

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS
RETARDADORES DE PROCESO
EN LA FABRICACION DE LLANTAS

T E S I S

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a

CARLOS CHAVEZ VALENCIA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS 1979

ABO M.7. 76

FECHA

PROC

S



TURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA.

PRESIDENTE

PROF. CARLOS KOBEH HEDERE

VOCAL

PROF. JESUS VAZQUEZ ROJAS

SECRETARIO

PROF. RODOLFO SAMANO IBAÑEZ

1er. SUPLENTE

PROF. CLAUDIO A. AGUILAR MARTINEZ

2do. SUPLENTE

PROF. FIDEL FIGUEROA MARTINEZ

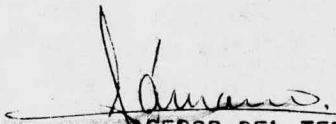
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

COMPANIA HULERA GOOD YEAR-OYO



SUSTENTANTE

CARLOS CHAVEZ VALENCIA



ASESOR DEL TEMA

I.Q. RODOLFO SAMANO IBAÑEZ

A mis Padres

Ruffo y Rosa

Como agradecimiento a sus esfuerzos, su
gran cariño y comprensión que siempre me
han brindado.

A mis Hermanos:

Guadalupe, Rosa, Lourdes, Bárbara,
Rodolfo, Gerardo y José Juan,
por el cariño y amistad con que
siempre hemos convivido.

A mis Sobrinos: Patricia, Gerardo,

Blanca, Carlos,

Ricardo y Bárbara.

A Xiomara como agradecimiento
al gran cariño, ayuda y apoyo
que me ha brindado.

A mis amigos.

**A las personas que colaboraron
en la realización de éste tra-
bajo, como agradecimiento a su
valiosa ayuda.**

A los Sres: I.Q. Rodolfo Sámano Ibáñez,
Químico, José Camarena Espinoza e
I.Q. Jesús Vézquez Rojas,
por sus valiosos consejos.

A todos mis maestros y compañeros.

Al Honorable Jurado.

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS RETARDADORES DE PROCESO
EN LA FABRICACION DE LLANTAS.

- I.- INTRODUCCION.
- II.- HISTORIA DEL HULE.
- III.- CONSIDERACIONES TEORICAS.
- IV.- PROPIEDADES DE LOS RETARDADORES.
- V.- EFECTOS DE DOS RETARDADORES EN MEZCLAS
EXPERIMENTALES.
- VI.- CONCLUSIONES.
- VII.- BIBLIOGRAFIA.

I N D I C E.

	PAG.
I.- INTRODUCCION.....	1
II.- HISTORIA DEL HULE.....	3
III.- CONSIDERACIONES TEORICAS.....	13
IV.- PROPIEDADES DE LOS RETARDADORES.....	25
V.- EFECTOS DE DOS RETARDADORES EN MEZ- CLAS EXPERIMENTALES.....	38
VI.- CONCLUSIONES.....	89
VII.- BIBLIOGRAFIA.....	91

I.- INTRODUCCION.

I.- INTRODUCCION.

El desarrollo de la Industria Hulera, se viene incrementando día a día en todo el mundo y constituye uno de los sectores importantes en el desarrollo económico de un país.

México tiene una autosuficiencia casi total en artículos de hule, y una de las metas en ésta industria, es desarrollar tecnología propia para obtener mejores compuestos de hule.

Eran muy pocos los artículos de hule que se fabricaban al inicio de éste siglo, pero cada día se ven infinidad de productos constituidos con éste material, como serían: llantas, mangueras, botas, tacones, bandas, juguetes, empaques y una gran variedad de artículos más.

En el país operan actualmente alrededor de 80 fábricas productoras de compuestos de hule, siendo las llantas el principal producto de la Industria Hulera.

La llanta no solo es el principal producto de éstas industrias, sino también el más delicado por la función vital que desempeña. Por ésto mismo y sabiendo que cada día se construyen vehiculos que desarrollan velocidades cada vez mayores, éste artículo debe estar construido con las materias primas óptimas y la tecnología más moderna.

Por tal motivo, es importante el desarrollo de tecnología para la construcción de llantas, incluyendo el uso de materiales que en ella intervienen.

Los retardadores de proceso son una parte de la materia prima que intervienen en la elaboración de compuestos de hule.

La función que desempeñan es dotar al compuesto de hule de - una mayor seguridad en su procesamiento y no prevulcanizar - antes de llegar a las prensas de moldeo.

El uso de retardadores químicos, es una alternativa para elegir el acelerador ó de seleccionar la temperatura de - operación para controlar el quemamiento de los compuestos de hule. Más que nada, ayudan a que operaciones de mezcladob, ca-landreado y tubulado, en las cuales se aplica un tratamiento térmico durante un tiempo determinado, se lleven a cabo sin que los compuestos de hule prevulcanicen.

La evaluación de éstos retardadores es importante en la elaboración de compuestos de hule más seguros en proceso, - independientemente de la optimización de propiedades físicas.

El presente trabajo, tiene por objeto el estudio de los retardadores más usados para tal fin en el proceso de fabricación de llantas.

II.- HISTORIA DEL HULE

a) HULE NATURAL

b) HULE SINTETICO.

BREVE HISTORIA DEL HULE.

El principal constituyente de una mezcla para obtener un artículo como es la llanta, es el hule, ya que es empleado en grandes cantidades ó volúmenes.

Los podemos dividir en dos grupos:

- a) Hule Natural
- b) Hule Sintético.
- a) HULE NATURAL.

Los primeros datos que se tienen en la historia del conocimiento de hule, datan de antes del descubrimiento de América.

Estudios hechos por el Arqueologo Grann sobre la civilización Maya en Honduras, revelan el uso de bolas ó pelotas de hule en el juego llamado "Tlachtli", en los comienzos del siglo - XI. Estas pelotas eran fabricadas con el líquido que escurría de las insiciones hechas en determinados árboles.

Otras investigaciones arqueológicas, demuestran que también los Olmecas utilizaban el hule como incienso y para impermeabilizar telas.

En Haití, Cristobal Colón, observó como los nativos obtenían pelotas de una resina elástica, producto de los cortes efectuados en determinados árboles.

Moctezuma, hizo enseñar a Hernán Cortéz, el arte de confeccionar pelotas de goma, como las usadas en su juego, y consistía en coleccionar el jugo que destilaba de los cortes hechos en la corteza de unos árboles y, por moldeado manual, lo apelmazaban formando las pelotas.

El primer estudio de carácter científico del caucho, fue efectuado por el investigador francés Charles Marie de La Condamine, quién fue enviado por el gobierno francés a fin de determinar la longitud de un arco situado a una latitud por debajo del Ecuador,

En 1736, llegó a Guayaquil, exploró el Ecuador y las ribe-
ras del Amazonas, reportando a la Academia de Ciencias de París cómo los nativos de la provincia de Esmeralda, Brasil, cortaban la corteza del árbol llamado "Hevea", y cómo escurría por el -
corte un líquido blanco lechoso, que se solidificaba gradual-
mente en contacto con el aire. A éste líquido le llamó "Cuau-
tchouc".

Los primeros ensayos fueron encaminados a encontrar un di-
solvente del hule que permitiera su aplicación de los indígenas,
fueron Erissante y Mackuer, (franceses), quienes en 1761, se-
ñalaron la esencia de trementina y el éter como sus mejores -
disolventes.

Muchos trataron de industrializar el hule y llegaron a -
fabricar tubos impermeables, gomas de borrar y telas ahuladas,
pero no progresaron debido principalmente a que la pegajosidad
y elasticidad no desaparecían de los artículos que fabricaban.

Fue hasta 1839, cuando Charles Goodyear, en Estados Uni--
dos y en 1834, Hancock, en Inglaterra, descubrieron por sepa-
rado la vulcanización por medio de la aplicación de azufre y -
calor al hule. Modificandose las propiedades iniciales, se -
hizo más resistente y dio lugar a un sin número de usos.

Con el descubrimiento de la vulcanización, la industria hulera ha ido en aumento cada día. Se empezó a fabricar telas ahuladas, suelas para calzado, tubos y mangueras, bandas, gomas de borrar; pero la producción en gran escala se inició con llantas para bicicleta y se incrementó con las de automóvil, y cada día se producen más artículos.

Fue hasta la segunda década del siglo XX, en que la industria del caucho en las plantaciones se había desarrollado tanto, que era factible coleccionar, preservar y transportarlo en gran escala. Este hecho, juntamente con el crecimiento de la industria hulera, dio un renovado interés en el estudio científico y en sus usos.

Hule Natural.

Prácticamente todo el hule natural que se usa comercialmente, se obtiene del árbol conocido botánicamente como *Hevea Brasiliensis*, un miembro de la familia Euphorbiaceae. Este árbol tiene una corteza grisácea y lisa, hojas anchas parecidas al olmo. Los árboles silvestres en el Brasil, algunas veces tienen una altura de 30 mts. ó más, pero en las plantaciones todavía no se alcanza esa altura. Se necesita para su crecimiento, un clima húmedo caliente, donde la temperatura nunca sea menor de 16°C.

Haciendo un corte transversal en el tronco del árbol, se encuentran las siguientes partes: la corteza formada por una capa exterior delgada prácticamente muerta, en seguida se localiza la corteza propiamente dicha, luego una capa delgada conocida como "cambium", esta es la parte más delicada, la cual no puede tocarse sin dañar al árbol.

La parte interior del cambiun, es la llamada madera de sabia, donde están alojados la mayoría de los vasos que conducen alimento y agua, y en la parte más cercana al centro - del tronco está la madera, que soporta el peso del árbol.

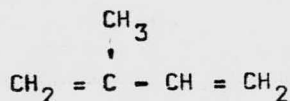
El sistema estilo de arenque, es un corte usado especialmente por los nativos para coleccionar el látex. Alrededor se comienza a la máxima altura que el cortador pueda alcanzar, - después de 3 ó 4 años del corte, la incisión alcanzará el - suelo.

Quando se termina éste primer corte, se empieza en otra - tercera parte del árbol. De ésta manera, está una tercera parte destinada a las funciones vitales, otra se está curando y - la otra se está cortando, cubriendose así el cicão.

Estructura del Hule Natural.

El estudio químico del hule, se inicio desde el siglo XIV. Dumas, Liebig y Dalton, estudiaron el aceite obtenido por la dilatación destructiva del hule. En 1826, Faraday aisló un producto llamado dipenteno, de fórmula: $C_{10}H_{16}$.

Por último, Arenville Williams, en 1860, por medio de una pirólisis a una temperatura de 300 a 350°C a bajo vacío, consiguió romper la molécula y entre los productos de la destilación, aisló un líquido de bajo punto de ebullición y de fórmula C_5H_8 al que se denominó hemipenteno ó isopreno. La fórmula desarrollada del isopreno es:



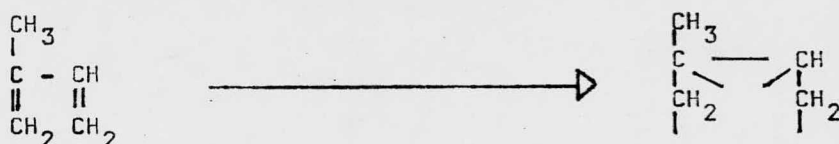
Isopreno

(2 metil, 1,3 Butadieno)

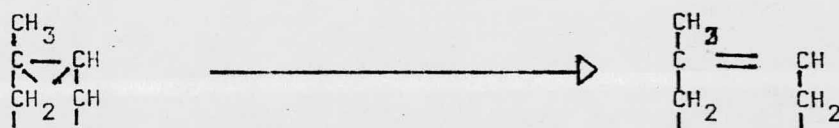
El isopreno es el producto más simple resultante de la pirólisis del hule, y su análisis da resultados concordantes con la fórmula bruta C_5H_8 . El polímero se halla constituido por un gran número de unidades de isopreno, del cual se obtienen sustancias macromoleculares con propiedades elásticas. - Por tanto, la molécula de hule es producto de la polimerización del isopreno.

El mecanismo de reacción entre dos ó más moléculas de isopreno es:

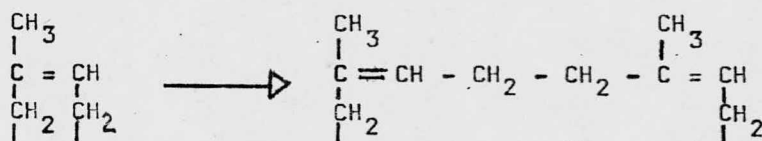
Abertura de la doble ligadura:



Reajuste con la formación de una doble ligadura y activación de los carbonos 1 y 4:



Formación de una cadena di-isoprenica con los carbonos 1 y 8 activados:



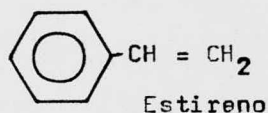
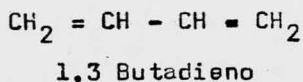
Continuación de la reacción hasta llegar a una macromolécula de "n" número de monómeros.

b) HULES SINTETICOS.

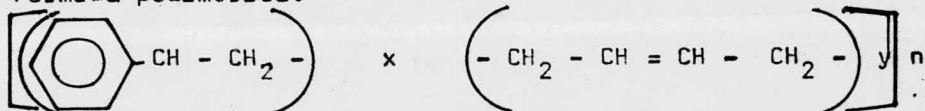
En la actualidad, existen varios tipos de hules sintéticos, de los cuales están perfectamente individualizados según las características impartidas al vulcanizado, así como su composición química y su estructura molecular, junto con sus propiedades físicas y químicas. Entre los hules sintéticos más usados tenemos:

Estireno-Butadieno (SBR).

Es actualmente el elastómero de más consumo para propósitos generales. Tiene como monómeros, el 1,3 Butadieno y el Estireno:



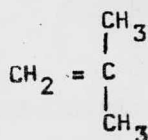
Fórmula polimérica:



Butilos (IIR).

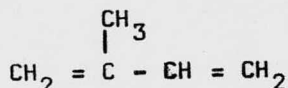
Debido a su estructura, éste elastómero tiene baja permeabilidad a los gases, razón por la cual su utilización principal es en compuestos para cámaras de neumáticos; también muestra buenas características de resistencia al ozono, intemperismo, calor, productos químicos y abrasión, por lo cual éste hule es muy eficaz en condiciones muy severas del ambiente.

También ofrece amplias perspectivas de utilización en -
 otras aplicaciones; tiene como monómeros: Isobutileno y el -
 Isopreno:



Isobutileno

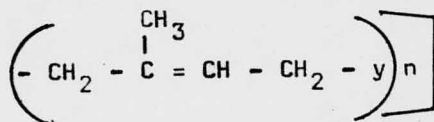
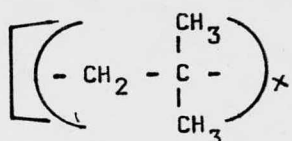
(2 metil, 1 propeno)



Isopreno

(2 metil, 1,3 Butadieno)

Fórmula polimérica:



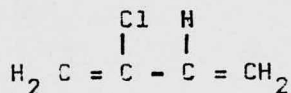
Poli: (Isobutileno - co - Isopreno)

Cloropreno.

Fué el primer polímero sintético que se produjo comercialmente (1935), quedando desde entonces como una importante materia prima.

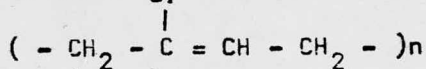
Los productos fabricados con éste material, muestran alta resistencia al envejecimiento por oxígeno, buena resistencia al ozono, a la degradación térmica, al hinchamiento en contacto con ceras, gases ó hidrocarburos alifáticos. Como material puro se usa en adhesivos y pegamentos con muy buenos resultados.

Tiene como monómeros: 2 cloro, 1,3 Butadieno (cloropreno).



2 cloro, 1,3 Butadieno
(cloropreno)

Fórmula polimérica: Cl



Policloropreno.

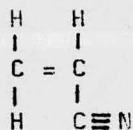
Nitrilos (NBR).

Con la utilización de los nitrilos se logra una alta resistencia a combustibles y aceites, así como a solventes.

Tiene los monómeros: 1,3 Butadieno y Acrilonitrilo:

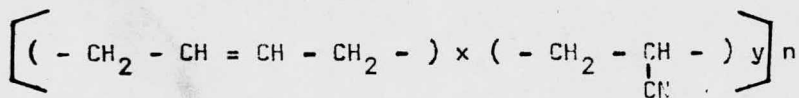


1,3 Butadieno



Acrilonitrilo

Fórmula polimérica:



Poli: (Butadieno - co - Acrilonitrilo).

Además de éstos hules sintéticos, existen varios tipos básicos más que cubren un rango muy amplio de propiedades:

Polibutadienos

Poliuretanos

Polisulfuros

Acrílicos

Silicones

Elastómeros Fluorados

Polímeros Etileno/propileno

Poliétilenos Clorosulfurados

EVALUACION DE ELASTOMEROS Y SUS PROPIEDADES.

ELASTOMEROS PROPIEDADES	Hule Natural	Poli-Isopreno	SBR	Cloropreno	NBR	Butilo	Poli-Butadieno	EPDM	Poli-Uretano	Poli-Acrilato	Silicon
PROPIEDADES FISICAS:											
Fuerza Tensil	1	2	2	2	2	2	2	2	1+	3	4
Elongación	2	1	2	1	2	1	2	2	1	3	1
Compresión	2	3	2	2	2	3	3	3	1	2	1
Resilencia	1+	1+	2	1	2	3	1+	2	1	2	2
Resistividad Elec.	1	1	1	3	4	1	1	1	2	3	1
RESISTENCIA MECANICA:											
Desgarre	1	2	3	2	2	2	2	4	1	3	3
Abrasión	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2	3
Rajaduras	1	1	2	2	2	1	3	2	2	2	3
RESISTENCIA TERMICA:											
Calor	2	3	2	2	2	1	3	1	2	1	1
Baja Temperatura	2	2	3	3	3	3	2	2	3	4	1
RESISTENCIA AMBIENTAL:											
Agua	1	1	1	2	1	1	1	1	2	3	2
Acidos	2	2	2	2	2	1	2	1	3	3	3
Alcalis	2	2	2	2	2	1	2	1	3	4	3
Hidrocarburos											
Alifaticos	4	4	4	2	1	4	4	4	1	1	2
Hidrocarburos											
Aromaticos	4	4	4	4	2	2	4	3	3	4	3
Solventes											
Clorinados	4	4	4	4	4	4	4	4	2	4	3
Cetonas	2	2	2	3	4	2	4	1	4	4	3
Alcohol	2	2	3	3	1	1	2	4	2	4	2
A Aceites Lubricantes	4	4	4	2	1	4	4	4	2	1	4
Aceites Sintéticos	3	3	4	4	2	3	3	3	4	2	3
Aceites Hidraulicos	4	4	3	2	3	3	4	2	4	2	4
Combustibles	4	4	4	2	1	4	4	4	1	1	3
Interperie	3	3	3	1	2	1	3	1	1	1	1
Oxidación	2	1	2	2	2	1	1	2	1	1	1
Ozono	4	4	4	1	4	1	4	1	1	1	1

CALIFICACION : 1= Exelente; 2= Bueno; 3= Regular; 4= Pobre.

III.- CONSIDERACIONES TEORICAS.

- a) MATERIA PRIMA QUE INTERVIENE EN LA
ELABORACION DE UNA FORMULA PARA -
COMPUESTOS DE HULE.**
- b) TEORIA DE VULCANIZACION.**
- c) PROCESO DE FABRICACION DE LLANTAS.**

**a) MATERIA PRIMA QUE INTERVIENE EN LA ELABORACION
DE UNA FORMULA PARA COMPUESTOS DE HULE.**

La clasificación de materias primas, se basa en las funciones respectivas de cada uno de los materiales que intervienen en una formulación de un compuesto de hule.

