



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

## HULES DE SILICON

MONOGRAFIA

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

ALFREDO ARMANDO RIAÑO MARIN



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 1978  
N.º M. C. 368 ~~368~~ 362

ECHA \_\_\_\_\_

RDC \_\_\_\_\_

S \_\_\_\_\_



Jurado asignado originalmente según el tema.

PRESIDENTE	Prof. Julio Teran Zavaleta
VOCAL	Prof. Antonio Reyes Chumacero
SECRETARIO	Prof. Fernando Iturbe Hermann
1er. SUPLENTE	Prof. Rolando A. Barrón Ruiz
2do. SUPLENTE	Prof. Margarita González Teran

Sitio donde se desarrollo el tema:

Facultad de Química

Sustentante: Alfredo Armando Riaño Marín.

Asesor del Tema: Quim. Julio Teran Zavaleta.

CON CARIÑO A MI MADRE ANGELINA MARIN TENORIO  
Y A MI TIA ANA MARIA MARIN TENORIO

CON ENORME GRATITUD A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTO  
NOMA DE MEXICO, A LA FACULTAD DE QUIMICA Y A MIS -  
MAESTROS.

CON ESTIMACION A MIS COMPAÑEROS.

## C O N T E N I D O

## I.- INTRODUCCION.

## II.- GENERALIDADES DE LOS SILICONES.

## III.- TECNOLOGIA DEL HULE DE SILICON.

- 1.- Tipos de gomas de hule de silicón y su obtención.
- 2.- Cargas.
- 3.- Aditivos.
- 4.- Métodos de vulcanización.
- 5.- Tipos de hules de silicón y su - fabricación.

## IV.- PROPIEDADES DEL HULE DE SILICON.

- 1.- Características térmicas.
- 2.- Propiedades mecánicas.
- 3.- Propiedades eléctricas.
- 4.- Propiedades químicas.
- 5.- Permeabilidad a gases y líquidos.
- 6.- Propiedades de superficie.

V.- TECNOLOGIA Y MAQUINARIA PARA LA TRANSFORMACION DEL HULE DE SILICON.

- 1.- Preparación del hule de silicón.
- 2.- Moldeado.
- 3.- Extrusión.
- 4.- Calandrado.
- 5.- Dispersión y recubrimiento de tejidos.
- 6.- Adhesión.

- 7.- Fabricación de manguera, ducto y tubería envolviendo sobre mandril.
- 8.- Revestimiento de rodillos.
- 9.- Fabricación de esponja.
- 10.- Curado en horno.

#### VI.- ANALISIS.

#### VII.- APLICACIONES.

#### BIBLIOGRAFIA.

## CAPITULO I

## INTRODUCCION

La producción mundial anual (excluyendo Rusia) de hule de silicón se estima en 7000 toneladas. Es debido a sus excelentes propiedades y a su naturaleza organometálica que han adquirido gran importancia comercial.

Las magníficas propiedades del hule de silicón se deben a la extraordinaria estructura molecular del polímero, la cual consiste de largas cadenas de átomos de oxígeno y silicio alternados, encerrados por grupos orgánicos. Estas cadenas tienen una naturaleza orgánica-inorgánica; y comparadas a las cadenas polímeras de hule orgánico, tienen un gran volumen molar y fuerzas atractivas intermoleculares muy bajas. Las moléculas son extraordinariamente flexibles y móviles, y pueden enrollarse y desenrollarse muy libremente en un amplio intervalo de temperaturas.

Por lo tanto, no es sorprendente que la mayoría de las propiedades sobresalientes de los hules de silicón se encuentren en un intervalo de temperaturas muy amplio que excede a los de cualquier otro hule disponible comercialmente. Los silicones se pueden preparar para funcionar por períodos prolongados a temperaturas de  $-95$  a  $+315$  C bajo condiciones estáticas y de  $-40$  a  $+315$  C bajo condiciones dinámicas.

Este trabajo tiene por objeto exponer la tecnología de los hules de silicón, sus propieda--

des, su transformación a productos útiles, sus análisis y aplicaciones.

El desarrollo comercial de los silicónes empezó en los laboratorios de la General Electric Co., Corning Glass Works y Dow Chemical Co. Las investigaciones de estas dos últimas compañías pasaron más tarde a cargo de la Dow Corning Corp. Después de la Segunda Guerra Mundial la Unión Carbide and Carbon Corp. participó también en este campo.

Las investigaciones fundamentales sobre los compuestos orgánicos del silicio se deben al profesor F. S. Kipping.

El hule de silicón es una preparación hecha con goma de silicón mezclada con cargas, aditivos especiales, pigmentos y un peróxido orgánico como agente vulcanizante. El hule de silicón es inodoro e insípido, tiene gran resistencia a las altas y bajas temperaturas, resiste al envejecimiento, tiene excelentes propiedades aislantes de la electricidad, resistencia química, antiadherencia, atoxicidad e inercia fisiológica.

Los hules de silicón pueden ser manejados en equipo normal para hule orgánico, pueden ser moldeados, extruidos, calandrados y esponjados. Tienen una gran aplicación en las industrias de la aviación, automotriz, eléctrica, naval, mecánica, de la construcción y farmacéutica.

## CAPITULO II

## GENERALIDADES DE LOS SILICONES.

El campo de la química de los compuestos organosilícicos se ha desarrollado rápidamente durante los últimos años. La aplicación más grande de este conocimiento esta en la síntesis y tecnología de los poliorganosiloxanos. El término silicón se usa para describir el área entera. Los silicones son polímeros organosilícicos en los que el enlace químico fundamental  $-SiO-Si-$  conocido como unión siloxano forma la estructura continua. Son polímeros de peso molecular elevado, los hay lineales y no lineales. A cada átomo de silicio estan unidos uno o dos grupos orgánicos que normalmente son metilos, fenilos o vinilos, pero estos dos últimos se encuentran en pequeñas proporciones.

Los poliorganosiloxanos, silicones, además- estan caracterizados por la falta de un monómero estable aislable, es decir  $R_2Si=O$ .

El compuesto difuncional estable más pequeño que ha sido aislado hasta ahora es el trimero cíclico, el cual es un anillo de seis partes de estequiometría  $(R_2SiO)_3$ .

Dependiendo del tamaño y tipo del polímero (cíclico o lineal) y de la presencia de otras sustancias, los silicones pueden ser líquidos (aceites y emulsiones), grasas, resinas (barnices y adhesivos) y gomas (hules y recubrimientos).

Los aceites de silicón son líquidos limpi-

dos e incoloros constituidos principalmente por me til polisiloxanos de cadena lineal, pero también - los hay constituidos por fenilmetilpolisiloxanos - (pequeña proporción de radicales fenílicos). Se ob tienen en una gran intervalo de viscosidades que - fluctua entre 0.65 cts. hasta 3 millones de centisu tokes que corresponden a pesos moleculares medios - que oscilan entre 3600 y 150000. Sus puntos de in - flamabilidad fluctuan entre 300 y 350 C y los de - solidificación entre -60 y -40 C. Resisten al ca - llor hasta 150 C en presencia de aire y hasta 300 C en atmósfera de gas inerte.

Las resinas de silicón son polimetilfenilsil loxanos, fuertemente ramificados, se encuentran en disolución o en emulsiones acuosas.

Las grasas de silicón están constituidas - por dispersiones de aceites de silicón en sustan - cias sólidas, como grasas espesadas con gel de sí - lice o con jabones metálicos. Como lubricantes re - sisten de -40 a +180 C.

Las gomas de silicón son polímeros lineales, de elevado peso molecular medio (300000 a 700000), son polidimetilsiloxanos que contienen también gru pos fenílicos, vinílicos y fluor.

Los hules de silicón se componen de una mez cla de goma de silicón, cargas, aditivos especia - les, pigmentos y un peróxido orgánico como agente - vulcanizante.

Los hules de silicón vulcanizables con ca - llor y los vulcanizables a temperatura ambiente pue

den ser procesados como soluciones o dispersiones en solventes orgánicos, y preferentemente se usan en esta forma para recubrimiento.

## Historia

En 1840 J. B. A. Dumas predijo la existencia de los compuestos organosilícicos, y el primero de estos (el tetraetilsilicón) fue preparado por C. Friedel y J. M. Crafts en 1863 aun cuando en 1857 H. Buff y F. Wöhler había preparado el primer clorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ). Desde 1900 hasta 1944 F. S. Kipping y colaboradores hicieron un estudio exhaustivo de la química de los organosilícicos y obtuvieron polisiloxanos (silicones).

Investigación adicional y desarrollo por E. G. Rochow (de 1930 en adelante), J. E. Hyde (desde 1931) y R. R. McGregor (desde 1938) dirigieron la producción comercial de fluidos y resinas en los E. U.; las investigaciones de K. A. Andrianov (1938 en adelante) dirigieron la producción de silicones en Rusia (1947). El hule de silicón apareció en 1942, y en 1943 se formo la Dow Corning Corporation para explotarlos.

## Propiedades.

Las propiedades comunes a la mayor parte de los silicones son:

- a).- Resistencia a la temperatura (de  $-90$  a  $+300$  C)
- b).- Resistencia química.
- c).- Antiadherencia.
- d).- Excelentes propiedades aislantes de la electricidad.
- e).- Inactividad fisiológica.

Estas propiedades y las variadas formas en que se presentan los silicones (líquidos, grasas, resinas y hules) explican su uso en gran diversidad de aplicaciones, procedimientos e industrias.

## CAPITULO III

## TECNOLOGIA DEL HULE DE SILICON.

## TIPOS DE GOMAS DE HULE DE SILICON Y SU OBTENCION.

Las gomas de silicón o elastomeros de silicón son polímeros lineales de elevado peso molecular medio (de 300000 hasta 700000), procedentes de polidimetilsiloxanos que contienen también grupos-fenilo, vinilo y fluor principalmente. Se pueden convertir del estado plástico altamente viscoso al estado elástico por vulcanización (reticulación).

Existen dos grupos principales de gomas de silicón, los tipos vulcanizables por calor y los vulcanizables a temperatura ambiente. Las gomas vulcanizables por calor tienen pesos moleculares entre 300000 y 700000 en cambio las gomas vulcanizables a temperatura ambiente tienen pesos moleculares entre 10000 y 100000. Las propiedades mecánicas de un vulcanizado dependen del peso molecular de la goma.

El comportamiento a baja temperatura de los polidimetilsiloxanos se mejora reemplazando una proporción de grupos metilo por grupos fenilo. Se alcanza una temperatura de endurecimiento de  $-115^{\circ}\text{C}$  con un contenido de 7.5 moles por ciento de unidades metifenilsiloxano  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$  pero se eleva si se aumenta el grado de sustitución. La introducción de grupos fenilo también cambia la tendencia hacia la cristalización, y disminuye el rendimiento de producto vulcanizado durante la vulcanización. Las desventajas de los grupos fenilo se compensan incorporando grupos vinilo en la molécula.

la del polisiloxano. Los hules de silicón con alto contenido de grupos fenilo son resistentes a la radiación beta y gama.

La goma de silicón sin modificar tiende a hincharse en muchos solventes orgánicos. Existen dos tipos de gomas modificadas más resistentes al hinchamiento, estas son las gomas de fluorosilicón y nitrosilicón, habiendo adquirido importancia industrial la primera. La goma de fluorosilicón contiene además de los grupos metilo, grupos gama trifluoropropilo eslabonados directamente al silicio, mientras que la goma de nitrilosilicón contiene grupos beta cianoetilo o gama cianopropilo además de los grupos metilo. La estabilidad al calor de estas gomas es inferior a la del polidimetilsiloxaano puro.

La vulcanización (reticulación) de la goma de silicón pura por medio de peróxidos orgánicos a temperaturas elevadas toma lugar lentamente y da vulcanizados con un bajo grado de vulcanización. Esto se puede mejorar reemplazando parte de los grupos metilo por grupos orgánicos insaturados, tal como vinilo en una cantidad de 0.1 a 4.5 mol %.

Los polietilmetilsiloxanos tienen un alto contenido de unidades dietilsiloxano (75 mol %), dan los vulcanizados con la mas baja temperatura de fragilidad hasta ahora encontrada, o sea de -136 C, su velocidad de cristalización también es baja. El grado de vulcanización aumenta, lo cual reduce las necesidades de peróxido. Sin embargo, a causa de la mayor susceptibilidad de los grupos etilo a la oxidación al compararla con los grupos-

metilo, su estabilidad al calor en el aire a temperaturas elevadas es baja.

Los polímeros que tienen grupos reactivos - en los extremos están caracterizados por el hecho de que pueden vulcanizarse a temperatura ambiente o a temperaturas ligeramente elevadas. En la terminología técnica, estos tipos de gomas de silicón - se llaman hules RTV (de vulcanización a temperatura ambiente) o LTV (de vulcanización a baja temperatura). Los grupos extremos reactivos generalmente son hidroxilos.

Conforme al ASTM-D 1418 se han propuesto -- las siguientes abreviaturas para los diferentes tipos de goma de silicón:

**MQ:** Elastómeros de silicón que solamente contienen grupos metilo sobre la cadena polímera, tal como el polidimetilsiloxano.

**FMQ:** Elastómeros de silicón que contienen grupos metilo y fenilo sobre la cadena polímera.

**VMQ:** Elastómeros de silicón que contienen grupos metilo y vinilo sobre la cadena polímera.

**FMQ:** Elastómeros de silicón que contienen grupos metilo y fluor sobre la cadena polímera.

**PVMQ:** Elastómeros de silicón que contienen grupos metilo, fenilo y vinilo sobre la cadena polímera.

**FMQ:** Elastómeros de silicón que contienen grupos metilo, vinilo y fluor sobre la cadena polímera.

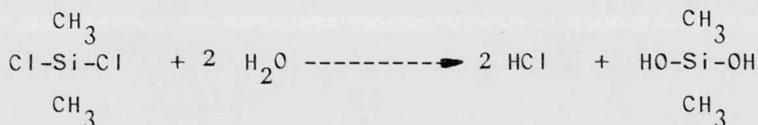
## Preparación de las gomas de silicón.

Para preparar las gomas de silicón se usan los cloruros - organosilícicos u organoclorosilanos,  $R_3SiCl$ ,  $R_2SiCl_2$ ,  $RSiCl_3$ , - los cuales por hidrólisis (reemplazamiento de  $Cl$  por  $OH$ ) y polimerización por condensación con pérdida de agua dan unidades M, - D y T respectivamente en el polímero.

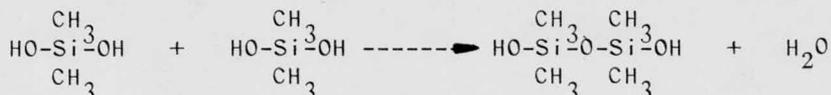
Los más importantes organoclorosilanos son:

		p.e. C
1.-	$(CH_3)_3SiCl$ Trimetilclorosilano	57.5
2.-	$(CH_3)_2SiCl_2$ Dimetildiclorosilano	70.0
3.-	$(CH_3)SiCl_3$ Metiltriclorosilano	66.0
4.-	$(C_6H_5)_3SiCl$ Trifenilclorosilano	365.0 - 378.0
5.-	$(C_6H_5)_2SiCl_2$ Difenildiclorosilano	303.0 - 305.0
6.-	$C_6H_5SiCl_3$ Feniltriclorosilano	199.0 - 201.0
7.-	$(CH_3)(C_6H_5)SiCl_2$ Metilfenildiclorosilano	205.0
8.-	$(CH_3)(CH_2=CH)SiCl_2$ Metilvinildiclorosilano	93.0

Preparación del polidimetilsiloxano. (Silicón MQ).



