo y adecuado para su incorporación al caucho. Esta etapa puede iniciarse antes del mezclado, para efectuar el fraccionamiento, molienda o pulverización previa de muchos productos; este procedimiento permite, en muchos casos, aumentar la eficiencia y calidad de la operación posterior.

7.2.2. INCORPORACIÓN

De los materiales áridos (polvos) y líquidos en el caucho ya subdividido para establecer un íntimo contacto con el caucho, estos materiales penetran en los espacios vacíos del polímero y se considera incorporado cuando todo el espacio vacío disponible se llenó de los materiales. Como una consecuencia, los polímeros de baja viscosidad tiene tiempos de incorporación más lentos que aquellos polímeros de alta viscosidad. A esta etapa también se le conoce como "Etapa de Mojado".

7.2.3. DISPERSIÓN

Esta fase es llamada **mezclado intensivo** e implica la reducción del tamaño de partículas y aglomerados hasta el mínimo posible. Para que se realice esta operación, es necesaria una cantidad de energía que lo provee el motor del mezclador para que produzca los esfuerzos de corte necesarios para la dispersión. Esta es la etapa clave de toda la operación.

7.2.4. MEZCLADO SIMPLE

Es la distribución al azar de todas las partículas ya dispersas en la mezcla. Se lo suele llamar **mezclado extensivo** o **distributivo**. Esta es la etapa clave para realizar una buena homogenización de la mezcla.

Al continuar la etapa de mezclado simple, si se realiza un exceso de trabajo o masticación, se produce una reducción de la viscosidad, adecuándola a los procesos posteriores de vulcanización; es en esta parte donde la mezcla de caucho adquiere las características plásticas propias de la formulación.

7.3. EQUIPOS DE MEZCLADO:

7.3.1. LOS MEZCLADORES ABIERTOS:

El uso de cilindros para laminar materiales elastoméricos ya era mencionado por el pionero de los inventores de equipos para procesarlos: Thomas Hancock, quien en 1837 patentaba su masticador donde obtenían láminas de caucho; estos equipos permanecen sustancialmente inalterados desde aquellos días y se constituyen en los equipos de mezclado utilizados en la actualidad.

En la figura No. 8 de anexos, se aprecia un corte transversal de un molino de dos cilindros, y la distribución del material entre el banco y la banda; ésta se forma en el cilindro más lento, que llamaremos delantero, por razones de seguridad y mayor control sobre la mezcla.

La acción de mezclado se produce por la velocidad de corte $\Delta v/\Delta x$, donde Δv es la diferencia de velocidades tangenciales entre ambos cilindros y Δx la separación que existe entre ambos cilindros.

La masticación y fricción de los materiales será mayor cuanto más alto sea el valor $\Delta v/\Delta x$; esto implica alta diferencia de velocidades con mínimo espesor de la banda. La diferencia de velocidades de los cilindros de un molino se denomina **relación de fricción** y generalmente varía entre 1 : 1.05 hasta 1 : 1.50 (velocidad tangencial delantera:velocidad tangencial trasera), aunque hay molinos utilizados específicamente para refinar compuestos donde la relación de fricción llega hasta 1 : 2.50.

En la figura No. 9 de anexos, se puede observar un esquema del equipo, mostrando sus dos cilindros paralelos, huecos, horizontales y contrarotantes y también su sistema de transmisión desde el motor. Toda la estructura debe estar aislada del piso por elementos antivibratorios. Ambos cilindros pueden ser separados con mecanismos sinfin; esta posibilidad es muy importante para ir controlando el espesor del compuesto durante su mezclado. (Ref. No. 3, pags. 24-26).

Los mezcladores abiertos por lo general presentan dos sistemas de refrigeración: uno donde en el interior del cilindro se produce la refrigeración por inundación o spray del agua de refrigeración, y el otro sistema donde en la pared del cilindro posee perforaciones periféricas, y tiene un mayor rendimiento de enfriamiento que el anterior.

7.3.1.1. Protecciones

Los mezcladores abiertos o molinos deben poseer sistemas para proteger al operador y al equipo. Por un lado, dispondrá de frenos mecánicos, electromecánicos o hidráulicos, cuya efectividad se deberá evaluar en términos de las máximas distancias recorridas por los cilindros una vez aplicados los frenos. Los molinos se protegen de sobrecargas o esfuerzos superiores a los admisibles con fusibles eléctricos o térmicos, que protegen al motor, y con un fusible mecánico llamado pastilla, que al estar hecho de un material frágil se rompe antes por sobrecargas mecánicas y posibilita el desacoplado de los cilindros.

7.3.1.2. Capacidad de un molino

Se denomina a la cantidad total de compuesto que se mezcla en el mezclador abierto. Este valor no sólo dependerá de las dimensiones de la banda, sino también del tamaño del banco con el que se desea trabajar.

Se puede estimar la capacidad con la siguiente relación:(Ref. No. 3 pag. No. 28):

$$C = (\pi \times D \times L \times h) / ((1 - B) \times 1000)$$

Donde:

D = Diámetro del cilindro del molino

L = ancho

h = espesor

B = proporción (%) del banco en el total de la mezcla

C = Capacidad en litros

7.3.1.3. Equipo auxiliar

En el molino, la acción de masticación se produce en el encuentro de los cilindros, al pasar el material desde el banco hacia la banda. Cualquier partícula se mueve en un plano perpendicular al eje del equipo. Para mejorar la etapa de mezclado simple, se debe forzar el movimiento lateral de la mezcla mediante cortes realizados, en forma alternada y guiando manualmente el extremo de la banda cortada de derecha a izquierda y viceversa. En la figura No. 10 de anexos, se puede observar la forma de realizar estos cortes manualmente, y la forma de mecanizarlos utilizando el stock-blender que se esquematiza en la parte inferior de la misma figura.

Este accesorio permite separar la banda del cilindro delantero y en el movimiento oscilante de las guías superiores la va distribuyendo uniformemente a lo largo del molino.

El stock-blender se utiliza en la etapa de mezclado simple y permite independizar la secuencia de cortes de la mano del operador.

7.3.1.4. SECUENCIAS DE MEZCLADO EN UN MEZCLADOR ABIERTO:

Considerando la enorme variedad de compuestos existentes, con características completamente diferentes, es muy difícil describir una secuencia universal para lograr calidad y productividad del mezclado, como para las propiedades finales de cada compuesto.

Como una guía, se podría mencionar el siguiente:

1. Cargar el caucho en el molino por los extremos de los cilindros (para evitar sobrecargas), con un espesor bien bajo y máxima refrigeración.
2. Formar banda y efectuar uno o dos cortes (3/4 del ancho del cilindro) alternados.

3. Se separa la distancia de los cilindros del molino y se comienza a adicionar el óxido de zinc, los pigmentos y las cargas, en forma paulatina y se recarga el material que caiga a la bandeja.
4. En este punto, el banco habrá aumentado de tamaño. Se corta y saca la mezcla de uno de los extremos de la banda, hasta que el banco tenga una dimensión normal y se guarda esa porción como reserva.
5. Cuando la mezcla se vuelva muy seca y viscosa, se comienza a cargar los plastificantes u otros ingredientes líquidos. Luego de incorporados, se agrega la reserva.
6. En este punto, se agregarían los curativos (sólo si la mezcla es elaborada en una única etapa).
7. Se cierra el molino alrededor de 1 mm, y se pasa la mezcla previamente enrollada, de punta, unas seis veces, a través del molino, sin formar banda.
8. Se abre el molino a unos 5 mm (espesor final) y se pasa la mezcla cuatro veces de punta, formando rollos en cada oportunidad. Finalmente, se evacua y se deja enfriar antes de apilarla.

7.3.2. LOS MEZCLADORES INTERNOS:

En el pasado, el mezclador abierto es el clásico equipo para realizar el mezclado en la industria del caucho. El crecimiento de la industria automotriz y la posterior invención del neumático requirió un equipo mucho más productivo, tanto en lo que respecta a su producción como a la calidad del material obtenido. La invención del mezclador interno, con dos rotores tangenciales contrarotantes, es atribuida al esfuerzo, perseverancia y visión de futuro del ingeniero mecánico inglés Fernley H. Banbury (1881-1963), quien en honor a él se le bautizó con el nombre de Banbury a este novedoso equipo. A partir de aquella, actualmente se le han hecho modificaciones con mejoras en el diseño, donde se consiguen alcanzar niveles muy altos de calidad y eficiencia. (Ver Figura No. 11 de anexos).

Partes fundamentales del Banbury:

Los mezcladores internos son popularmente llamados "Banburys" aunque sean de diferentes marcas. En la figura No. 11 de anexos, se observa un aspecto general del banbury donde se describirán todas sus partes:

7.3.2.1. Rotores

Constituyen la pieza clave del equipo ya que se diseño debe resolver la productividad-calidad de la mezcla. En la historia de su desarrollo, fueron empleándose distintas técnicas que desde un tradicional método de "prueba y error" han llevado a la utilización de modelos matemáticos por elementos finitos (Ver Figura No. 12A de anexos).

También se construyeron mezcladores especiales, con cámara transparente, para observar el material que se mezcla con distintos rotores intercambiables y poder así elegir los óptimos diseños (Ver Figura 12B de anexos); los rotores son contrarotantes, y pueden girar a la misma velocidad o con una cierta relación de fricción; estos pueden ser girados por motores de corriente alterna o continua. De estos últimos, es la tendencia actual de los equipos modernos, ya que no sólo posibilitan elegir una determinada velocidad adecuada para cada compuesto, sino que incluso permiten variarla durante el ciclo, y ampliar los recursos de optimización.

Para poder entender la acción de los rotores del mezclador interno conviene identificar dos tipos de movimiento de material dentro de la máquina.

1. Regiones de flujo en todas direcciones con baja velocidad de deformación, que generalmente se da entre los rotores y que responde a las etapas de incorporación y mezclado simple, es decir, **mezclado distributivo**.
2. Regiones de flujo unidireccional con alta intensidad de esfuerzos de corte y velocidad de deformación que responde a la etapa de dispersión, es decir, **mezclado dispersivo**.

Este último mecanismo está concentrado en la estrecha zona entre la punta del rotor y la pared de la cámara del banbury. (Ver figura No. 13 de anexos). La luz que se observa en la figura No. 14 de anexos (Δx) es de gran importancia por la magnitud de la velocidad de deformación que provoca ($\Delta v/\Delta x$). En el mezclador interno, ambos rotores giran a la misma velocidad y la zona de alta fricción se establece entre ellos, debido a su particular geometría interconecta.

La geometría de los rotores debe poder balancear la clase de mezclado (dispersivo o distributivo) requerido por el tipo de compuesto que se va a procesar.

Si las formulaciones utilizan cargas reforzantes, interesará lograr un buen mezclado dispersivo; por otra parte, se requerirán rotores diferentes en el caso de cargas inertes, donde se necesita conseguir una buena incorporación y distribución de las mismas que provoca $(\Delta v/\Delta x)$. En el mezclador interno, ambos rotores giran a la misma velocidad, y la zona de alta fricción se establece entre ellos debido a su particular geometría.

7.3.2.2. Pisón:

El propósito del pisón es el de ejercer presión sobre las materias primas que se mezclan, para disminuir el espacio vacío entre ellas, y aumentar al mismo tiempo su área de contacto relativa.

Un aumento de esta presión permite reducir el resbalamiento de la mezcla con los rotores y, por lo tanto, posibilita el acortamiento de los tiempos de mezclado. Sin embargo, una excesiva presión no es recomendable, ya que se puede llegar a inhibir la acción de la geometría de los rotores. En la figura No. 14A de anexos, se observa un típico diseño de pisón en su posición interior dentro del mezclador. La presión efectiva P_e sobre la mezcla dependerá de la presión de línea de la fábrica P_n y de las dimensiones del pisón. (Ver figura No. 14B de anexos). El valor de la presión efectiva se calcula de la siguiente expresión (Ref. No. 3, pag. 35)

$$P_e = ((P_n \times (\pi \times D^2)) / (4 \times L \times A))$$

Donde:

P_e = Presión efectiva

P_n = Presión de línea de Fábrica

D = Diámetro de la barra del pisón

L = Largo del pisón

A = Ancho del pisón

Se recomienda, para garantizar un buen nivel de fricción entre los rotores y la mezcla, una presión efectiva entre 3.0 y 4.5 Kg/cm². (Ref. No. 3, pag 35).

El movimiento oscilatorio vertical del pisón es un indicio importante, debido a que cuando realiza este movimiento es signo de un mezclado efectivo; su posición relativa y la amplitud de su oscilación están directamente relacionados con el factor de llenado elegido para el compuesto.

7.3.2.3. Cámara

En la figura No. 15 de anexos, se representa un esquema de la cámara del banbury, donde se hallan alojados los rotores. En esta parte del equipo, hay dos conceptos esenciales:

7.3.2.4. Luz rotor-cámara

Cada mezclador tiene un valor especificado que debe ser comprobado por lo menos una vez por año, ya que incide notablemente sobre la calidad y consistencia del mezclado.

En general, la luz rotor-cámara es prácticamente constante en los mezcladores internos de tamaños intermedios; se suele incrementar la velocidad de los rotores a medida que decrece el tamaño del equipo para mantener así invariable la velocidad de deformación $\Delta v/\Delta x$, dentro de ciertos límites.

Este principio puede ser considerado como uno de los criterios del cambio de escala, cuando se comparan máquinas de diferentes tamaños. Si bien se puede lograr entonces una equivalencia geométrica y cinemática, es muy difícil que el área disponible para la refrigeración del mezclador sea también proporcional al tamaño del mismo. Esto explica por qué el ciclo de mezclado de un determinado compuesto no tiene el mismo comportamiento cuando se lo procesa en distintos mezcladores. (Ref. No. 8, pag. No. 9).

7.3.2.5. Refrigeración

Las cámaras pueden refrigerarse por inundación, por spray o por perforaciones múltiples. (Ver figura No. 16A de anexos). El rol que ocupa el control de la temperatura ambiente sobre el ciclo de mezclado. Para ello, los equipos modernos cuentan con una unidad de control de temperatura (Ver figura No. 16B de anexos), donde la temperatura de salida de cámaras, rotores y puerta de descarga, activan el control para garantizar un valor constante. En síntesis, se dice que a temperaturas bajas se alargan los ciclos de mezclado.