Los componentes básicos y funcionales de un compuesto de hule, son los siguientes:

1) ELASTOMEROS	_____	NATURAL SINTETICO REGENERADO
2) VULCANIZANTES	_____	AZUFRE Y OTROS MATERIA- LES DE ESTE TIPO
3) ACELERADORES	_____	LENTOS, ACTIVIDAD MEDIA Y ULTRA RAPIDOS
4) ACTIVADORES	_____	INORGANICOS Y ORGANICOS
5) INHIBIDORES	_____	RETARDADORES
6) CARGAS	_____	REFORZANTES INERTES
7) ABLANDADORES	_____	PLASTIFICANTES QUIMICOS PLASTIFICANTES FISICOS
8) ANTIOXIDANTES	_____	MANCHANTES NO MANCHANTES
9) COMPONENTES ESPECIALES	—	COLORANTES ADHESIVOS PEPTIZANTES OTROS

1) ELASTOMEROS.

El principal constituyente de una mezcla, es el elastómero y podemos clasificarlo en tres grupos a saber:

- A.- Hule Natural
- B.- Hules Sintéticos
- C.- Hules Regenerados.

2) VULCANIZANTES.

La vulcanización fué descubierta en 1833 por Charles Goodyear, y desde entonces el azufre ha sido el ingrediente esencial de todos los compuestos de hule comercial, aunque existen algunos otros agentes vulcanizantes como son: selenio, peroxido de benzoilo y otros metales parecidos.

La cantidad de azufre en un compuesto, varía grandemente con el tipo de hule y con los aceleradores usados.

Actualmente se usa de 0.5 a 4 partes por 100 de polímero dependiendo de las características finales del compuesto.

3) ACELERADORES.

Los aceleradores pueden ser divididos en orgánicos e inorgánicos.

Algunos de los más usuales del tipo inorgánico son: óxido de plomo, cal hidratada, magnesia y selenio, que son usados únicamente para productos especiales.

Los aceleradores orgánicos son numerosos, pero los tipos más usados son: Tiuranos, ditiocarbamatos, que son aceleradores ultrarápidos, aceleradores medio y bajos, como guanidinas y tiazoles.

Los tiazoles, son los aceleradores efectivos para temperaturas medias y altas y ofrece un amplio rango de velocidades de vulcanización.

Los aceleradores más usados son:

Guanidinas:	DPG Difenil Guanidina
	DOTG Di Orto Tolil Guanidina
Tiazoles:	MBT Mercapto de Benzotiazol
	MBTS Sulfuro de Benzotiazol
	NOBS N Oxi Dietilen-Benzotiazol 2
Tiuranos:	TMTD Disulfuro de Tetrame-- til Tiurano (TUEX)

4) ACTIVADORES.

Los ácidos grasos como el ácido esteárico, oleico, palmítico, entre otros y el óxido de zinc, son los activadores más usados.

El óxido de zinc, por su alto peso específico, es necesario usar 3.5 partes como máximo por cada 100 de polímero. Se usa una mayor cantidad cuando es necesaria una buena resistencia al calor en el compuesto. El óxido de zinc aumenta la velocidad de vulcanización y mejora las propiedades físicas del compuesto.

5) INHIBIDORES.

Los inhibidores son los agentes retardadores de proceso. Estos retardadores son los auxiliares del proceso de fabricación, ya que brindan una seguridad de prevulcanización a cierta temperatura.

Existen procesos en la fabricación de llantas, anteriores al proceso de vulcanización, éstos son: mezclado, tubulado y calandreado, los cuales se llevan a cabo a varias temperaturas según el tipo de compuesto, sin llegar a una temperatura aplicada en el proceso de vulcanización (180°C. aproximadamente.)

Estos procesos de mezclado, tubulado y calandreado, se explicaran posteriormente.

El compuesto de hule puede llegar a quemarse durante el tiempo en que se lleven a cabo éstos procesos, teniendo como consecuencia: desechos de hule, averías en la maquinaria ó equipo empleado, pérdida de tiempo de mano de obra, entre otras cosas.

Por tal motivo se ha llegado a la utilización de agentes retardadores, que tengan como principal función prolongar el tiempo de quemamiento de los compuestos de hule y así darle seguridad al desarrollo de cada uno de los procesos afectados.

De éstos retardadores, hablaremos en capítulos posteriores.

6) CARGAS.

El material reforzante más usado es el negro de humo.

Hace algunos años el negro de humo para éste propósito era hecho de gas natural por el proceso de canal, pero métodos recientes han sido desarrollados para hacer excelentes negros reforzantes por el proceso de horno, usando tanto gas como aceite en las cargas de alimentación.

Además de los negro de humo hay algunos materiales inorgánicos como el Oxido de Zinc, Silicatos Hidratados que actúan como agentes reforzantes y que pueden ser usados en compuestos de color.

Inertes ó Diluyentes.

Muchas sustancias pueden ser agregadas relativamente en grandes proporciones sin afectar las propiedades físicas. Estos materiales son generalmente usados para obtener un mejor procesado y bajar los costos de los compuestos.

En la selección de una carga para reducción de costos, es importante considerar el costo volumétrico y no el costo por peso.

Las cargas diluyentes tienden a hacer más inerte el compuesto y facilitan su manejo en varias partes del proceso, como calandreado y tubulado. Los más comunes son carbonatos de calcio, barita, talco, polvo de pizarra, fibra de madera, fibra de algodón, rayon, nylon.

7) ABLANDADORES.

Es necesario agregar algunos materiales como son aceites vegetales, minerales, ceras, alquitranes, conocidos todos ellos como ablandadores y plastificantes de los compuestos de hule con el objeto de ayudar a un mejor procesado.

Al agregar aceite, lo que se logra es un deslizamiento de unas cadenas sobre otras y así hacer fluir a la masa del hule más fácilmente. Las moléculas del hule tienden a pegarse unas a otras y un poco de aceite entre éstas cadenas debilitará ésta atracción.

Existen en la actualidad más de 600 plastificantes diferentes, por lo que es necesario escoger aquel que, estudiando su composición y comportamiento de una muestra de hule dada, produzca la máxima calidad, el proceso más fácil y el costo más bajo.

8) ANTIOXIDANTES.

Estos materiales abarcan rangos de productos que varían desde las parafinas, hasta los complejos químicos capaces de retardar la oxidación atmosférica. Pueden ser divididos en dos clases:

A) Las parafinas, las cuales emigran a la superficie -- para dar una capa protectora contra la oxidación en la superficie por envejecimiento.

B) Productos químicos que retardan la oxidación ó la de polimerización, y que se subdividen en manchantes y no manchantes.

9) COMPONENTES ESPECIALES.

Materias Colorantes. Actualmente la mayoría de los colorantes usados en el hule, son pigmentos orgánicos, aunque algunos pigmentos inorgánicos son usados como óxidos de titanio y fierro.

Los colorantes orgánicos permiten obtener gran variedad de colores.

Con éstos compuestos, es necesario usar una pequeña cantidad de pigmento blanco como dióxido de titanio para que desarrollen completamente su color.

Adhesivos.

En general éstos materiales son usados para unir al compuesto u otro sustrato. Los más usuales son las resinas fenólicas.

Agentes Peptizantes.

El hule natural y el GRS, son usualmente difíciles de procesar y el nervio queda casi intacto dependiendo del grado de masticación. Materiales llamados peptizantes, ayudan a la masticación.

Los peptizantes más usados son los mercaptanos ó tiofenoles fluorinados, y es suficiente de 0.1 a 0.25 partes por 100 de hule dependiendo de la temperatura de masticación.

b) TEORIA DE VULCANIZACION.

El término "VULCANIZACION", se aplica a todo proceso en el cual, al "hule crudo" y materiales semejantes cuando son tratados con determinados productos químicos, se observan los siguientes cambios físicos tanto en hules naturales como sintéticos,

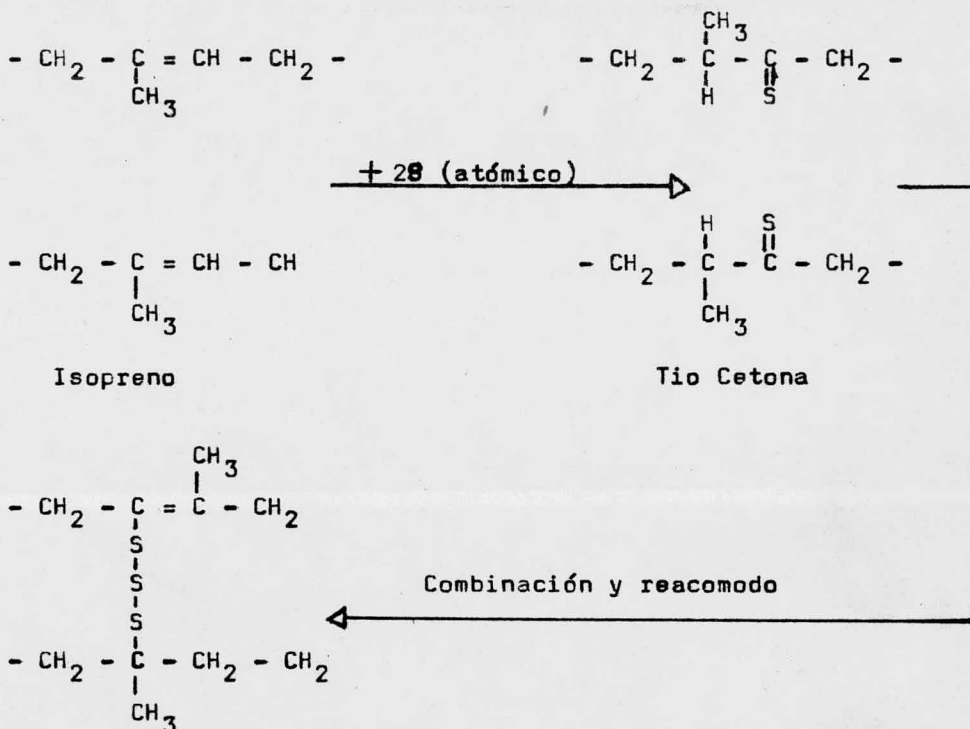
- 1.- Eliminación de la pegajosidad.
- 2.- Aumento en la fuerza de tensión a la ruptura.
- 3.- Disminución de su solubilidad en disolventes.
- 4.- Menor fluidez y plasticidad.
- 5.- Aumento en la elasticidad.
- 6.- Disminución en la sensibilidad a la temperatura.

Muchas teorías han surgido para explicar el mecanismo de la vulcanización y solo se ha llegado a la conclusión de que "no es un simple fenómeno químico". No se sabe exactamente el comportamiento del hule frente al azufre y en presencia de otras sustancias químicas (aceleradores, antioxidantes y retardadores, entre otros). Es de interés hacer notar que en la literatura sobre estudios de vulcanización, es muy común la frase: "Es la opinión de los autores". Sin embargo un resumen de las teorías más recientes ayudan a tratar de explicar éste proceso.

El siguiente mecanismo se aplica a: hule natural, hules SBR, neoprenos y nitrilos.

Se considera que la vulcanización es en primer lugar un proceso de "unión de cadena". Esto se acepta para la mayoría de los hules, pero NO para los "acrílicos", donde se usan agentes alcalinos como vulcanizantes.

Se puede considerar de una manera semejante a la reacción del azufre con compuestos orgánicos no saturados (hidrocarburos), dando lugar a la formación de puentes de azufre; luego se puede efectuar la siguiente reacción entre el azufre atómico y el isopreno ($C_5 H_8$), unidad básica del hule:

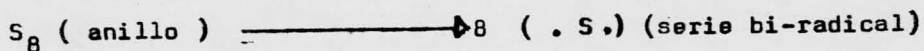


Hule Vulcanizado.

El ejemplo anterior, ilustra cómo el azufre une los dos segmentos de isopreno a átomos de carbono diferentes. En la misma forma dos cadenas largas de hidrocarburos no saturados, pueden, por medio de puentes, formar un compuesto de peso molecular elevado en forma de una red molecular tridimensional, a la cual se le aplica al término VULCANIZADO.

La distribución de las ligaduras del azufre, no siempre son uniformes, presentandose en puntos muy distantes e muy cercanos en la misma molécula de hule.

Se acepta generalmente que la vulcanización se efectuara cuando el azufre ordinario que existe en forma de anillo inerte se convierta por el calor u otros medios en radicales de azufre.



Los puntos representan electrones que normalmente se -- presenta en pares en la forma estable (anillo). Al romperlo por el calor se produce una forma inestable descrita como radical libre.

c) PROCESO DE FABRICACION DE LLANTAS.

Para obtener un objeto de hule, es necesario realizar una serie de operaciones en que se parte del hule crudo, al que se incorpora los ingredientes necesarios para obtener una mezcla, después poner ésta bajo la forma de empleo y vulcanizarla.

Transformación Física del Hule Crudo.

La transformación física del hule crudo, consiste en una plastificación y se logra por medio de un molino masticador ó un Bambury. Esta plastificación es necesaria para facilitar la incorporación de los alimentos.

Incorporación de Diversos Ingredientes.

Esta operación se denomina mezclado, que se hace igualmente en molinos mezcladores que en Bambury, haciendose varios pasos con el objeto de tener una mejor eficiencia y mayor seguridad en el proceso.

Modelado del Producto.

Es con el objeto de empezar a darle forma a las partes de que se componen las llantas, tales como piso, armazón, costados y demás.

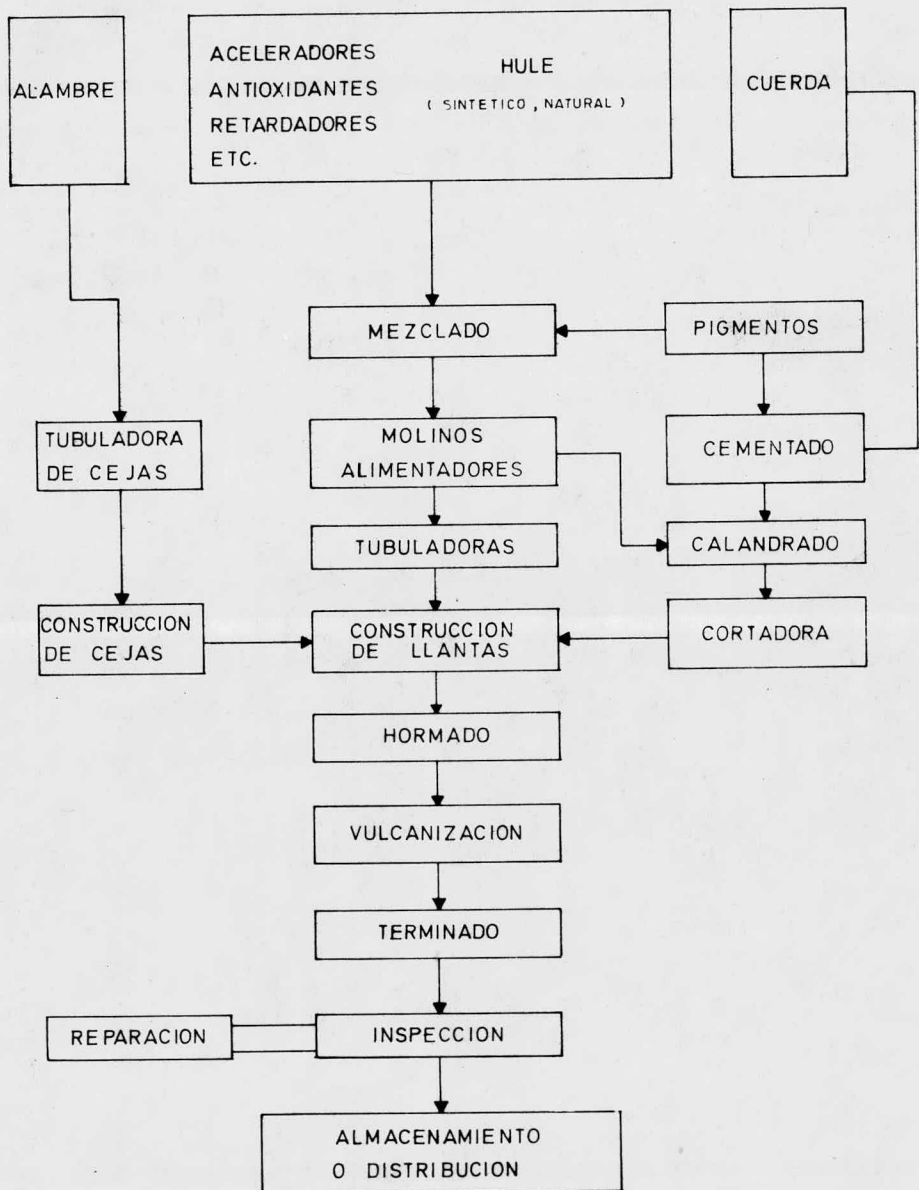
Esto se lleva a cabo según los pasos, por un calandreado, un friccionado y un tubulado, con las máquinas correspondientes;

En éstos procesos, la mezcla de hule sufre un tratamiento térmico, y por éste motivo se tienen problemas de pre-vulcanización.

A continuación, se muestra un diagrama de flujo y de proceso de fabricación de llantas.

Este diagrama de proceso de fabricación de llantas, es el que regularmente se lleva a cabo en la industria llantera.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE FABRICACION DE LLANTAS



IV.- PROPIEDADES DE LOS RETARDADORES.

- a) GENERALIDADES SOBRE RETARDADORES.**
- b) PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE DIFERENTES TIPOS DE RETARDADORES.**

a) GENERALIDADES SOBRE RETARDADORES.

En la industria hulera, los retardadores químicos de proceso más usados son:

- I.- Los Retardadores Acidos Orgánicos.
- II.- Los retardadores Nitrosos.
- III.- Los Inhibidores de, Prevulcanización.

I) Retardadores Acidos Orgánicos.

Los retardadores ácidos, tales como anhídrido ftálico, - ácido benzoico ó ácido salicílico tienen gran uso, particularmente en compuestos de hule acelerados con MBT (Mercapto - Benzotiazol) y MBTS (Sulfuro de Mercapto Benzotiazol).

El Anhídrido Ftálico tiene mayor efectividad en un sistema acelerado con MBTS/DPG (Sulfato de Mercapto Benzotiazol/ Difenil Guanidina), que con el MBTS solo.

El mecanismo de los retardadores ácidos, no está aún definido.

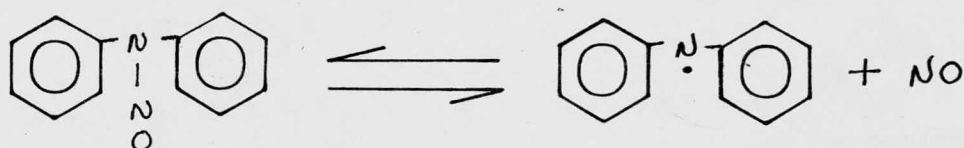
Se cree que los retardadores ácidos, pueden reaccionar con productos de degradación del acelerador y con éste provocar un decremento en la velocidad de vulcanización.

En general, el uso de retardadores ácidos es limitado por su baja seguridad de pre-vulcanización en los compuestos de hule.

II) Retardadores Nitrosos.

El retardador nitroso más usado en la industria hulefa, es el NDPA (N-Nitroso Difenil Amina). El uso de éste retardador, se limita generalmente a materiales negros donde pueda ser tolerado un manchado ó una decoloración severa.