El agua remueve los cloros y los sustituye por grupos OH, formandose el dimetilsilanol. Este producto no es estable, pero reacciona inmediatamente con otras moléculas de dimetilsilanol, - eliminando agua:



El disilanol continua reaccionando consigo mismo y forma varios polidimetilsiloxano cíclicos volátiles tales como trimé- ros, tetrameros (principalmente), pentameros, hexameros, etc. Es- tos se purifican por destilación al vacío para separar los polí- meros de bajo peso molecular.

Polisiloxanos cíclicos:  $\left[ \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{O} \right]_n \text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , donde n=2 has- ta 7

Por lo general, la conversión (polimerización) de ciclos de peso molecular bajo a polímeros de peso molecular alto involucra reacciones de - - equilibración o intercambio. Las reacciones de intercambio pueden catalizarse con ácido o base a - temperatura de 150 a 200 C. En casi todos los casos se forman muy pocos nuevos enlaces y a veces - ninguno. Los catalizadores usados para promover la polimerización también pueden causar división de - la cadena y, finalmente, despolimerización. Los po límeros formados pueden fluctuar desde líquidos - de bajo peso molecular hasta gomas (elastómeros) o resinas de enlaces cruzados de alto peso molecular. Generalmente hay alrededor de 5000 a 9000 unidades

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 en cada cadena polímera. La goma es un - fluido transparente de viscosidad muy alta. Durante la equilibración el peso molecular se controla - adicionando una pequeña proporción de un producto - monofuncional "bloqueador para cadena", por ejem - plo el trimetilclorosilano, el cual por hidrólisis produce unidades extremas M.

Para gomas de metilfenilsilicón y metilvi - nilsilicón, el dimetildiclorosilano es parcialmen - te reemplazado por difenildiclorosilano o metilfe - nildiclorosilano y por metilvinildiclorosilano res - pectivamente.

### Preparación de los organoclorosilanos.

La síntesis de los compuestos organosilíci - cos comprende esencialmente el problema de la for - mación de enlaces carbono-silicio, en donde el car bono forma parte del grupo orgánico a unir con el -

silicio.

### Obtención del silicio.

Se inicia con la roca llamada cuarzo que prácticamente es dióxido de silicio puro,  $\text{SiO}_2$ , se mezcla con coque y se calienta en un horno a una temperatura de  $1700\text{ C}$  ( $3100\text{ F}$ ). El carbono del coque se combina con el oxígeno del dióxido de silicio para formar el dióxido de carbón, el cual escapa, dejando el silicio elemental.

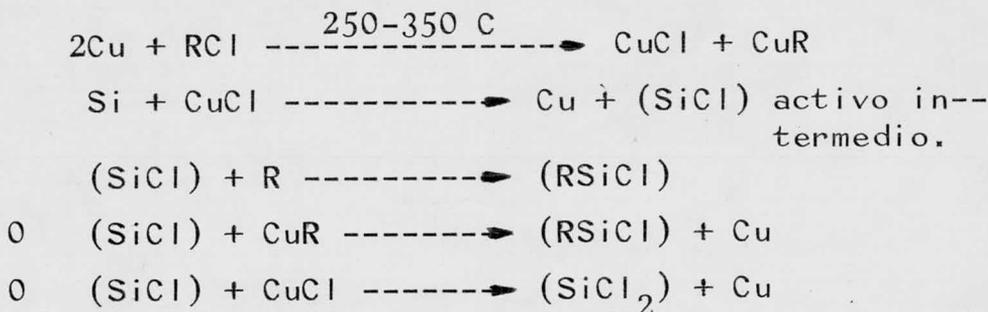
1.- Proceso directo. Comprende el contacto del cloruro de metilo en fase vapor con una mezcla de silicio metálico y 5 a 10% - en peso de cobre catalizador a temperaturas de aproximadamente  $300\text{ C}$ . La reacción es exotérmica y la cámara de reacción debe refrigerarse con el fin de controlar la temperatura. La mezcla de los productos de la reacción sale del reactor en forma de vapor y deben enfriarse para condensarlos. La tabla siguiente presenta la relación de productos que forman la mezcla bruta de la que han de separarse por destilación fraccionada los productos purificados.

TABLA 1 Productos del proceso directo.

Producto.		p.e. C	Rendimiento %
Hidrógeno	$\text{H}_2$		
Hidrocarburos $\text{C}_1 - \text{C}_4$		28	5
Metilclorosilano	$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$		
Tetrametilsilano	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	28	
Triclorosilano	$\text{SiHCl}_3$	31	
Dimetilclorosilano	$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	33	
Metildiclorosilano	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	42	85-90
Tetracloruro de silicio	$\text{SiCl}_4$	57	
Trimetilclorosilano	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	58	
Metiltriclorosilano	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	66	
Dimetildiclorosilano	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	70	
Hidrocarburos $\text{C}_4 - \text{C}_7$			
Si-Si, $\text{SiCH}_2\text{Si}$ , $\text{SiOSi}$ , y compuesto de Si-Si-Si		112	6-8

Este método es, pues, una reacción heterogénea muy compleja que comprende una fase vapor y dos fases sólidas, el silicio y el cobre.

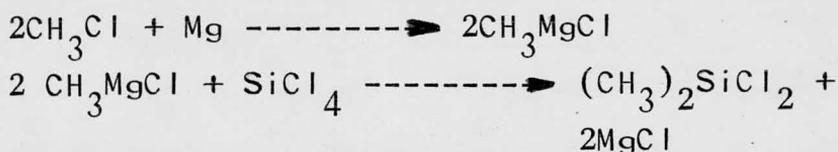
Se ha sugerido que el mecanismo de la reacción es como sigue:



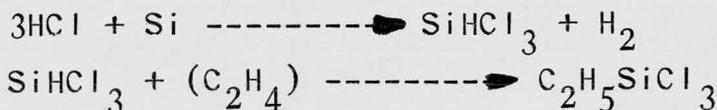
Semejantes series de reacciones pueden continuar hasta que el átomo de silicio este tetrasustituido, resultando una mezcla de varios posibles alquilclorosilanos,  $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ . Bajo condiciones favorables, el dialquildiclorosilano puede ser el producto predominante. En general, la temperatura más baja que sea suficiente para la reacción es la más satisfactoria.

El trifenilclorosilano, difenildiclorosilano y feniltriclorosilano se hacen con clorobenceno a 375-425 usando plata como catalizador.

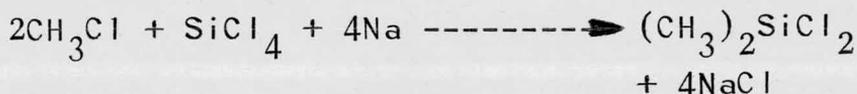
2.- Proceso Grignard. Este usa, por ejemplo cloruro de metil magnesio ( $\text{CH}_3\text{MgCl}$ ) el cual con tetracloruro de silicio da principalmente dimetildiclorosilano algo de trimetilclorosilano y metiltriclorosilano; metiltriclorosilano más cloruro de fenil magnesio da metil fenildiclorosilano.



3.- Procesos de adición a olefinas. Por ejemplo etileno más triclorosilano da etiltriclorosilano,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ ; acetileno más triclorosilano da viniltriclorosilano  $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_3$ .



4.- Proceso Wurtz. La reacción de Wurtz implica la copulación de un haluro orgánico con un haluro de silicio.



5.- Aromatización. El benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) calentado con triclorosilano más  $\text{BCl}_3$  como catalizador da principalmente difenildiclorosilano más algo de trifenilclorosilano y feniltriclorosilano.

## CARGAS.

Las cargas se usan en el hule de silicón para dar resistencia y volumen.

Existen dos tipos de cargas: Las reforzantes y las extendentes.

### Requisitos de las cargas:

- 1.- Tamaño de partícula fino (0.01 a 15 micras).
- 2.- Estabilidad al calor (hasta 316 C.).
- 3.- Inercia química.
- 4.- pH de 4 a 9.
- 5.- Baja absorción de agua.
- 6.- Bajo peso específico.

### Características de las cargas reforzantes:

- a).- Elevada área superficial (150 a 400 m<sup>2</sup>/gm).
- b).- Altamente reactivas con los polímeros de silicón.
- c).- Dan alta resistencia física.
- d).- Tienden a endurecer el hule crudo (crepé) - - cuando se encuentra almacenado sin vulcanizar.

### Características de las cargas extendentes:

- a).- Baja área superficial (1 - 15 m<sup>2</sup>/gm).
- b).- Altamente inertes a los polímeros de silicón.
- c).- Dan elevados coeficientes físicos en el vulcanizado.
- d).- Muy económicas.
- e).- El producto es más seco, hacen más fácil el manejo de los hules.
- f).- Causan significativa disminución a la elongación y a la resistencia al desgarre.

### Cargas reforzantes.

Las finas partículas de sílice sintética - son las cargas reforzantes más importantes para hules de silicón. El negro de humo también es considerado carga reforzante pero su uso está limitado.

Las sílices sintéticas se hacen por alguno de los dos procesos siguientes: Por el proceso de gas o por el proceso húmedo.

Las sílices del proceso de gas dan el más alto grado de reforzamiento. Los hules que contienen estas cargas son fuertes y con altas elongaciones. Las sílices del proceso húmedo muestran cambios en las propiedades de aislamiento eléctrico bajo condiciones húmedas debido a la presencia de impurezas y tienen menor tendencia al endurecimiento del hule crudo (crepé).

El carbón da un efecto reforzante menor que el de las sílices, pero mayor que el de las tierras diatomáceas. Sin embargo, el carbón reacciona con la mayoría de los agentes de vulcanización y de este modo inhibe la vulcanización del polímero. Los agentes de vulcanización que se pueden usar con carbón son: peróxido de dicumilo, peróxido di-ter-butílico y 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexano.

Endurecimiento del hule crudo (crepé).

Las cargas reforzantes reaccionan con el polímero de silicón aún a temperatura ambiente, gradualmente producen un estado conocido como "endurecimiento del crepé" o pseudo vulcanización del hule crudo.

Humedecimiento de la carga.

La plasticidad del crepé cargado con sílice cambia durante el almacenamiento debido a la absorción del polímero de silicón sobre la sílice y a -

esto se le llama "humedecimiento de la sílice".

Efectos del almacenamiento.

En general, un vulcanizado hecho con crepé que tenga varias semanas almacenado tendrá más baja dureza, elongación y deformación permanente por compresión que un vulcanizado hecho con crepé recién elaborado.

Cargas extendentes o semi-reforzantes.

Las mas usadas son las tierras diatomáceas, tierra de cuarzo y arcillas. Para propósitos especiales se usa el carbonato de calcio y el silicato de zirconio. Para obtener ventajas específicas se usa el silicato de magnesio y la sílice amorfa.

Estas cargas imparten menor resistencia a la tensión y al desgarre y más baja elongación que las cargas reforzadoras.

Las cargas semi-reforzantes se usan para dar al hule de silicón más cuerpo y un menor costo, a menudo se usan en combinación con las cargas reforzadoras.

Las cargas extendentes se pueden escoger por las siguientes razones o aplicaciones:

Tierras diatomáceas.- Tienen efectos reforzantes altos.

Cuarzo.- Puede usarse en grandes cantidades sin inducir el endurecimiento del crepé.

Carbonato de calcio y silicato de zirconio.- Se usan en pastas que se dispersan en solventes para recubrir tejidos. (1)

TABLA 2 CARGAS REFORZANTES PARA HULE DE SILICON.

Nombre Comercial	Fabricante	Peso Específico	Descripción.
Cab-0-Sil, MS-7, HS-5	Cabot	2.20	Sílice del proceso gaseoso.
Santocel FRC, CS	Monsanto	2.20	Sílice del proceso humedo.
Hi-Sil 233	PPG Ind, Inc.	2.00	Sílice del proceso humedo.
Shawinigan Black. (Carbón).	Shawinigan P.	1.85	Negro de acetileno.

TABLA 3 CARGAS EXTENDENTES O SEMI REFORZANTES.

Nombre Comercial.	Fabricante	Peso Especifico	Tipo de material.
Celite Super Floss	Johns-Manville	2.30	Tierras diatomáceas.
Celite 270, 315, 350	" "	2.15	" "
Dicalite White	Great Lakes Carbon Co.	2.33	" "
Dicalite PS	" "	2.25	" "
Imsil A-10	Illinois Mineral Co.	2.65	Tierra de cuarzo.
Min-U-Sil 5 micras 10 micras 15 micras	Pennsylvania Glass Sand Corp.	2.65	" "
Thermosill No. 625; Thermomist 5000; Thermosill 1250	Indian Mountain Minerals Corp.	2.60	Novaculita
Super Neo Novacite	Mckesson Chemical Co.	2.65	" "
Superpax, Superpax A	National Lead	4.50	Silicato de zirconio
Whitetex	Freeport Kaolin	2.55	Arcilla
Albacar 5970	PFIZER Inc.	2.71	Carbonato de calcio
Calcene NC	PPG Industries, Inc.	2.70	Carbonato de calcio
Witcarb R	Witco Chemical Corp.	2.65	" "
Tipure FF	E.I. duPont de Nemours & Co.	3.90	Dióxido de titanio.
Titanox AMS	Titanium Pigment Corp.	3.90	" "
Oxido de zinc XX-78	New Jersey Zinc Co.	5.60	Oxido de zinc.
Iron Oxide R0-3097	Chas. Pfizer & Co., Inc.	4.80	Oxido de Hierro.
Iron Oxide RY-2196	" "	4.95	" "

## ADITIVOS.

Existen cuatro tipos principales:

- 1.- Colorantes.
- 2.- Esponjantes.
- 3.- Estabilizadores para el calor.
- 4.- Retardadores del endurecimiento del crepé.

Estos aditivos se usan en pequeños porcentajes. Se obtiene una buena dispersión si el aditivo se adiciona en forma de mezcla básica (masterbatch).

Preparación de una mezcla básica: Se coloca una porción de goma o base de silicón en un molino de dos rodillos y se muele, el aditivo se adiciona lentamente y se mezcla hasta lograr una masa homogénea.

## Colorantes.

Los colorantes para hules de silicón deben ser estables al calor y tener poco o ningún efecto sobre las propiedades del producto final. En general, es mejor usar la mínima cantidad de colorante que de el color deseado. Existen colorantes secos y en mezcla. (1)

## TABLA 4 COLORANTES SECOS.

Normalmente, se usa de uno a tres porciento en peso de estos colorantes.