7.4. BALANCE DE ENERGIA EN UN MEZCLADOR (ABIERTO O CERRADO):

Se puede establecer el siguiente balance de energía en el equipo: (Ver Figura No. 17 de anexos):

$$W1 - W2 = W3 + W4 + W5 + W6$$

Donde:

W1 = Energía entregada por el motor

W2 = Pérdidas mecánicas del motor en el sistema de transmisión.

W3 = Energía necesaria para incrementar la temperatura de la mezcla.

W4 = Calor que es transmitido al sistema de refrigeración.

W5 = Calor acumulado en los rotores.

W6 = Pérdidas por radiación y convección.

Si se considera que W1, W2, W5 y W6 son constantes, para un compuesto determinado, el balance de energía depende únicamente de dos variables que son la energía necesaria para incrementar la temperatura de la mezcla (W3, que es distinta para cada mezcla), y del calor que se transmite al sistema de refrigeración, (W4, que depende del criterio del operador).

8. VULCANIZACIÓN

Es el proceso por el cual un elastómero, constituido de polímeros lineales, se transforma en una red tridimensional mediante la construcción de retículos, y da al artefacto acabado elevadas propiedades fisicoquímicas, con o sin el auxilio de una fuente térmica.

Las primeras formulaciones, para la vulcanización del caucho, se realizaban a base de mezclar caucho con azufre, y se encontró que una proporción de 8 por ciento en peso de azufre daba unos vulcanizados, después de someter la mezcla a 140 °C durante 5 horas, con resistencias a la tracción y alargamientos aceptables; sin embargo, su envejecimiento era pésimo.

Se inició entonces la búsqueda de otros materiales que mejorasen las propiedades del vulcanizado y que acortaran los tiempos de vulcanización. Se probó una serie de óxidos inorgánicos, carbonatos, etc.; se lograron reducir los tiempos de vulcanización, aunque no mejoraran mucho las propiedades de los vulcanizados; esto se logró con el descubrimiento del primer activador (Óxido de Zinc) y se redujo el tiempo de vulcanización a 3 horas.

Después se descubrió el primer acelerante la tiocarbanilida, que redujo el ciclo a 1.5 horas, pero su empleo no se pudo continuar debido a su toxicidad (producía el disulfuro de carbono); también se redujo la cantidad de azufre y el envejecimiento. Más adelante se descubrió que los componentes grasos (no hidrocarburos) del caucho natural activaban el proceso de vulcanización; de ahí que se prepararan mezclas en las que se añadía ácido esteárico u otros productos similares que redujeron el ciclo hasta en 20 minutos.

Hoy en día, se puede vulcanizar en 30-45 segundos. El MBT y sus derivados actuales (sulfenamidas) son los acelerantes más importantes de los usados en la industria del caucho hoy, debido a su costo relativamente bajo y a sus altas cualidades. La figura No. 18 de anexos resume este hecho.

8.1. CLASIFICACIÓN DE LOS AGENTES DE VULCANIZACIÓN:

Agentes de vulcanización o como popularmente se le llama en la industria del caucho "acelerantes", son productos que aumentan la velocidad de reticulación de las mezclas de caucho con azufre.

La propiedad acelerante está vinculada, por una parte, a determinados grupos funcionales. Por otra parte, criterios estructurales desempeñan a menudo un papel esencial: así, por ejemplo, la función -SH tiene que estar unida a átomos de carbono; también tiene importancia el hecho de que el grupo funcional se halle en una cadena alifática, aromática o heterocíclica. (Ref. No. 6, pag. 8).

Parece que son extraordinariamente raros los compuestos orgánicos que actúan como acelerantes de la vulcanización y que no contienen nitrógeno, ni azufre (los compuestos de fosfonio, no van en contra de lo indicado, pues el fósforo trivalente hay que verlo aquí análogamente al amino nitrógeno).

Para los acelerantes, es característico el fenómeno del sinergismo: de la misma manera, se puede vulcanizar con azufre y un solo acelerante, que lo llamaremos primario, posiblemente en un espacio de tiempo (ciclo), relativamente prolongado y con propiedades físicas razonables. Pero si adicionamos otro acelerante que lo llamaremos "secundario" y obtenemos el mismo producto final en menos tiempo y con propiedades físicas, entonces hemos aprovechado las ventajas del sinergismo que en resumen es una formulación, idéntica en cada caso, en que las combinaciones de acelerantes tienen un efecto casi siempre mayor que el de los componentes individuales.

Generalmente se observa que el uso de un solo acelerante no da todas las características deseadas en cuanto a la manipulación y a la vulcanización. Además, acelerantes que permiten un buen procesado, pueden vulcanizar con una velocidad menor de la deseada. Entonces, es necesario activar este sistema y proporcionar una vulcanización mas rápida sin sacrificio de la procesabilidad. En otros casos, se necesita una mayor seguridad de proceso, y se utilizan entonces retardadores.

Basado en el efecto sinérgico, los acelerantes se clasifican en:

8.1.1. PRIMARIOS Y SECUNDARIOS.

8.1.1.1. Acelerantes Primarios:

Entre ellos, se pueden mencionar los siguientes:

8.1.1.1.1. Mercaptos:

Nombre Comercial

Nombre Químico

M.B.T

2- MERCAPTO BENZOTIAZOL

M.B.T.S.

DISULFURO DE DIBENZOTIACILO

8.1.1.1.2. Sulfenamidas:

Nombre Comercial	Nombre Químico
VULKACIT AZ	BENZOTIACILO-2-DIETILSUFENAMIDA
VULKACIT CZ	BENZOTIACILO-2-CICLOHEXILSULFANAMIDA
VULKACIT NZ	BENZOTIACILO-2-TERC.BUTILSULFENAMIDA
VULKACIT MOZ	BENZOTIACILO-2-SULFENMORFOLIDA

8.1.1.2. Acelerantes Secundarios:

Entre ellos podemos mencionar los siguientes:

8.1.1.2.1. Guanidinas:

Nombre Comercial	Nombre Químico
D.P.G.	DIFENILGUANIDINA
D.O.T.G.	DI-ORTO-TOLIL-GUANIDINA

8.1.1.2.2. Thiuramos:

Nombre Comercial	Nombre Químico
VULKACIT THUIRAM	BISULFURO DE TETRAMETILTUIRAM
VULKACIT THUIRAM MS	MONOSULFURO DE TETRAMETITUIRAM
VULKACIT J	BISULFURO DE DIMETIDIFENILTUIRAM

(NOMBRE COMERCIALES DE LA CASA BAYER)

8.2. INHIBIDORES DE PREVULCANIZACIÓN (RETARDADORES):

Hay casos en que es necesario retardar el inicio de la vulcanización a fin de que el compuesto fluya normalmente dentro del molde. Por otro lado, hay necesidad de almacenar, por tiempos prolongados, compuestos ya acelerados. Todavía hay situaciones en que el compuesto tiene tendencia a la quema prematura en operaciones donde hay alta tasa de cizallamiento, en el mezclado. Para evitar problemas, uno tiene, obligatoriamente que recurrir al empleo de ingredientes que inhiban la reacción catalítica, durante los primeros minutos de la vulcanización. Los inhibidores de prevulcanización funcionan gracias a su habilidad de agarrar fragmentos de acelerantes por cierto tiempo previo a la formación de retículos. Por ejemplo el Santogard PVI (ciclo-hexyl-tio-ptalimida), cuya estructura se muestra en la figura No. 19 de anexos, y reacciona con el M.B.T. formando el disulfuro de ciclohexilbenzotiazil; esta reacción es demorada hasta que todo el inhibidor se haya

consumido, prolongando por consiguiente el tiempo de scorch, o inicio de la reticulación.

8.3. MECANISMO DE LA VULCANIZACIÓN CON AZUFRE

Todo sistema de vulcanización donde lleva azufre, forma una red constituida de puentes o ligaciones que varían unas de otras, por la cantidad de retículos. (Ver figura No. 20 de anexos).

A continuación, se mencionan sobre los sistemas convencionales, donde teóricamente ocurre la vulcanización con azufre.

8.3.1. A base de mercaptos:

Paso A

El acelerante reacciona con el azufre generando polisulfuro monomérico, de tipo $Ac - S_x - Ac$, donde Ac es un fragmento orgánico derivado del acelerante, y S_x el azufre que forma el puente. (Ver Figura No. 21 de anexos).

Paso B

Este polisulfuro monomérico reacciona por primera vez con el caucho (isopreno C_5H_8) formando un polisulfuro polimérico del tipo caucho- S_x - Ac (inicio de la vulcanización). En este paso, hay formación de MBT naciente, que vuelve a reciclar en el Paso A. (Ver Figura No. 21 de anexos).

Paso C

Este polisulfuro polimérico reacciona finalmente con otra molécula de caucho para amarrarse definitivamente. En este paso, el compuesto está vulcanizado así: caucho - S_x - caucho. (Ver Figura No. 21 de anexos).

8.3.2. A base de sulfenamidas:

Las sulfenamidas dan vulcanizaciones rápidas de acción retardada; este dilema ocurre debido a que la sulfenamida, primero se descompone en MBT, de la cual se originó, siguiendo los pasos de la vulcanización a base de mercaptos. Esto da inicio a la cura propiamente dicha y continua, pero con bastante rapidez que aquél a base de mercaptos. Esta conversión de sulfenamida a mercapto lleva tiempo, por lo que ocurre este contrasentido. (Ver Figura No. 22 de anexos).

8.3.3. Activadores de vulcanización:

Según la teoría, el óxido de zinc y el ácido esteárico reaccionan entre sí, dando estearato de zinc naciente y como tal, muy activo. En otros términos, el ion zinc, siendo insoluble, en su estado óxido, se torna soluble en su nuevo estado de estearato.

La secuencia del azufre, acelerante, óxido de zinc y el ácido esteárico forman complejos sulfurados que constituyen los llamados precursores de la vulcanización, es decir, preparan el terreno para el inicio de éste. La figura No. 23 de anexos muestra la serie de reacciones.

8.4. MÉTODOS DE VULCANIZACIÓN:

Debido a la gran variedad y distintas formas de los materiales que se elaboran a base de caucho, existen varios métodos para vulcanizarlos. En Guatemala, el más común es la vulcanización por medio de prensas. A continuación, se presentan los más importantes:

8.4.1. Vulcanización en prensas:

La vulcanización en prensas exige el uso de moldes cuyo diseño permite la obtención de piezas que casi salen listas para su posterior uso. Es importante enfatizar que en estos casos se requiere de un preformado adecuado para evitar al máximo el desperdicio por rebabas; para ello, se utilizan suajes que cortan el material con el volumen mínimo posible para evitar exceso de compuesto en la vulcanización.

8.4.2. Vulcanización en autoclaves:

Los autoclaves se utilizan para vulcanizar piezas de caucho que por su diseño o por su tamaño no es posible vulcanizarlas en prensas. Los autoclaves son recipientes cilíndricos de presión y utilizan vapor directo para la vulcanización; generalmente se colocan en posición horizontal y a nivel del piso. Existen dos tipos principales de autoclaves:

El autoclave Enchaquetado, que consiste básicamente de dos recipientes a presión, uno dentro del otro, construido de tal forma que es posible llenar el tanque interno con una atmósfera inerte (como nitrógeno), con objeto de evitar una

degradación del compuesto que se vaya a vulcanizar y el recipiente exterior con vapor a alta presión para que actúe como medio de calentamiento.

El autoclave simple, que consiste en un recipiente cilíndrico de presión, y es el medio de obtención de la presión de vapor a alta temperatura. Con objeto de evitar deformaciones o que lleguen a pegarse entre sí, las piezas de caucho se protegen con talco, con envolturas de tela, mandriles, etc. (Ref. No. 9, pag. 36).

8.4.3. Vulcanización en estufa:

Esta técnica solamente se utiliza en la vulcanización de polímeros resistentes al calor como silicón y hule fluorocarbonado, ya que la mayoría de los compuestos de caucho si se calientan a la presión atmosférica, se esponjan como resultado de la disolución de aire y humedad, o sufren una degradación por oxidación. Las estufas deben estar adecuadamente ventiladas con escape de gases hacia el exterior.

8.4.4. Vulcanización con agua:

La vulcanización con agua se emplea en recipientes cuyas dimensiones y forma no permiten ni siquiera el uso de vapor; en este caso, están los tanques gigantes que se recubren con compuestos de caucho para su posterior protección. El agua se utiliza a una temperatura entre 93 y 95 °C.

8.4.5. Vulcanización con plomo:

El plomo se utiliza para vulcanizar mangueras moldeadas en la fabricación de las mismas; se extruye el material y después se cubre por completo con plomo; se llena por dentro con agua, se aplica presión y se cierran las puntas de la manguera y el plomo; se colocan en tambores enredándose sobre los mismos y se meten a vulcanizar en autoclaves; una vez fría la manguera, se le quita el plomo que se puede usar nuevamente.

8.4.6. Vulcanización Peachey:

Este proceso se usa para vulcanizar piezas delgadas de hule, por exposición directa al gas de dióxido de azufre y posteriormente a sulfuro de hidrógeno. Por medio de esta operación, pueden vulcanizarse piezas de caucho de colores brillantes sin que pierdan su brillantez, ya que existe ausencia de calor o vapor.

9. ENSAYOS DE LOS VULCANIZADOS

La determinación de las propiedades de los materiales es de una utilidad incuestionable; en el sector del caucho adquiere una importancia especial, por el número de variables de que dependen, incluso aunque se diera la composición completa, no sería suficiente para definirlo, debido a que el proceso del caucho es un complejo proceso de transformación (preparación de la mezcla, conformación y vulcanización) que tiene una influencia decisiva. En consecuencia, hay que recurrir a una enumeración de sus propiedades que a continuación se describirán.

9.1. DUREZA:

Los ensayos de dureza son, sin duda, los más corrientes en la industria del caucho. A pesar de la dificultad de obtener con gran exactitud estas medidas, se suministra un medio excelente para el control, debido a que las manipulaciones son rápidas. Las razones de su amplia aceptación son:

- 1.- Es un ensayo rápido, que puede realizarse con un equipo poco costoso y con frecuencia portátil;
- 2.- Es un ensayo no destructivo que, por lo tanto, se puede llevar a cabo sobre el artículo acabado.
- 3.- Es una estimación de la rigidez del material a deformaciones del mismo orden de magnitud, que las que se dan frecuentemente en servicio real.