El mecanismo de reacción de los retardadores nitrosos, - no está definido. A una temperatura alrededor de 100°C., - se tiene disociación de una especie de radicales:

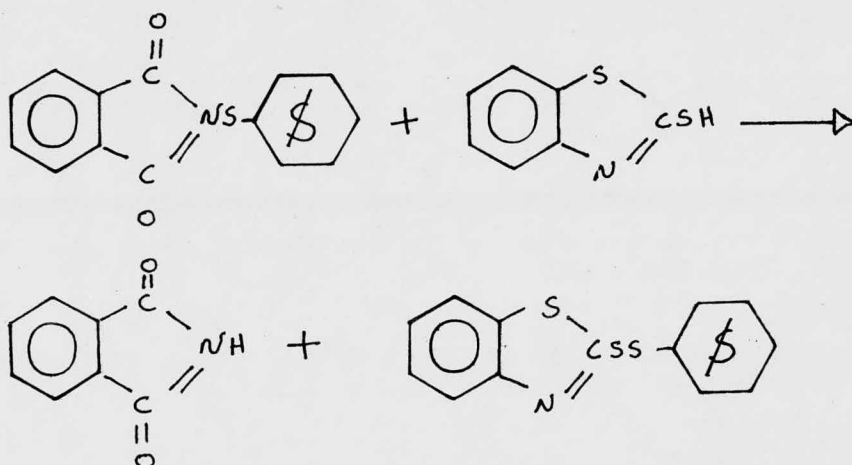


La naturaleza gaseosa de la descomposición de productos nitrosos, se ha visto como una causa de porosidad en compuestos tubulados (sobre todo en piso de llantas).

III) Inhibidores de Pre-Vulcanización.

En la década pasada, investigaciones sobre el mecanismo de la vulcanización del hule, encaminaron grandemente hacia - el desarrollo de una serie de compuestos, los cuales deberían retardar el inicio de la vulcanización. Estos materiales son definidos como Inhibidor de Pre-Vulcanización.

Los Inhibidores de Pre-Vulcanización, reaccionan rápidamente con MBT, frenando su acción de vulcanización, con lo - cual previene la acción catalítica y los subsecuentes enlaces cruzados, como lo muestra el siguiente mecanismo:



En 1970, la firma Monsanto introdujo el N-Ciclohexil -- Tioftalamida (Santogard PVI), como inhibidor de prevulcanización. Este producto ha permitido una gran seguridad de procesamiento.

Un retardador de vulcanización, no debe afectar otras - propiedades de proceso, ni debe ser afectado por otras ingredientes del compuesto de hule.

Los inhibidores de pre-vulcanización, tienen una aplicación muy grande, y ésto se demuestra con las experimentaciones y conclusiones que se efectuaron en formulaciones y en áreas - de proceso, y que posteriormente se ilustran.

A continuación se da una relación de aplicaciones muy comunes de los inhibidores de pre-vulcanización.

A.- Aplicación en los elastómeros Comunes.

Cualquier elastómero que sea vulcanizable con azufre, -- responderá a la aplicación del inhibidor de pre-vulcanización, ya sea en menor ó mayor grado.

B.- Aplicación con Diferentes Sistemas de Aceleración.

Reacciona con sistemas de vulcanización de MBTS y sulfenamidas.

El Inhibidor de Pre-Vulcanización reacciona rápidamente con el MBT, formando el Ciclohexil Tiobenzotiazol (CDB).

C.- Aplicación con Diferentes Tipos de Cargas.

Los inhibidores de pre-vulcanización, son efectivos en presencia de cargas comunes y pueden ser usados para compensar la pérdida en la seguridad de proceso por el uso de negros quemantes.

Los negros de humo (cargas), generalmente acortan el tiempo de quemado de un compuesto de hule por el calor generado durante su incorporación.

D.- Aplicación con Diferentes Tipos de Antidegradantes.

Las funciones desarrolladas en la vida de servicio de un compuesto de hule, necesitan de la acción de antidegradantes, como las para fenilen diaminas.

Estos son aditivos que pueden reducir la seguridad y así restarle efecto a los retardadores de proceso. El inhibidor de pre-vulcanización, puede compensar la pérdida en la seguridad de proceso, debido a éste tipo de antidegradantes.

b) PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE DIFERENTES TIPOS
DE RETARDADORES.

En el mercado, la mayoría de retardadores tienen nombres triviales dados por los fabricantes, y con éstos nos encontramos con nombres como: Good-rite Vultor, E.S.E.N., Retardador - J, entre otros; los cuales nos dicen muy poco ó nada de lo que son y del compuesto que los constituye.

A continuación damos una relación de los retardadores de proceso más usados y más comerciales, su componente, propiedades, hules con los que se puede mezclar y su función.

ARMEEN H T D.

COMPONENTES:	Mezclas de aminas primarias alifáticas.
PROPIEDADES:	Color canela claro, sólido ceroso, aproximadamente 95% de Amina primaria Alifática, gravedad específica 0.794 a 60°C.
SE MEZCLA CON:	Acrilonitrilo-Butadieno y con - Isopreno-Isobutileno.
FUNCION:	Retardador y agente antimanchante (0.5-1%). Es relativamente no manchante y no decolorante.

ACIDO MALEICO

COMPONENTES:	Acido maleico.
--------------	----------------

SANTOGARD PVI

COMPONENTES:	N-Ciclohexil Tioftalamida.
PROPIEDADES	Tiene una apariencia de cristales claros bronceados, con un punto de fusión de 90°C., soluble en solventes como Tolueno.
SE MEZCLA CON:	Hule Natural y Hule Sintetico.
FUNCION:	Es un inhibidor de prevulcanización, es efectivo en un amplio rango de elastómeros vulcanizables con azufre y con todos los sistemas de aceleración comunes. Es eficaz en: eliminación de problemas de chamuscado (término lafgo y corto), puede reemplazar a retardadores convencionales. Provee a los materiales crudos estabilidad de almacenaje, se puede usar con hules especiales como Butilos, Cloroprenos, Nitrilos. Incrementa la productividad de cañandrias y tubuladoras. Es no-panchante, por lo tanto se puede usar en productos blancos ó en los cuales un manchado sea importante. No es decolorante. Dos fases del mezclado (bambury y molinos) los convierte a un simple proceso de bambury.

PROPIEDADES: Tóxico, cristales, polvos ó sólidos cafés, gravedad específica alrededor de 1.59, punto de fusión -136-137°C, punto de ebullición 100°C. disponible en varias purezas y tamaño de partículas.

SE MEZCLA CON: Neopreno.

FUNCION: Retardador, se adiciona directamente al hule, retarda su quemamiento. No tiene efectos sobre las propiedades físicas de vulcanización.

ANHIDRIDO MALEICO

COMPONENTE: Anhídrido Maleico.

PROPIEDADES: Tabletas sólidas blancas, punto de solidificación 52.5°C. mínimo. Acidez como anhídrido maleico 99.5% - mínimo, color de fundición (o de fundido) 20 máximas por APHA estandard, gravedad específica como sólido 1.48, y como líquido 1.387.

SE MEZCLA CON: Hules tanto sintéticos como naturales.

FUNCION: Se adiciona directamente al hule, retarda su quemamiento ó vulcanización, no tiene efectos sobre las propiedades físicas del hule. Cuando se mezcla con el hule en cantidades de 5.15% con ácido acrílico ó acrilonitrilo y peróxido de benzoilo, baja la solubilidad.

ANHIDRIDO NADICO

COMPONENTE: Anhidrido Dicarboxilico.

PROPIEDADES: Polvo cristalino blanco; punto de fusión, 165.0°C mínimo; color - (30% de solución de acetona), 40 máximo por APHA estandard. Densidad masa 43-61 lb/ft³.

SE MEZCLA CON: Hule Natural y Sintético.

FUNCION: Es un retardador que se adiciona directamente al hule, sus ésteres son usados como agentes ablandadores.

RETARDADOR BA

COMPONENTE: Acido benzoico predominantemente.

PROPIEDADES: Sólido blanco, cristalino, no -- toxico, estable.

SE MEZCLA CON: Hule Natural y Sintético.

FUNCION: Previene el quemamiento a tempe-- raturas de mezclado y procesamien-- to. No afecta las propiedades -- finales del producto.

RETARDADOR J GOOD-RITE VULTROL.

COMPONENTE: N-Nitroso Difenil Amina.

PROPIEDADES:

Polvo café cristalino, gravedad específica 1.29, punto de fusión 63-67°C; tiene baja estabilidad de almacenaje.

SE MEZCLA CON:

Hule natural, Estireno-Butadieno, acrilonitrilo-Butadieno, isobutileno y otros látex.

FUNCION:

Tiene uso primario como retardador y uso secundario como activador, - se adiciona directamente al hule, - se dispersa rápidamente, es un excelente retardador a temperaturas de proceso y un activador ligero a - temperaturas de alto curado. Particularmente efectivo con: Dicarbamatos, sulfamidas, tiazoles y guanidinas.

En combinación con cualquiera de - ellos es menos efectivo con Aldehído aminas. Causan decoloración café en existencias de hule y en - materiales en contacto con ellos. No es recomendable su uso en materiales blancos o de color claro. Puede manchar a materiales claros - en contacto con buenos curados o - quemamientos.

APLICACIONES:

Se usa generalmente donde la coloración no tenga importancia.

RETARDADOR PD

COMPONENTE:	Anhidrido Ftálico con un agente - modificador no volátil.
PROPIEDADES:	Polvo blanco fino u hojuelas de - libre fluidez, prácticamente ino-- doro. Punto de fusión, 125-130°C., gravedad específica, 1.48-0.03; -- soluble en acetona, benceno, clo-- roformo y alcohol etílico; parcial-- mente soluble en agua, muy poco so-- luble en gasolina. Excelente esta-- bilidad de almacenaje.
SE MEZCLA CON:	Hules naturales, Estireno-Butadie-- no y Nitrilo-Butadienos.
FUNCION:	Es un excelente antichamuscante, - que disminuye la tendencia del que-- mamiento en los compuestos de hule a las temperaturas de proceso. Es eficaz con los aceleradores del ti-- po Tiazol ó combinaciones de Tiazo-- les guanidinas; es fácilmente dis-- persable, no aflora ni decolora.

RETARDADOR W

COMPONENTE:	Ingrediente activo: ácido salicíli-- co.
PROPIEDADES:	Polvo color de ante, inodoro, gra-- vedad específica, 1.48; no decolo-- ra, excelente estabilidad de alma-- cenamiento, punto flash, 160°C.

SE MEZCLA CON:

Hule natural y sintético.

FUNCION:

Retardador para aceleradores ácidos, en elastómeros y cementos. También es un activador para ciertos agentes, se dispersa rápidamente en elastómeros secos.

RETARDEX

COMPONENTE:

Acido benzoico dispersado en aceite neutro.

PROPIEDADES:

Polvo aceitoso blanco, no tóxico, gravedad específica 1.14, estable.

FUNCION:

Retardador, se adiciona directamente al hule, no manchante, dispersa rápidamente. Retarda el chamuscado a temperatura de mezclado y calandreado. Activa ligeramente a temperaturas de curado, no baja la fuerza tensil ó módulo. Tiene valor antioxidante, sube la temperatura crítica de muchos aceleradores.

ACETATO DE SODIO

COMPONENTE:

Acetato de sodio.

PROPIEDADES:

Polvo blanco pardo ó cristales incoloros, olor ligero típico, no tóxico en uso normal. Gravedad específica 1.4-1.53; -- disponible en varios tamaños de partículas y diferentes pruebas.

SE MEZCLA CON:

Hules naturales ó sintéticos, menos con el Isobutileno-Isopreno, (IIR).

FUNCION:

Retardador, se adiciona directamente al hule, Dispersa rápidamente.

SURGUM S

COMPONENTE:

Acido blanco de recina terpeno.

PROPIEDADES:

No toxico, sólidos cafés con olor a pino, densidad 1.06-1.07, punto de fusión 59-63°C. Se rompen a -- temperaturas ambiente.

SE MEZCLA CON:

Hules naturales y sintéticos.

FUNCION:

Retardador efectivo y agente anti-chamuscante, plastificante y gel - inhibidora. Es Estireno-Butadieno (SBR). Mejora la fuerza tensil, - incrementa la resistencia al desgarre y a las cortaduras en compuestos de Estireno-Butadieno.

WILTROL P Y E.S.E.N.

COMPONENTE:

Anhidrido Ftalico.

PROPIEDADES:

Polvo blanco, gravedad específica 1.52, rango de fusión 129-134°C. Soluble en Benceno y Etileno dicloro, moderadamente soluble en acetona, insoluble en agua y gasolina.

SE MEZCLA CON:

Hules sintéticos y naturales,

FUNCION:

Inhibidor de chamuscado o quemado para hules sintéticos y naturales. Más efectivos con aceleradores Tiazol/guanidina y Tiazol-tiurano, mejora la seguridad de procesamiento con un óptimo efecto sobre la velocidad de curado a temperaturas de vulcanización. Es relativamente no manchante y no decolorante, puede causar ligera decoloración en stocks blancos que estén expuestos mucho tiempo a la luz.

Con todos éstos datos de los diferentes tipos de retardadores, podemos en determinado momento experimentar con el que más se acerque a nuestras necesidades, ya sean de proceso, de formulación, de propiedades finales del producto, de condiciones climatológicas y demás.

De acuerdo a lo anterior, se escogieron dos tipos de retardadores para ser usados en fórmulas experimentales, para poder apreciar sus efectos y acción retardante, y que se demostrarán en capítulos posteriores.

Estos dos tipos de retardadores son: N-Nitroso Difenil Amina y N-Ciclohexil Tioftalamida. Son los más eficaces y que mejor se adaptan a las necesidades de cualquier industria hulera.

V.- EFECTOS DE DOS RETARDADORES EN MEZCLAS EXPERIMENTALES.

- a) GENERALIDADES.
- b) PRUEBAS QUIMICAS DE CALIDAD PARA EL N-NITROSO
DIFENIL AMINA Y N-CICLOHEXIL TIOFTALAMIDA.
- c) RESULTADOS OBTENIDOS.
- d) PRUEBAS FISICAS A FORMULACIONES EXPERIMENTALES
CON DOS TIPOS DE RETARDADORES.
- e) PRUEBAS FISICAS DE LABORATORIO PARA COMPUESTOS
DE HULE.
- f) RESULTADOS OBTENIDOS.

a) GENERALIDADES

El objetivo principal de éste estudio, es el hacer - pruebas físicas y químicas a dos tipos de retardadores, -- (N-Nitroso Difeníl Amina y N-Ciclohexil Tioftalamida), y su comportamiento en el proceso de fabricación de llantas. Se escogio éstos dos tipos de retardadores porque son los de mayor consumo en la Industria Hulera.

Para que nuestro producto, "llanta", salga al mercado, debe de cumplir una serie de pruebas de calidad. Debemos de empezar con la primera parte de nuestro proceso, que es la certificación de la materia prima. Para ésta certificación, es necesario tener un Laboratorio de Control de Calidad con dos secciones: Química y Física, para probar la materia - prima y propiedades físicas del producto en proceso respectivamente. Teniendo como base para éstas pruebas, los métodos y las especificaciones de calidad propias de cada producto.

Todo empieza desde que el material llega a la fábrica, - el almacenamiento, los empaques (bolsas, cajas ó recipientes), que contengan la materia prima, deberán ser lo más - adecuado posible. Por otra parte, para tener plena confianza de la calidad del material, las pruebas se deberán de hacer a muestras representativas de todo el material. Por este motivo se deberá aplicar un método de muestreo apropiado.

b) PRUEBAS QUIMICAS DE CALIDAD PARA EL N-NITROSO
DIFENIL AMINA Y N-CICLOHEXIL TIOFTALAMIDA.

Después de hacer el muestreo a los retardadores, las -
muestras son llevadas al Laboratorio de Control de Calidad -
para llevar a cabo sus respectivas pruebas.

Se deberá tener los límites de tolerancia aceptables -
para éstos materiales y saber en que condiciones de pureza -
se encuentran para nuestros requerimientos de proceso.

Los métodos de prueba para los retardadores deberán ser
lo más confiable posible, se tendrá el cuidado de seleccio--
nar el método de prueba más adecuado, con la bibliografía -
más completa. También es indispensable que el equipo emplea-
do esté en óptimas condiciones y que los reactivos sean los
necesarios requeridos para realizar las pruebas en cuestión.

Con todos éstos requerimientos, se podran correr las --
pruebas de calidad con toda confianza para obtener resultados
exactos, representativos del material analizado.

A continuación, se dan las especificaciones y métodos de
prueba de los dos retardadores escogidos para experimentar:
N-Nitroso Difenil Amina y N-Ciclohexil Tioftalamida.

ESPECIFICACIONES DE PRUEBA PARA EL N-NITROSO DEFENIL AMINA

PRUEBAS DE CALIDAD

LIMITES ESPECIFICADOS

- | | |
|--|---|
| 1.- Apariencia | polvo, cristales u hojuelas color café ó morado |
| 2.- Punto de fusión | 62°C, mínimo |
| 3.- Humedad | 1.0% máximo |
| 4.- Cenizas, 3 hrs. a 650 - 10° C. | 0.75% máximo |
| 5.- Acidez como H ₂ SO ₄ | 0.015% máximo. |

ESPECIFICACIONES DE PRUEBA PARA EL N-CICLOHEXIL TIOFTALAMIDA

PRUEBAS DE CALIDAD

LIMITES ESPECIFICADOS.

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1.- Apariencia | cristales claros bronceados |
| 2.- Punto de fusión | 90°C. |
| 3.0 Insoluble en Tolueno | 2.0% máximo |
| 4.- Cenizas | 0.5% máximo |
| 5.- Pérdidas por calor | 0.5% máximo. |

MÉTODOS DE PRUEBA.

APARIENCIA.

El método a seguir es por apreciación visual, el lugar deberá estar muy bien iluminado, de preferencia luz natural.

PUNTO DE FUSION.

Este método es aplicado a polvos finos que son colocados dentro de un tubo capilar.

El tubo capilar conteniendo la muestra, es suspendido dentro de un baño de silicón y calentado a una velocidad específica.

HUMEDAD.

Este método es aplicado para conocer el contenido de agua en líquidos, pastas y algunos sólidos.

Una muestra de un peso ó volúmen dado, es calentado con un solvente inmisible en agua, y el agua contenida es colectada en una trampa.

PERDIDAS POR CALOR (Volátiles).

Este método es usado para determinar la pérdida por calor de material en muestras sólidas, a una temperatura y tiempos determinados.

CENIZAS TOTALES.

Una muestra de peso conocida, es calcinada y las cenizas totales son separadas.

El residuo de material no combustible y no volátil, a esas condiciones, es llamado cenizas.

ACIDEZ COMO H_2SO_4 .

Este método es usado para determinar acidez como porcentaje de ácido sulfúrico en materiales como N-Nitroso - Difenil Amina.

Una muestra es disuelta en tolueno y agitada con agua destilada en un embudo de separación. La capa de agua es arrastrada y titulada con una solución estandarizada de - 0.005 N de NaOH, usando como indicador, Fenoftaleina.

MATERIAL INSOLUBLE EN TOLUENO.

Este método es usado para determinar la insolubilidad de los sólidos de isocianato en tolueno seco.

Una muestra anteriormente pesada, es disuelta en tolueno, filtrada y pesada su residuo.

ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO.

Una prueba muy importante que se puede realizar y que se lleva a cabo en la industria hulera para el análisis - de materia prima, es la identificación de materiales por medio de espectroscopía de infrarojo.

Esta prueba se puede hacer con un espectrofotómetro de infrarojo.

c) RESULTADO OBTENIDOS.

Siguiendo exactamente los métodos de prueba establecidos para los dos retardadores escogidos, se hizo el análisis químico (ó pruebas químicas) de calidad.