Color	Colorante	Fabricante.
Negro	Drakenfeld 10335	Ware Chemical Co.
Negro	P-33	R.T. Vanderbilt
Rojo	Rojo Mapico No. 297	Ware Chemical Co.
Amarillo	Amarillo Cadmolith	" "
Verde	Verde de Cromo X1134	" "
Azul	Azul de Hierro F-3209	" "
Blanco	Titanox AMO	Titanium Pigment
Naranja	Anaranjado de Hierro F-5896	Ware Chemical Co.
Café	Café Medio F-6111	Ferro Corp.
Canela	Canela Mapico No. 20	Ware Chemical Co.
Rojo Oscuro	Rojo Oscuro F-5891	Ferro Corp.
Turquesa	Turquesa F-5686	" "
Azul	Azul Violeta F-5273	" "
Azul	Azul Oscuro F-6279	" "
Amarillo	Amarillo Limón F-5512	" "
Amarillo	Amarillo Cadmio F-5897	" "

TABLA 5 COLORANTES MEZCLADOS.

Normalmente, se usa de dos a cinco por ciento en peso de -  
 estos colorantes.

Nombre del producto.	Fabricante.	% de sólidos.
V-1747 Negro	Ferro Corp.	55
V-52 Blanco	" "	62
V-1722 Gris Oscuro	" "	55
V-2876 Rojo	" "	50
V-1232 Azul	" "	55
V-2608 Verde	" "	55
V-1936 Amarillo	" "	55
KCFB-2 FC-6331 Negro	Kenrich Petrochemicals	75
KCMR-1 Rojo Mapico No. 297	" "	67
KCFR-4 Rojo F-5894	" "	70
KCCY-1 Amarillo Cadmolith	" "	65
KCT-1 Titanox ALO	" "	65
KCCO-1 Oxido de Cromo #X-1134	" "	70
B621 Oxido Rojo Mapico No. 297	Ware Chemical	66 2/3
B641 Azul de Hierro F3209	"	75
B1271 Blanco Titanox ALO	"	65
B1272 Amarillo de Cadmio	"	65
B2643 Naranja de Hierro F5896	"	66 2/3
B6931 Canela Mapico No. 20	"	65
B6815 P-33 Negro	"	66 2/3
B622 Negro Drakenfeld No. 10335	"	75
B2423 Rojo Mate X2750	"	75

### Aditivos esponjantes.

La esponja de hule de silicón se hace mezclando un agente esponjante con la base o goma bruta y calentando la mezcla a una temperatura que descomponga el esponjante y vulcanice al hule. A medida que el agente esponjante se descompone se producen burbujas de gas las cuales forman las celdillas de la esponja.

La mejor esponja se produce cuando la vulcanización y el esponjado ocurren simultáneamente. Dos agentes esponjantes químicos apropiados son el Unicel ND y el Nitrosan.

### Unicel ND.

Es 40% de dinitrosopentametileno-tetramina y 60% de carga inerte. Cuando se mezcla con el hule de silicón y se calienta a 150 ó 260 C. el ingrediente activo se descompone liberando nitrógeno y algo de formaldehído, dejando un residuo de hexamina y de carga inerte. Se usa en cantidades de uno a tres por ciento del peso de la mezcla de hule de silicón.

### Características generales del Unicel ND.

- 1.- Se usa para esponjar hules que contienen peroxibenzoato terbutílico o peróxido de benzoflora como agente de vulcanización.
- 2.- Da un buen producto con prensado en frío o con preformas extrudadas.
- 3.- Produce esponja de celda grande.
- 4.- Necesita de 150 C. o más para esponjar.

## Nitrosan.

Este compuesto de 70% de N.N. dimetil, N,N-dinitrosotereftalamida (ingrediente activo) y 30% de aceite mineral. El ingrediente activo se descompone a 104 C. liberando nitrógeno más un residuo de dimetiltereftalato. El nitrosan se usa en un 2- a 8% del peso del hule.

### Características generales del nitrosan.

- 1.- La esponja tiene una estructura celular muy fina.
- 2.- Se descompone completamente con rapidez cuando se le calienta.
- 3.- Los hules ligeramente coloreados pueden decolorarse.
- 4.- El nitrosan debe adicionarse en forma de mezcla (masterbatch), ya que es difícil de dispersar.
- 5.- Se usa principalmente en hules que contienen vinilo, vulcanizados con el peróxido 2,4 diclorobenzóilo.

En general, una goma o base destinada al esponjado no debe contener grandes cantidades de cargas semi-reforzantes. La elección del agente de vulcanización esta limitada al perbenzoato terbutílico, peróxido de benzoílo y al peróxido 2,4 diclorobenzóilo.

### Aditivos para la estabilidad al calor.

Se adicionan durante el mezclado pequeñas cantidades de cualquiera de los tres aditivos siguientes:

Aditivo	Color	Cantidades recomendadas. Partes por 100 de base	Estabilidad al calor.
Zirconato de bario	Blanco	4	260 C.
Carbón	Negro	0.2	316 C.
Oxido férrico	Rojo	2	316 C.

Retardante del envejecimiento del crepé de hule de silicón.

Es una mezcla de dimetilpolisiloxano con sílice finamente dividida. Esta pasta se adiciona a la carga del molino al tiempo del mezclado, se usan de 2 hasta 30 partes por 100 partes de goma o base.

Características:

- 1.- Hace posible aumentar la cantidad de carga reforzadora.
- 2.- Retarda el endurecimiento del crepé, con lo cual se reduce el tiempo de molienda para ablandar el material almacenado.

#### MÉTODOS DE VULCANIZACIÓN (RETICULACIÓN O CURADO).

##### 1.- Vulcanización por calor con peróxidos orgánicos.

En la actualidad es el método más importante de vulcanización. Todas las mezclas de hule de silicón y de fluorosilicón que vulcanizan con calor usan algún peróxido en el hule de silicón durante el mezclado. Cuando el hule se calienta por arriba de una temperatura crítica, el peróxido se descompone y forma radicales libres que reaccionan con los grupos orgánicos del polímero de silicón. Esto da por resultado enlaces cruzados entre los grupos orgánicos y el número y posición de estos enlaces determina el grado de vulcanización. El proceso puede concluir en un tiempo de 30 segundos a 10 minutos después de que se alcanza la temperatura crítica. El tiempo depende del peróxido usado y del espesor de la pieza producida. Además de la naturaleza del peróxido usado, su cantidad también tiene una influencia esencial en las condiciones de proceso de las mezclas y en las propiedades de los vulcanizados. Ciertos peróxidos pueden ser usados para vulcanización sin la aplicación de presión para obtener vulcanizados no porosos, mientras que otros siempre deben ser usados bajo presión (prensas para vulcanización, vapor, aire comprimido) para evitar la porosidad en los vulcanizados. Los diferentes peróxidos difieren uno de otro también en la temperatura a la cual su descomposición (y por lo tanto el proceso de vulca-

nización) se inicia, y por su velocidad de descomposición a una temperatura dada.

Después de la vulcanización la mayoría de los hules de silicón se curan para estabilizarlos y obtener las propiedades físicas deseadas.

Agentes de vulcanización.

Comercialmente se usan seis peróxidos orgánicos como agentes de vulcanización para el hule de silicón.

- 1.- Peróxido 2,4 diclorobenzóilo.
- 2.- Peróxido de benzoílo.
- 3.- Peróxido de dicumilo.
- 4.- Peroxibenzoato ter-butílico.
- 5.- 2,5 dimetil-2,5 di(ter-butilperoxi) hexano.
- 6.- Ter-butil peroxi isopropil carbonato.

Peróxido 2,4 diclorobenzóilo.

Es el agente de vulcanización más usado con todos los tipos de hule de silicón. Tiene alta velocidad de descomposición y baja temperatura de descomposición. Debido a su baja temperatura de descomposición y al hecho de que su descomposición da solamente productos con bajas presiones de vapor se le usa para vulcanización sin aplicación de presión. Es especialmente bueno para la vulcanización continua al aire caliente (VAC). Los hules hechos con este agente muestran poca tendencia a la porosidad.

Peróxido de benzoílo.

Vulcaniza todos los tipos de hule de sili--

cón y de fluorosilicón. Es especialmente buenos para moldeados delgados puesto que tiene poca tendencia a la prevulcanización. No se recomienda usarlo para la vulcanización continua al aire caliente - (VAC). Es recomendable usarlo en dispersiones de hule puesto que vulcaniza eficientemente en una torre de curado. También se recomienda usarlo con hules que se vulcanizan por el método continuo de vulcanización a vapor.

#### Peróxido de dicumilo.

Es apropiado para usarlo solamente con polímeros de silicón que contengan grupos vinilo. Se puede usar para vulcanizar hules que contengan carbón como carga. Es un peróxido no volátil y muy sensible al medio ácido. Los compuestos de hule hechos con bajas concentraciones de este peróxido tienen baja deformación permanente por compresión.

#### Peroxibenzoato ter-butílico.

Se usa en la fabricación de hule esponja y en casos donde el prevulcanizado es un problema serio. Se usa con todos los tipos de hule de silicón y de fluorosilicón.

#### 2,5 dimetil-2,5 di(ter-butilperoxi) hexano.

Da hules con buena elongación y resistencia a la tensión y baja deformación permanente por compresión. Se recomienda para piezas gruesas. Se puede usar para vulcanizar hules que contengan negro de humo. Se usa solamente con polímeros que contienen vinilo.

### Ter-butil peroxi isopropil carbonato.

Se usa solamente con mezclas de hule de silicón que contienen grupos vinilo. Se puede usar para vulcanizar mezclas de hule de silicón que contengan negro de humo como carga. Este agente es extremadamente volátil e inflamable y tiene una temperatura de reacción baja. Puede provocar la despolimerización del hule de silicón.

### Determinación de la cantidad adecuada de agente de vulcanización.

El camino más práctico para obtener los mejores resultados es experimentar, usando el hule y equipo que se ha de emplear en la producción.

### Causas y soluciones de los problemas de vulcanización.

La volatilización y la reactividad preferencial del peróxido son los dos problemas de vulcanización mas comunes.

La volatilización del agente de vulcanización puede originarse por las siguientes causas:

- 1.- Moldeado a temperatura baja para el peróxido usado.
- 2.- Dejar preformas en áreas calientes por largos periodos.
- 3.- Demora en principiar el ciclo de moldeo después de cargar el molde caliente. Esto puede causar uno de los dos problemas siguientes:
  - a) Que el peróxido pueda comenzar a descomponerse provocando la prevulcanización; o b) Que algo -

del peróxido se volatilice, dejando muy poco en el hule para una vulcanización adecuada.

La reactividad preferencial toma lugar cuando el hule contiene alguna sustancia que reacciona más fácilmente con el peróxido. Tales sustancias - incluyen al aire ocluido, algunos solventes, contaminantes orgánicos y al carbón.

Medidas correctivas.

La solución mas práctica es aumentar la concentración del peróxido, entonces aunque se pierda algo de peróxido aun quedará bastante para la vulcanización.

Algunas veces se puede usar un peróxido diferente para solucionar el problema. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el tipo de peróxido - usado esta predeterminado por el método de fabricación y las propiedades deseadas en el producto terminado.

Velocidad de vulcanización.

A una temperatura dada, la velocidad de vulcanización para un hule de silicón puede variar ampliamente, dependiendo del agente de vulcanización usado; y esto puede afectar la viscosidad y velocidad de flujo. Los hules que contienen agentes de - vulcanización que son activados a temperaturas altas alcanzan una baja viscosidad durante el ciclo de moldeo y por lo tanto tienen mejor flujo que - los hules con agentes de vulcanización activados a temperaturas más bajas (tal como el peróxido de 2, 4 diclorobenzoílo).

## Alteración de las propiedades del hule.

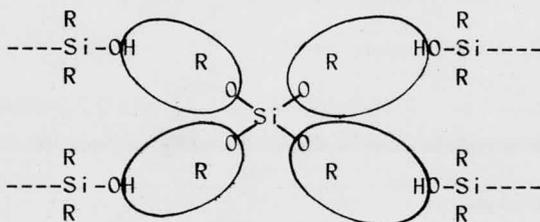
Es posible alterar las propiedades de un hule de silicón variando tipo y cantidad de agente de vulcanización, y el tiempo de vulcanización y de curado. (1)

### 2.- Vulcanización por calor con azufre.

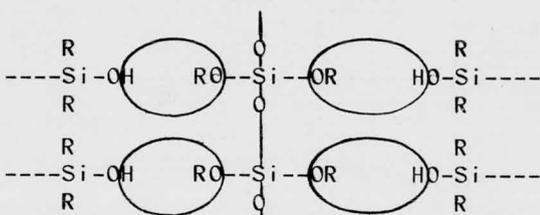
Los polisiloxanos con cantidades relativamente grandes (2 a 5%) de grupos insaturados (por ejemplo, grupos vinilo) en las cadenas laterales son también capaces de vulcanizar con azufre. La vulcanización se efectúa a 150 C. En general, los vulcanizados tienen estabilidades mas bajas al calor que los productos vulcanizados con peróxidos, de tal modo que el proceso no ha adquirido hasta ahora importancia industrial. (10)

### 3.- Vulcanización a temperatura ambiente.

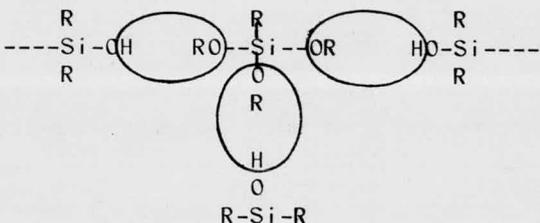
Los polímeros lineales, especialmente los polidiorganosiloxanos difuncionales, pueden vulcanizarse a temperatura ambiente usando silanos polifuncionales y siloxanos como agentes de vulcanización junto con algunos catalizadores. Por ejemplo, la vulcanización puede tomar lugar con el polidimetilsiloxano alfa, omega-diol y esterres de ortosilícico (1) o ácidos polisilícicos (2), o por alquiltrialcoxisilanos (3):



(1)



(2)



(3)

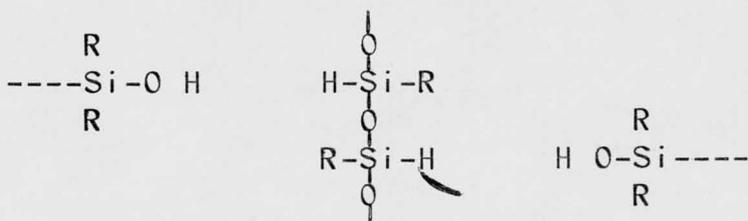
Todas estas reacciones son condensaciones silanol-alcoxisilano y toman lugar con la eliminación de alcohol. Este es el mecanismo de reacción real para la vulcanización a temperatura ambiente.

Los agentes de vulcanización preferidos son metoxisilanos y etoxisilanos o polisiloxanos, a causa de su reactividad. Los alcoxisilanos que contienen hidrógeno ligado al átomo de silicio, tales como el metildietoxisilano o el trietoxisilano son particularmente efectivos. Los catalizadores apropiados son aminas y sales de ácidos carboxílicos de muchos metales, tales como Pb, Zn,

Zr, Sb, Fe, Cd, Sn, Ba, Ca y Mn, particularmente - los naftenatos, octoatos, hexoatos, lauratos y acetatos.