La dureza del caucho es la resistencia que éste ofrece a la penetración de un cuerpo sólido, un punzón, por ejemplo. Es evidente que esta resistencia a la penetración depende, en parte, del estado en que se encuentra la superficie del producto, pero también, y sobre todo, de sus propiedades intrínsecas, en particular su elasticidad.

Existen por lo menos doce tipos de durómetros, todos ellos basados en el mismo principio; un peso o un resorte provoca el hundimiento de un punzón o de una bola en la muestra de caucho; la penetración producida se lee más o menos amplificada por un sistema especial, al fin de un tiempo. El durómetro portátil Shore (ver Figura No. 24A de anexos) es el más extendido, y es importante especificar el aparato utilizado, el cual dispone de una punta cónica (Ver Figura No. 24B de anexos) y de un resorte rígido. La fórmula que relaciona las magnitudes de este aparato es el siguiente: (Ref. No. 4, pag. 11).

$$F/E = 0.0038 \times R \times 65 \times P \times 35$$

Donde:

F es la fuerza de penetración, en N (Newton)

E es el módulo de Young del material, en Mpa (megapascales)

R es el radio de la esfera, en mm (0.01 mm)

P es la profundidad de penetración, en 0.01 mm

La dureza se determina debido a que F y R son constantes, la aplicación P es una lectura con lo que se puede obtener E, que se transforma en un valor correspondiente de la dureza, que se expresa en grados internacionales de la dureza del caucho. (Ref. No. 4, pag. 11).

9.2. PROPIEDAD ESFUERZO - DEFORMACIÓN EN TRACCIÓN:

Esta prueba es también de un empleo extremadamente corriente en la industria del caucho. Nos mide la resistencia límite del caucho vulcanizado y su elasticidad. Gracias a este ensayo de tracción, se puede comparar el valor de las diversas mezclas y determinar el tiempo óptimo de vulcanización.

El principio es el siguiente: una probeta, de forma conveniente (Ver Fig. No. 25A de anexos), se mantiene entre dos mordazas o garras. La primera es solidaria de un sistema dinamométrico cualquiera, (Ver figura 25B de anexos) generalmente de palanca. La otra es arrastrada por motor y tornillo sin fin, a una velocidad constante. Se puede leer, por una parte, la fuerza que equilibra la tracción, y por otra parte el alargamiento, el resultado de la tracción se expresa en unidades de fuerza/área (por lo general lbsf/pulg²) y el alargamiento como porcentaje de incremento sobre la longitud inicial.

Para un alargamiento dado a este valor, se llama frecuentemente módulo. Se dice por ejemplo: módulo a 300 %, entendiéndose que el aparato permite señalar en particular la fuerza y el alargamiento en el momento de la rotura. Esto se calcula con la siguiente relación:

$$\varepsilon = \Delta l / l_0$$

Donde:

ε = módulo de alargamiento

Δl = diferencia de longitud final - longitud inicial

l_0 = Longitud inicial.

Al hacer la relación del dato de tracción con el modulo de alargamiento, decimos que hemos calculado un factor de proporcionalidad que es el módulo elástico o módulo de Young, que es constante del material, y expresa su rigidez o grado de vulcanización; este dato tiene como dimensionales las mismas que la del dato de tracción debido a que el modulo es adimensional.

9.3. PROPIEDAD ESFUERZO - DEFORMACIÓN EN COMPRESIÓN:

Cuando se somete a un esfuerzo de compresión, el caucho vulcanizado es virtualmente incompresible, su altura disminuye tan sólo en la medida en que pueda expandirse lateralmente, y si esta libertad de expansión esta restringida, se comportará como un cuerpo rígido. Cuando se desea conocer las propiedades de un artículo de caucho en este aspecto, se le aplican unas cargas conocidas y se determina su aplastamiento. El procedimiento no es muy satisfactorio a consecuencia de la influencia de factores que no pueden ser controlados y que causan variaciones importantes.

Una medida precisa que resuma las características de compresión del caucho presenta dificultades considerables. Estos resultados son, en efecto, función de la velocidad de aplicación de la carga, de la temperatura, de la forma y dimensión del objeto, de los esfuerzos anteriores a los cuales haya sido sometido, así como de los esfuerzos de frotamiento producidos entre el caucho y la placa sobre la cual la carga es aplicada.

Cuando se estudia un artículo, destinado a suspensiones de automóviles, es conveniente hacer ensayos con cargas análogos a las que él deba soportar.

En general, se somete a cargas durante 24 horas a 70 °C, ya bajo un peso dado, ya por una compresión que produce un aplastamiento determinado. (Ver Figura No. 26 de anexos).

Las causas de errores más importantes son las siguientes:

1. Medida final de la altura de la muestra.
2. Naturaleza de la superficie sobre la cual es colocado el peso.

A pesar de sus defectos, el ensayo de compresión es frecuentemente muy útil.

9.4. RESISTENCIA A LA ABRASIÓN:

Abrasión es la pérdida de material producida por la fricción contra otra superficie. La utilidad de un artículo de caucho reside frecuentemente en el hecho de poseer una buena resistencia a la abrasión. Por esta razón, los ensayos de abrasión en el laboratorio han sido particularmente estudiados. Sin embargo, el estudio de la resistencia a la abrasión con los métodos de laboratorio es un problema difícil si se quieren someter las muestras a efectos análogos a los sufridos en realidad por los artículos. Ninguno de los procedimientos utilizados en la actualidad está exento de crítica a este respecto. Es indispensable completar las informaciones por ensayos prácticos (sobre carretera, en el caso de neumáticos). Nos limitaremos a describir uno de los más clásicos que se realizan en este procedimiento.

Su principio consiste en desgastar una muestra de caucho contra un elemento abrasivo, piedra o papel impregnado (esmeril, corindón, etc.), el cual se desplaza a una velocidad constante. Se valora la pérdida de peso debida al desgaste en función de las condiciones mecánicas de contacto (fuerza y trabajo de frotamiento), durante un período determinado. (Ver figura No. 27 de anexos).

Los resultados se expresan por la pérdida por abrasión, expresada en mg perdidos durante un determinado número de ciclos del abrasímetro, que es la comúnmente usada, o por un índice de resistencia a la abrasión, que indica el valor de dicha pérdida expresado como porcentaje de la de otro vulcanizado patrón, distinto al que se mencionó antes para evaluar el poder abrasivo real de la tela de esmeril, corindón, etc.

9.5. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN:

La destrucción del caucho, por compresión dinámica, resulta principalmente por el calentamiento en la masa bajo el efecto del frotamiento interno.

Para placas delgadas que sufren esfuerzos alternativos rápidos de flexión, la elevación de la temperatura es débil porque las deformaciones son pequeñas y la disipación del calor en la atmósfera es rápida. Un deterioro de la goma se manifiesta, sin embargo; después de un cierto tiempo, aparecen grietas en la superficie, que progresan rápidamente hasta el desgarramiento completo de la placa.

El método mas empleado es el que se dispone sobre la máquina bandas de caucho entre un chasis fijo y otro animado de movimiento alternativo. Cuando el chasis móvil se aproxima a fijo, la banda se flexiona; cuando se aleja, toma posición recta.

Al cabo de un cierto tiempo, que corresponda a un número de flexiones que se puede calcular a partir de la frecuencia del movimiento alternativo en la máquina, aparecen grietas en la superficie de la goma. Se las compara con grietas tipos. La resistencia a la fatiga dinámica de flexión se mide por el número de flexiones necesarias para provocar la aparición de una grieta. (Ver figura No. 28 de anexos).

9.6. ENVEJECIMIENTO

Como es sabido, las características de los artículos de caucho pueden alterarse durante el almacenamiento o el servicio, alteración que en su conjunto se conoce por envejecimiento y que puede resultar acelerada por condiciones de servicio severas, tales como temperaturas elevadas, exposición a la interperie, ambiente agresivo, etc.

Por ello, se ha considerado necesario disponer de métodos de ensayo que permitan juzgar si la calidad de un elastómero es la idónea para el servicio a que se destina. Para utilizar estos ensayos como criterio de aceptación o rechazo, ha de disponerse de este juicio en un plazo razonablemente breve, de algunos días o como máximo de pocas semanas, para lo que de ordinario se extremen las condiciones adversas. Hay que tener presente, sin embargo, que cuanto más se extremen dichas condiciones en relación con las condiciones de servicio, peor será la correlación entre el resultado de los ensayos y el comportamiento previsible en servicio real.

Una solución sencilla nos la da la estufa de aire caliente, la estufa de Geer (ver figura No. 29 de anexos). Es una cámara térmicamente aislada y se mantiene a una circulación de aire caliente. La temperatura generalmente adoptada es de 70 °C. Se disponen en esta cámara toda una serie de probetas del material a ensayar; periódicamente se van sacando algunas de estas probetas y se las somete a un ensayo mecánico, frecuentemente al ensayo de tracción. Se comprueban las pérdidas de propiedades mecánicas que se acentúa con la duración de la estancia en la estufa. Se obtienen resultados utilizables en algunas semanas o meses como máximo. La norma francesa o sugiere en el siguiente tiempo: 1, 2, 4, 8 y 12 semanas.

Parte de estos ensayos descritos anteriormente, hay otras pruebas que dependiendo de la utilidad que se le dé, son de empleos bastantes particulares en el caucho. Entre ellos podemos mencionar la densidad, el hinchamiento con los aceites, ignifugación, ensayo de adherencia, ensayos eléctricos, resistencia al frío, etc.

10. PARTE EXPERIMENTAL

10.1. DUREZA:

10.1.1. Objetivo:

Establecer la dureza del material vulcanizado.

10.1.2. Equipo

- 1.- Duroméetro Shore

10.1.3. Procedimiento:

- 1.- Vulcanizar la mezcla, a varios tiempos.
- 2.- Dejar enfriar el vulcanizado a temperatura ambiente.
- 3.- Medir con el durómetro la dureza, para los distintos tiempos de vulcanizado.

10.1.4. Descripción:

La dureza es un patrón para una medición rápida de un producto vulcanizado, (ver resultados en la tabla No. 3 de anexos).

10.2. PROPIEDAD ESFUERZO - DEFORMACIÓN EN TRACCIÓN:

10.2.1. Objetivo:

Medir la fuerza de tensión y el porcentaje de alargamiento del material vulcanizado.

10.2.2. Equipo

- 1.- Tensiómetro
- 2.- Troquel de la probeta.

10.2.3. Procedimiento:

- 1.- Troquelar con la probeta de tensión el material vulcanizado.
- 2.- Medir el área transversal de la probeta en la región más delgada.
- 3.- Medir la distancia a la que se le va a calcular el elongamiento.
- 4.- Colocar la muestra en el tensiómetro.
- 5.- Medir la fuerza que aplica el tensiómetro para romper la probeta troquelada.
- 6.- Medir la distancia en que se estiró el material a la ruptura.

- 7.- Hallar la relación entre la fuerza aplicada por el tensiómetro y el área del material troquelado en su parte más delgada, con lo cual se obtiene la tensión.
- 8.- Hallar la relación de la diferencia de longitud final - longitud inicial y la longitud inicial; con esto se halla el módulo de elongamiento.

10.2.4. Descripción:

Se tomó la tensión a distintos tiempos de vulcanización; el resultado se puede analizar en la tabla No. 3 de anexos.

10.3 PROPIEDAD ESFUERZO - DEFORMACIÓN EN COMPRESIÓN:

10.3.1. Objetivo:

Determinar el porcentaje de reducción de la altura a prueba de compresión, utilizando.

10.3.2. Equipo:

- 1.- Compresómetro

10.3.3. Procedimiento:

- 1.- Colocar muestra de vulcanizado
- 2.- Medir altura de la muestra.
- 3.- Someterlo a carga de 500 Kgs. a una T de 70 °C.
- 4.- Medir altura final.

10.3.4. Descripción:

La prueba de compresión que se realizó se hizo sobre la muestra de 7 minutos de vulcanización, que es la que mejor resultado de vulcanización tiene; el resultado se muestra en la tabla No. 4.

10.4. RESISTENCIA A LA ABRASIÓN:

10.4.1. Objetivo:

Medir la resistencia a la abrasión del vulcanizado.

10.4.2. Equipo

- 1.- Abrasímetro

10.4.3. Procedimiento:

- 1.- Escoger un muestra del caucho muestra con el mejor tiempo de vulcanización.
- 2.- Pesarse la muestra
- 3.- Someterla al desgaste durante un ciclo determinado.
- 4.- Pesarse la muestra.

10.4.4. Descripción:

La prueba de resistencia a la abrasión se hizo con una muestra del ensayo a 7 min. de vulcanización, que fue la que mejores resultados de vulcanización aportó.

10.5. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN:

10.5.1. Objetivo:

Someter a la muestra de caucho vulcanizado a la prueba de flexión.

10.5.2. Equipo

- 1.- Flexiometro

10.5.3. Procedimiento:

- 1.- Troquelar láminas de caucho y someterlo a ciclos de flexiones.
- 2.- Medir la cantidad de ciclos en que la muestra presenta grietas.

10.5.4. Descripción:

La prueba del flexiometro se hizo con la muestra de vulcanizado a 7 minutos y los resultados se presentan en la Tabla No. 4 de anexos.

11. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los ensayos realizados en este manual se hicieron con base en las secuencias de mezclado descritas en el mismo, para obtener la maximización de los resultados obtenidos.

Como se puede observar en la Tabla No. 3 de anexos en la columna de la dureza; con resultado se obtiene la máxima dureza a un tiempo de vulcanización de 7 minutos; esto es a consecuencia que el artículo de caucho ya esta en su óptimo punto de vulcanización; si observamos la dureza en los tiempos anteriores de vulcanización, este resultado no va proporcional con el aumento de la reticulación del vulcanizado, pero con este dato se puede afirmar que con una prueba rápida y no destructiva, si hemos llegado al resultado deseado en cualquier tiempo de vulcanización. La dureza es un ensayo que comúnmente se hace en los productos de caucho como un indicador rápido de que el producto se encuentra bien vulcanizado.