Se efectuaron pruebas a veinte embarques, llegando a los resultados siguientes:

a) el 95% de los retardadores analizados, estuvieron - dentro del rango de especificaciones dados anteriormente.

b) en el proceso de fabricación, no causará ningún problema de pre-vulcanización.

c) el 50% de éstos retardadores, se rechazaron por no - estar dentro del rango especificado de calidad.

d) se tomó muestras de éstos retardadores analizados, - para realizar experimentos descritos posteriormente en ésta - tesis.

A continuación, se dan los resultados obtenidos para cada tipo de prueba realizada a los retardadores.

N-NITROSO DIFENIL AMINA.

1) Apariencia: El 100% de los embarques analizados, tuvieron la apariencia especificada.

Las demás pruebas se muestran ó indican en gráficas posteriores.

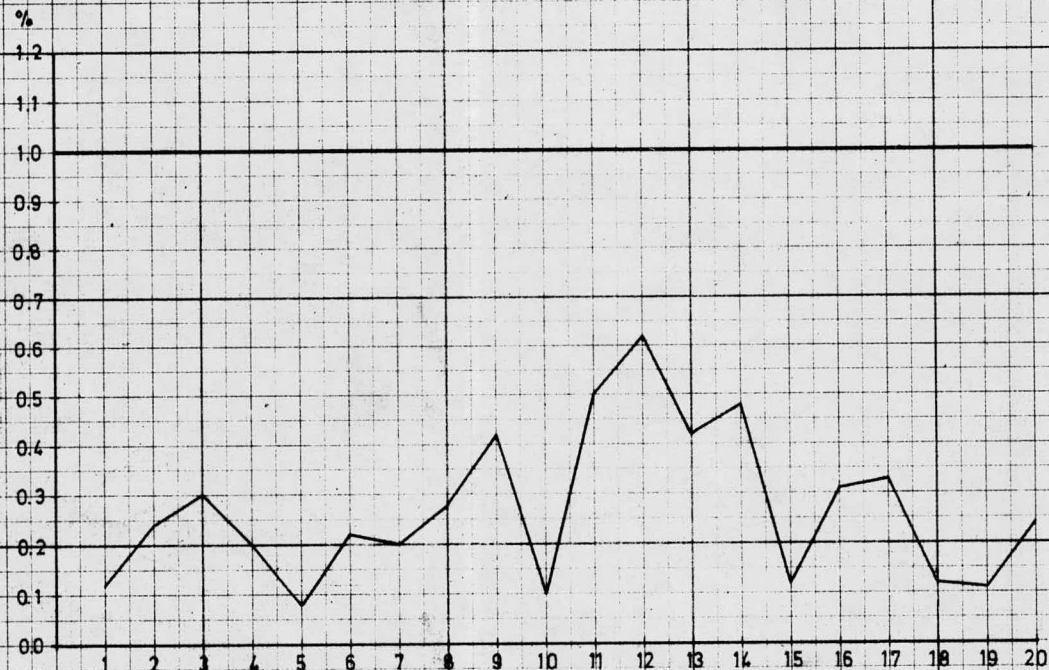
N-CICLOHEXIL TIOFTALAMIDA.

1) Apariencia: El 100% de los embarques analizados, tuvieron la apariencia especificada.

Los resultados de las demás pruebas, se muestran en las - siguientes gráficas.

N-NITROSO DIFENIL AMINA

2.-HUMEDAD 1.0% MAXIMO



No. MUESTRA

N-NITROSO DIFENIL AMINA

3-PUNTO DE FUSION 62.0°C MINIMO

°C

75

70

65

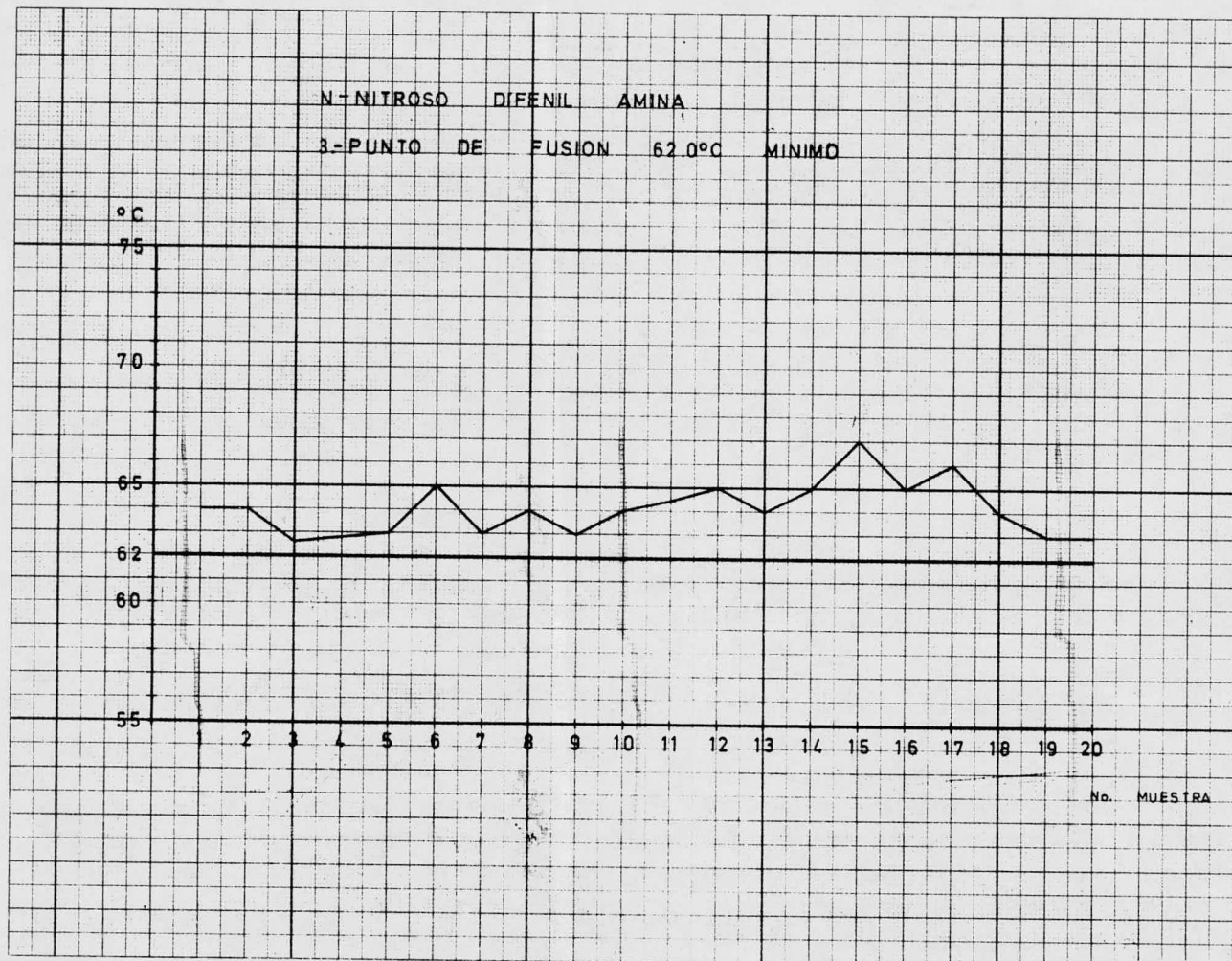
62

60

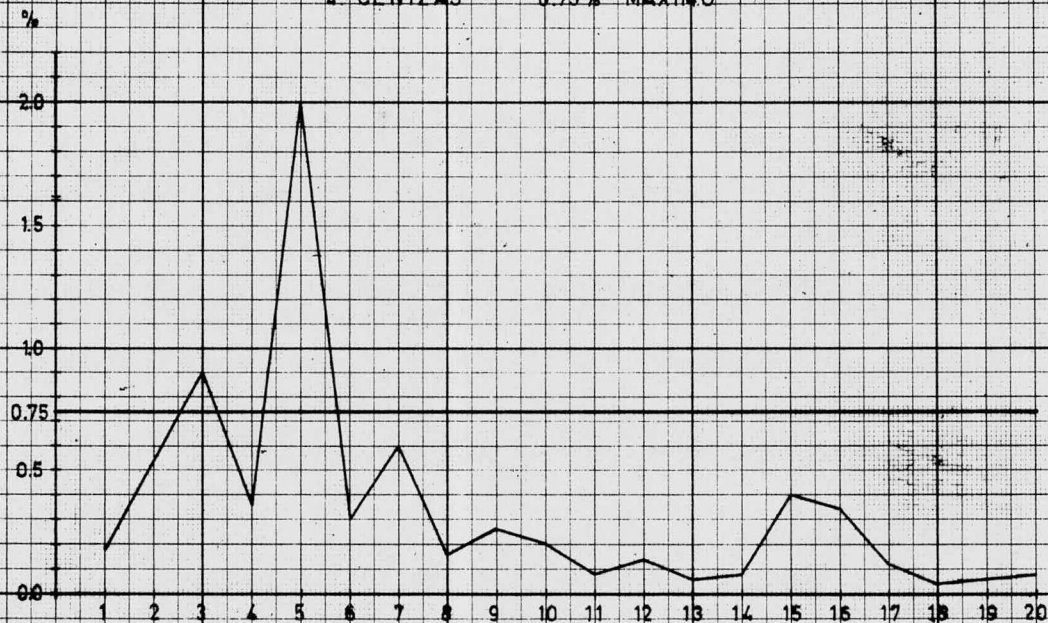
55

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

No. MUESTRA



N-NITROSO DIFENIL AMINA
4-CENIZAS 0.75% MAXIMO



No. MUESTRA

N-NITROSO DIFENIL AMINA

5-ACIDEZ COMO H_2SO_4 - 0.015% MAXIMO



No. MUESTRA

N- CICLO HEXILTIÓFTALAMIDA

2- INSOLUBLES EN TOLUENO - 2.0% MAXIMO

%

2.0

1.5

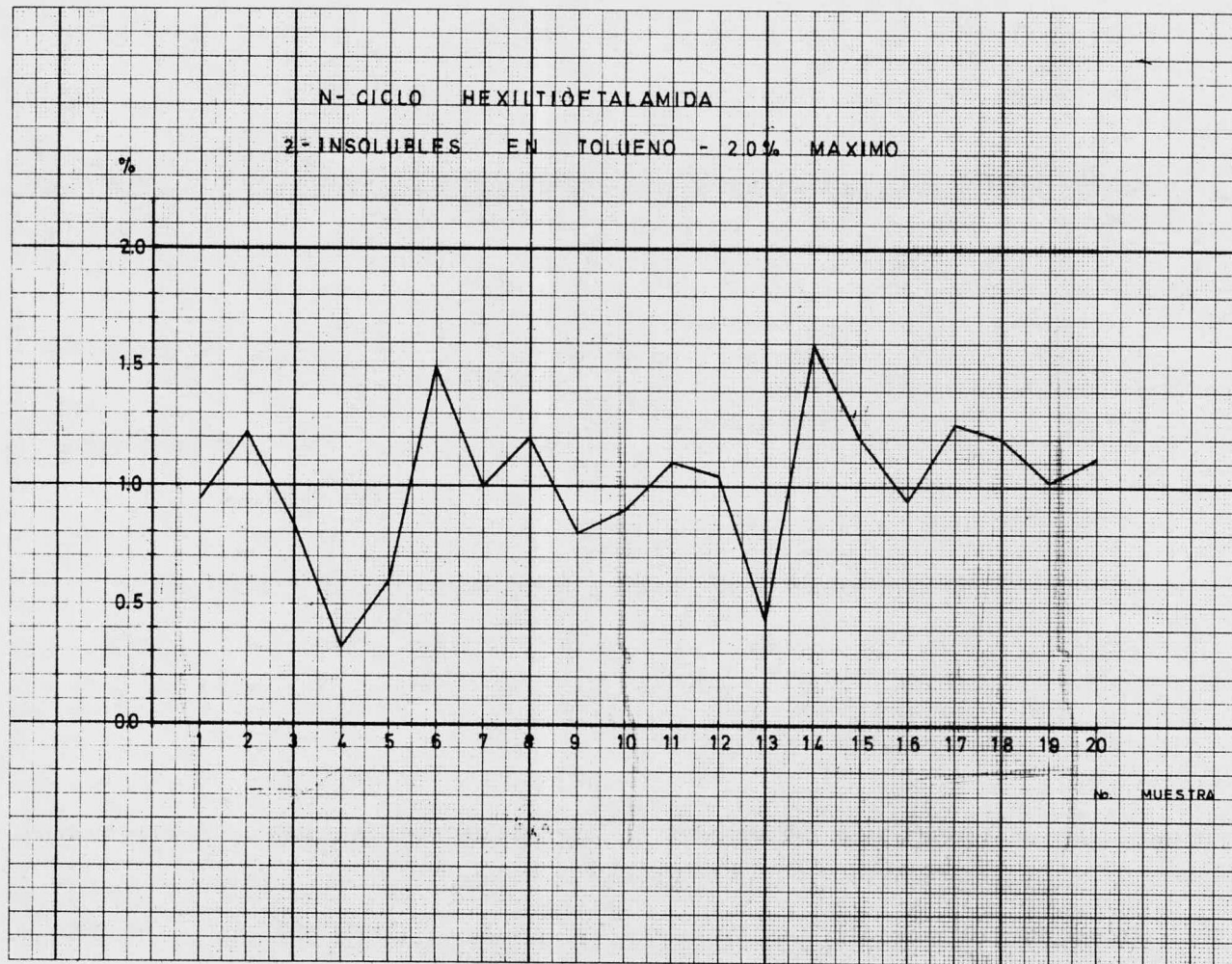
1.0

0.5

0.0

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

Nº MUESTRA



N- CICLO HEXILTIOFTALAMIDA

3- PUNTO DE FUSION - 90°C MINIMO

°C

100

95

90

85

80

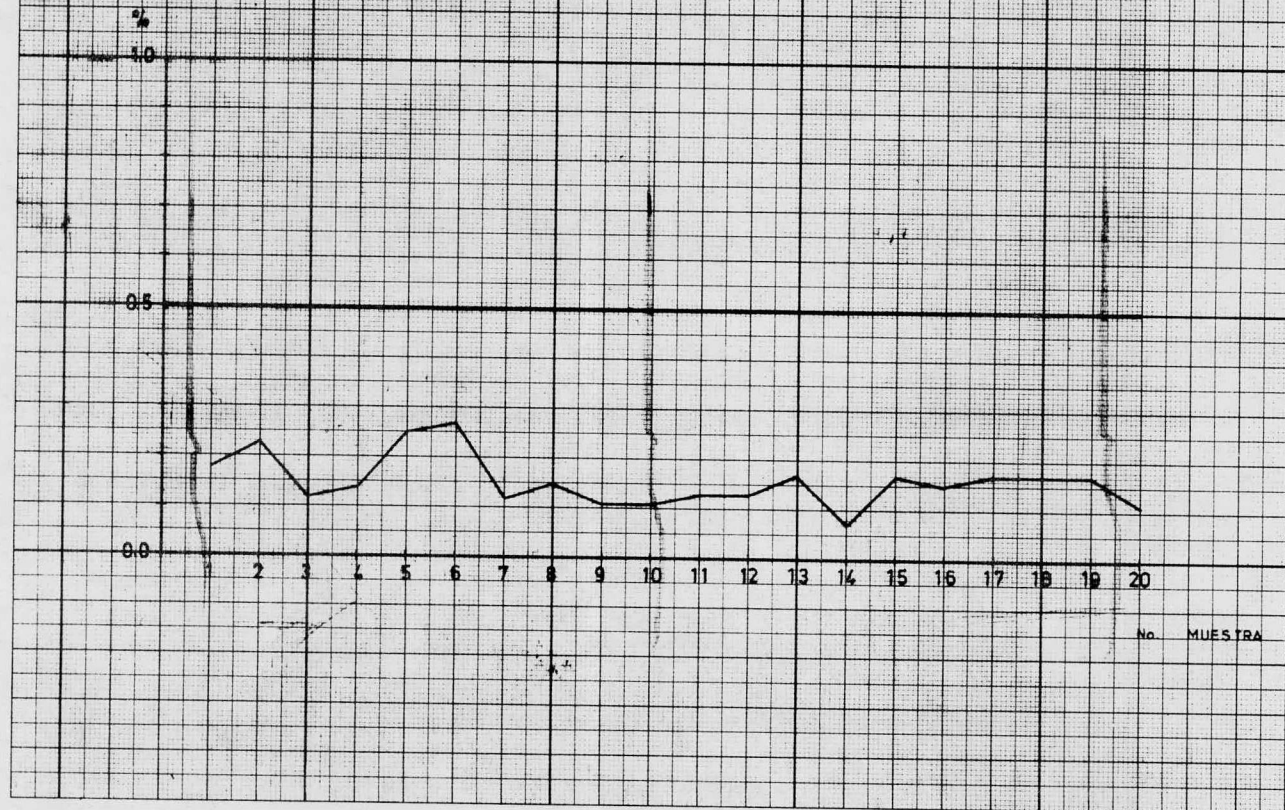
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