La velocidad de vulcanización puede variar dentro de amplios límites seleccionando apropiadamente el contenido de OH del siloxanol y las cantidades del agente de vulcanización y del catalizador. También puede afectarse por la temperatura, el contenido de humedad y por su pH. En sistemas absolutamente anhidros, la reacción no ocurre, o solamente ocurre muy lentamente. En la región ácida del pH, la vulcanización puede ser retardada o aun completamente suprimida. Consecuentemente, la adición de ácido acético o anhídrido acético es apropiada para la estabilización.

Los siloxanos con enlaces Si-H son apropiados como agentes de vulcanización en lugar de los compuestos alcoxi de silicón. El primero reacciona con los polisiloxanos, liberando hidrógeno. Aquí de nuevo, las sales metálicas de ácidos carboxílicos son usadas como catalizadores.



El hidrógeno actúa como un agente esponjante, así que es posible obtener hule espuma con tales agentes de vulcanización.

Existen combinaciones similares a las ante-

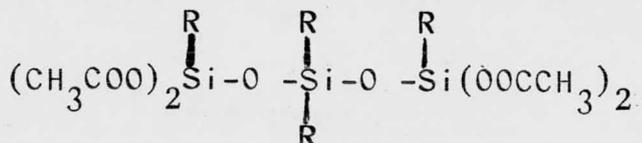
riores que se pueden ajustar para vulcanizar a temperaturas ligeramente elevadas (tipos LTV). Esto se puede lograr no solamente por la selección de combinaciones apropiadas de agente de vulcanización y catalizador sino también adsorbiendo el catalizador en una zeolita (tamiz molecular) y adicionandolo a la mezcla en esta forma. Los sistemas de poliorganosiloxanos que contienen grupos alqueno y los que contienen enlaces Si-H también pertenecen a la clase LTV mas que a la RTV; en presencia de platino o compuestos de platino son vulcanizados en el rango de 50 a 80 C.

Los tipos de vulcanización a baja temperatura (LTV) tienen la ventaja de una duración en almacenamiento más larga que los tipos RTV (a temperatura ambiente en el estado catalizado) y poseen buenas velocidades de curado a temperaturas moderadamente elevadas.

El principal campo de aplicación de los tipos de hule RTV y LTV es donde se pueden usar o requerir formulaciones esparcibles.

Existen también sistemas de un solo componente basados en hule de silicón vulcanizable a temperatura ambiente, son compuestos los cuales, en contraste a los sistemas de varios componentes descritos arriba, ya contienen todos los componentes necesarios para la vulcanización, estos reaccionan solamente por contacto con la atmósfera y, en particular, con el vapor de agua atmosférico. El polisiloxano o el agente de vulcanización debe por lo tanto contener grupos fácilmente hidrolizables.

El primer sistema de un solo componente con sistia de polidimetilsiloxano-alfa, omega dioles - al cual se le adicionaba metiltriacetoxisilano como agente de vulcanización, o contenía alfa, omega -bis- (metildiacetoxisiloxi)-polidimetilsiloxano:



Mezclas de estos compuestos con cargas apro piadas pueden ser almacenadas en la ausencia de hu medad; en contacto con la humedad atmosférica, la- vulcanización toma lugar por rompimiento hidrolíti co de los grupos acetoxi, una condensación de sila- nol y grupos acetoxi toma lugar con desplazamiento del equilibrio por la evaporación del ácido acéti- co formado. La vulcanización comienza en la super- ficie y prosigue hacia el interior a medida que el vapor de agua se difunde hacia dentro y el ácido - acético se difunde hacia fuera. Estos productos - dan un hule de silicón el cual se adhiere bien al- mismo hule de silicón y a metales, madera, y mu- - chos otros materiales, y por lo tanto ha llegado a ser de interés como un adhesivo y material sellan- te en muchos campos de aplicación. (10)

#### 4.- Vulcanización usando radiación de alta energía.

Las fuentes de energía frecuentemente usa- - das son el cobalto radiactivo (cobalto 60), genera- - dores Van de Graaff, y transformadores de resonan- - cia. Generalmente se prefieren los generadores Van de Graaff a la fuente de cobalto, puesto que pro--

porcionan un enfoque exacto y una radiación uniforme. No son necesarias vulcanizaciones auxiliares de ninguna clase ni temperaturas elevadas para vulcanizar por radiación el hule de silicón.

La cantidad promedio de radiación requerida para la vulcanización de polidimetilsiloxano es de casi 10 Mrep. Sin embargo, la dosis necesaria varía para otros tipos de hule de silicón. En general, los polimerizados que no contienen grupos vinilo requieren una dosis un poco más alta que los que contienen estos. La energía requerida también llega a ser considerablemente mayor a medida que la cantidad de grupos fenilo aumenta.

La principal ventaja de un hule de silicón-vulcanizado por radiación es su mayor resistencia a la despolimerización hidrolítica por envejecimiento en atmósferas húmedas a temperaturas elevadas. La razón principal de esto es la ausencia de productos de descomposición de peróxidos los cuales podrían actuar como catalizadores de despolimerización.

Si la vulcanización por radiación se lleva a cabo en presencia de compuestos metálicos polivalentes o si se adicionan al hule de silicón polímeros que contienen halógenos, la estabilidad del vulcanizado y la resistencia al calor de los productos se mejora todavía más.

La vulcanización mediante radiación de alta energía también se afecta por la naturaleza de la carga, además de otros factores. (10)

## TIPOS DE HULES DE SILICON Y SU FABRICACION.

Los hules de silicón estan agrupados de cuatro maneras diferentes:

- 1.- Por el tipo de polímero que tienen.
- 2.- Por sus características de funcionamiento.
- e.- Por el método de vulcanización.
- 4.- Por su aspecto físico.

### Clasificación por el tipo de polímero.

Esta basada en las cadenas laterales de grupos orgánicos unidos a la cadena de silicio-oxígeno. Agrupa los siguientes tipos de hule de silicón:

- a) Polidimetilsiloxano (solo contiene grupos metilo sobre la cadena polímera).
- b) Polidimetilsiloxano conteniendo grupos fenilo.
- c) Polidimetilsiloxano conteniendo grupos vinilo.
- d) Polidimetilsiloxano conteniendo grupos fenilo y vinilo.
- e) Polidimetilsiloxano conteniendo grupos fluor.
- f) Polidimetilsiloxano conteniendo grupos fluor y vinilo.

### Clasificación por las características de funcionamiento.

Existen cuatro tipos básicos:

- a) Hule para propósitos generales (los tipos de polímero son el VMQ o el MQ). Tienen dureza Shore A desde 30 hasta 80, resistencia a la tensión - desde 400 a 900 psi. Elongaciones de 60 a 300%. Rango de temperatura de servicio recomendado - -55 a 250 C. Tienen buenas características dieléctricas y no son afectados significativamente

por el contacto con muchos fluidos y aceites. - La resistencia a los efectos de inmersión del tipo de fluido y de las condiciones de exposición.

- b) Hule para funcionamiento superior (el tipo de polímero es el VMQ). Tiene alta resistencia a la tensión (1300 psi), alta resistencia al desgarrar (250 ppi) y resiliencia de recuperación inmediata (la elongación de 700%). Es estable sobre un amplio rango de temperaturas (-56 a 232 C), los elastómeros de este tipo exhiben sobresalientes propiedades eléctricas y excelente resistencia al cortado, propagación del rasgado, abrasión y desgaste debido a los agentes atmosféricos.
- c) Hule para servicio a temperatura extremadamente baja (los tipos polímeros son el PVMQ o el PMQ). Retiene su flexibilidad a temperaturas tan bajas como -90 C. Se hace quebradizo a -116 C. Su resistencia a los aceites no es muy buena.
- d) Hules de fluorosilicón (el tipo de polímero es el FVMQ). Son resistentes a los aceites y combustibles. Son útiles en un amplio intervalo de temperaturas (de -60 a 177 C). En aire seco, el intervalo de temperatura útil se extiende por arriba de 232 C. (3)

Clasificación por el método de vulcanización.

Existen dos grupos principales de hules de silicón, los tipos vulcanizables por calor y los vulcanizables a temperatura ambiente. Los hules -

vulcanizables por calor tienen pesos moleculares - que fluctúan entre 300000 y 700000, en cambio los-hules vulcanizables a temperatura ambiente tienen pesos moleculares entre 10000 y 100000. El primer-tipo de hules tienen mejores resistencias que el -segundo.

Clasificación por su aspecto físico.

El hule de silicón se puede obtener en di--versas formas, tales como hojas, formas macizas y-pastas (suaves o espesas). Tanto las pastas como - los hules sólidos se pueden dispersar en disólven-tes orgánicos para formar líquidos que fluyan li--bremente y que puedan aplicarse por medio de bro--cha, atomización o inmersión.

Los polímeros de silicón están disponibles-comercialmente como gomas (elastómeros), bases (go-ma y una porción de carga -gomas reforzadas), mez-clas no catalizadas, dispersiones y mezclas catali-zadas.

Hule de silicón (vulcanizable mediante calor).

Esta hecho de lo siguiente:

- 1) Un polímero o goma de silicón.
- 2) Cargas reforzantes o extendentes (partículas fi-namente divididas de materiales tales como síli-ces sintéticas o naturales, las cuales dan al -hule resistencia y cuerpo).
- 3) Aditivos especiales (ingredientes tales como -aditivos para la estabilidad al calor, coloran-tes, esponjantes y aditivos que retardan el en-durecimiento del crepé).
- 4) Un agente de vulcanización (generalmente un pe-

róxido que reacciona cuando se calienta y forma puentes intermoleculares -enlaces cruzados- dentro del polímero, dando al vulcanizado cualidades semejantes a las del hule).

La goma de silicón es polímero de silicón -puro, sin carga adicionada. Su uso está limitado a la preparación de formulaciones.

La base de silicón es una combinación especialmente procesada de polímero de silicón y carga reforzante, y en ciertos casos, aditivos de efecto especial. Con un agente de vulcanización adicionado, la base de silicón puede vulcanizarse para formar hule de silicón.

Las propiedades del hule fabricado dependen del tipo de mezcla, es decir, de la goma, carga, catalizador, aditivos, y solventes (si se usa alguno). También dependen de las proporciones relativas de esos ingredientes.

Las propiedades también dependen del mezclado, y el grado de humedecimiento de la carga por la goma. Las propiedades cambian a medida que progresa el curado, y son estabilizadas por un "sobrecurado", que es un calentamiento para eliminar los volátiles.

Equipo y procedimiento para fabricar el hule de silicón.

Se usan molinos de dos rodillos de velocidad diferencial para el mezclado y fabricación del hule de silicón. El molino debe ser colocado con el rodillo veloz accesible al operador, y debe te-

ner las siguientes características y accesorios:

- 1).- Enfriamiento de los rodillos mediante agua, - para impedir que el hule alcance temperaturas superiores a los 55 C (131 F) ya que causarían pérdida parcial del agente de vulcanización o vulcanización prematura.
- 2).- Un rodillo graduable para controlar el espacio libre entre los rodillos.
- 3).- La velocidad periférica del rodillo veloz debe ser de alrededor de 23 a 45 metros por minuto, dependiendo del diámetro del rodillo.
- 4).- Debe haber una relación de velocidad del rodillo veloz al rodillo lento en el intervalo de 1.2:1 a 1.4:1.
- 5).- Es conveniente colocar raspadores de nylon sobre el rodillo veloz, y arados de nylon en ambos rodillos debido a que el hule se pega sobre los rodillos (principalmente sobre el veloz) durante la molienda.
- 6).- Se debe colocar una campana y un ventilador - aspirador sobre el molino para eliminar el polvo de sílice.
- 7).- Se debe colocar una charola fácilmente removible debajo de los rodillos, para recibir el material que se desprende durante la molienda. El material recogido se debe devolver inmediatamente a los rodillos del molino. La charola debe mantenerse muy limpia.
- 8).- Los cojinetes deben diseñarse de tal modo que la grasa o el aceite no contaminen el hule.

Mezcladores Banbury y similares.

Son apreciables para operaciones en gran escala. Generalmente, cualquier mezclador apropiado-

para hules orgánicos es adecuado para el hule de silicón. Sin embargo, son necesarias algunas modificaciones:

- 1.- Todos los cojinetes deben ser diseñados de modo que la grasa no pueda contaminar al hule.
- 2.- El mezclador debe diseñarse para enfriamiento máximo. La mayoría de los hules de silicón contienen peróxidos que deben mantenerse abajo de los 54 C (130 F) durante la molienda.
- 3.- Es conveniente colocar una tolva de carga alargada. Permite más capacidad para cargas de baja densidad tales como las sílices sintéticas.

El amasado del hule de silicón requiere de mucho menos potencia que al amasado de la mayoría de otros hules.

#### Técnica de molienda.

Los rodillos del molino se deben ajustar a una distancia entre ellos de alrededor de  $1/8''$  (3 mm).

Luego se carga el molino con la cantidad apropiada de hule. Un molino con rodillos de  $12'' \times 24''$  (30 cm x 60 cm) manejará de 12 a 14 libras (5.4 a 6.3 kg.); un molino de  $20'' \times 60''$ , alrededor de 60 libras (27.2 kg.); y un molino de  $36'' \times 84''$  (90 x 210 cm), alrededor de 120 libras (54.4 kg.).

El hule se une sobre los rodillos del molino. Luego se adicionan las cargas con suavidad sobre la superficie total del hule. La velocidad de adición de la carga esta determinada por su tipo.

Después de que se ha concluido la adición - de la carga, se mezcla el hule hasta alcanzar una masa homogénea.

Los aditivos se incorporan dentro del hule - durante o después de la adición de la carga. Es - conveniente agregar los aditivos en forma de una - mezcla.

El agente de vulcanización se adiciona al - último. Debe mezclarse completamente con el hule - frío con el objeto de evitar la vulcanización irre - gular o el prevulcanizado.

#### Almacenamiento de los ingredientes.

En general, las bases de silicón tienen ex - celente duración en almacenaje. Sin embargo, se de - be evitar la contaminación. El almacenamiento debe ser bajo techo, en un área limpia y seca.

Los aditivos y agentes de vulcanización de - ben ser almacenados según las instrucciones de sus fabricantes.

Algunas cargas tienden a absorber humedad - durante el almacenamiento. La humedad se puede qui - tar calentando la carga antes de usarla.

#### Limpieza.

La limpieza es muy importante. El polvo u - otras impurezas orgánicas pueden interferir con la vulcanización, la estabilidad al calor y la presen - tación del producto. (1)

## CAPITULO IV

## PROPIEDADES DEL HULE DE SILICON.

## CARACTERISTICAS TERMICAS.

Las piezas fabricadas de hule de silicón - son útiles a temperaturas que fluctuan desde -100- C. hasta 316 C.

Deformación permanente a la compresión.

El hule de silicón resiste la deformación - permanente a la compresión y retiene buenas propiedades elastomericas a temperaturas altas y bajas.

Resistencia a la tensión.

El hule de silicón muestra menos pérdida de resistencia a la tensión que otros elastómeros.

Estabilidad a la elongación.