En el ensayo de tensión o tracción, se observa un incremento de la tensión respecto al tiempo (Ver Gráfica No. 2), hasta llegar al tiempo de 7 minutos; después de este tiempo, se tiene un descenso en la tensión. A esta prueba por lo general se emplea para determinar el tiempo óptimo de vulcanización; al llegar el caucho a su máxima tensión, se dice que el caucho ya esta bien vulcanizado y después de este punto se empieza a degradar al caucho por la acción del calor y la presión a que es sometido. Es importante que con este ensayo también se puede calcular un porcentaje de vulcanización en tiempos inferiores, o sea que por ejemplo a 6 minutos, donde el resultado nos dio 11305 lbs/pulg² y a 7 minutos nos dio 11928 lbs/pulg², se hace la relación $11305 / 11928 \times 100 = 94.8 \%$; este resultado en el proceso de vulcanización se conoce como un T94.8, o sea 94.8 % de vulcanización, y se emplea para productos de caucho que después son sometidos a posteriores procesos de vulcanización en donde en este segundo paso obtienen el 100 % de vulcanización. Esta prueba, además de la tensión, se tiene que considerar el % de elongación, que es una prueba en donde nos muestra si el vulcanizado está en óptimas condiciones de plasticidad; si este resultado fuera menor del promedio establecido, se puede afirmar que el producto no fue sometido a un proceso de homogenización de la mezcla.

En el ensayo de abrasión, por lo general se considera que está prueba para materiales de caucho que son sometidos a fuerzas de fricción, como por ejemplo las suelas de zapatos y los neumáticos; esta prueba por lo general se le considera una

prueba en donde consideramos propiedades propias a la utilización, a la que va a ser objeto el material vulcanizado. Por lo general, se considera una abrasión alta a un resultado que comprenda entre 0 - 30 mg/100 ciclos.

La prueba de la flexión es similar en las características que se consideran al ensayo de abrasión, ya que es una prueba en donde es importante cuando el producto terminado de caucho es sometido a pruebas de flexión, cuanto mayor sea la cantidad de flexiones que aguante, mucho mejor será el material, y se puede considerar como una buena flexión, cuando este aguante mas de 50000 ciclos.

La prueba de compresión aunque no es indicativo debido a las diversas formas en que trabajan los materiales, podemos considerarla importante cuando el caucho es sometido a fuerzas de compresión como los empaques de los amortiguadores; a un mayor porcentaje del 15 %, se considera que el material no es bueno para los esfuerzos de compresión.

12. CONCLUSIONES

1.- La incorporación de todos los elementos que componen una mezcla, en la secuencia de mezclado permite mejorar notablemente las propiedades del caucho vulcanizado.

2.- La Elaboración de este manual es de importancia para eficientar los procesos de caucho en Guatemala.

3.- La curva de tensión, en su etapa ascendente, presenta la etapa de vulcanización del caucho; en su etapa descendente, muestra el grado de deterioro que presenta el caucho al someterlo a mayores tiempos de vulcanización.

13. RECOMENDACIONES

- 1.- Se recomienda al aplicar los ensayos de los vulcanizados, y tratar de minimizar las variabilidades, debido a que este factor es determinante para que el resultado del vulcanizado sea de lo más acorde.**

- 2.- Se recomienda establecer una rutina para evaluar los productos químicos utilizados para la industria del caucho, debido a que por la cantidad de variables que se manejan en este proceso, y para minimizar los problemas en el proceso.**

- 3.- Se recomienda observar las medidas de seguridad durante el proceso de mezclado, debido a la peligrosidad de la maquinaria.**

14. REFERENCIAS

- 1.- LE BRAS, Jean. "Fundamentos de Ciencia y tecnología del caucho". Barcelona, España. Editorial Gustavo Gili, S. A. 1969.
- 2.- ABELE/ALBRECHT/ESSER. "Manual para la industria del caucho". Alemania, Editorial Bayer Leverkusen/Departamento técnico, 1970.
- 3.- FREIDENTHAL, Esteban. "Mezclado de compuestos de caucho". Argentina, Federación argentina de la industria del caucho, Enciclopedia latinoamericana cauchotecnía, Junio 1994.
- 4.- ROYO, Joaquín. "Ensayos de los Vulcanizados". Argentina. Federación argentina de la industria del caucho, Enciclopedia latinoamericana cauchotecnía, Septiembre 1995.
- 5.- CALVI, Leonidas. "Vulcanización". Argentina. Federación argentina de la industria del caucho, Enciclopedia latinoamericana cauchotecnía, Septiembre 1994.
- 6.- ALTER, Luis. "Resumen sobre la vulcanización del hule". México. Revista técnica industrial - Hule mexicano y plásticos. Agosto 1983, págs. 6-20.
- 7.- IBAÑEZ, Joao. "Fundamentos tecnológicos de mezclas". México. Revista técnica industrial - Hule mexicano y plásticos. Octubre 1981, págs. 5-10.
- 8.- SALGADO R. Manuel. "Parámetros de mezclados". México. Revista técnica industrial - Hule mexicano y plásticos. Agosto 1979, págs. 5-10.
- 9.- RASMUSSON, Rafael. "Tecnología sobre proceso del hule". México. Revista técnica industrial - Hule mexicano y plásticos. Junio 1979, págs. 30-38.
- 10.- AGUILAR, Héctor. "Equipos de proceso en la industria hulera". México. Revista técnica industrial - Hule mexicano y plásticos. Octubre 1979, págs. 5-12.
- 11.- MIRANDA, Marco. "Vulcanización continua del caucho". México. Revista técnica industrial - Hule mexicano y plásticos. Noviembre 1981, págs. 22-26.
- 12.- PFLEIDERER, Werner. "Mezcladores continuos para hule". México. Revista técnica industrial - Hule mexicano y plásticos. Marzo 1980, págs. 10-15.

15. ANEXOS

15.1. GRÁFICAS,

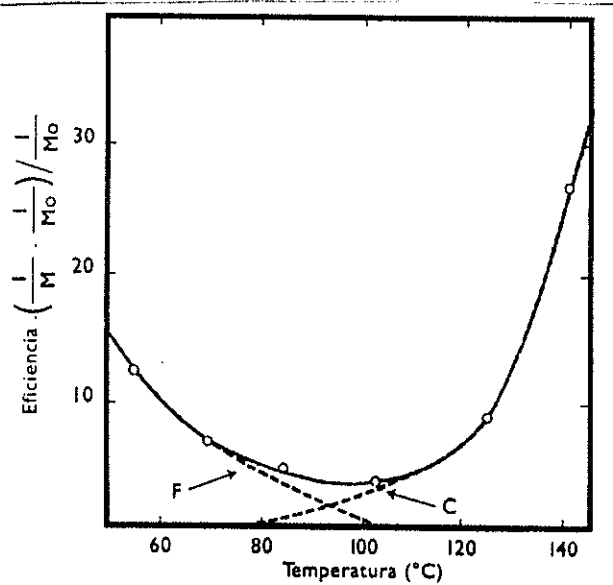
15.2. TABLAS

Y

15.3. FIGURAS

GRÁFICA No. 1

TEMPERATURA VRS. EFICIENCIA DE MASTICACIÓN



Donde:

M_0 = Peso molecular medio del polímero antes de masticarlo

M = Peso molecular medio del polímero después de masticarlo

GRÁFICA No. 2 TENSIÓN VRS. TIEMPO DE VULCANIZACIÓN

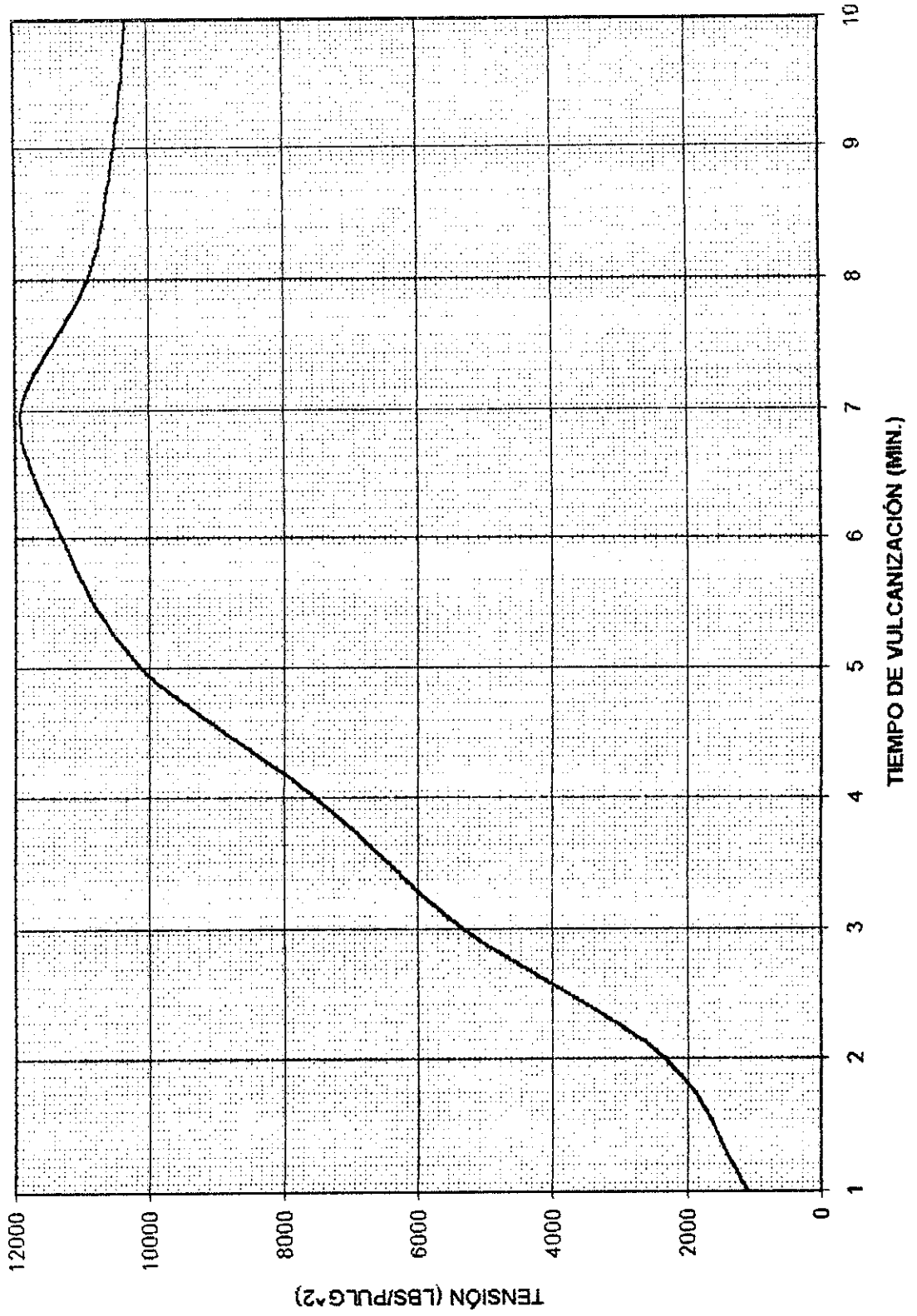


TABLA No. 1

RESISTENCIA AL CALOR	FLEXIBILIDAD A BAJA TEMPERATURA	INTERPERIE	SOLVENTES GRASAS Y ACEITES	RESILENCIA	RESISTENCIA A LA TRACCION Y DESGARRE	RESISTENCIA A LA ABRASION
FLUORADOS SILICONAS POLIACRILICO EPICLOROHIDRINA NITRILLO HIDROG. EPDM BUTILICO CLOROBUTILICO BROMOBUTILICO HYPALON NITRILLO ALTO C. NITRILLO MEDIO C. NITRILLO CARBOX NITRILLO BAJO C.	SILICONAS POLIBUTADIENO CAUCHO NATURAL NITRILLO BAJO C. NITRILLO CARBOX SBR POLIURETANO BUTILICO CLOROBUTILICO BROMOBUTILICO NITRILLO ALTO C. NITRILLO MEDIO C. FLUORADOS EPICLOROHIDRINA EPDM POLICLOROPRENO NITRILLO ALTO C. HYPALON NITRILLO ALTO C. NITRILLO MEDIO C.	FLUORADOS HYPALON SILICONAS EPDM POLIACRILICO BUTILICO CLOROBUTILICO BROMOBUTILICO EPICLOROHIDRINA POLIURETANO POLICLOROPRENO NITRILLO ALTO C. NITRILLO HIDROG. NITRILLO CARBOX NITRILLO MEDIO C. NITRILLO BAJO C. CAUCHO NATURAL	FLUORADOS NITRILLO CARBOX NITRILLO ALTO C. EPICLOROHIDRINA NITRILLO HIDROG. POLIURETANO NITRILLO MEDIO C. NITRILLO BAJO C. POLIACRILICO POLICLOROPRENO HYPALON SILICONAS BUTILICO CLOROBUTILICO BROMOBUTILICO EPDM SBR POLIBUTADIENO CAUCHO NATURAL	POLIBUTADIENO CAUCHO NATURAL POLICLOROPRENO SBR EPDM NITRILLO BAJO C. NITRILLO ALTO C. NITRILLO MEDIO C. NITRILLO HIDROG. NITRILLO CARBOX SILICONAS POLIURETANO HYPALON POLIACRILICO EPICLOROHIDRINA FLUORADOS CLOROBUTILICO BUTILICO BROMOBUTILICO NITRILLO ALTO C. NITRILLO MEDIO C.	CAUCHO NATURAL POLICLOROPRENO POLIURETANO NITRILLO CARBOX SBR HYPALON NITRILLO ALTO C. POLIBUTADIENO NITRILLO MEDIO C. NITRILLO HIDROG. NITRILLO BAJO C. NITRILLO ALTO C. POLIACRILICO BROMOBUTILICO EPDM CLOROBUTILICO BUTILICO FLUORADOS EPICLOROHIDRINA SILICONAS	POLIBUTADIENO CAUCHO NATURAL POLIURETANO NITRILLO CARBOX POLICLOROPRENO NITRILLO BAJO C. HYPALON NITRILLO HIDROG. SBR NITRILLO ALTO C. NITRILLO MEDIO C. NITRILLO ALTO C. NITRILLO MEDIO C. POLIACRILICO FLUORADOS EPICLOROHIDRINA EPDM BUTILICO CLOROBUTILICO BROMOBUTILICO NITRILLO ALTO C. NITRILLO MEDIO C.