No. MUESTRA



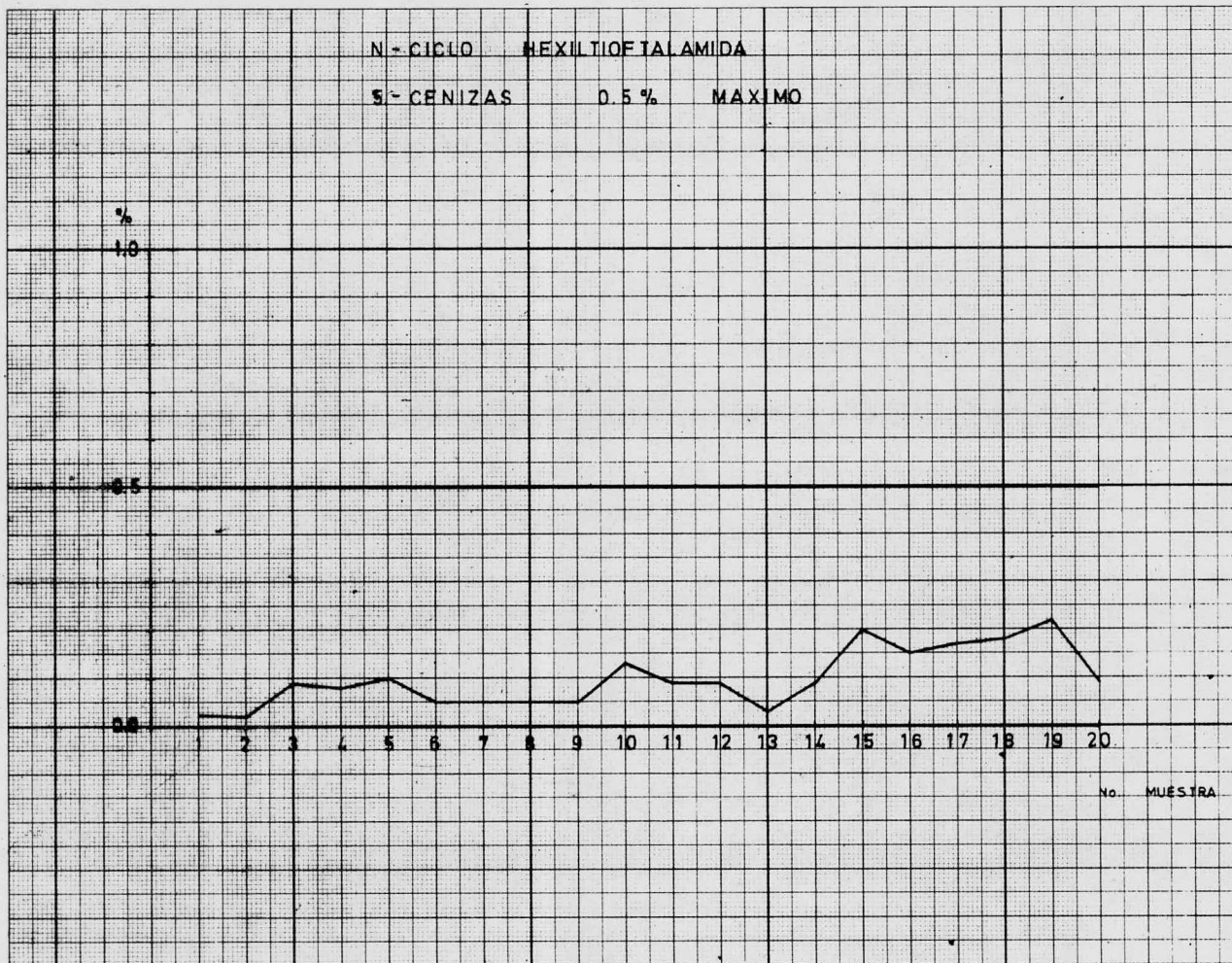
Nº-CICLO HEXILOFTALAMIDA

4- PERDIDAS POR CALOR 0.5% MAXIMO



N - CICLO HEXILTIOTIAMIDA

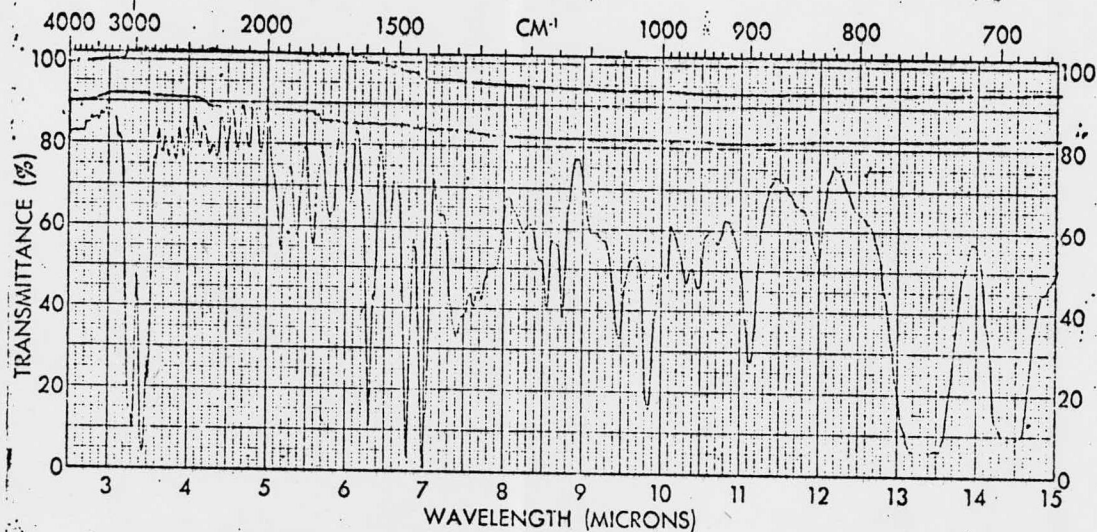
S - CENIZAS 0.5 % MAXIMO



RESULTADOS POR ANALISIS DE INFRAROJO.

Los espectros obtenidos de las muestras analizadas resultaron satisfactorias, de acuerdo con sus espectros estandar.

Los espectros de materia prima, además del espectro de poliestireno para calibración del espectrofotometro de IR, se muestran en las siguientes figuras.

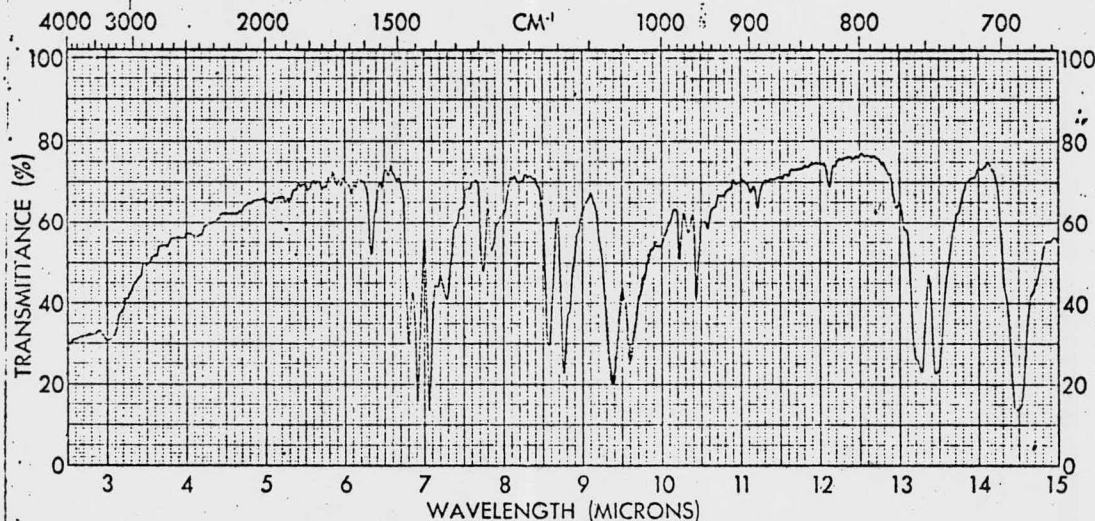


SPECTRUM NO. <u>13</u>	ORIGIN _____	LEGEND _____	REMARKS _____
SAMPLE _____	_____	1. _____	_____
<u>POLIESTIRENO</u>	PURITY _____	2. _____	_____
_____	PHASE _____	DATE <u>22-IV-77</u>	_____
_____	THICKNESS _____	OPERATOR <u>C. CHAVEZ</u>	_____

PART NO. 137-1281

THE PERKIN-ELMER CORPORATION, NORWALK, CONN.

ESPECTRO DE POLIESTIRENO, SIRVE PARA VERIFICAR LA CALIBRACION DEL ESPECTOFOTOMETRO DE INFRAROJO



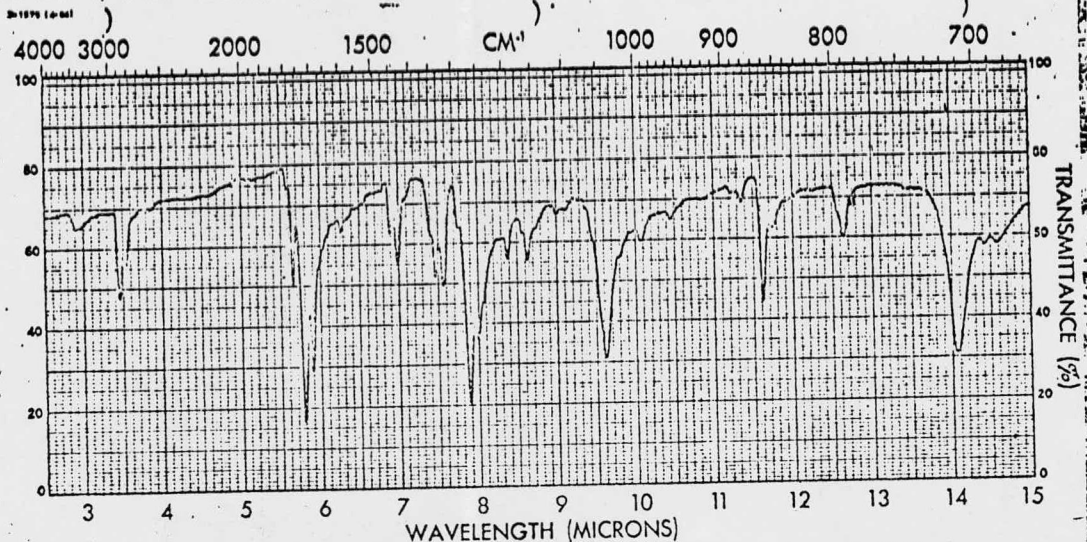
SPECTRUM NO. _____	ORIGIN _____	LEGEND <u>Fast</u>	REMARKS _____
SAMPLE _____	_____	1. _____	<u>2.0 mg en KBr</u>
<u>Al-Nitroso difenilamina</u>	PURITY <u>-</u>	2. _____	_____
<u>usado como referencia</u>	PHASE <u>solida</u>	DATE <u>26-VII-72</u>	_____
<u>KBr</u>	THICKNESS _____	OPERATOR <u>Carras Ch.</u>	_____

SPECTRUM NO. _____
SAMPLE _____

PART NO. 137-1231-1A

THE PERKIN-ELMER CORPORATION, NORWALK, CONN.

ESPECTRO DE INFRARROJO DEL RETARDADOR DE PROCESO, N-NITROSO DIFENILAMINA PURO; ESTE
ESPECTRO SE PUEDE TOMAR COMO ESPECTRO DE REFERENCIA.



SPECTRUM NO. <u>①</u>	ORIGIN _____	LEGEND <u>RADIDA</u>	REMARKS _____
SAMPLE _____	_____	1. _____	<u>2.0 mg en KBr.</u>
<u>N-CICLOHEXILTIOTALAMIDA.</u>	PURITY _____	2. <u>0</u>	_____
_____	PHASE <u>Solida Kor. pastilla.</u>	DATE <u>20-IV-77</u>	_____
_____	THICKNESS _____	OPERATOR <u>C. Chávez</u>	_____

SPECTRUM NO. ①
SAMPLE N-CICLOHEXILTIOTALAMIDA

PART NO. 137.1281-5K-①

THE PERKIN-ELMER CORPORATION, NORWALK, CONN.

ESPECTRO DE INFRARROJO DEL INHIBIDOR DE PREVULCANIZACION, N-CICLOHEXIL TIOFTALAMIDA,

ESTE ESPECTRO SE PUEDE TOMAR COMO ESPECTRO DE REFERENCIA.

d) PRUEBAS FISICAS A FORMULACIONES EXPERIMENTALES
CON DOS TIPOS DE RETARDADORES.

Con el conocimiento de las propiedades químicas y la pureza de nuestros dos tipos de retardadores (descritos - en el capítulo anterior), procedemos a experimentar con - ellos. Estas experimentaciones las haremos con mezclas - de hule que tengan problemas de pre-vulcanización, en las distintas partes del proceso de fabricación de llantas.

La elección de los compuestos con problemas de pre--vulcanización, se hace tomando en cuenta principalmente, - los siguientes factores:

- a) Compuestos con alta generación de calor (por lo general compuestos con hule natural).
- b) Compuestos cuyo tiempo de mezclado sea mayor -- para una dispersión más uniforme.
- c) Compuestos que en alguna parte del proceso (como tubulado ó calandrado), tengan problemas repetitivos de pre-vulcanización.
- d) En general, compuestos que por alguna causa determinada necesiten una mayor seguridad en su - proceso de fabricación para prevenir una prevulcanización.

El criterio del uso del retardador más conveniente, - lo tomamos en base a la relación costo-eficiencia, de acuerdo a sus propiedades físico-químicas y a la experiencia del comportamiento de éstos materiales. De acuerdo a lo anterior, sabemos que podemos trabajar dentro de un rango apropiado de uso de retardador, en éste caso de 0.1 a 0.5 phr - (partes por 100 de hule). Para evitar un exceso de retardador de prevulcanización, es necesario dar al compuesto de hule un tiempo de seguridad ó el retraso apropiado más un - pequeño factor de seguridad.

Un estudio de Laboratorio, nos permite conocer el comportamiento de nuestro retardador en un compuesto problema, por medio de pruebas físicas tales como: viscosidades, quemamientos y rheometrías. Estas pruebas nos proporcionan - datos bastantes confiables del comportamiento ó eficacia - de los retardadores de prevulcanización.

A continuación se describe el desarrollo de las mezclas experimentales.

Formulaciones Experimentales.

El punto de partida será invariablemente la determinación de las propiedades inherentes al objeto de fabricación, en éste caso, una llanta.

Este conjunto de propiedades permitirá fijar aproximadamente la proporción y el tipo de elastómero que ha de emplearse en la mezcla. Las proporciones posibles de regenerado y ablandadores. La naturaleza de la carga a utilizar, las dosis elevadas ó bajas de azufre, el antioxidante específico para éste artículo y en determinados casos los colorantes.

Después de determinar éstas propiedades, podemos conocer la estructura de la mezcla. El estudio de la adaptación de fabricación y las variables de proceso nos permitirá fijar la aceleración ó retardo necesario.

Esta relación de consideraciones permite llegar a una primera fórmula de la mezcla, la cual deberá ser ensayada y ajustada.

Corrigiendo poco a poco los defectos encontrados, nos aproximaremos a encontrar la fórmula definitiva.

Es necesario establecer la fórmula tal como será remitida al departamento de mezclas.

Es muy importante determinarlo desde el punto de vista económico, teniendo en cuenta el equipo con que se cuente y los tiempos mínimos necesarios para mezclarlo para obtener el mayor rendimiento.

Las formulaciones con las cuales se va a experimentar con los retardadores de proceso, N-Ciclohexil Tioftalamida y N-Nitroso Difenil Amina, son formulaciones típicas para piso y costado de llanta.

En especial, en éste tipo de compuestos se tienen muchos problemas de pre-vulcanización que en procesos como el tubulado de piso, se tienen problemas con bolas de hule vulcanizado, teniéndose que reprocesar ó desechar dicho material tubulado. Esto por consecuencia nos representa una pérdida económica en tiempo y materiales.

Este tipo de problemas, es frecuente en la fabricación de llantas, sobre todo en procesos de tubulado y calandreado, en los cuales se somete la mezcla a una temperatura relativamente alta.

El primer paso que se siguió, fue el experimentar con retardadores de proceso químicamente puros (analizados como se mencionó anteriormente).

Con la seguridad de la pureza de éstos retardadores de proceso, se procedió a experimentar con diversas formulaciones ó mezclas, efectuándose pruebas físicas a nivel laboratorio que nos dieron datos del comportamiento de éstas mezclas experimentales en proceso de fabricación y así controlar problemas de pre-vulcanización en producción.

A continuación, se muestra una formulación típica de un piso de llantas en partes de compuestos por 100 de polímero:

Formulación "A"	Control	A	
Hule Natural	100	---	
GRS-1500 (SBR)	---	100.0	
Negro de Humo (ISAF)	50.0	50.0	
Activador (ZnO)	5.0	3.0	
Peptizante	0.5	---	
Acido Esteárico	3	2	
Antioxidante (Naftil-Amina)	1.5	1.5	
Plastificante	Alquitran de pino	3.0	---
	Aceite de proceso ligero	---	10.0
Azufre	2.25	1.75	
Aceleradores	N-Oxidietilen Benzotiazol		
	6 Disulfuro de Benzotiazol	0.4	1.75
	Difenil Guanidina	---	1.0
Ceras Micro Cristalinas	1.0	3.0	
Retardador	---	0.5	

La elección entre el SBR y el hule natural, puede determinarse como sigue: El SBR trabajará fundamentalmente igual en proceso y en propiedades mecánicas excepto si es necesaria una alta resistencia a la abrasión.

El GRS-1500, es un copolímero de Estireno-Butadieno - elaborado en emulsión de jabón de ácido resinoso (en frío) y coagulado con una mezcla de sal-ácido (manchante). Presenta buena resistencia a la ruptura y al desgarre por abrasión.

Carga: El negro de humo Isaf (Horno Intermedio Super Abrasión). El uso de éste negro nos reduce un poco las propiedades de flexión con un incremento de resistencia a la abrasión.

Activador: Ayuda a variar la velocidad de vulcanización cuando hay una variación en las partes contenidas de hule natural ó de sintético.

Retardadores: Estos son usados para seguridad del proceso en compuestos de vulcanización rápida, sin afectar las propiedades físicas del compuesto de hule.

Se escogió la cantidad de 0.5 phr (partes por 100 de hule), porque con 0.3 phr, se tuvieron problemas de pre-vulcanización en el proceso de tubulación, y 0.5 phr, es el nivel mayor de concentración aconsejable para una mayor seguridad de proceso.

En general, las propiedades que se obtienen en servicio en éste compuesto son: Una gran resistencia a la tracción, a la abrasión, al envejecimiento, a rajaduras y desgarré. Se ha comprobado que la aplicación ó introducción de retardadores en las formulaciones tienen un efecto casi nulo en las propiedades finales de la llanta.

Propiedades Físicas: Alta resistencia a los agentes atmosféricos, módulo alto, buena elongación.

Otro compuesto de hule con el cual se experimentará es con una formulación típica para costado de llantas.

Como hule natural sintético, se usa el GRS-1712, copolímero del Estireno-Butadieno elaborado en emulsión de jabón en ácido graso y resínico a temperaturas relativamente bajas. Contiene un aceite extendedor altamente aromático. El hule es manchante debido al estabilizador que se utiliza en su elaboración.

Este compuesto es fácil de procesar, posee regular adhesividad en crudo, y resiste bién los agentes atmosféricos y al crecimiento de cortes y rasgaduras por flexión.

Formulación "B"	Control	B
Hule Natural	100.0	---
SBR (GRS-AR)	---	100.0
negro de Humo (GPF)	35.0	40.0

Activador (ZnO)	5.0	3.0
Antioxidante (N-N Difetil Fenilen Diamina)	1.0	1.0
Plastificantes	Alquitran de pino	3.0 ---
	Aceite de proceso ligero	--- 9
Acido Esteárico	2	1
Azufre	2.25	2
Aceleradores	(n-Oxi-Dietilen Benzotiazol	
	ó Disulfuro de Benzotiazol	0.6 1.25
Peptizante	(Disulfuro de Di-ortobenzoa-	
	mido fenilo	0.5 ---
Retardador	---	0.5

Este es un compuesto menos cargado y el negro de humo usado es el GPF (Horno Propósitos Generales) dando también un cierto grado de resistencia a la abrasión.

Antioxidante: Ayuda a aumentar las propiedades para - prevenir roturas por flexión.

Resina Fenolica: Le imparte al compuesto más adhesión entre costado y amazon. La función principal es dar protección al armazón de golpes y raspaduras, por lo que se requiere un compuesto de hule flexible y resistente.

Teniendo éstas dos formulaciones para compuestos de hule: piso de llantas (formulación "A") y costado de llantas (formulación "B"), se procede a experimentar.

A continuación, se describen las pruebas físicas, -
con las cuales vamos a experimentar con los compuestos an-
teriormente descritos.

e) PRUEBAS FISICAS DE LABORATORIO PARA
COMPUESTOS DE HULE.

Todas las formulaciones de compuestos de hule utilizados en la construcción de llantas, deben de tener las características de calidad requeridas tanto en el proceso de fabricación como para el producto final.

Por lo tanto, todos los compuestos de hule de que se compone una llanta deben de ser probados antes de procesarlos, y se podrá decidir de acuerdo a los resultados obtenidos en esas pruebas, si el compuesto de hule puede seguir su procedimiento o por el contrario no cumple con los requerimientos necesarios, según los resultados obtenidos en sus respectivas pruebas, darle la disposición adecuada.

Estas pruebas son: Plasticidad, quemamiento, rheometria, tensión a la ruptura, densidad, elongación, entre las más importantes.

Todas éstas pruebas nos ayudan a caracterizar el material que estamos probando y nos da una información del comportamiento que tendra durante su procesamiento y las características del producto final.

A continuación, se da una referencia de pruebas; que consideramos nos daran datos necesarios del comportamiento de los retardadores de proceso en una mezcla de hule.

Pruebas de Plasticidad.

Esta es una prueba en la cual se determina una propiedad característica exhibida por el hule. Se debe de establecer ó de fijar un rango de plasticidad para cada compuesto de hule.

Plasticidad es una propiedad característica de los elementos. Una deformación plástica no recupera su forma inicial.