El hule de silicón conserva las propiedades de elongación a altas temperaturas.

Envejecimiento debido al calor.

A medida que el hule de silicón se envejece por el calor a temperaturas de 150 a 316 C. gradualmente se endurece. Sin embargo, la resistencia a la deformación por compresión mejora algo y el hule puede llegar a ser más resistente al ataque - de aceites y productos químicos.

Efectos a temperaturas muy altas.

A temperaturas por encima de 316 C. el envede

jecimiento por calor cambia. La elongación no de--  
clina tan rápido como la resistencia a la tensión--  
del hule, y la dureza disminuye.

La tabla siguiente muestra los efectos de -  
la temperatura sobre la vida útil, medida sobre -  
una carga (stock) preparada para tener estabilidad  
a temperaturas muy altas. (5)

TABLA 6 TEMPERATURA DE OPERACION CONTRA VIDA UTIL.

Temperatura	Vida útil, en horas.
150 C	15000
200 C	7500
260 C	2000
316 C	100
370 C	0.50 a 0.25

Expansión térmica, conductividad y calor específi-  
co.

Expansión térmica. El coeficiente volumétrico de expansión térmica para todos los hules de si  
licón está en el rango de  $5.9$  a  $7.9 \times 10^{-4}/C$ . El  
coeficiente lineal de expansión térmica es de apro-  
ximadamente  $1/3$  del coeficiente volumétrico.

Conductividad térmica. Está en el rango de  
 $0.330$  a  $0.515 \times 10^{-3}$  gr. cal/seg/cm<sup>2</sup>/ C.

Calor específico. Fluctua desde  $0.28$  hasta  
 $0.35$  cal/gr/ C.

Reversión.

Cuando el hule de silicón se calienta en un

confinamiento cerrado puede mostrar reversión o - sea ablandamiento, pérdida de resistencia a la tensión y alta deformación permanente por compresión.

Para evitar los efectos perjudiciales de la reversión las piezas de hule se deben curar a 25 ó 50 grados por encima de la temperatura de servicio esperada.

Características a baja temperatura.

No corre cambio permanente en la estructura física del hule de silicón después de exponerlo a temperaturas muy bajas. El polímero base determina el comportamiento a baja temperatura.

#### PROPIEDADES MECANICAS.

Resistencia a la deformación permanente por compresión.

Esta es excelente para el hule de silicón a temperatura altas y bajas.

Resiliencia.

El hule de silicón esta disponible en diferentes rangos de resiliencia. La tabla siguiente - lista esos valores, para muestras probadas de - - acuerdo con el ASTM D 2632, este método usa un resilometro Bashore o Shore. (3)

TABLA 7 RESILIENCIA DE VARIOS TIPOS DE HULE DE SILICON.

Hule de silicón	Rango de resiliencia Bashore, en por ciento.
Para propósitos generales (VMQ).	45 a 60
Para alto funcionamiento (VMQ).	40 a 50
Para servicio a extrema-baja-temperatura (PVMQ o PMQ)	35 a 40
Fluorosilicón (FVMQ)	15 a 40

#### Resistencia a la tensión.

Fluctua hasta 1300 psi. El polímero base, la carga reforzante y aditivos especiales pueden cambiar la resistencia a la tensión significativamente.

#### Dureza.

Para el hule de silicón la dureza de durómetro fluctua en tre 30 y 80.

Variaciones en la mezcla de bases polímeras, cargas y aditivos permite todos los valores de dureza intermedia. El tiempo y temperatura usados para el curado en horno también cambian la dureza.

#### Elongación.

El alargamiento a la ruptura del hule de silicón fluctua hasta 700%. Diferentes métodos de elaboración y curado en horno cambian los valores considerablemente.

#### Resistencia al desgarre.

Fluctua hasta 250 ppi, y son bastante estables a altas temperaturas.

#### Coefficiente de fricción.

Fluctua desde menos de 0.25 hasta más de 0.75. Si es necesario, el coeficiente de fricción puede disminuirse por tratamiento superficial o incorporando disulfuro de molibdeno.

## Adherencia.

Las piezas fabricadas de hule de silicón fácilmente se pueden unir a metal, vidrio, cerámicas, laminados de fibra de vidrio-silicón, o al hule mismo.

## PROPIEDADES ELECTRICAS.

Los polímeros de silicón tienen buenas cualidades de aislamiento eléctrico. Son no conductores a causa de su naturaleza química y, cuando se mezclan con las cargas y aditivos apropiados, se pueden producir hules para diversas aplicaciones de aislamiento eléctrico.

La exposición en ambientes adversos tales como el calor, frío, humedad, aceite y ozono no cambian significativamente las propiedades eléctricas del hule de silicón.

### Resistencia dieléctrica.

Para cualquier material aislante, el valor de la resistencia dieléctrica cambia con el espesor de la muestra. Para una muestra de 10 milésimas de espesor, la resistencia dieléctrica es de 10000 volts.

### Estabilidad a alta temperatura.

Las propiedades eléctricas del hule de silicón cambian muy poco a medida que la temperatura se aumenta hasta 250 grados C. y mucho tiempo a esta temperatura tiene poco efecto sobre las propiedades eléctricas.

## PROPIEDADES QUIMICAS.

Resistencia a la oxidación y al desgaste por agentes atmosféricos.

La oxidación no existe en el hule de silicón.

El hule de silicón no sufre agrietamiento cuando se expone a la intemperie, también conserva la resistencia a la tensión, la dureza y el alargamiento a la ruptura.

Resistencia a productos químicos, solventes, combustibles y aceites.

El hule para propósitos generales es ligeramente más resistente a la mayor parte de los solventes que los hules para servicio a bajas temperaturas.

El hule de dureza alta generalmente es más resistente a los solventes que el hule de dureza baja. (Los materiales más duros por lo general contienen mas carga, la cual no se hincha).

La resistencia a los solventes por lo general mejora a medida que el tiempo o la temperatura de curado aumentan.

El hule crudo es soluble en hidrocarburos, hidrocarburos clorados, y algunas cetonas, ésteres y éteres.

El hule vulcanizado se hincha con líquidos no polares, por ejemplo hidrocarburos (algunos aceites minerales tienen poco efecto), hidrocarburos

ros clorados, ésteres, metil etil cetona, algunos fluidos de silicón, disulfuro de carbono, agua a -70 C y arriba de esta temperatura.

El hule vulcanizado no es afectado por agua (fría), agua oxigenada (a 90%), algunos aceites minerales lubricantes, aceites animales y vegetales, glicol, glicerol, acetona, algunos fluidos de silicón, la mayoría de los fluidos hidráulicos, la mayoría de los ácidos diluidos fríos (concentración del 10% HCl, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico), ácido acético glacial frío, álcalis cáusticos acuosos fríos al 50%, amoníaco acuoso concentrado, amoníaco líquido y anilina.

Los hules se descomponen con ácido nítrico concentrado frío, sulfúrico concentrado y ácido clorhídrico, también con ácidos diluidos calientes y álcalis y vapor de alta presión.

El hule de fluorosilicón muestra una resistencia superior a muchos fluidos. El polímero de fluorosilicón se puede mezclar con otros polímeros de silicón para obtener resistencia intermedia entre los dos tipos.

Los aceites y combustibles de más alto contenido de grupos aromáticos y fenilos tienen gran efecto sobre la mayoría de los tipos de hule de silicón excepto sobre el hule de fluorosilicón.

Si un fluido afecta un hule de silicón, después de prolongada inmersión y generalmente a temperaturas elevadas, los cambios se muestran como aumentos o disminuciones de varias propiedades fí-

sicas: dureza, resistencia a la tensión, elongación y volumen. Los valores que aparecen en la tabla siguiente han sido calculados como se prescribe en el ASTM D 471.

Los cambios de dureza están tabulados en puntos del durometro en la escala Shore A. Los cambios en resistencia a la tensión y elongación se expresan como porcentajes de los valores originales. Estos cambios generalmente son pérdidas que aparecen como valores negativos. Los cambios de volumen debidos a la penetración de fluidos entre las cadenas del polímero de silicón aparecen como valores positivos, es decir, hinchazón. Cambios de volumen negativos indican degradación química. (3)  
(4)

#### Resistencia al agua.

Todos los tipos de hule de silicón son notables por su resistencia al agua, tienen un grado de absorción de humedad extremadamente bajo y sus propiedades mecánicas muestran poco cambio aun después de largos períodos de inmersión. El agua sobrecalentada causa la descomposición del hule pero solamente después de prolongada inmersión.

#### Resistencia al vapor.

En general, el hule de silicón que no está bajo presión es poco afectado por la humedad en forma de vapor libre. Esto también es cierto cuando el vapor está a baja o moderada presión. Sin embargo con vapor de alta presión, los efectos sobre las propiedades mecánicas del hule llegan a ser grandes. Por regla general, el hule de silicón no-

TABLA 8 RESISTENCIA DEL HULE DE SILICON Y DE FLUROSILICON A LOS EFECTOS DE PRODUCTOS QUIMICOS, SOLVENTES, COMBUSTIBLES Y ACEITES.

Reactivo	Hule de silicón Cambio de volu- men, %	Hule de fluoro- silicón. Cambio de volumen, %
Soluciones ácidas (probado 7 días a temperatura ambiente)		
Acido clorhídrico al 10%	0 a 2	ninguno
Acido clorhídrico conc.	0 a 15	+10
Acido nítrico al 10%	1 a 10	ninguno
Acido nítrico conc.	-10 a -5	+5
Acido sulfúrico al 10%	1 a 5	ninguno
Acido sulfúrico conc.	lo descompone	lo descompone
Acido acético conc.	5 a 18	+ 25
Soluciones alcalinas (probado 7 días a temperatura ambiente)		
Hidróxido de amonio al 10%	ninguno	ninguno
Hidróxido de amonio conc.	0 a 7	+5
Hidróxido de sodio al 10%	0 a 3	ninguno
Hidróxido de sodio al 50%	0 a 9	ninguno
Solventes y combustibles (probado 7 días a temperatura ambiente)		
Acetona	15 a 25	+180
Tetracloruro de carbono	sobre 150	+20
Alcohol etílico	0 a 20	+5
Iso-octano	sobre 150	+20
Xileno	sobre 150	+20
Jet fuel JP-4	sobre 150	+10
Aceites (probado 70 horas a 150 C)		
Aceite ASTM No. 1	5 a 10	ninguno
Aceite ASTM No. 3	35 a 60	+5
Aceite Mil-0-7808 (Turbo oil No. 15)	10 a 30	+7
Fluido hidráulico Mil-0-5606 (Univis J-43)	sobre 150	+9
Oronite 8200 (ester silicato)	sobre 150	+5
Fluido de silicón de 100 centistokes.	28 a 35	ninguno

se recomienda para servicio prolongado cuando la presión de vapor exceda las 50 psi.

#### Resistencia al ozono.

El hule de silicón muestra excelente resistencia al ozono. Después de pruebas estáticas y dinámicas por períodos de 2, 4, 6 y 8 horas las muestras sometidas no sufren cambios significativos en la dureza, resistencia a la tensión y en la elongación.

#### Resistencia a la radiación.

La resistencia a la radiación de un polímero de silicón es mayor cuanto más bajo sea el porcentaje de reticulación formado bajo vulcanización con peróxido. También depende en grado decisivo de la naturaleza de los sustituyentes en los polisiloxanos. La resistencia aumenta aumentando el contenido de grupos fenilo. La adición de compuestos aromáticos también mejora la resistencia a la radiación.

La radiación provoca cambios en las propiedades del hule de silicón. A medida que la dosis de radiación aumenta la dureza del hule aumenta; la resistencia a la tensión aumenta al principio pero luego disminuye bruscamente; la elongación disminuye.

#### Resistencia a los hongos.

Cuando se usa el hule en ambientes calurosos o húmedos sus propiedades deben resistir el ataque por moho u hongos. El hule de silicón es apropiado para esos ambientes ya que no es afectado adversamente por los hongos.

### PERMEABILIDAD A GASES Y LIQUIDOS.

La estructura microporosa del hule de silicón hace a éste permeable a gases y líquidos.

La permeabilidad a gases del hule de silicón es mas grande que la de otros elastómeros orgánicos.

Ya que la velocidad de difusión de diferentes gases es diferente es posible separar mezclas de gases por medio de hojas de hule de silicón.

Los coeficientes de permeabilidad para líquidos son inferiores a los de los gases. (13)

TABLA 9 PERMEABILIDAD DE VARIOS ELASTOMEROS A VARIOS GASES A TEMPERATURA AMBIENTE Y AIRE A 200 C.

Velocidad de permeabilidad  $10^{-7}$  cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/cm/seg.

Elastómero	a temperatura ambiente					
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Aire	Aire a 200 C
Hule de silicón para propósitos generales (VMQ).	47.8	232.2	20.0	43.8	25.6	74.0
Hule de silicón para servicio a extrema baja temperatura. (PVMQ).	37.7	156.9	15.0	33.4	18.0	-
Fluorosilicón (FVMQ).	13.5	51.4	4.0	8.13	4.84	-
Hule butílico.	-	-	0.025	0.098	0.02	10.0
Hule de uretano.	-	-	-	0.080	0.05	fundido
Hule natural.	-	-	0.48	1.30	0.67	26.2

### PROPIEDADES DE SUPERFICIE.

Los hules de silicón vulcanizados a temperatura ambiente y con calor manifiestan propiedades de no adherencia, con dificultad se adhieren aun a materiales altamente adhesivos tales como el alquitran, mezclas de hule, resinas, asfalto, etc.

Sin embargo, con el uso de primers o mezclas autoligadoras, los hules de silicón vulcanizables a temperatura ambiente y con calor se pueden unir a metales, vidrio, cerámica, y muchos otros materiales. (3)

## COMPARACION CUALITATIVA DE ELASTOMEROS.

## Propiedad

Propiedades físicas	HN	SBR	IR	BR	HB	EPDM	CR
resistencia eléctrica	B	B	B	B	B	B	C
resistencia a la flama	X	X	X	X	X	X	B
permeabilidad a gases	C	C	C	C	A	C	B
resistencia al calor	C	C	C	C	B	B	B
resistencia al frío	B	B	B	B	C	B	C

## Propiedades mecánicas

resistencia a la tensión, 1000 psi							
goma pura	3	1	3	1	1.5	1	3
reforzada	3	2	3	2	2	3	3
dureza, Shore A	30	40	30	40	40	30	40
deformación permanente por compresión	90	90	90	90	80	85	95
rebote frío	A	B	A	A	X	B	B
rebote en caliente	A	B	A	A	A	B	B
resistencia al desgarrar.	A	C	A	C	A	B	C
resistencia a la abrasión	A	A	A	A	B	A	B

## Estabilidad química

envejecimiento por luz solar	C	C	C	C	A	A	A
resistencia a la oxidación	B	B	B	B	A	A	A
resistencia al ozono	X	X	X	X	B	A	B
hidrocarburos alifáticos	X	X	X	X	X	X	B

Propiedad	HN	SBR	IR	BR	HB	EPDM	CR
hidrocarburos aromáticos.	X	X	X	X	X	X	C
solventes clorados.	X	X	X	X	X	X	X
solventes oxigenados.	B	B	B	B	B	B	C
petróleo crudo.	X	X	X	X	X	X	X
gas natural	X	X	X	X	X	X	B
gasolina	X	X	X	X	X	X	B
aceites lubricantes.	C	C	C	C	X	X	B
aceites vegetales y animales.	C	C	C	C	A	A	B
ácidos diluidos.	B	B	B	B	A	B	A
ácidos concentrados.	C	C	C	C	B	B	B
hidróxido de sodio	B	C	B	C	A	B	B
resistencia al hinchamiento por agua.	B	A	B	A	A	B	B
pesos específico	0.92	0.93	0.92	0.94	0.91	0.86	1.23
intervalo de precio.	A	A	A	A	A	A	B

Clave: A= excelente, B= bueno, C= regular, X= malo

Intervalo de precio: A= \$ 0.15 - 0.30/1b, B= \$ 0.40 - 0.65/1b,  
 C= \$ 1.00 - 1.50/1b, D= \$ 2.50 - 4.00/1b,  
 X= más de \$ 10/1b.