TABLA No. 2

FORMULACIÓN DE UN COMPUESTO DE CAUCHO

COMPONENTES	INGREDIENTES	PESO (KGS.)	*PHR (%)
CAUCHO NATURAL	SMR-20	22.500	52.20
CAUCHO SINTÉTICO	SBR-1712	20.600	47.80
CARGAS NEGRAS	NEGRO N-330	22.500	52.20
CARGAS CLARAS	SUPREX CLAY	4.500	10.44
PLASTIFICANTES	RENACIT VII	0.500	1.16
ACTIVANTES	ÓXIDO DE ZINC	2.170	5.03
	ÁCIDO ESTEÁRICO	0.750	1.74
ANTIDEGRADANTES	SANTOFLEX	0.750	1.74
AUXILIARES DE PROCESO	STRUCKTOL 40NS	2.000	4.64
ACELERANTES	M.B.T.S	0.900	2.09
	D.P.G.	0.450	1.04
VULCANIZANTES	AZUFRE	1.000	2.32
	TOTAL	78.620	

* PHR significa por sus siglas en inglés Per Hundred Rubber (Partes por cien de Caucho); se calcula como la sumatoria en peso de todos los cauchos y a este resultado se le considera el cien por ciento, después a cada compuesto, se hace la relación del peso del compuesto vs. el peso total de hules y se le calcula el porcentaje, por ejemplo, el peso total de hules es de 43.100 kgs el azufre tiene 1.000 kgs, entonces el PHR del azufre es $(1/43.1) \cdot 100 = 2.32\%$

TABLA No. 3
RESULTADOS DE ENSAYOS A VULCANIZADOS

TIEMPO DE VULCANIZACIÓN (MIN)	DUREZA ° SHORE	TENSIÓN LBS/PULG²	% ELONGACIÓN
1	30	1103	290
2	31	2322	300
3	62	5322	300
4	65	7525	300
5	67	10121	310
6	67	11305	310
7	70	11928	300
8	70	10918	290
9	70	10503	290
10	68	10325	280

TABLA No. 4
RESULTADOS A ENSAYOS DE VULCANIZADOS
MUESTRA A 7 MIN. DE VULCANIZACIÓN

ABRASIÓN: 20 MG/100 CICLOS
 FLEXIÓN: 100000 CICLOS
 COMPRESIÓN: 3 % DE REDUCCIÓN DE ALTURA.

FIGURA No. 1
MODELO MOLECULAR DE UN CAUCHO

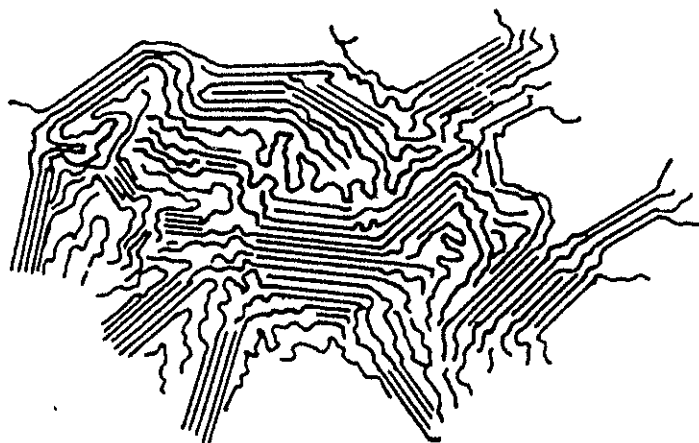


FIGURA No. 2
MOLÉCULA DE CAUCHO NATURAL (ISOPROPENO)

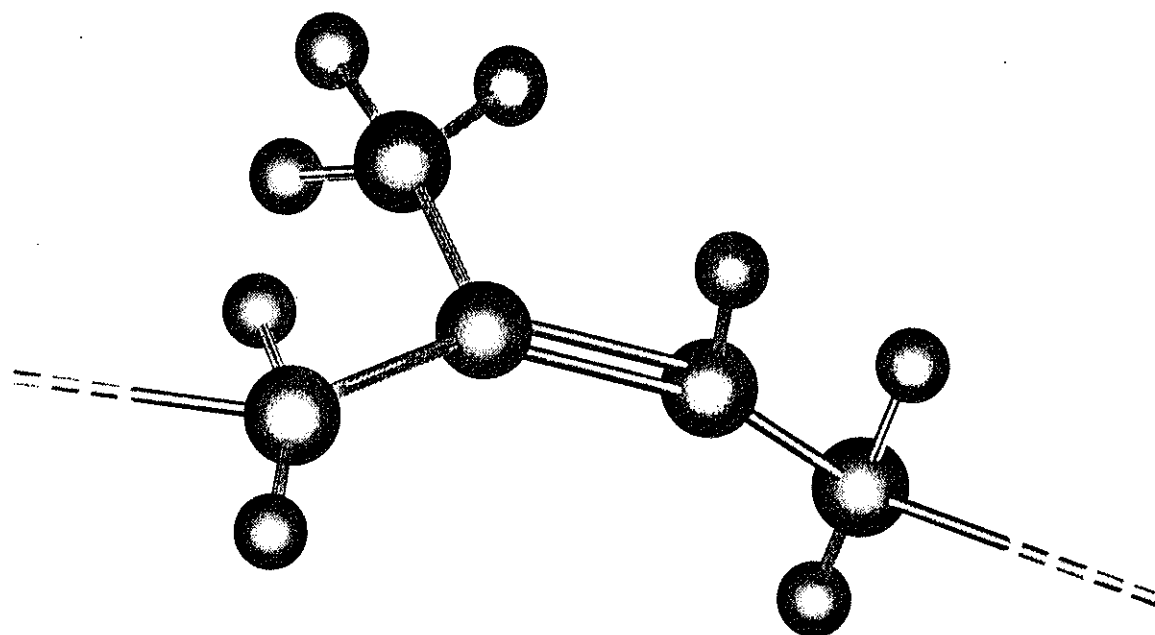


FIGURA No. 3
RED TRIDIMENSIONAL DEL CAUCHO VULCANIZADO

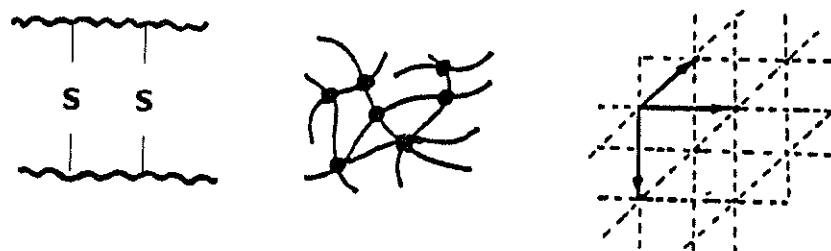
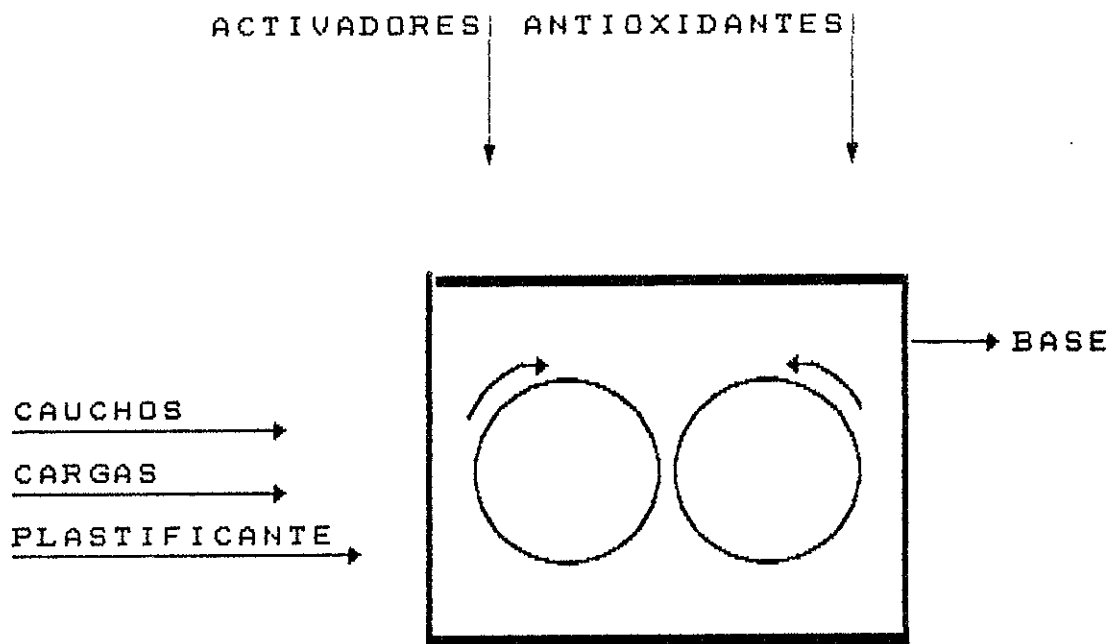


FIGURA No. 4
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE MEZCLADO

I ETAPA (BASE)



II ETAPA (FINAL)

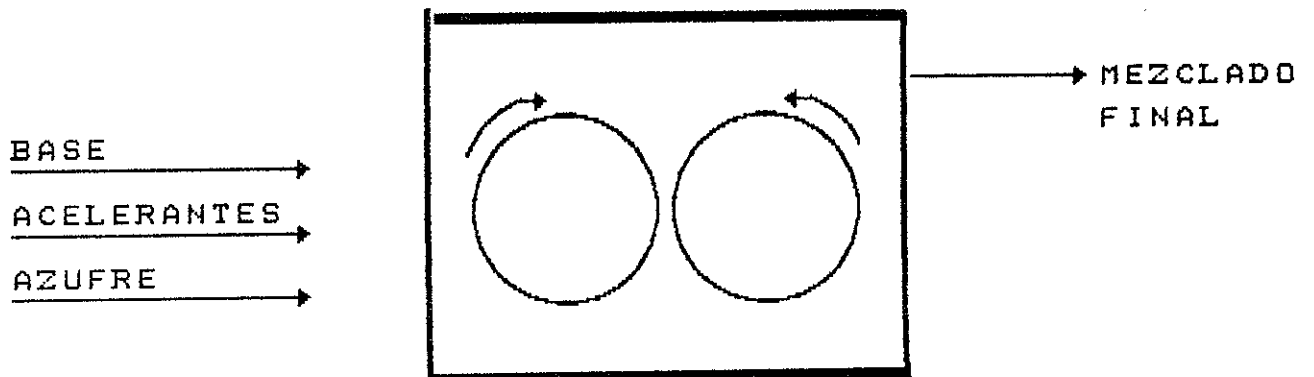


FIGURA No. 5
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE VULCANIZACIÓN