Con los datos de plasticidad, se puede saber si el compuesto de hule fue bien mezclado y bien formulado. La plasticidad se controla con la ayuda de plastificantes de alto peso molecular. Esta prueba se lleva a cabo en un viscosímetro ó plastómetro a una temperatura de 100°C. en la mayoría de los casos. El aparato se describirá posteriormente.

Pruebas de Quemamiento.

Es una prueba que nos sirve para determinar el tiempo en el cual un compuesto de hule vulcaniza a una cierta temperatura y una torque aplicada.

La realización de ésta prueba es muy importante y necesaria, ya que el dato obtenido da confianza para procesar un compuesto de hule a determinada temperatura y tiempo.

El dato de quemamiento de un compuesto de hule, es el tiempo que tarda en vulcanizarse a una temperatura determinada, ésto es muy importante, puesto que con resultados bajos, los compuestos de hule pueden llegar a vulcanizarse en un proceso intermedio antes de llegar a las prensas vulcanizadoras.

Y si es muy grande el tiempo de quemamiento, el compuesto de hule puede llegar a no vulcanizar. Indica también la falta ó exceso de aceleradores y retardadores de proceso.

Para éstas dos condiciones, los cambios se pueden hacer en las formulaciones: para resultados de quemamiento corto, adicionar un retardador determinado, y si es muy largo el quemamiento, se puede usar un acelerador más eficaz, con éstos se tendran que hacer algunas modificaciones a la formulación del compuesto de hule.

Esta prueba se lleva a cabo en un viscosímetro ó plastómetro a una temperatura de 127°C , en la mayoría de los casos.

El aparato para medir la plasticidad y quemamiento, consiste en un disco rotor que gira en una cámara cilíndrica - situada entre dos platinas horizontales calientes (100°C , - para plasticidad y 127°C para quemamiento). Las superficies de las cámaras y del rotor, están moleteados para evitar el deslizamiento del hule en la cámara, ésta se cierra, la muestra envuelve al rotor exceptuando el vástago, que es donde se aplica la rotación. La resistencia del hule a giros en la cámara, se manifiesta en que frena el rotor y éste esfuerzo se registra y va graficando. La gráfica que se obtiene está dada en lb/in contra tiempo.

A continuación, la figura A, muestra un diagrama del aparato viscosímetro descrito anteriormente y las figuras 1,2 y 3, muestran las gráficas típicas de quemamiento y viscosidad de un compuesto de hule.

FIG. A DIAGRAMA DE UN APARATO VISCOSIMETRO PARA LAS PRUEBAS DE PLASTICIDAD Y QUEMAMIENTO DE COMPUESTOS DE HULE.

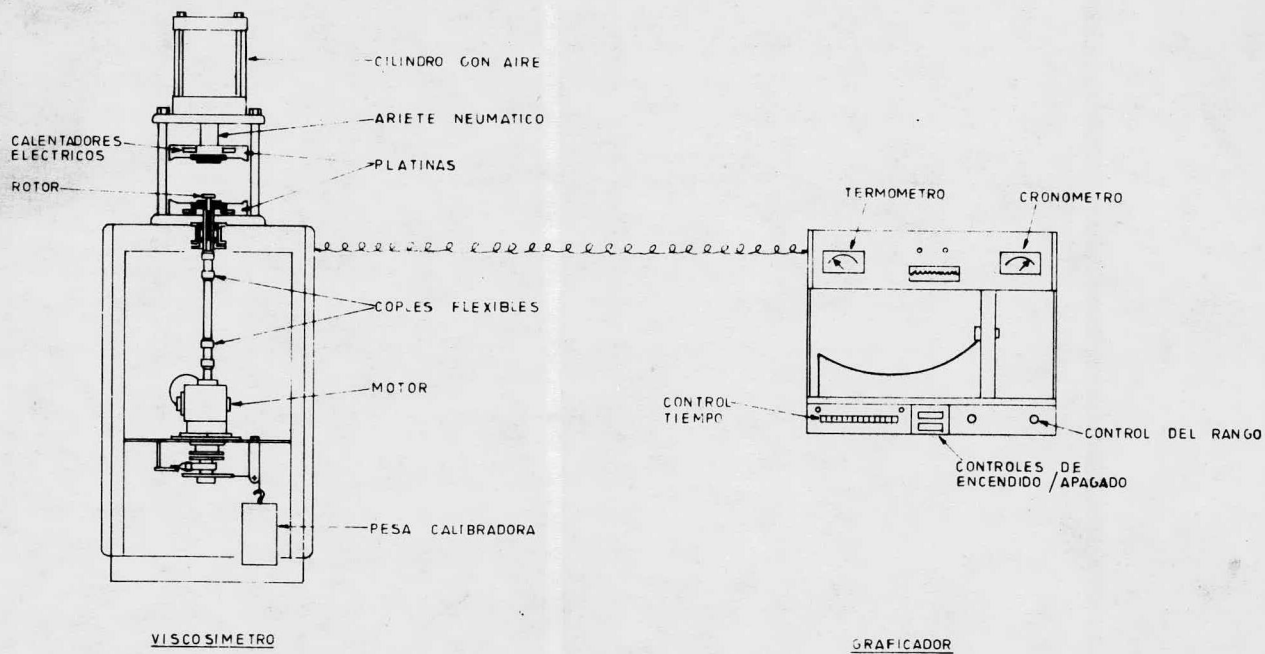
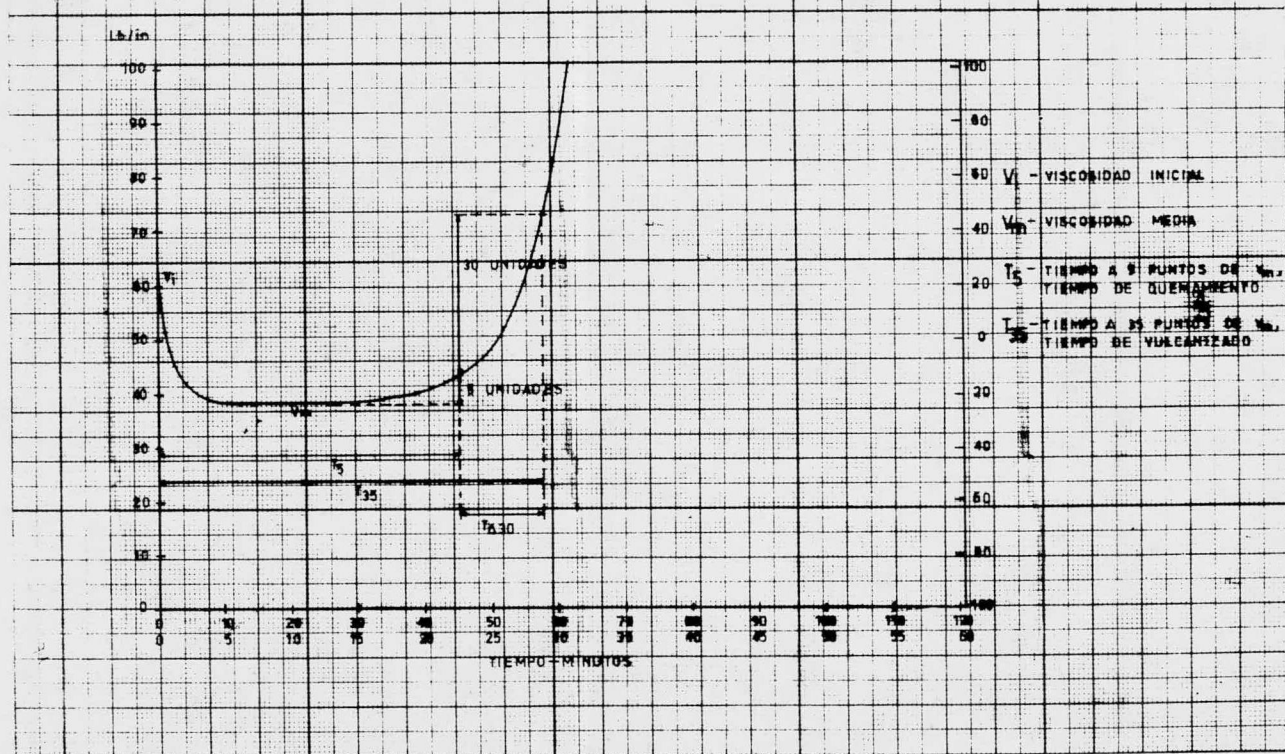


FIG. 1 GRAFICA TIPICA DE QUEMAMIENTO



Monsanto Rheograph

LB-IN
dIN²m

AC 052

☐ ☐

CHART MOTOR: 12 min.

RANGE SEL.: 100

PREHEAT: 60 sec.

STOCK: MEZCLA -B-

ARC ±: °

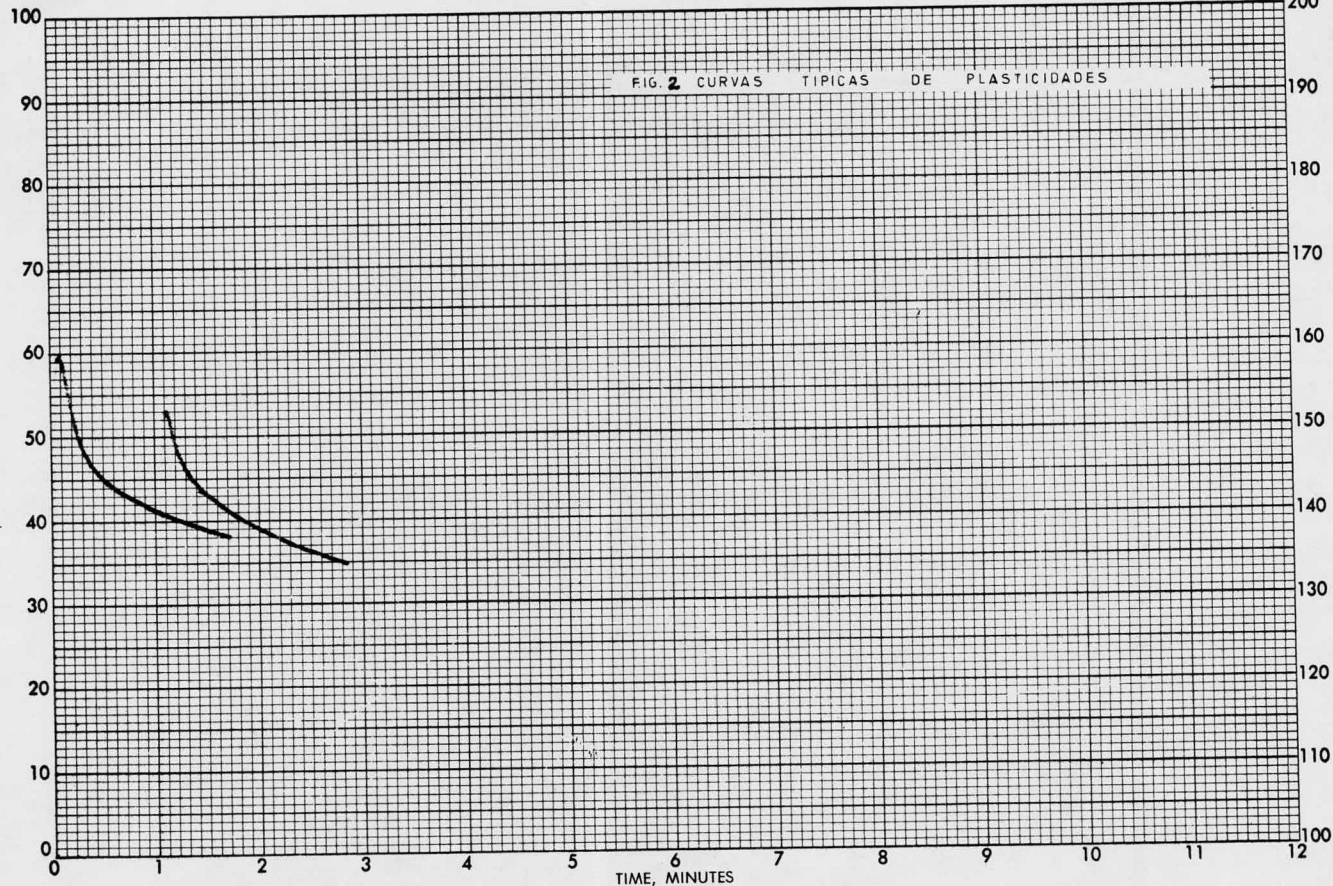
TEMP.: 100.0 °C

DATE: _____

OPER.: CARLOS CHAVEZ V.

PROJ. NO.: X

TEMPERATURE °C



Monsanto Rheograph

AC 052

CHART MOTOR: 60 min.

RANGE SEL.: 100

PREHEAT: 60 sec.

STOCK: MEZCLA - A -

ARC ±: °

TEMP.: 127.0 °C

DATE: _____

OPER.: CARLOS CHAVEZ V.

PROJ. NO.: V

TEMPERATURE °C



Pruebas de Rheometría.

El rheometro es un aparato que fue diseñado para medir las características completas de vulcanización de un compuesto de hule, calentado y mantenido bajo presión continua durante la vulcanización,

Los datos que obtenemos de éste aparato, nos son de vital importancia para conocer el comportamiento del compuesto de hule en todo el ciclo de vulcanización.

Consta de un disco cónico el cual es encajado sobre un pequeño espécimen de la mezcla vulcanizable, en una cavidad cuadrada que se tiene a una temperatura específica (temperatura de vulcanización). Este disco cónico tiene una oscilación sinusoidal. La fuerza (torque) requerida para la oscilación del disco es directamente proporcional a la rigidez del espécimen (compuesto de hule). Como el modulo incrementa durante la vulcanización, el torque es graficado contra el tiempo (sobre una gráfica plana), para dar una curva de vulcanización (rigidez del vulcanizado) contra tiempo.

La gráfica nos da los siguientes puntos:

- 1.- Viscocidad inicial,
- 2.- Viscocidad mínima,
- 3.- Termoplasticidad,
- 4.- Punto de quemamiento (iniciado por 1 ó 2 lb/in arriba de la viscosidad mínima.

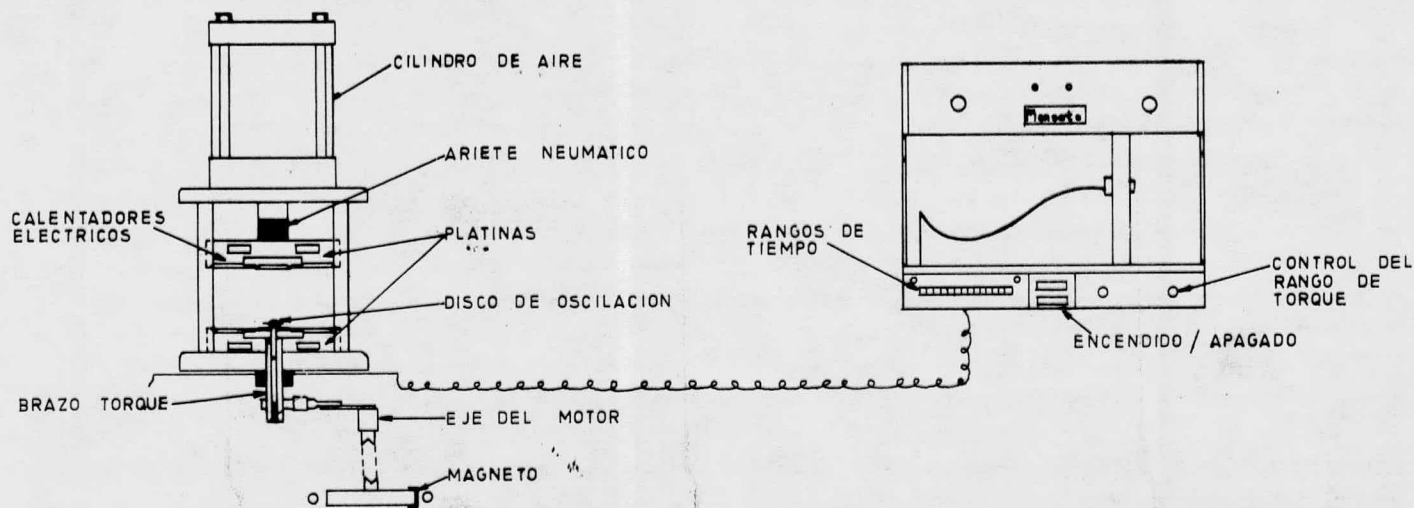
- 5.- Tiempo de inducción ó de seguridad de quemamiento,
- 6.- Vulcanización máxima,
- 7.- Vulcanización óptima,
- 8.- Tiempo óptimo de vulcanización,
- 9.- Velocidad de vulcanización y
- 10.- Reversión.

Todos estos puntos, proporcionan una información muy valiosa para poder determinar el comportamiento de cualquier compuesto de hule durante su procesamiento. Guiandonos por éstos datos, podremos hacer los cambios convenientes para mejorarlo, si es necesario.

Uno de los puntos más importantes que nos proporciona una rheometría, es el tiempo óptimo de vulcanización, ya que puede ser un factor económico muy importante. Conociendolo, podriamos ajustar nuestro proceso de vulcanización al tiempo necesario sin tener pérdidas por capacidad y eficiencia de máquina. Puede reducirse el tiempo de vulcanización, aumentando el número de cargas a la prensa de vulcanización y por lo tanto haya mayor producción, o por el contrario podría aumentar el tiempo para una vulcanización óptima, lo cual nos reduciría la producción, pero nos elevaría la calidad de nuestro producto.

A continuación se muestra un esquema de un aparato rheometro y una gráfica típica de rheometría de un compuesto de hule.

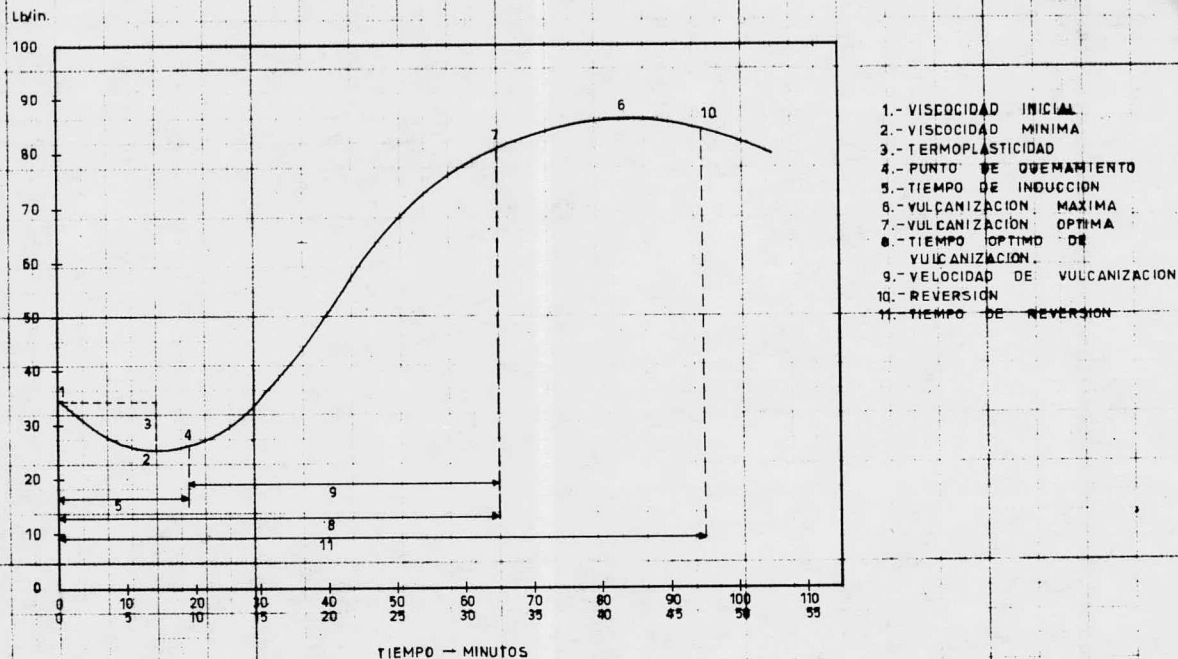
FIG. B DIAGRAMA DE UN APARATO RHEOMETRO



SISTEMA DEL DISCO DE OSCILACION

GRAFICADOR

FIG. 4 CURVA TÍPICA DE RHEOMETRIA DE UN COMPUESTO DE HULE



f) RESULTADOS OBTENIDOS.