Propiedad	NBR	AU, EU	P	Si	ABR	FDM
<b>Propiedades físicas</b>						
resistencia eléctrica	X	C	C	A	C	B
resistencia a la flama	X	C	X	C	X	B
permeabilidad a gases	A	B	A	C	C	
resistencia al calor	B	B	B	A	B	A
resistencia al frío	C	B	C	A	X	C
<b>Propiedades mecánicas</b>						
resistencia a la tensión, 1000 psi						
goma pura	1	4	1	1	1	2
reforzada	3	4	1	1	2	2
dureza, Shore A	40	55	40	40	40	60
deformación permanente por compresión	95	100	85	85	90	90
rebote frío	A	B	X	A	B	A
rebote en caliente	B	X	C	A	X	B
resistencia al desgarrar.	B	B	C	A		A
resistencia a la abrasión	C	A	X	X	C	C
	A	A	X	X	C	B
<b>Estabilidad química</b>						
envejecimiento por luz solar	C	A	A	A	A	A
resistencia a la oxidación	A	A	A	A	A	A
resistencia al ozono	X	A	A	A	A	A
hidrocarburos alifáticos	A	A	A	X	B	A
hidrocarburos aromáticos	B	B	A	X	X	A

Propiedad	NBR	AU, EU	P	Si	ABR	FDM
solventes clorados.	C	C	B	X	X	B
solventes oxigenados.	C	X	A	C	X	X
petróleo crudo.	A	B	A	X	B	A
gas natural	A	C	A	X	B	A
gasolina	A	A	A	C	A	A
aceite lu- bricantes.	A	A	A	C	A	A
aceites vegetales y animales.	A	A	A	A	A	A
ácidos diluidos	B	C	B	A	X	A
ácidos concen- trados.	C	X	C	B	X	B
hidróxido de sodio.	B	C	C	A	X	B
resistencia al hinchamiento por agua.	A	C	A	A	C	A
peso específico	1.0	1.05	1.3	0.95	1.10	1.4-1.95
intervalo de precio.	B	C	C	D	C	X

Clave: A= excelente, B= bueno, C= regular, X= malo

Intervalo de precio: A= \$ 0.15 - 0.30/lb, B= \$ 0.40 - 0.65/lb,

C= \$ 1.00 - 1.50/lb, D= \$ 2.50 - 4.00/lb,

X= más de \$ 10/lb.

## HULES

## CLAVES:

- |            |  |
|------------|--|
| 1.- HN     | HULE NATURAL   |
| 2.- SBR    | HULE DE ESTIRENO-BUTADIENO   |
| 3.- IR     | POLIISOPRENO   |
| 4.- BR     | POLIBUTADIENO  |
| 5.- HB     | HULE BUTILICO  |
| 6.- EPDM   | HULE DE ETILENO-PROPILENO Y UNA CANTI <u>DAD</u> DE DIENO CONJUGADO. |
| 7.- CR     | NEOPRENOS  |
| 8.- NBR    | HULES DE NITRILO   |
| 9.- AU, EU | POLIURETANOS   |
| 10.- P     | POLISULFUROS   |
| 11.- Si    | HULES DE SILICON   |
| 12.- ABR   | HULES DE POLIACRILATO  |
| 13.- FDM   | FLUORELASTOMEROS   |

## CAPITULO V

## TECNOLOGIA Y MAQUINARIA PARA LA TRANSFORMACION DEL HULE DE SILICON.

## PREPARACION DEL HULE DE SILICON.

Los hules de silicón y fluorosilicón recién elaborados se pueden usar fácilmente en el moldeo, extrusión y en otros procesos de manufactura. Sin embargo, la mayoría de estos hules endurecen por el envejecimiento que sufren durante el almacenamiento, si se encuentran en esta condición deberán molerse antes de usarse para facilitar su manejo y producir piezas de calidad.

La molienda también se usa en el mezclado de hules, en la regeneración del hule vulcanizado, y en la adición de pigmentos, agentes de vulcanización, agentes esponjantes y otros ingredientes.

El hule se debe moler en un molino de dos rodillos de velocidad diferencial y el rodillo veloz se debe colocar accesible al operador.

## Molido del hule.

El hule muy duro se plegará más fácilmente sobre los rodillos si, después de que el hule ha pasado por los rodillos algunas veces, la distancia entre rodillos se fija a casi  $1/16''$  por un breve tiempo y luego se abre a casi  $3/16''$ .

## Entremezclado.

Para lograr un producto uniforme (especialmente cuando se mezclan hules o cuando se adiciona

pigmento, agente de vulcanización o hule regenerado) el entremezclado del hule se hace como sigue: - se quitan tiras de hule del rodillo veloz usando el raspador y se realimentan dentro del molino, es to se hace varias veces para obtener la máxima uni formidad.

Se debe procurar evitar la oclusión de aire en el hule durante la molienda. Para lograrlo se fija la distancia entre rodillos a  $1/16''$  o  $1/8''$ .

El equipo se debe conservar limpio para evi tar la contaminación del hule.

Para saber si el hule ha sido molido sufi cientemente se hace presión con el dedo y el hueco formado debe estar liso y sentirse untuoso.

El hule que no haya sido molido suficiente mente fluirá con dificultad en el moldeado y dará un producto incompleto o con partes quemadas; y en la extrusión dará una superficie rugosa. El sobre molido puede hacer al hule pegajoso y duro lo que dificultará su manejo, pero no afectará adversamen te la calidad de los productos.

Mezclado.

Se pueden mezclar dos o más hules para obte ner propiedades que no se pueden encontrar en un determinado hule.

Aplicaciones de esta técnica:

Mezclado para dureza intermedia.

Comúnmente el hule de silicón se especifica por su dureza en el durometro Shore A después de la vulcanización. Usando dos hules (uno con alta dureza Shore A y otro con baja dureza Shore A) es posible obtener cualquier dureza intermedia mezclando los hules en las proporciones correctas.

Mezclado para resistencia intermedia a solventes.

El hule de fluorosilicón se puede mezclar con hule de silicón convencional principalmente por dos razones:

- 1.- Para reducir el costo del hule de fluorosilicón.
- 2.- Para ajustar la resistencia al solvente.

El hule de fluorosilicón cuesta de 4 a 6 veces más que hule de silicón regular.

Operación de mezclado.

Las mezclas de hule fácilmente se mezclan en molinos de hule de dos rodillos.

Procedimiento:

- 1.- Se ablanda separadamente cada mezcla en el molino.
- 2.- Cuando quite la primera mezcla molida conserve la en forma de hoja; y cortela en tiras de casi 1" a 2" de ancho mientras que se muele el segundo hule.
- 3.- Con el segundo hule ablandado y en el molino, alimente las tiras del primero.
- 4.- A medida que el hule se muele, desnude una parte del rodillo periódicamente y realimentela.

5.- El entremezclado se continua hasta que los hules se mezclan completamente.

### Regeneración.

Los recortes, piezas rechazadas y sobre-moldeados son subproductos de cualquier operación de fabricación de productos de hule. Con el hule de silicón este subproducto puede estar en el estado prevulcanizado o curado en horno, en cualquiera de los dos casos, no se tiene que desperdiciar. Se puede regenerar mezclandolo con hules recién elaborados sin vulcanizar. Las mezclas resultantes se pueden usar para fabricar muchos tipos de piezas moldeadas. Sin embargo, en productos extruidos o calandrados tales mezclas generalmente muestran algunas rugosidades superficiales.

### Preparación del recuperado para el mezclado.

- 1.- Se limpia completamente el hule rechazado.
- 2.- En un molino de dos rodillos se coloca el material teniendo primeramente una amplia distancia entre rodillos y luego cerrandola gradualmente hasta que el hule se pliegue sobre los rodillos.
- 3.- Se continua cerrando la distancia entre rodillos y se muele hasta que el hule forme una masa homogénea.

### Mezclado.

Generalmente es mejor usar el regenerado mezclandolo con hule similar pero sin vulcanizar.

## Agente de vulcanización.

La cantidad y tipo de agente de vulcanización debe ser la misma que se usa en el hule recién elaborado con el cual se mezclará el regenerado. NOTA: No se recomienda como agentes de vulcanización para el hule de silicón regenerado el peróxido di-ter butílico y el peróxido de dicumilo.

## Procedimiento del mezclado.

- 1.- Acondicionar el regenerado y retirarlo del molino.
- 2.- Ablandar en el molino el hule no vulcanizado, retirarlo y colocarlo aparte.
- 3.- Moler el regenerado hasta que se pliegue sobre el rodillo.
- 4.- Cortar el hule no vulcanizado en tiras angostas y agregarlo gradualmente al regenerado, dejando tiempo suficiente para el mezclado completo.
- 5.- Cuando la mezcla este uniforme adicione la cantidad necesaria de agente de vulcanización (solo que la mezcla se necesite usar inmediatamente) y muele completamente.

El hule mezclado se puede moldear por los mismos métodos que se usan para todo hule recién elaborado.

Efecto del regenerado en las propiedades de los productos de hule (si hay gran proporción de regenerado).

- 1.- La resistencia a la tensión y a la elongación disminuyen.
- 2.- La contracción durante el moldeo y el curado--

disminuyen.

3.- La deformación permanente por compresión disminuye con hules de silicón y aumenta con fluorosilicones.

## MOLDEADO.

El hule de silicón se moldea en productos - de diversas formas y tamaños. Hay tres métodos - - principales de hacerlo: 1).- moldeo por compresión, 2).- moldeo por inyección, y 3).- moldeo por transferencia.

Moldeo por compresión.

Es el método más viejo y más usado, usa el equipo mas simple y es ideal para muchos trabajos.

Moldeo por inyección.

Es un proceso de alta producción.

Moldeo por transferencia.

Es un proceso para pequeña producción de piezas complejas.

Los tres métodos son similares en que cada uno le da forma al hule en un molde por aplicación de presión y calor. Difieren en el método de cargar el molde y en el tiempo y temperatura del ciclo de moldeo.

El hule de silicón se encoge más que el hule orgánico en la vulcanización, por lo tanto no se pueden usar los mismos moldes.

En muchos casos, las piezas elaboradas re--

quieren un curado en horno (sobrevulcanización) - después del moldeo para estabilizar las propiedades físicas y eliminar productos de descomposición formados durante la vulcanización.

#### Diseño de moldes.

La exactitud dimensional de las piezas moldeadas de hule de silicón generalmente es muy importante. El diseño del molde debe tener en cuenta el encogimiento de las piezas. Los valores lineales de encogimiento para diferentes hules de silicón se dan en hojas de datos.

#### Determinación del encogimiento de piezas complejas.

En el diseño de un molde para producir tales piezas, es útil moldear primero una pieza en un molde de forma y tamaño similar usando el mismo hule, agente de vulcanización y temperatura de moldeo que se usará con el otro molde. Los valores de encogimiento obtenidos en esta pieza pueden usarse como una guía en el diseño del otro molde.

#### Purga de aire.

Los moldes deben incluir provisiones para la liberación del aire ocluido en la cavidad del molde. Esto se logra diseñando el molde de modo que este separado con cortes sesgados o esquinas puntiagudas.

#### Moldes de cavidad múltiple.

En el diseño de estos moldes debe procurarse que el molde se pueda cargar rápidamente para evitar la prevulcanización.

## Material para moldes y acabado.

Todos los moldes de producción se deben hacer de acero endurecido, con las cavidades bien pulidas. Si se desea un acabado extra pulido en las piezas moldeadas las cavidades se pueden cromar.

## Agentes liberadores del molde.

Generalmente es necesario usar un agente liberador del molde cuando se moldea hule de silicón, aunque no es necesario para superficies de moldeo cromadas.

Como agente liberador se puede usar una ligera capa de solución al 1% ó 3% de alcohol isopropílico o una solución al 2 ó 5% de detergente caseiro en agua. Generalmente, una aplicación cada 5 ó 10 ciclos de moldeo es adecuada.

## Preparación del hule para el moldeo.

La mayoría de los hules de silicón se deben reactivar en un molino antes de moldearse.

## Fabricación de preformas.

Las preformas son piezas toscas de hule sin vulcanizar que se colocan en el molde de compresión, el ciclindro de la máquina de moldeo por inyección, o en el recipiente del moldeo por transferencia. Normalmente se hacen por troquelado o extrusión, y en algunos casos, por moldeo por compresión.

Para el moldeo por compresión, las preformas deben tener aproximadamente la forma de la ca-

vidad del molde, y deben contener bastante hule para llenar la cavidad y producir poca rebaba.

Para el moldeo por inyección y transferencia las preformas pueden ser de cualquier forma - que sea conveniente para la alimentación al cilindro de inyección o al recipiente de transferencia

Para desalojar burbujas de aire atrapadas - en el molde o hule, la mayoría de las operaciones de moldeo requieren del "golpe". Es decir, una liberación súbita de la presión del molde, seguida - por un aumento brusco de la misma. Esto se hace varias veces mientras que las piezas se moldean y antes de que principie la vulcanización.

Moldeo por compresión.

Se coloca una preforma en la mitad de un - molde caliente. El molde se cierra y se coloca bajo presión, entonces el hule se fuerza hacia el interior de la cavidad total; el exceso de hule fluye por una canal alrededor de la cavidad del molde.

El hule de silicón se moldea por compresión para formar empaques, juntas, anillos, laminas planas, laminados de tejido reforzado, y muchos otros tipos de artículos industriales de casi cualquier tamaño.

Cargado del molde.

Los moldes de cavidad individual se cargan a mano.

Con moldes de cavidad múltiple, los table--

ros de carga pueden proporcionar cargas más rápidas, las cuales ayudan a prevenir la prevulcanización de las preformas.

#### Tiempo y temperatura del moldeo.

Varia con el agente de vulcanización usado, el espesor de la pieza a moldear y otras condiciones de producción. (ver la ta bla 10)

#### Presión de moldeo.

La mayoría de los hules de silicón fluyen bien alrededor de 200 psi.

#### Descarga .

Las piezas de hule de silicón generalmente se descargan en caliente.