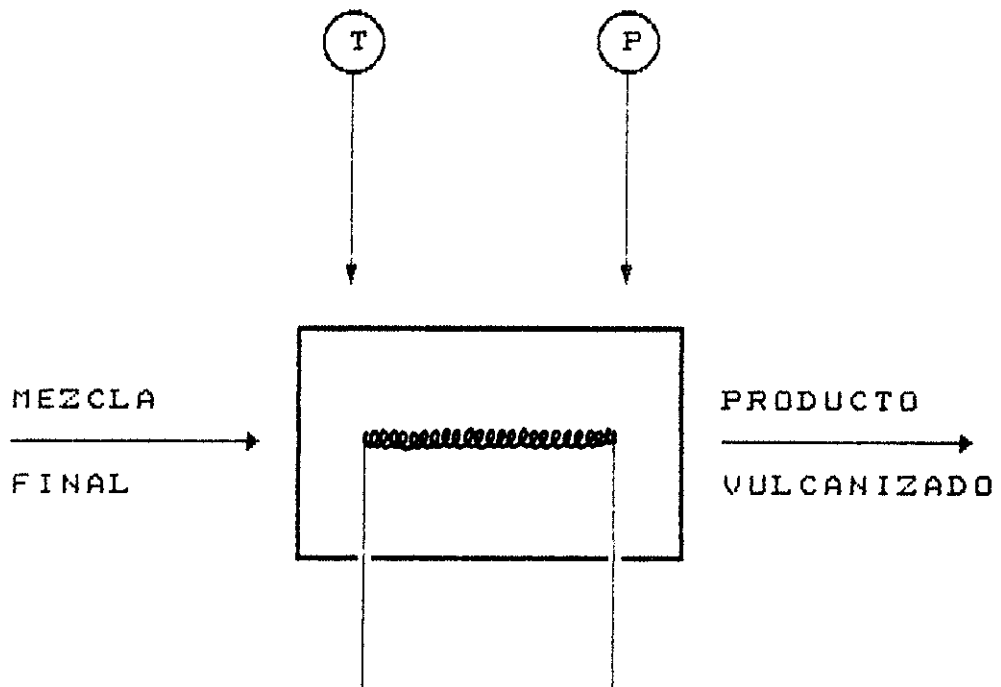


FIGURA No. 6
MECANISMO DE MEZCLADO

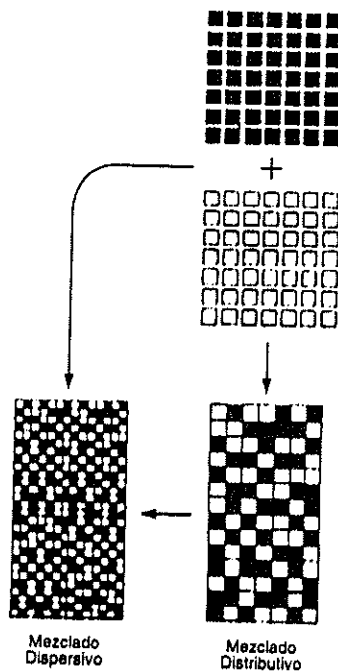


FIGURA No. 7
ETAPAS DE MEZCLADO

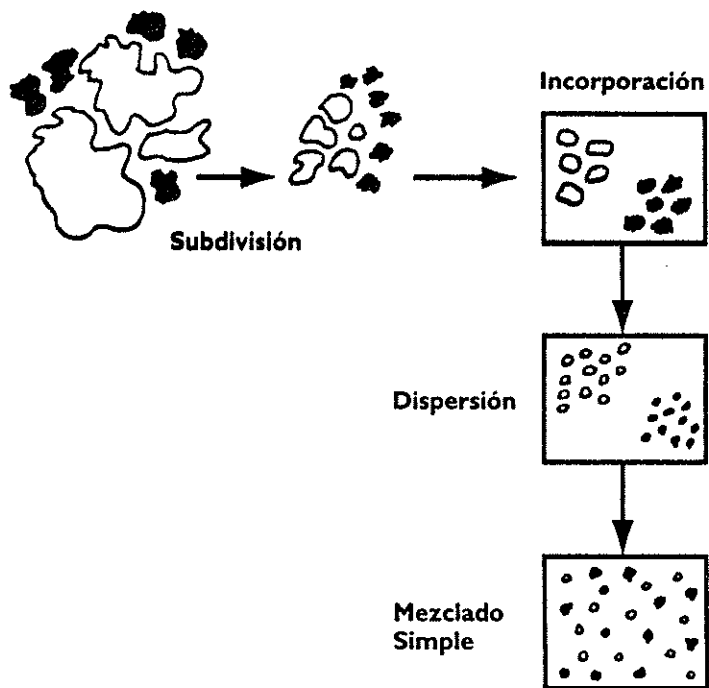


FIGURA No. 8
CORTE TRANSVERSAL DEL MEZCLADOR ABIERTO

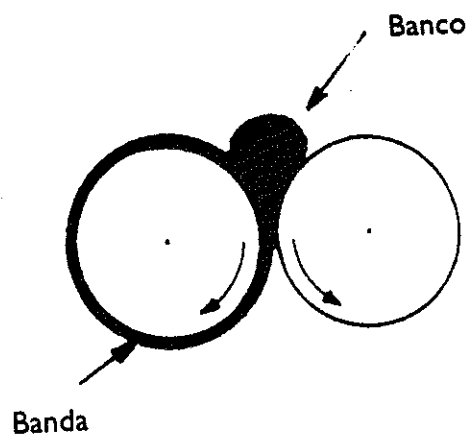


FIGURA No. 9
MOLINO DE CILINDROS

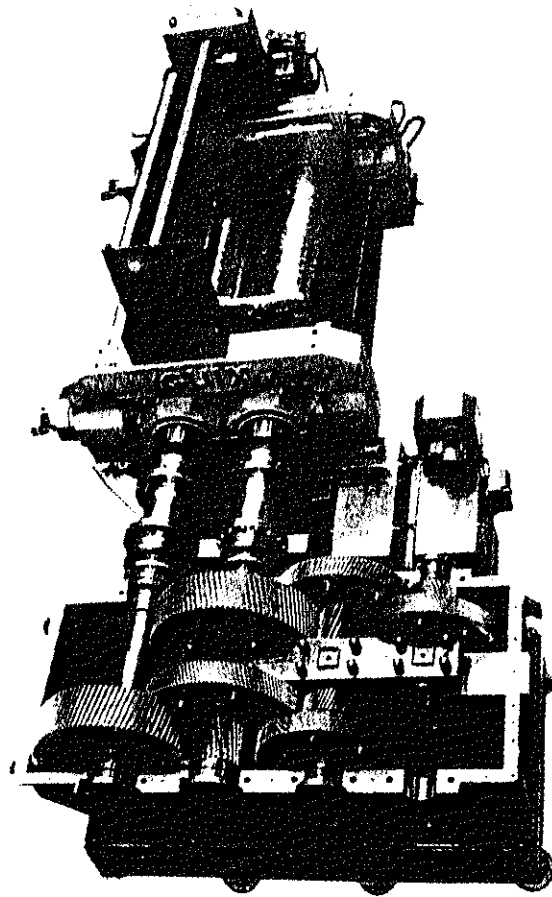
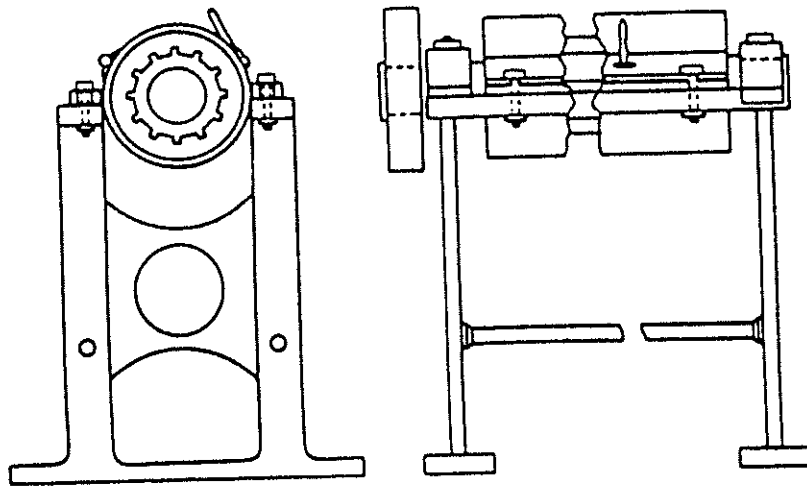


FIGURA No. 10
EQUIPO AUXILIAR STOCK - BLENDER

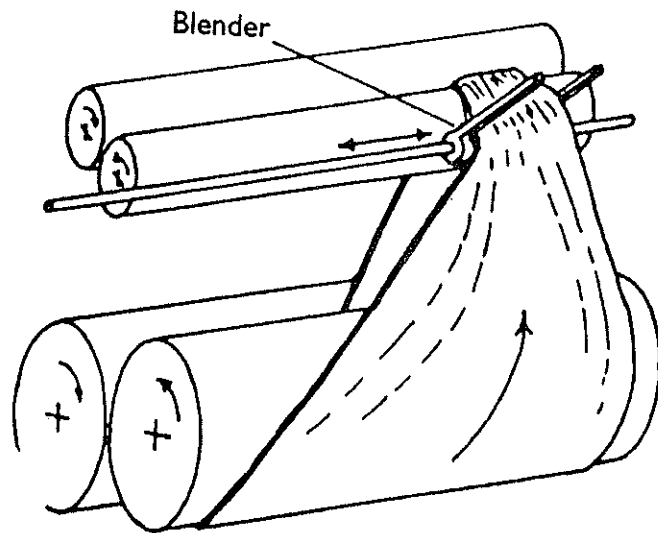
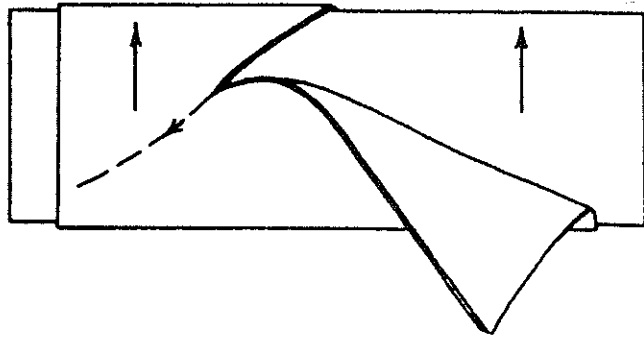