Teniendo todos los datos descritos en los capítulos anteriores, procedemos a experimentar con las mezclas ó formulaciones de hule elegidos para éste trabajo.

Los pasos que se siguieron para éstas experimentaciones, fueron:

1.- Tener las formulaciones ó mezclas de hule con las cuales se tiene problemas de pre-vulcanización.

2.- Se procede a hacer una modificación a las formulaciones, introduciendo nuestro retardador de pre-vulcanización.

3.- Hacer las formulaciones de cada tipo de mezclas ("A" y "B"), independientemente.

De la formulación "A", tendremos una que será la mezcla "A" control y que no tendrá el material para experimentar (retardador de proceso), y la otra será la mezcla "A", con retardador de proceso.

Esto mismo se hace con la formulación "B", tendremos "B" control y "B" con retardador de proceso.

4.- Teniendo las mezclas, se procede a estudiar las pruebas anteriormente descritas.

5.- De acuerdo a las pruebas realizadas, tendremos los resultados necesarios para poder determinar la efectividad de nuestro retardador de proceso.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de las experimentaciones hechas a las dos formulaciones anteriormente citadas ("A" y "B").

La efectividad de los retardadores de proceso, N-Ciclohexil Tioftalamida y N-Nitroso Difenil Amina, queda muy clara, según los resultados obtenidos de experimentaciones hechas con tales materiales,

Teniendo como base las dos formulaciones anteriormente descritas (una para piso "A" y otra para costado de llantas "B"), la única variable que manejaremos son los retardadores.

Se eligió las gráficas de quemamiento hechas en un aparato viscosímetro, puesto que son las más representativas e ilustrativas para demostrar la eficacia de los retardadores de prevulcanización. Las gráficas 1, 2, 3 y 4, nos muestran las curvas de quemamiento realizadas a las mezclas "A" y "B" con los retardadores N-Nitroso Difenil Amina y N-Ciclohexil Tioftalamida con sus controles respectivos.

En éstas gráficas se puede apreciar claramente la variación tan grande que hay en los resultados de las formulaciones sin retardador y con retardador, para dar seguridad de que no aparezca una pre-vulcanización en el proceso.

Las gráficas 5, 6, 7 y 8 de viscosidades, nos muestran que el retardador no influye en las propiedades plásticas del compuesto de hule.

Las tablas I y II, muestran los datos obtenidos de las pruebas de rheometría, quemamiento, viscosidad y densidad hechas a 10 mezclas de las formulaciones para piso ("A") y costado ("B") de llantas con la aplicación de una cantidad apropiada de retardador. Esta determinada cantidad de retardador, da seguridad de proceso suficiente de acuerdo a las necesidades normales de una fábrica de llantas.

Como se puede observar, la pequeña variación en los resultados, se puede explicar por varias causas:

- a) Mala dispersión de materiales,
- b) Alternaciones de temperaturas,
- c) Alteraciones de presiones de proceso,
- d) Mal pesado de componentes,
- e) Fallas de proceso en operación de maquinaria,
- f) Variación de tiempos de mezclado,
- g) Contaminaciones en la mezcla.

Todas éstas variaciones en el proceso de fabricación - están previstas y la seguridad que se les dio a éstos compuestos por medio de retardadores, es la adecuada de acuerdo con el comportamiento observado a éstas mezclas en los procesos - de: tubulación, calandreado, construcción y vulcanización que se llevaron a cabo sin ningún problema de pre-vulcanización.

Monsanto Rheograph

AC 052

CHART MOTOR: 60 min.

RANGE SEL.: 100

PREHEAT: 60 sec.

STOCK: Formula "A"

ARC ±: °

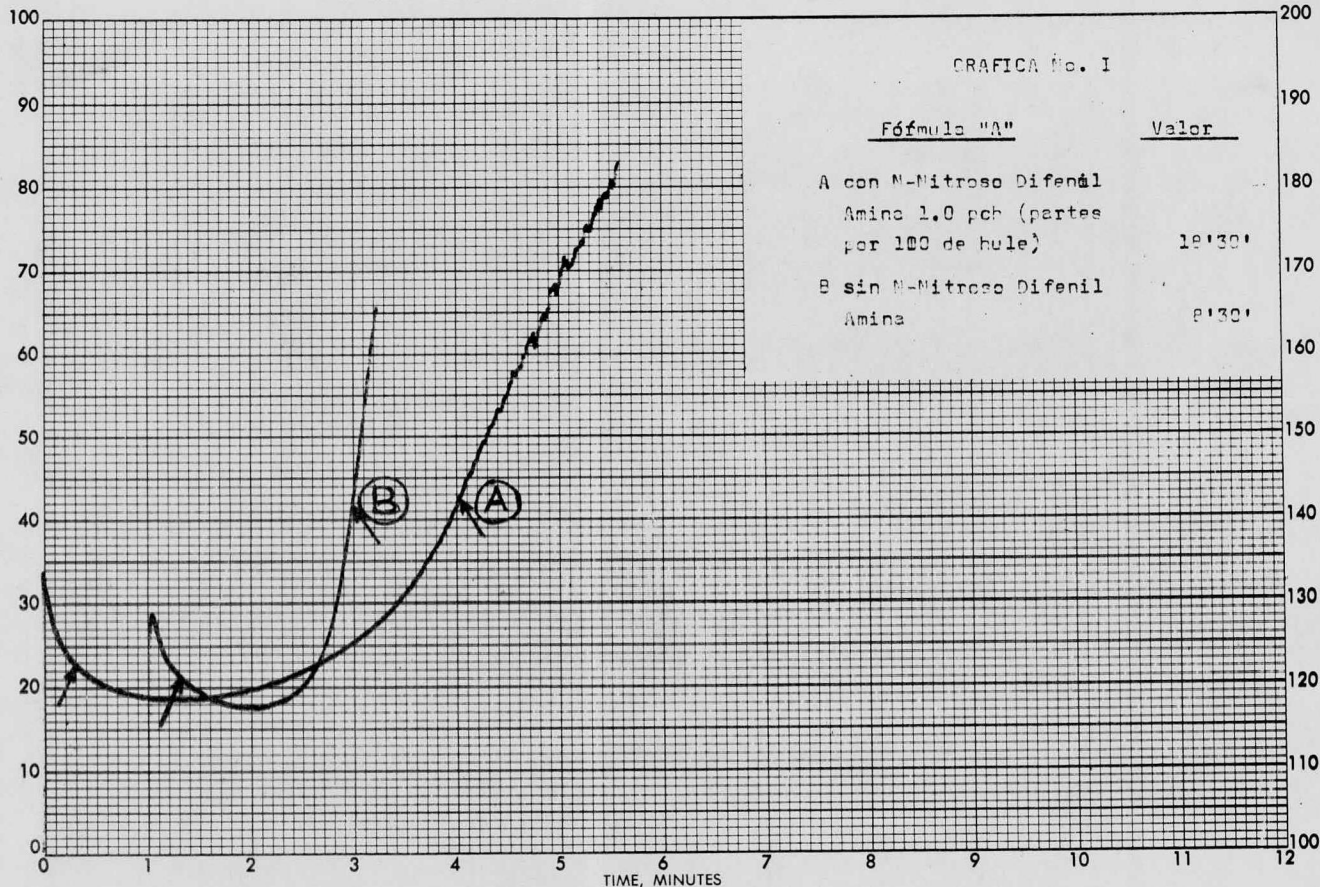
TEMP.: 127.0 °C

DATE: Julio - 1978

OPER.: C. CHAVEZ

PROJ. NO.: 1

TEMPERATURE °C



Monsanto Rheograph

AC 052

CHART MOTOR: 60 min.

RANGE SEL.: 100

PREHEAT: 60 sec.

STOCK: F6RMULA "A"

ARC ±: °

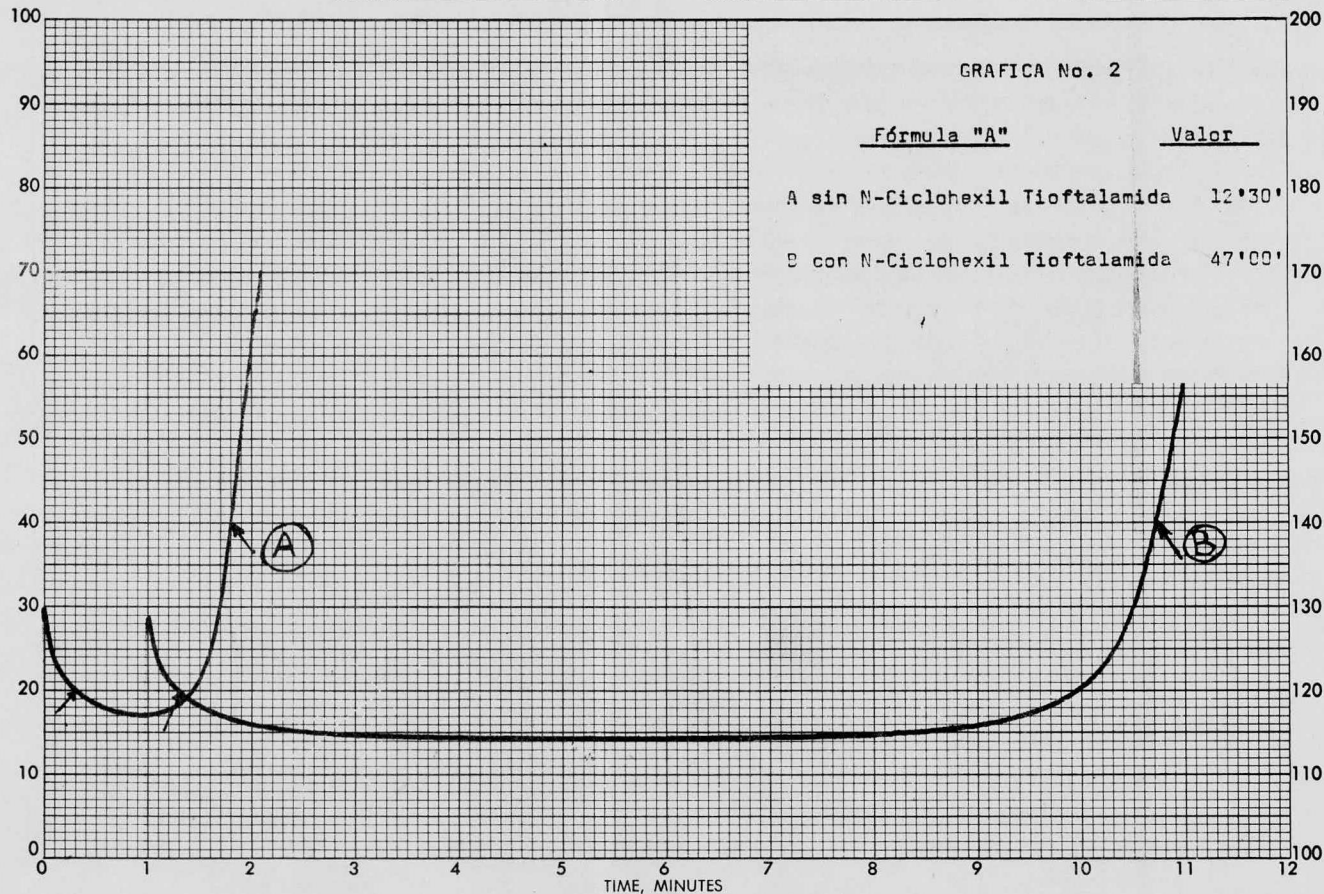
TEMP.: 127.0 °C

DATE: JULIO - 1978

OPER.: C. CHAVEZ

PROJ. NO.: 2

TEMPERATURE °C



Monsanto Rheograph

AC 052

CHART MOTOR: 60 min.

RANGE SEL.: 100

PREHEAT: 60 sec.

STOCK: FÓRMULA "B"

ARC ±: °

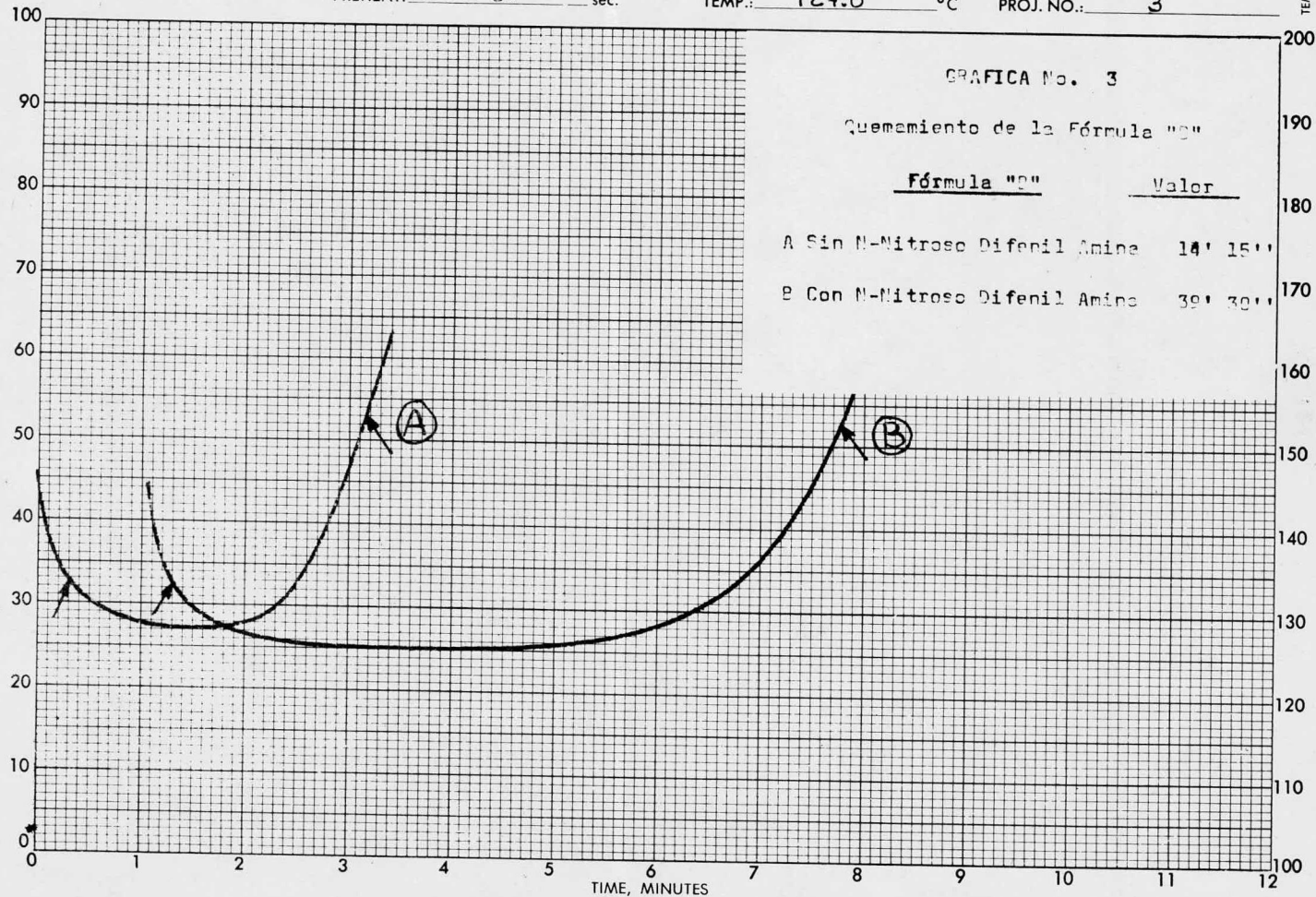
TEMP.: 127.0 °C

DATE: JULIO-1978

OPER.: C. CHÁVEZ

PROJ. NO.: 3

TEMPERATURE °C



Monsanto Rheograph

AC 052

CHART MOTOR: 60 min.

RANGE SEL.: 100

PREHEAT: 60 sec.

STOCK: F6RMULA "B"

ARC ±: °

TEMP.: 127.0 °C

DATE: Julio - 1978

OPER.: C. CHÁVEZ

PROJ. NO.: 4

TEMPERATURE °C

18 IN
dIN-m

100

90

80

70

60

50

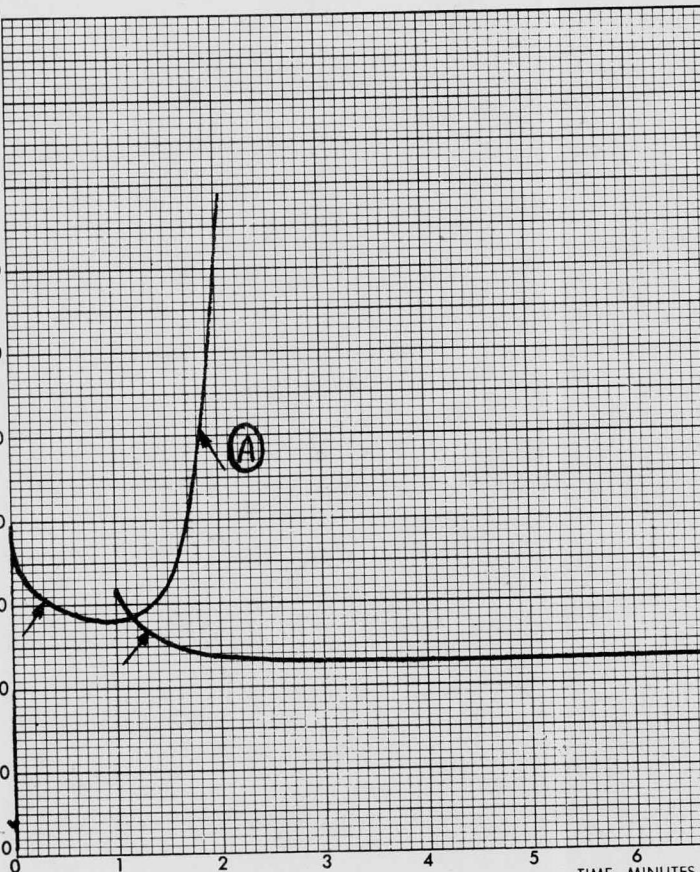
40

30

20

10

0



GRAFICA No. 4
Queamiento de la fórmula "B"

F6rmula "B" Valor

A sin N-Ciclohexil Tioftalamido 7130"

B con N-Ciclohexil Tioftalamido
1.0 pch 55'00"

55'00"

200

190

180

170

160

150

140

130

120

110

100

TIME, MINUTES

Monsanto Rheograph

AC 052

CHART MOTOR: 12 min.

RANGE SEL.: 100

PREHEAT: 60 sec.