TABLA 10 CONDICIONES SUGERIDAS PARA EL MOLDEO POR COMPRESION Y - EL MOLDEO POR TRANSFERENCIA CON VARIOS AGENTES DE VULCANIZACION.

Agentes de vulcanización.	Temperatura de moldeo.	Tiempo de moldeo, en minutos, para varios espesores.			
		1/16"	1/8"	1/4"	1/2"
Peróxido 2,4 diclorobenzóilo. (Luperco GST o Cadox TS-50)	116 C (240 F)	5	5	10	20
Peróxido de benzoflo (Luperco AST o Cadox BS)	127 C (260 F)	5	5	10	20
Peróxido de dicumilo (di-cup R)	150 C (302 F)	10	10	15	20
Perbenzoato ter-butílico	150 C (302 F)	10	10	15	20
2,5 - dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi) hexano. (Varox o Luperco 101XL)	171 C (340 F)	10	10	15	20
Ter-butil peroxi isopropil carbonato (BPIC)	140 C (284 F)	5	5	10	15

## Moldeo por inyección.

En este proceso un pistón de alta velocidad fuerza al hule sin vulcanizar desde un cilindro a través de una boquilla y hacia el interior de un molde cerrado y caliente.

Ventajas de este proceso: Ciclos de moldeo cortos, poca o ninguna preparación de preformas, poca o ninguna rebaba y bajo porcentaje de desperdicio.

Los siguientes factores de producción se deben balancear correctamente para obtener los mejores resultados:

### Temperatura del cilindro.

Para la mayoría de los hules de silicón el cilindro debe estar a temperatura ambiente.

### Tiempo de moldeo.

Varia según el tipo de hule y el tamaño de la pieza. El rango normal es de 30 a 90 segundos. La mayoría de las piezas pequeñas y de tamaño mediano vulcanizan en 40 segundos.

### Temperatura de moldeo y agente de vulcanización.

La temperatura de moldeo varia con el tipo de agente de vulcanización que se use. Las temperaturas para los peróxidos típicos son:

2,5 dimetil 2,5 di(ter-butilperoxi)	204 - 232 C
hexano.	(400 - 450 F)

Peróxido de dicumilo	204 - 232 C (400 - 450 F)
Peróxido de benzoílo	150 - 163 C (302 - 325 F)
Peróxido 2,4 diclorobenzoílo.	150 C (302 F)

Se obtienen muy buenos resultados usando -- una concentración de 50% menos de agente de vulcanización que la que se usa en el moldeo por compresión.

Todos los agentes de vulcanización usados - con el hule de silicón se pueden usar para el moldeo por inyección. Sin embargo, los peróxidos - - listados arriba son preferidos porque tienen menos probabilidades de prevulcanizar.

Tiempo de inyección.

Este depende del tamaño de la cavidad del - molde, presión de inyección, y viscosidad del hule, generalmente esta entre 5 y 10 segs.

Presión de inyección.

Esta debe ser de casi 500 a 2000 psi, depen-diendo de la viscosidad del hule, tamaño de la boquilla de inyección, diseño del molde y tiempo de inyección deseado. Bajo la mayor parte de las condiciones, la mayoría de los hules se inyectan satis-factoriamente alrededor de 800 psi.

Moldeo por transferencia.

El hule sin vulcanizar se coloca en una cá-

mara, generalmente en la cabeza del molde, y el conjunto se coloca en una prensa. La prensa aplica presión a un embolo en el extremo abierto del crisol, empalmando las mitades del molde y forzando el hule a fluir a través de uno o mas bebederos hacia el interior del molde caliente.

El moldeo por transferencia es útil en la fabricación de piezas cuya forma es tal que los moldes no pueden proporcionar un buen flujo y tienen atrapar aire. Es el mejor método para obtener piezas moldeadas que encierran alambres, pernos u otros objetos que requieren una colocación precisa.

Tiempo y temperatura de moldeo.

Son los mismos del moldeo por compresión.

Encogimiento o contracción.

La mayoría de los productos moldeados de hule de silicón encogen durante la vulcanización y curado (sobrevulcanización). La cantidad de encogimiento lineal fluctua desde alrededor del 2% al 5%, dependiendo de la composición del hule, el tamaño y la forma de la pieza.

Causas del encogimiento.

- 1.- El coeficiente de expansión térmica del hule de silicón es mayor que el del molde de acero.
- 2.- Durante la vulcanización y la sobrevulcanización, son arrojados los productos de descomposición del agente de vulcanización y los componentes volátiles de la base y así disminuye el tamaño del moldeado.

## Control del encogimiento.

El encogimiento debido a la diferencia en el coeficiente de expansión entre el hule y el molde solamente se puede controlar con una apropiada tolerancia al diseñar el molde. Sin embargo, la cantidad de encogimiento se puede minimizar usando un agente de vulcanización que de la temperatura de vulcanización más baja.

Problemas comunes del moldeo, sus causas y remedios.

### Prevulcanizado.

Es la vulcanización prematura de partes de hule. (Antes de que el molde se haya terminado de llenar).

El prevulcanizado puede ser causado por sitios calientes del molde, por moldear a temperaturas demasiado altas, por emplear bastante tiempo entre el comienzo de la carga del molde y el cierre del mismo, o por restricciones en el molde que reducen la velocidad de flujo del hule.

Para prevenir o eliminar el prevulcanizado, observe que el molde este completamente lleno antes de que el hule comience a vulcanizar.

Específicamente:

- 1.- Observe que la cavidad del molde este uniformemente calentada.
- 2.- Si es posible, use un agente de vulcanización de alta temperatura.
- 3.- En general, con formas simples, se pueden usar temperaturas altas de moldeo y ciclos cortos;-

pero con formas complicadas o moldeados delgados, puede ser necesaria una temperatura mas baja.

4.- Aumentando la velocidad de flujo del hule.

Descascarillamiento (Backrinding).

Es la deformación del producto moldeado en la línea que divide el molde. Generalmente en forma de un rasgado o hendidura aspera, y principalmente es un problema del moldeo por compresión.

El descascarillamiento puede ser causado por rebabas o rugosidad de los bordes de separación del molde, por un molde deforme que no cierre completamente, o por un moldeo a temperatura demasiado alta para el agente de vulcanización que se usa.

Para prevenir el descascarillamiento asegúrese de que no hay rugosidad o excesiva abertura en la línea de separación del molde, y conserve la temperatura de moldeo tan baja como sea posible para el agente de vulcanización que se use.

Oclusión de aire.

El aire ocluido en el molde o en el hule -- puede producir sitios blandos, áreas descoloridas en la pieza moldeada, debido a la vulcanización in completa. Esto se debe a que algo del agente de vulcanización se pierda al reaccionar con el aire.

Solución al problema:

1.- Desalojar súbitamente el aire del molde.

- 2.- Aumentar la cantidad de agente de vulcanización.
- 3.- Usar un agente de vulcanización de alta temperatura ya que es menos reactivo con el aire y permite llenar el molde antes de que comience la vulcanización.
- 4.- Purgar el molde por las esquinas agudas y cortes sesgados. (2)

### EXTRUSION.

El hule de silicón es extrudado para hacer tubería, varilla, empaquetaduras, juntas, alambre aislado y preformas usadas en el moldeo por compresión. En este proceso el hule continuamente es forzado a través de una boquilla que lo forma al tamaño de la sección transversal deseada y lo modela. Después de lo cual se le vulcaniza y, posteriormente se sobrevulcaniza.

Características del hule de silicón en la extrusión.

- 1.- Fluye fácilmente en la extrusora.
- 2.- Se expanden en el momento en que dejan la boquilla.
- 3.- Muestran menos resistencia no vulcanizados que los hules orgánicos, y por lo tanto se deben vulcanizar después de la extrusión.

Los hules de silicón son extrudados a temperatura ambiente. Temperaturas superiores a 54 C durante la extrusión pueden producir prevulcanización y pérdida del agente de vulcanización.

### Equipo de la extrusora.

- 1.- Un tornillo diseñado para hule de silicón.
- 2.- Un tambor colocado a lo largo del tornillo.
- 3.- Una cruceta esparcidora (disco perforado), para producir bastante presión en el hule y así-asegurar la eliminación del aire atrapado por el avance del tornillo sin fin, y un alojamiento para contener tamices.
- 4.- Un tamiz de acero inoxidable de 60 a 120 mallas.
- 5.- Un porta-mandril. Para sostener un mandril para la formación del diámetro interno cuando se fabrica tubería y para sostener el portamatriz y permitir un ajuste radial para el centrado.
- 6.- Un portamatriz universal.
- 7.- Una boquilla de plato.

### Diseño del tornillo.

Un tornillo dimensionado con avance (paso)-simple es el mejor. Un tornillo con una relación -L/D de 10:1 es satisfactoria en la mayoría de los-casos.

### Mandril.

En la tubería por extrusión, el diámetro interno se forma por un mandril soportado.

El mandril tiene boquillas cilíndricas intercambiables (una para cada diámetro interno de -tubería).

### Rodillo de alimentación.

Un rodillo de alimentación para la extruso-

ra, asegura una extrusión más uniforme que la alimentación manual.

Preparación del hule de silicón para extrusión.

La mayoría de los hules de silicón deben ser reactivados en el molino antes de la extrusión.

Es muy importante la limpieza. Las hojas molidas se deben conservar limpias y separarse con hojas de polietileno para evitar que se peguen.

Para facilitar la alimentación a la extrusora, se corta el hule en cintas de aproximadamente 1/2" de espesor por 1" de ancho. Estas cintas se pueden enrollar en un tambor en forma de sombrero para el rodillo de alimentación, o cortarlas en longitudes de 60 cm. y alimentarlas a mano. Espolvoreando una pequeña cantidad de carga de cuarzo se evitará que se peguen las cintas cuando se enrollan sobre el "sombrero".

Métodos de vulcanización y equipo.

Vulcanización al aire caliente

Es un proceso continuo y es el método más usado para la vulcanización de extrusiones. La extrusión se pasa a través de una cámara horizontal o vertical calentada en el rango de 316 a 427 C -- (600 a 800 F). El tiempo de vulcanizado es proporcional al espesor de las piezas.

En las unidades horizontales VAC (vulcanización al aire caliente), la extrusión se conduce por una banda transportadora de malla de alambre desde la máquina de extrusión hasta la cámara de -

vulcanización. En las unidades verticales, la extrusión es arrastrada a través de la cámara por un tambor movido por motor.

Ambas cámaras de vulcanización se pueden calentar por bandas calentadoras, calentadores de alambres o por unidades infrarrojas.

Todas las cámaras de vulcanización deben tener un sistema expulsor de aire para asegurar una adecuada eliminación de volátiles.

Las unidades horizontales VAC son las más usadas y convenientes para las extrusiones que tienen uno o mas lados planos. Las unidades verticales son mas apropiadas para la fabricación de tubería de pared delgada.

Vulcanización al líquido caliente.

La unidad de vulcanización al líquido caliente (VLC) es casi dos veces más rápida que una unidad VAC de igual longitud. La desventaja es la de trabajar con líquido caliente.

Una típica unidad VLC consta de los siguientes:

- 1.- Un tanque termoaislado.
- 2.- Provisión para el calentamiento del líquido en el tanque.
- 3.- Sistema de ventilación para eliminar cualquier gas emitido por el líquido.
- 4.- Un medio para la eliminación del líquido de la extrusión vulcanizada.

El tanque se calienta mediante bandas calentadoras, las cuales están colocadas fuera del tanque por dos razones: a) Para evitar posible sobrecalentamiento del líquido, y b) Para eliminar la posibilidad de ataque químico del líquido a los elementos del calentador.

El líquido que transfiere calor debe reunir los siguientes requisitos:

- 1.- No debe dañar al hule de silicón.
- 2.- Debe ser químicamente estable en el intervalo de 204 a 232 C.
- 3.- Debe tener un punto de inflamabilidad superior a 232 C (450 F).
- 4.- No debe adherirse a la extrusión vulcanizada.

Se pueden usar muchos líquidos orgánicos, líquidos inorgánicos y aleaciones de bajo punto de fusión.

Vulcanización en autoclave.

Se usa para lotes pequeños de hule extrudado de silicón.

Curado.

Se aplica el curado en horno para conseguir las propiedades deseadas. (2)

CALANDRADO.

Se usa para alta producción de hojas delgadas de hule de silicón de espesor uniforme. La mayoría de los hules de silicón se prestan para este proceso, tanto para la fabricación de hoja sin so-

porte (no reforzada) como con soporte (reforzada)

Equipo.

Se puede usar una calandria de 3 ó 4 rodillos. La unidad de 4 rodillos ofrece la ventaja de sacar completamente el aire del hule.

El hule de silicón generalmente es calandrado a temperatura ambiente.

Para proteger al hule del deslizamiento sobre los extremos de los rodillos, se usan paletas de nylon.

Preparación del hule.

La mayoría de los hules de silicón deben ser reactivados en un molino antes del calandrado.

Si el hule se encuentra blando y pegajoso, lo que dificulta el calandrado, se debe dejar endurecer por 24 horas.

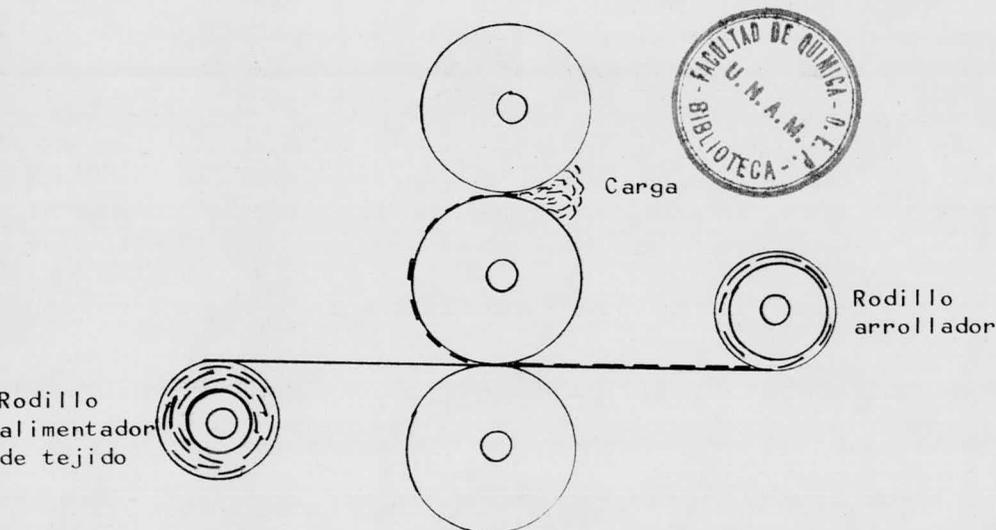
Para conservar limpio el hule molido cubralo con una película de polietileno. Para facilitar su alimentación a la calandra cortelo en piezas.

Fabricación de hoja de silicón sin soporte.

Generalmente se hace calandrado sobre un tejido, el cual se retira después de la vulcanización. Los tejidos apropiados son el lino, algodón y el nylon tratados para fácil desprendimiento.

Alimente el hule molido a la calandria como

se ilustra en la figura e inserte el tejido entre el hule calandrado y el rodillo inferior.