FIGURA No. 11
MEZCLADOR INTERNO BANBURY

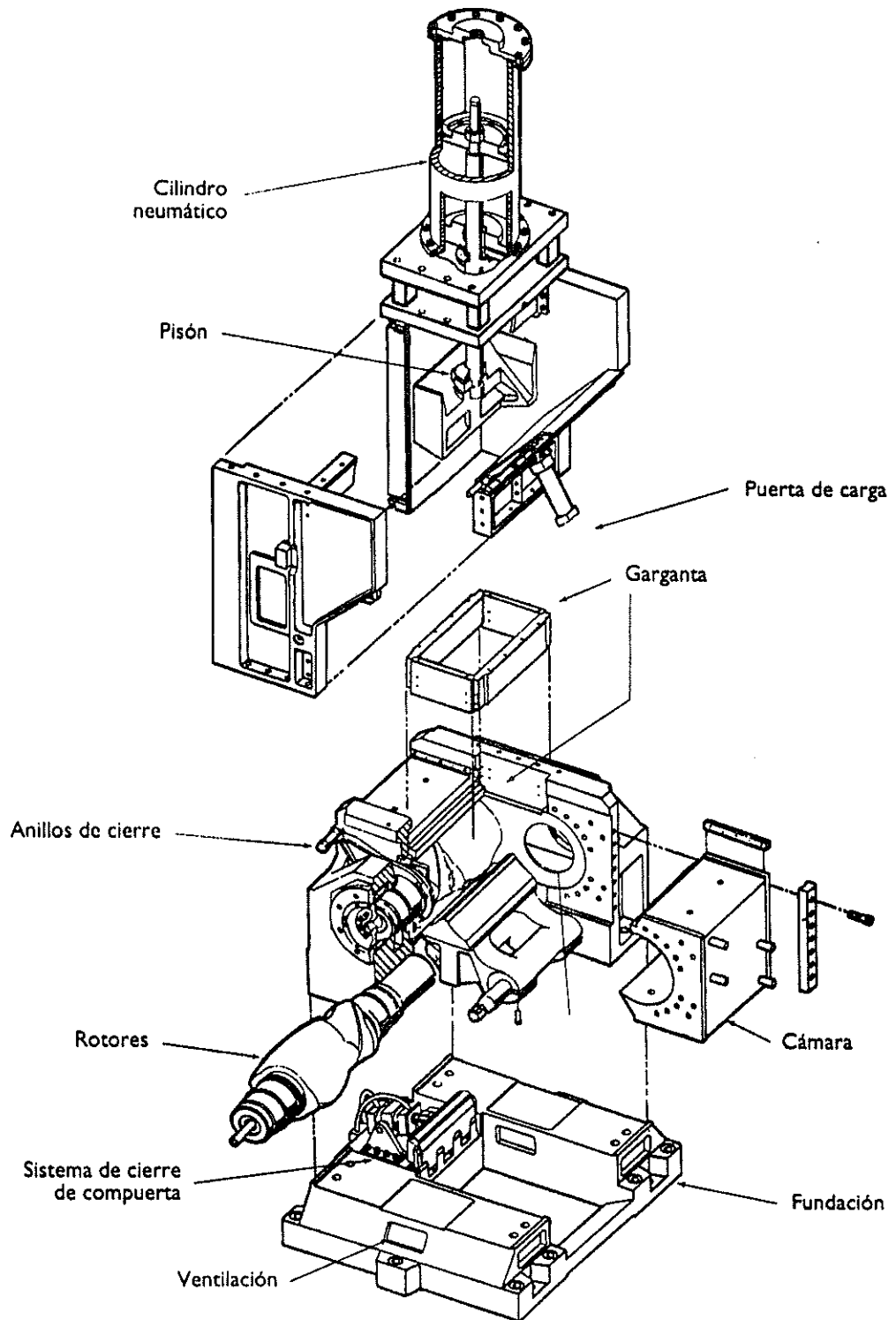


FIGURA No. 12
ROTOR DEL MEZCLADOR INTERNO

FIGURA No. 12A
ROTOR DEL BANBURY

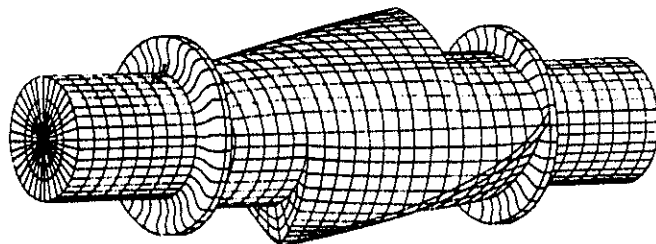


FIGURA No. 12B:
DIFERENTES TIPOS DE ROTORES

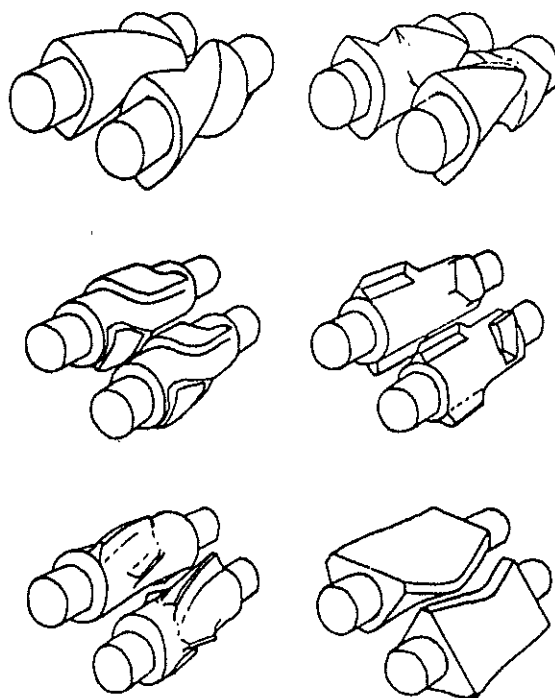


FIGURA No. 13
CORTE TRANSVERSAL DEL MEZCLADOR INTERNO

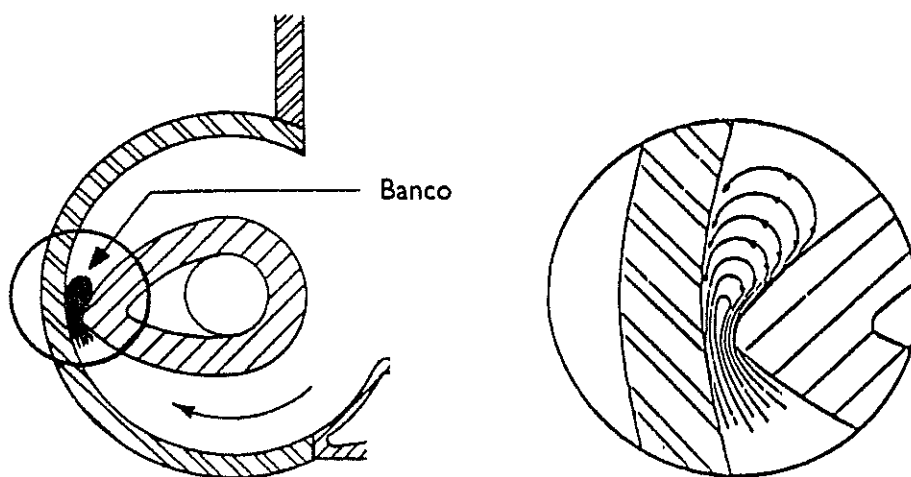


FIGURA No. 14
PISÓN DEL MEZCLADOR INTERNO

FIGURA No. 14A:
POSICIÓN DEL PISÓN EN EL MEZCLADOR INTERNO

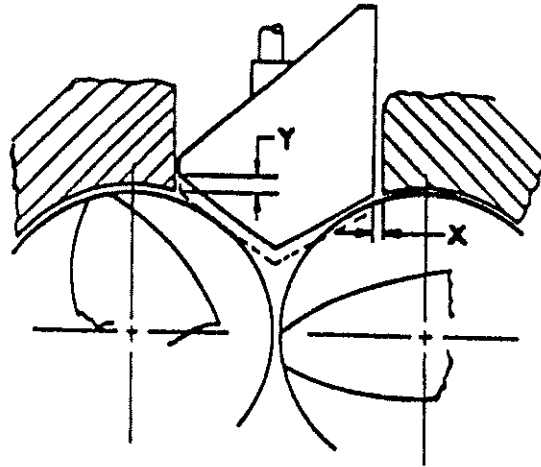


FIGURA No. 14B:
PISÓN

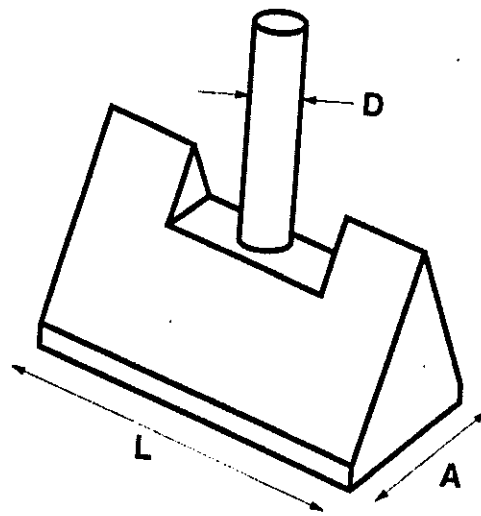


FIGURA No. 15
CÁMARA DEL MEZCLADOR INTERNO

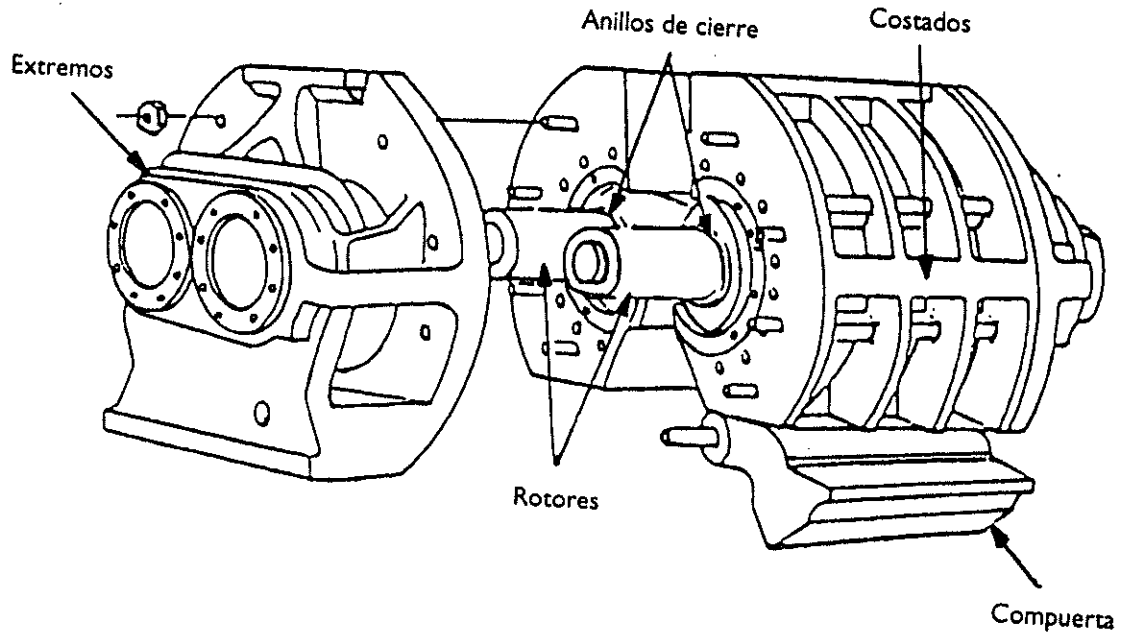


FIGURA No. 16

CANAL DE REFRIGERACIÓN DEL MEZCLADOR INTERNO
FIGURA No. 16A:
CORTE TRANSVERSAL DEL CANAL DE REFRIGERACIÓN

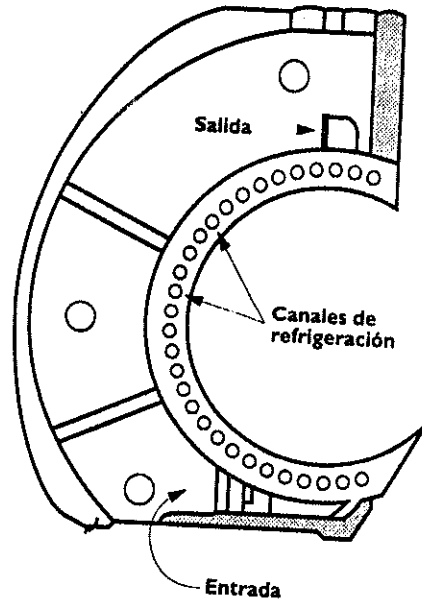


FIGURA No. 16B:
DIAGRAMA DE FLUJO DEL CANAL DE REFRIGERACIÓN

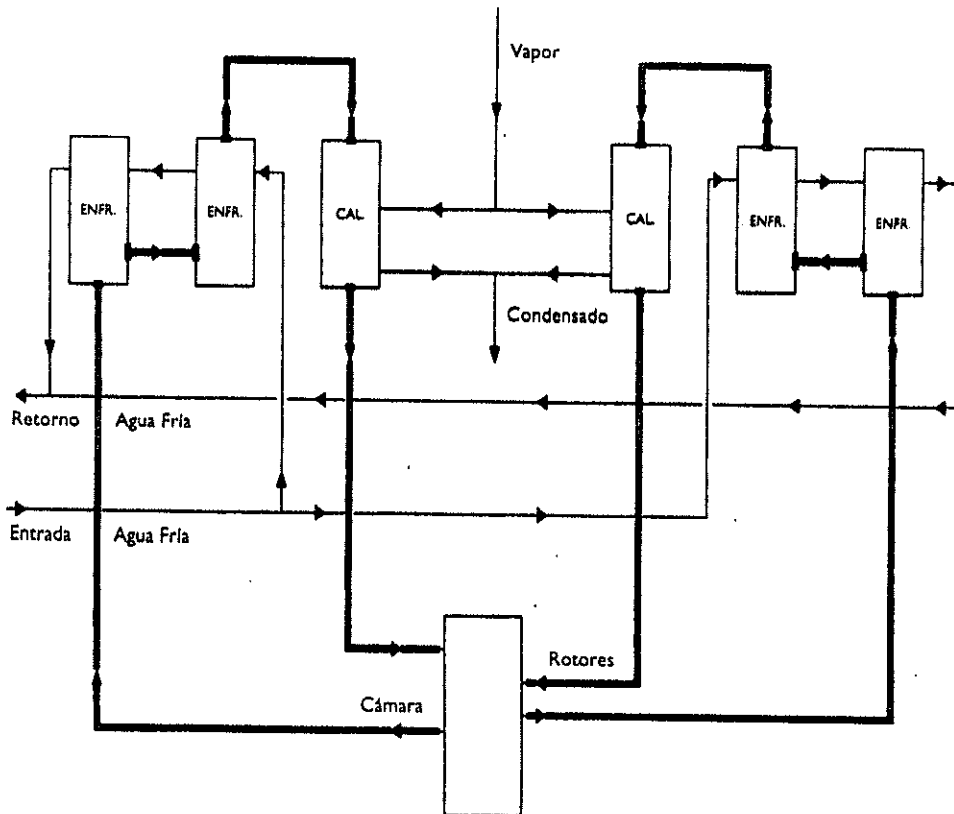


FIGURA No. 17
BALANCE DE ENERGÍA DEL EQUIPO DE MEZCLADO

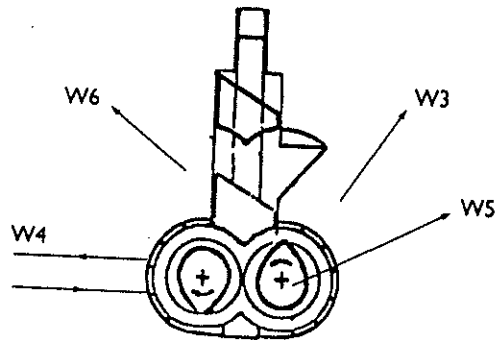


FIGURA No. 18
HISTORIA DE LOS ACELERANTES DE VULCANIZACIÓN

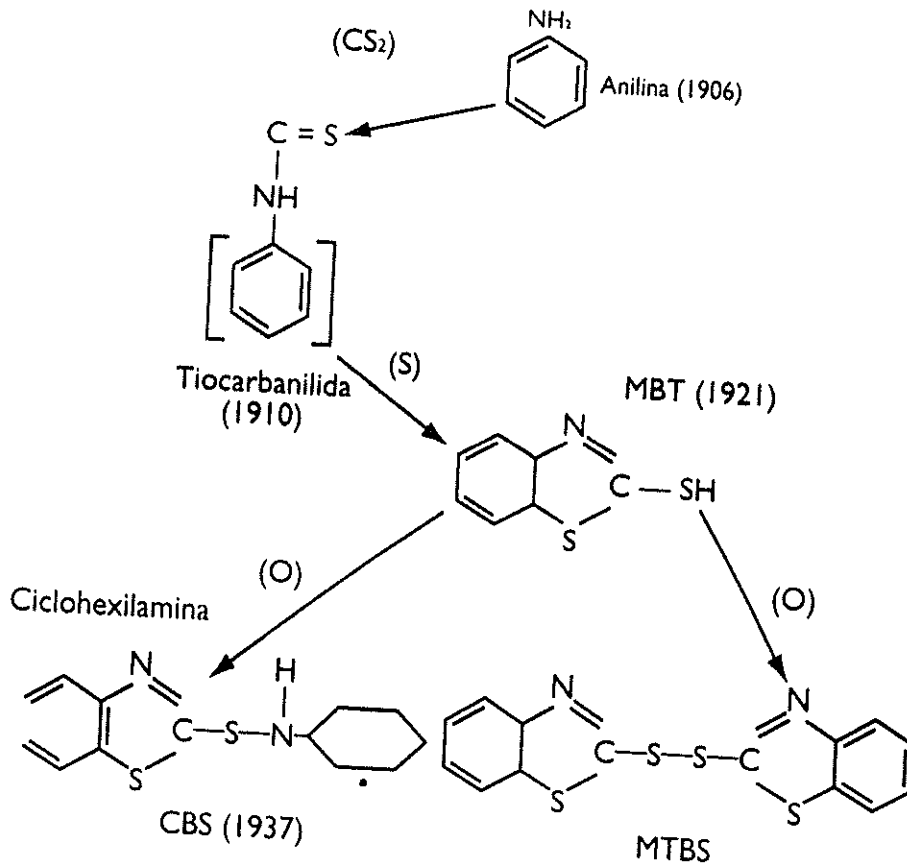


FIGURA No. 19
ESTRUCTURA DEL SANTOGARD PVI

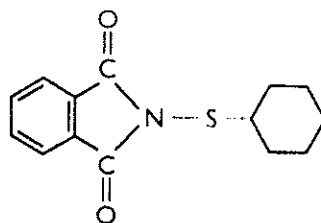
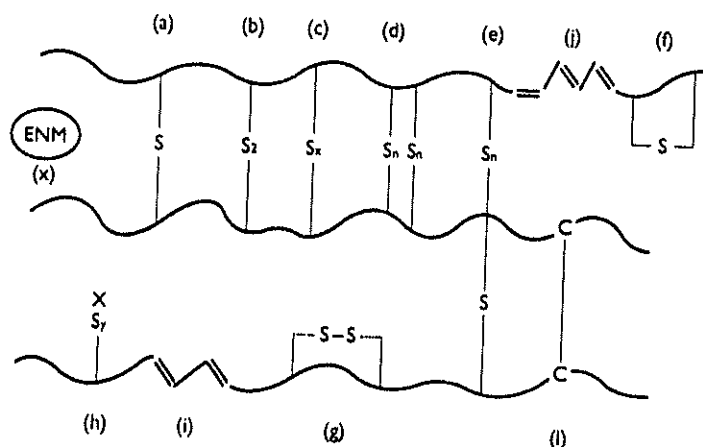


FIGURA No. 20
PUENTES DE AZUFRE EN EL CAUCHO VULCANIZADO

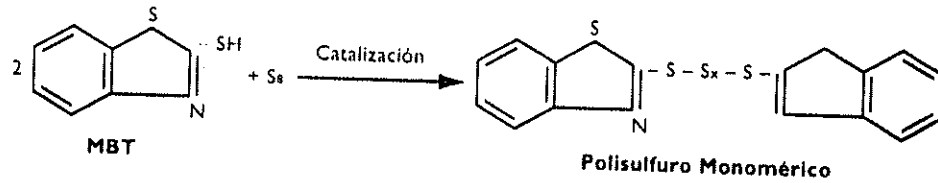


- A) RETICULACIÓN MONOSULFÍDICA C - S - C**
B) RETICULACIÓN DISULFÍDICA C - S - S - C
C) RETICULACIÓN POLISULFÍDICA C - S_x - C
D) RETICULACIÓN PARALELA C - S_n - C (n=1 a 6)
E) RETICULACIÓN PUENTE ENTRE DOS CARBONOS ADYACENTES
F) MONOSULFURO CÍCLICO
G) DISULFURO CÍCLICO
H) GRUPO SULFÍDICO CON FRAGMENTOS DE ACELERANTE (x)
I) DIENO CONJUGADO
J) TRIENO CONJUGADO
K) MATERIAL RESIDUAL FUERA DE LA RED (ACELERANTES, ÓXIDO ZINC, ETC)
L) RETICULACIÓN DE CARBONO