STOCK: FORMULA "A"

ARC ±: °

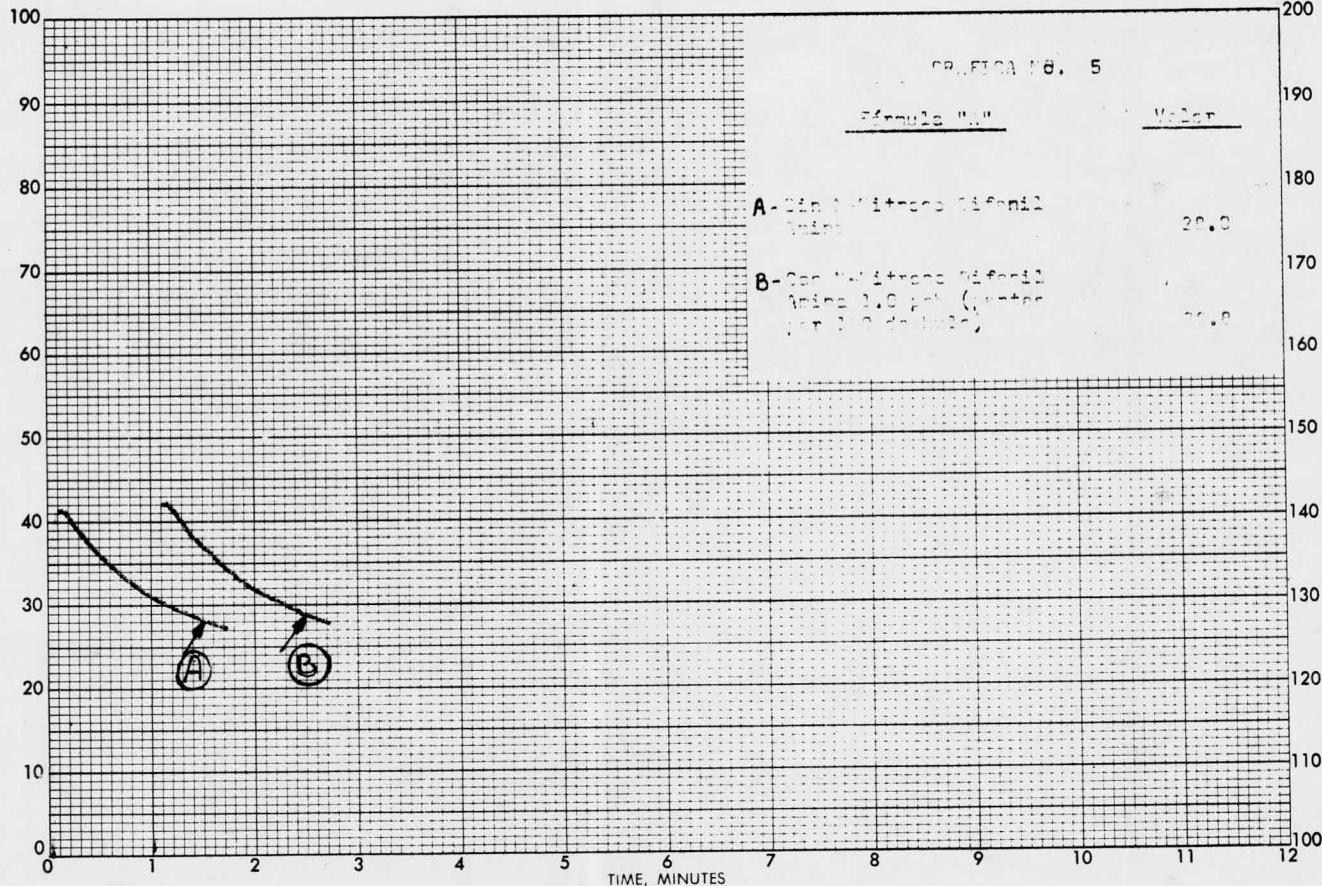
TEMP.: 100.0 °C

DATE: JULIO - 1978

OPER.: C. CHAVEZ

PROJ. NO.: 5

TEMPERATURE °C



Monsanto Rheograph

LB-IN
dN·m

AC 052

CHART MOTOR: 12 min.

RANGE SEL.: 100

PREHEAT: 60 sec.

STOCK: FORMULA "A"

ARC ±: °

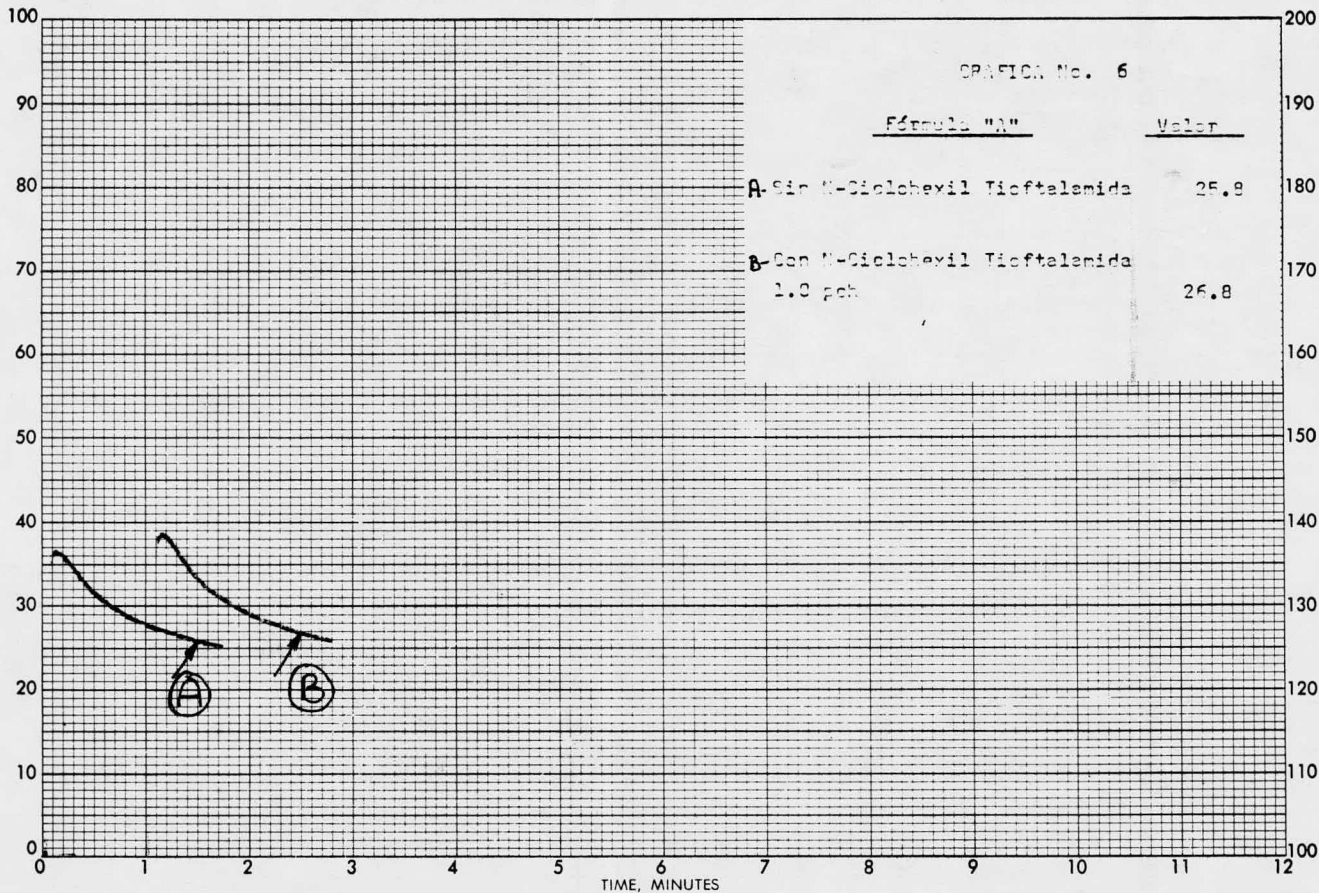
TEMP.: 100.0 °C

DATE: JULIO-1978

OPER.: C. CHAVEZ

PROJ. NO.: 6

TEMPERATURE °C



Monsanto Rheograph

AC 052

CHART MOTOR: 12 min.

RANGE SEL.: 100

PREHEAT: 60 sec.

STOCK: Formula "B"

ARC ±: °

TEMP.: 100.0 °C

DATE: JULIO - 1978

OPER.: C. CHAVEZ

PROJ. NO.: 7

TEMPERATURE °C

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

TIME, MINUTES

GRAFICA No. 7

Fórmula "B"

Valor

A- Sin N-Nitroso Difencil
Amina

30.0

B- Con N-Nitroso Difencil
Amina 1.0 pcb

30.0

200

190

180

170

160

150

140

130

120

110

100

Monsanto Rheograph

AC 052

CHART MOTOR: 12 min.

RANGE SEL.: 100

PREHEAT: 60 sec.

STOCK: F6RMULA "B"

ARC ±: °

TEMP.: 100.0 °C

DATE: Julio - 1978

OPER.: C. CHAVEZ

PROJ. NO.: 8

TEMPERATURE °C

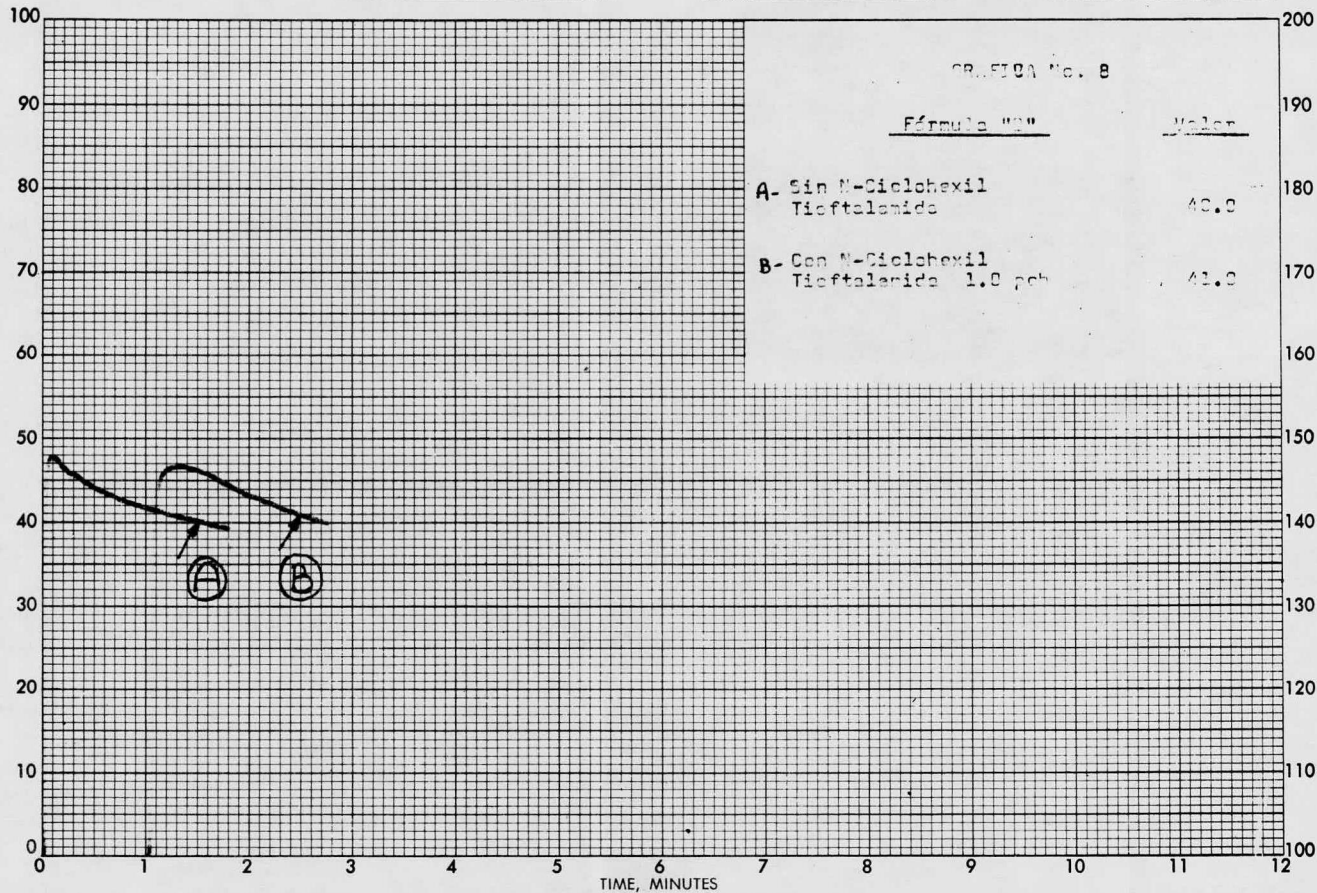


TABLA I: Resultados de las pruebas de Viscocidad, Quemamiento, Densidad, y Rheometría de la fórmula "A" con 1.0 partes de retardador por 100 de hule.

No. de Mezcla	Viscocidad	Quemamiento	Densidad	ML	M _{HR}	T _{S1}
1	25.8	12'00"	1.120	15.8	43.2	33"
2	23.0	10'15"	1.120	17.0	45.1	35"
3	26.5	9'20"	1.120	19.4	42.4	40"
4	26.8	10'45"	1.130	12.5	41.4	36"
5	21.6	10'15"	1.130	13.2	37.0	45"
6	25.2	10'45"	1.120	15.0	42.0	41"
7	24.0	10'45"	1.120	14.0	40.1	48"
8	25.5	8'45"	1.120	17.4	49.5	56"
9	27.0	8'30"	1.120	18.4	46.0	51"
10	23.4	8'45"	1.120	18.2	41.7	59"

	T'c (20)	T'c(50)	T'c(90)	tc (20)	Tc(50)	tc(90)
1	21.3	29.5	40.5	47"	1'02"	1'47"
2	22.6	31.1	42.3	53"	1'14"	2'03"
3	22.4	29.9	39.9	58"	1'17"	2'23"
4	18.3	27.0	38.5	57"	1'17"	2'13"
5	18.0	25.1	34.6	1'05"	1'30"	2'45"
6	20.8	28.5	39.3	1'02"	1'23"	2'32"
7	19.2	27.1	37.5	1'08"	1'33"	2'37"
8	23.8	33.50	46.3	1'26"	1'54"	2'59"
9	23.9	32.2	43.2	1'17"	1'43"	2'55"
10	22.9	30.0	39.4	1'22	1'54"	3'09"

Donde: ML= Plasticidad Mínima, M_{HR}= Torque Máxima, T_{S1}=Tiempo de Inducción, T'c=Torque al 20, 50 y 90% de Vulcanización, tc= Tiempo de torque 1 20, 50, y 90% de Vulcanización.

TABLA II: Resultados de las pruebas de Viscosidad, Densidad, Quemamiento, y Rheometría de la fórmula "B" con 1.0 partes de retardados por 100 de hule

No. de Mezcla	Viscosidad	Quemamiento	Densidad	ML	M _{HR}	T _{S1}
1	58.8	23'51"	1.110	8.0	58.3	18"
2	47.2	27'05"	1.110	7.4	51.8	17"
3	56.5	21'45"	1.110	7.4	48.2	18"
4	53.5	25'45"	1.110	8.5	54.5	18"
5	54.8	23'30"	1.110	9.9	49.2	20"
6	59.4	23'00"	1.110	8.5	46.0	19"
7	56.7	24'15"	1.110	8.7	49.9	18"
8	56.3	20'30"	1.110	8.0	46.8	15"
9	52.5	26'00"	1.110	9.7	43.9	22"
10	54.4 T'c(20)	25'45" T'c(50)	1.110 T'c(90)	9.5 tc(20)	47.7 tc(50)	23" tc(90)
1	18.1	33.2	53.3	35"	48"	1'12"
2	16.3	29.6	47.4	29"	41"	1'03"
3	15.6	27.8	44.1	30"	41"	1'00"
4	17.7	31.5	49.9	37"	52"	1'17"
5	17.7	29.5	45.2	35"	48"	1'07"
6	16.0	27.2	42.2	32"	44"	1'02"
7	16.9	29.3	45.7	32"	44"	1'05"
8	15.7	27.4	42.9	26"	36"	52"
9	16.5	26.8	40.4	41"	58"	1'22"
10	17.1	28.6	43.8	43"	1'00"	1'28"

Donde: M1= Plasticidad Mínima, M_{HR}= torque Máxima, T_{S1}= Tiempo de Inducción, T'c=torque al 20, 50 y 90% de Vulcanización, tc= Tiempo de Torque al 20, 50 y 90% de Vulcanización.

VI.- CONCLUSIONES.

VI.- CONCLUSIONES

La base en que se parte para la selección de un tipo determinado de retardador de pre-vulcanización, es generalmente la eficiencia y el costo.

Principalmente tenemos que manejar las variables kilos/peso y costo/operación para la buena elección de el retardador de pre-vulcanización para nuestro proceso.

Los retardadores ácidos, generalmente son los menos caros en base a kilos/peso, y mezclados con sistemas de aceleración MBTS pueden igualar la relación de costo/operación del retardador N-Nitroso Difenil Amina ó de un inhibidor de pre-vulcanización.

En casos de mezclas con sistemas de aceleración MBTS, en donde se requiere mayor seguridad de proceso, los retardadores ácidos orgánicos son los más adecuados.

Con los retardadores ácidos, generalmente son incompatibles con mezclas activadas con aceleradores de sulfenamida, en éstos casos la seguridad de que no ocurra una pre-vulcanización, se puede obtener con retardadores nitrosos ó con un inhibidor de pre-vulcanización.

Los retardadores nitrosos son menos costosos que los inhibidores de pre-vulcanización en base de kilos/peso, pero su sensibilidad para los aceleradores no es muy confiable.

El inhibidor de pre-vulcanización N-Ciclohexil Tioftalamida, es el más confiable y es el que da una mayor seguridad en los problemas de pre-vulcanización de mezclas de hule.

El desarrollo de materiales como los estudiados en ésta - tésis, ofrecen practicamente un reto y una oportunidad a el - formulista para desarrollar nuevos materiales de éste tipo que nos ayuden a resolver problemas en el complejo proceso de fabricación de llantas.

VII.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- The Vanderbilt Rubber Handbook
Ed. By G. Winspear.
Pub. By R.T. Vanderbilt Co., 1952.
- 2.- Curso Teorico sobre la Tecnologia del Hule
Tomos I y II
Columbian Carbon Internatinal, 1963
- 3.- Chemistry And Technology Of Rubber
By Harry L. Fisher
Reinhold Publishing Corp. New York, 1957
- 4.- Chamistry os Natural Ans Syntetic Rubbers.
By Davis And Blake
Reinhold Publishing Corp., New York, 1937
- 5.- Blue Book
Materials, Compounding Ingredients And
Machinery for Rubber
Palmerton Publishing, Co., Inc., 1977
- 6.- Engineering Uses of Rubber
Mc Pherson-Klemin
Reinhold Publishing Corporation.

- 7.- Rubber World International
Technology, Markets, News
Volúmen 177 No. 2, Noviembre 1977
- 8.- Vulcanization And Vulcanizing Agents.
By Werner Hofmann
Palmerton Publishing, Co. Inc.
- 9.- Chemical Engineers' Handbook
By Jonh H. Perry
Mc. Graw-Hill Book Company, 1963
- 10.- Análisis Químicos Cuantitativos.
Gilbert H. Ayres
Harder And Row Publishing Inc., 1970
- 11.- Química Analítica Cuantitativa.
H.A. Flaschka, A.J. Bernard, P.E. Sturrock
Vol. I y II. C.E.C.S.A., 1973.
- 12.- Aplicaciones de Espectroscopía de Absorción
en Compuestos Orgánicos.
Jonh R. Dyer
Prentice/Hall International, 1973.



Impreso en los talleres de
EDITORIAL QUETZALCOATL, S.A.
Paseo de la Facultades No. 37
Tels. 548 61 80 y 548-58 56
México 20, D.F.