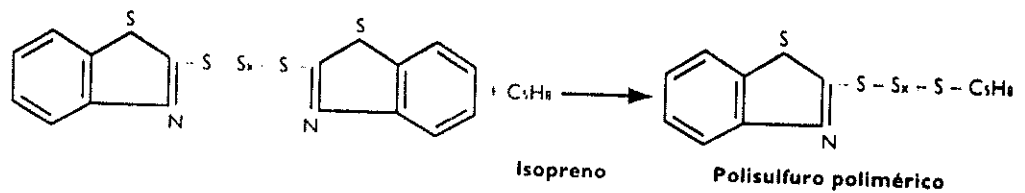
FIGURA No. 21 MECANISMO DE VULCANIZACIÓN CON MERCAPTOS

a. A base de mercaptos

Paso A



Paso B



Paso C

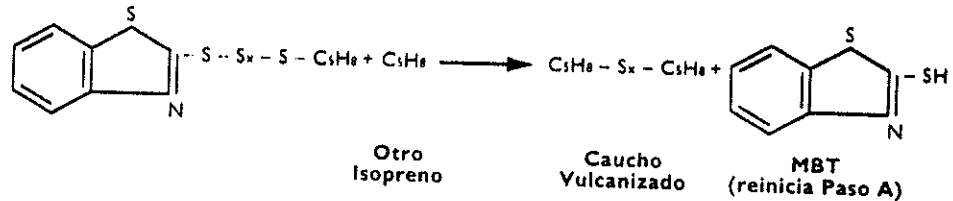


FIGURA No. 22 MECANISMO DE VULCANIZACIÓN CON SULFENAMIDAS

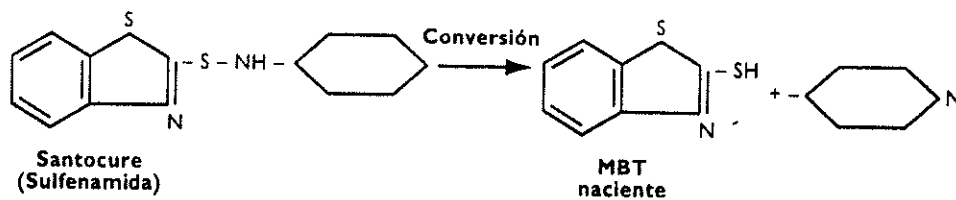


FIGURA No. 23

MECANISMO DE VULCANIZACIÓN CON LOS PRECURSORES DE VULCANIZACIÓN

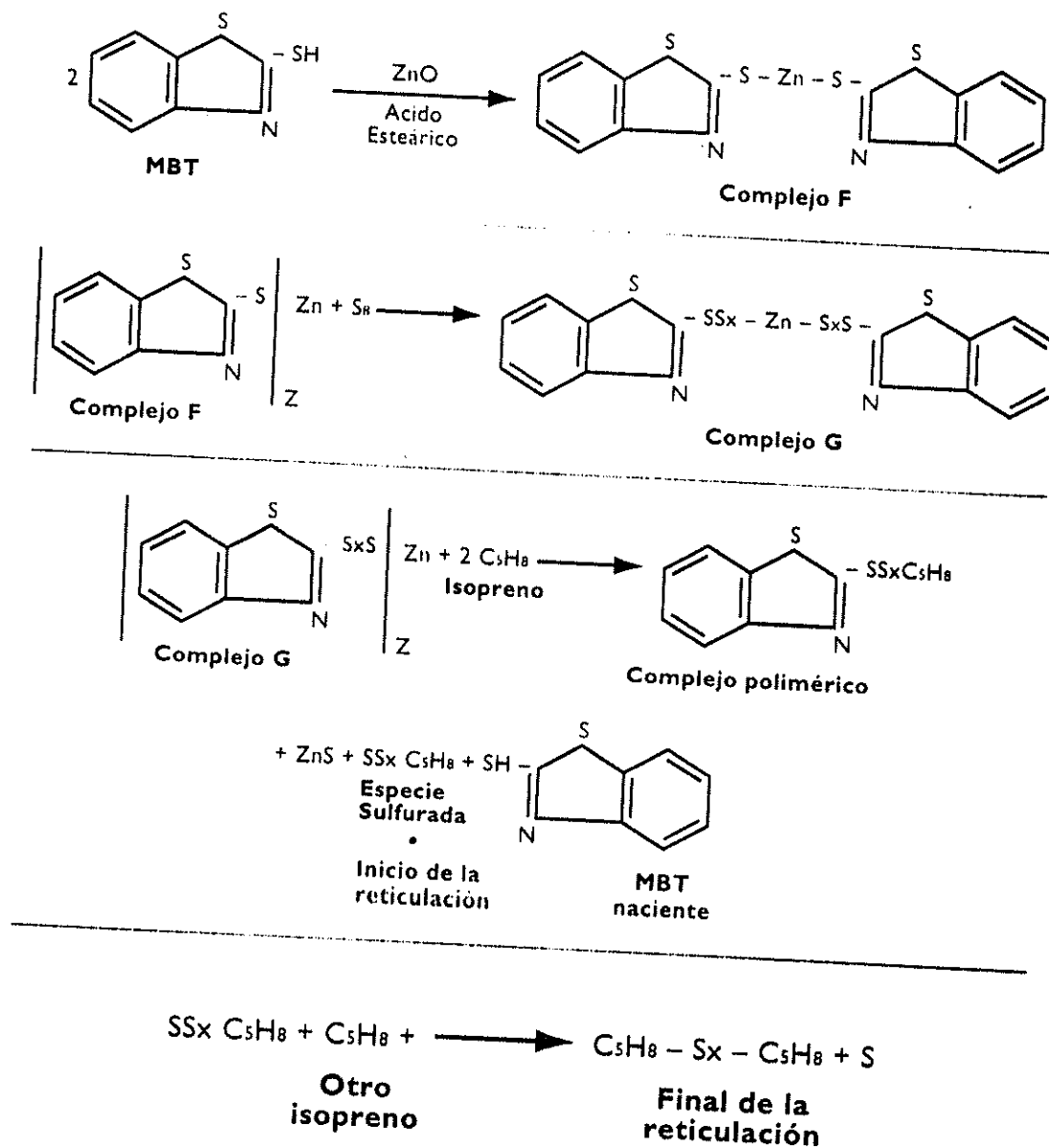


FIGURA No. 24
DURÓMETROS

FIGURA No. 24A:
FOTO DEL DURÓMETRO

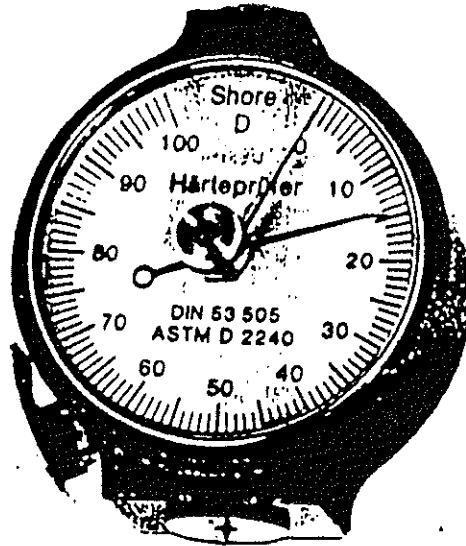


FIGURA No. 24B:
ESQUEMA DEL DURÓMETRO

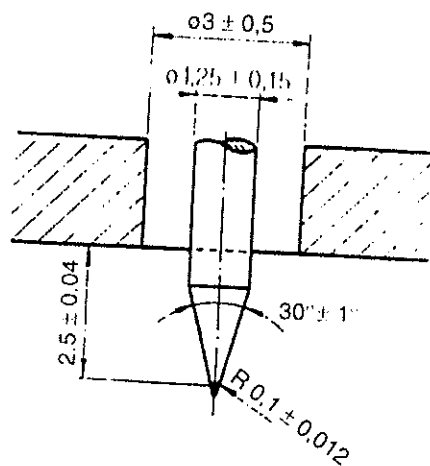


FIGURA No. 25

PROPIEDAD ESFUERZO - DEFORMACIÓN EN TRACCIÓN

FIGURA No. 25A:

PROBETA DE TRACCIÓN

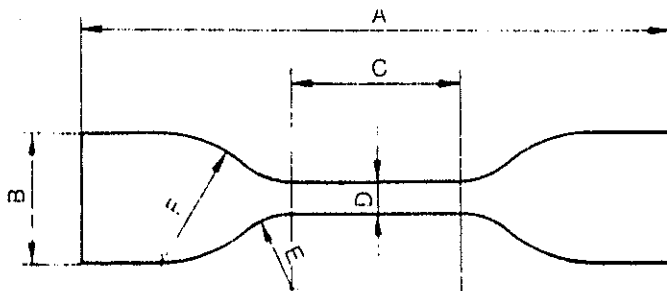


FIGURA No. 25B:

TENSIÓMETRO

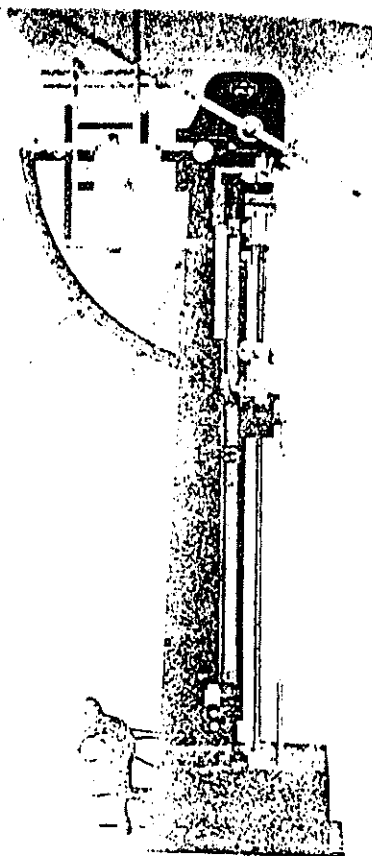


FIGURA No. 26

PROPIEDAD ESFUERZO - DEFORMACIÓN EN COMPRESIÓN

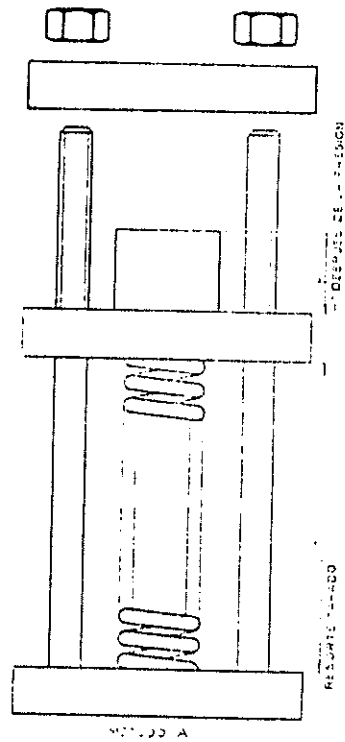


FIGURA No. 27

ESQUEMA DE UN ABRASÍMETRO

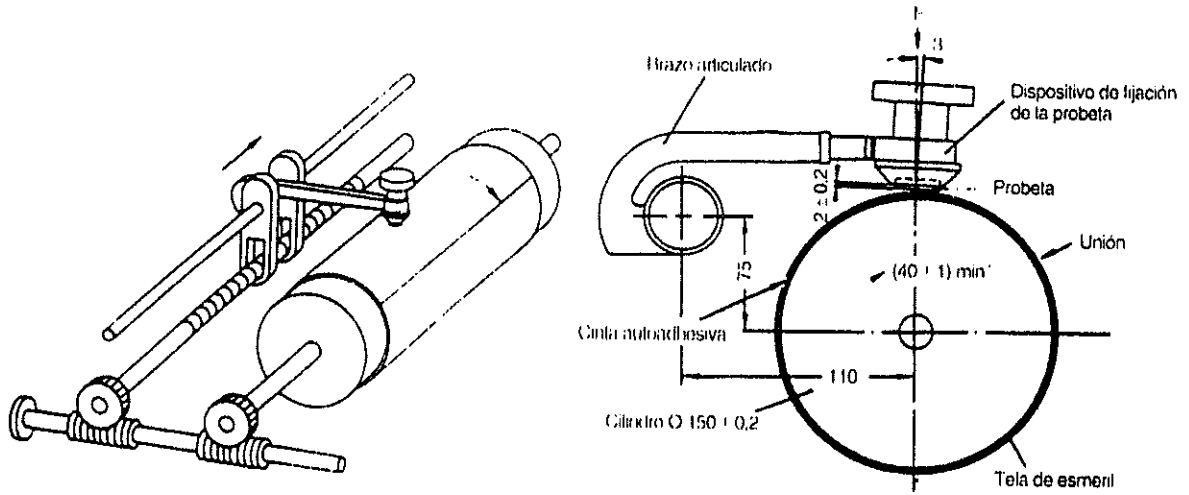


FIGURA No. 28
ESQUEMA DE UN FLEXÓMETRO

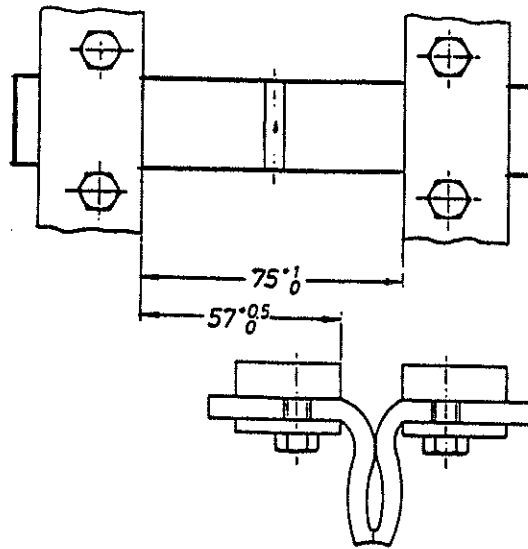


FIGURA No. 29
ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO - ESTUFA DE GEER