Se calandra al espesor deseado sobre el tejido, y se enrolla sobre un tubo de acero o aluminio hasta alcanzar un espesor de 5", luego se envuelve con el tejido y se enrolla apretadamente con algodón humedo o cinta de nylon.

#### Vulcanización.

Se suspende el rodillo cubierto en un vulcanizador a vapor o autoclave y se expone al vapor a la temperatura recomendada para el agente de vulcanización utilizado.

Después de la vulcanización, se quita la envoltura del rodillo aun cuando este todavía caliente.

El curado en horno es necesario en algunos casos. El tiempo y temperatura recomendados se dan en la hoja de datos para el hule usado.

## Fabricación de hoja de silicón reforzada.

El hule de silicón se puede calandrar sobre telas sin tratar tales como fibra de vidrio, nylon, dacron, rayón, algodón y asbesto. Sin embargo, para obtener una mejor adhesión se debe revestir por inmersión el tejido con una dispersión al 10 ó 15% de hule de silicón en solvente y vulcanizarlo, o tratarlo con un primer y dejarlo secar al aire.

Para aplicar el hule de silicón en ambos lados del tejido, el método usual es calandrar el hule por un lado y vulcanizarlo parcialmente y luego calandrar el otro lado.

La vulcanización parcial tarda de 10 a 30 segundos en el rango de 150 a 315 C (300 a 600 F).- El tiempo y temperatura dependen del espesor del hule, del agente de vulcanización y de la estabilidad al calor del tejido. El calentamiento para este breve intervalo se lleva a cabo pasando el material calandrado sobre un tambor caliente o alimentándolo a través de una unidad de vulcanización al aire caliente. (2)

## DISPERSION Y RECUBRIMIENTO DE TEJIDOS.

El hule de silicón se dispersa en solventes y se aplica a tejidos tales como fibra de vidrio, asbesto, algodón, rayón y nylon.

### Dispersión del hule.

Todos los hules de silicón pueden ser dispersados. Algunos se suministran como pastas blandas hechos especialmente para dispersión.

Tipo y cantidad de agente de vulcanización.

El peróxido de benzoílo es el mejor agente de vulcanización para dispersiones, porque no es volátil a temperatura ambiente y su temperatura de descomposición es bastante alta, lo que permite usar calor para eliminar el solvente después del recubrimiento.

Cualquier agente de vulvanización usado en dispersiones sufrirá algo de pérdida durante la eliminación del solvente. Además, la vida media del agente de vulcanización en el solvente es relativamente corta. Así que se debe usar un porcentaje más alto del normal para mantener la concentración deseada.

Se usa casi 4% de peróxido de benzoílo para la mayoría de las dispersiones.

Solventes.

El hule de silicón generalmente se dispersa en solventes aromáticos tales como tolueno o xileno, aun cuando se pueden usar otros.

Para la dispersión de hules de fluorosilicón los mejores solventes son el metil isobutil cetona y el metil etil cetona.

Mezcladores.

Las unidades de tipo hélice tales como los mezcladores Lightnin son los más usados para la fabricación de dispersiones de hule de silicón.

### Dispersión de pastas blandas.

Se adiciona la pasta al solvente en la proporción deseada (por peso) y se agita con un mezclador tipo hélice hasta que la mezcla este uniforme.

### Dispersión de hule duro y no catalizado.

- 1.- Se ablanda la mezcla en un molino.
- 2.- Se adiciona el agente de vulcanización requerido.
- 3.- Se retira la hoja de hule del molino y se corta en piezas pequeñas.
- 4.- Se coloca el hule en un recipiente y se le adiciona el solvente hasta cubrirlo completamente.
- 5.- Se agita la masa resultante con un mezclador - tipo hélice hasta obtener una pasta uniforme.
- 6.- Se adiciona el solvente en cantidades pequeñas agitando después de caña adición, hasta obtener la concentración deseada.
- 7.- Se filtra la dispersión.

### Filtración.

Todas las dispersiones de hule de silicón - deben filtrarse antes de usarlas para eliminar - - cualquier materia extraña o partículas no dispersadas.

Todas las dispersiones recién filtradas se deben dejar reposar bastante tiempo (12 horas) antes de usarlas para que escape el aire ocluido.

Adición del peróxido de benzoílo a las dispersiones.

La cantidad necesaria de agente de vulcanización debe determinarse experimentalmente. Esto se hace adicionando pequeñas porciones del vulcanizante hasta alcanzar la vulcanización deseada.

Comercialmente el peróxido de benzoílo esta disponible en dos formas: (1) como pasta y (2) como sólido cristalino.

Las pasta de peróxido de benzoílo es un material 50% activo en un fluido de silicón.

El peróxido de benzoílo en forma de pasta y en forma cristalina es un material oxidante.

El peróxido de benzoílo es inestable en los solventes, se descompone y pierde su actividad al cabo de unos pocos días. (El peróxido en forma cristalina se adiciona a las dispersiones disolviendolo previamente en un solvente). Por lo tanto, se debe usar inmediatamente cada lote de solución de peróxido que se haya preparado.

Precauciones en la elaboración.

La mayoría de los solventes usados en las dispersiones son inflamables y sus vapores son explosivos.

El mezclado con tales solventes se debe hacer en recipientes cerrados o bajo campanas bien ventiladas, lejos de flamas y chispas; y los motores que mueven los mezcladores deben ser a prueba de explosiones. Se debe evitar crear atmósferas calientes durante el mezclado ya que el ascenso de temperatura de aun unos pocos grados acelera la

descomposición del peróxido.

También, se debe evitar el sobrecalentamiento de la dispersión, mientras se prepara, filtra, se ablandan dispersiones endurecidas, o se adiciona el peróxido de benzoílo y durante su almacenaje y manejo. Temperaturas superiores a 55 C (130 F) pueden causar vulcanización parcial o pérdida del peróxido.

Recubrimiento de tejidos.

La dispersión permite recubrimientos muy delgados y de gran penetración. Los tejidos con recubrimientos gruesos se usan para fabricar empaques, diafragmas, conductos y mangueras.

Selección del tejido.

El tejido de fibra de vidrio es el más usado para recubrirlo con dispersión, tanto el tejido como la dispersión tienen buena estabilidad al calor y buenas propiedades eléctricas. Para resistencia a altas temperaturas se usa nylon, dacrón y orlón.

Aplicación del primer.

Para obtener la máxima adhesión de la dispersión, el tejido se trata con una capa de fondo (primer) antes del recubrimiento.

La concentración apropiada de "primer" depende del tejido. Los tejidos de acabado duro requieren una concentración más alta que los tejidos blandos porosos, puesto que recogen una menor can-

tividad de solución.

El "primer" se aplica metiendo la tela en un tanque de inmersión. A temperatura ambiente y humedad normal, la evaporación del solvente y la hidrólisis del primer se llevan a cabo en media hora después de la inmersión.

Procedimiento para recubrir.

El recubrimiento de tejidos con dispersiones de hule de silicón se lleva a cabo en una torre de recubrimiento. El tejido se pasa a través de la dispersión en un tanque de inmersión, después se lleva a través de una torre vertical calentada para lograr la vulcanización y finalmente se enrolla sobre un rodillo.

Recubrimiento por inmersión.

Este método se usa cuando se desean recubrimientos relativamente delgados. Se usa una baja concentración de hule en la dispersión para proporcionar un derrame libre. La tela se pasa a través del tanque de inmersión, y el exceso de dispersión se derrama completamente de la tela a medida que abandona el tanque.

Recubrimiento con cuchillo o varilla.

Este método es igual al anterior excepto que, después de la inmersión, se estira el tejido pasándole un cuchillo o una varilla sobre uno o ambos lados para quitarle el exceso de dispersión.

El espesor del recubrimiento se controla con la concentración de la dispersión y la distan-

cia entre el cuchillo o varilla y la tela.

Recubrimiento con rodillo inverso.

Aquí se usa un rodillo rotatorio opuesto al movimiento de la tela en lugar de una varilla o cuchillo.

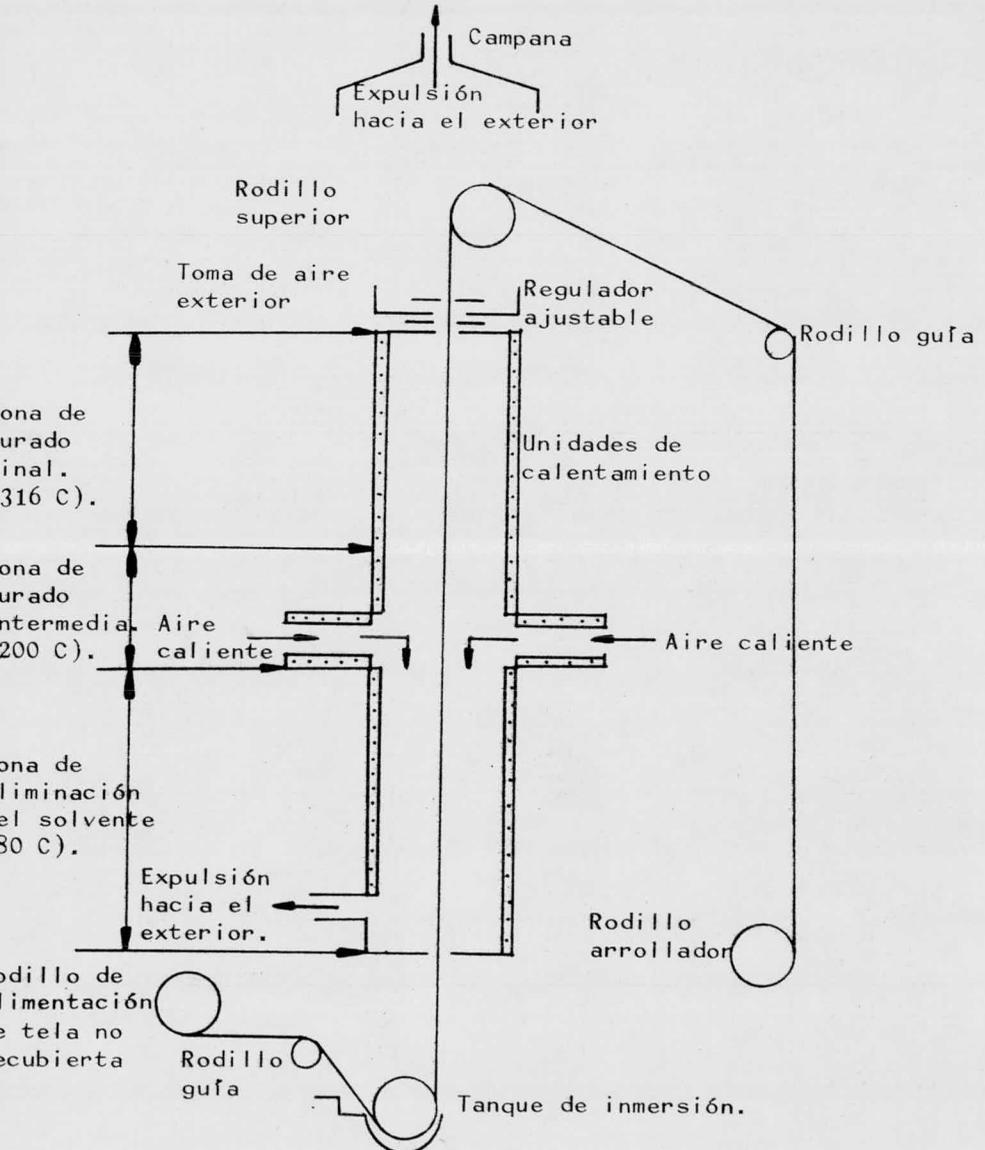
Secado y vulcanización.

Generalmente, la torre de recubrimiento tiene tres zonas o secciones: (1) zona de secado o de eliminación del solvente, (2) zona de vulcaniza- -ción intermedia, y (3) zona de vulcanización final.

La temperatura de la zona de secado debe --mantenerse de 80 C (175 F), para evitar la degradación del agente de vulcanización y minimizar el peligro de fuego.

Al recubrir con dispersión tejidos orgáni--cos, se debe cuidar que las temperaturas no supe--ren la temperatura de descomposición del tejido. - (2).

## ESQUEMA DE UNA TORRE DE RECUBRIMIENTO.



## ADHESION.

El hule de silicón se puede unir a muchos - materiales, tales como metales, vidrio, cerámica, - plásticos, laminados de vidrio de silicón, tejidos y al mismo hule de silicón. Hay dos maneras de hacerlo:

- 1.- Usando hule no vulcanizado y logrando la adhesión a medida que el hule vulcaniza.
- 2.- Usando hule vulcanizado, con un adhesivo para proporcionar el enlace. En la mayoría de los - casos, también es necesario un "primer", para asegurar un mejor enlace entre la superficie y el adhesivo.

### Preparación de la superficie.

La superficie que se desea unir debe estar - completamente limpia.

En general, todo tipo de superficie se debe limpiar con acetona, dejar secar y cubrir con un - "primer" apropiado.

### Primers.

Son tratamientos superficiales usados para - promover un enlace fuerte y uniforme entre el hule de silicón no vulcanizado, o adhesivo de silicón - no vulcanizado, y la superficie a la cual se desea unir.

Suministrados como soluciones diluidas en - solventes de secado rápido, los "primers" se aplican frotando, esparciendo con brocha, pulverizando o por inmersión. A medida que se evapora el solvenu

te, el ingrediente activo del "primer" se hidroliza por exposición a la humedad del aire. La película formada promueve el enlace entre la superficie preparada y el hule de silicón no vulcanizado.

## Adhesivos.

Normalmente se usan cuando el hule de silicón vulcanizado se une a cualquier superficie incluyendo al mismo hule de silicón vulcanizado.

### Tipos de adhesivos para unir el hule de silicón.

#### 1.- Adhesivos de hule de silicón para vulcanización en caliente.

Este grupo incluye un adhesivo para unir hule de silicón vulcanizado a si mismo y a metales y otro para unir hule de silicón sin vulcanizar y vulcanizado a si mismo y a metales.

#### 2.- Adhesivos de hule de silicón para vulcanización a temperatura ambiente (VTA).

Estos vulcanizan en contacto con la humedad del aire, son útiles para unir piezas pequeñas. Se suministran en tubos plegables y pueden unir el hule de silicón a diversos tipos de superficies.

#### 3.- Adhesivos de silicón que contienen solvente.

Se usan para unir grandes áreas de hule de silicón a metales y a otras superficies rígidas. Estos adhesivos se suministran con un catalizador que se adiciona antes de que se usen, se curan a temperatura ambiente para formar un enlace altamente resistente (útil desde -56 a 260 C).

Unión de hule de silicón no vulcanizado por vulcanización en caliente.

Primero se limpia la superficie perfectamente y luego se procede como sigue:

- 1.- Se coloca el hule no vulcanizado en contacto con la superficie preparada (o viceversa).
- 2.- Se vulcaniza bajo presión moderada y a la temperatura recomendada.

Unión de hule de silicón vulcanizado.

Se limpia perfectamente la superficie del hule y la superficie a la que se unirá, luego se procede como sigue:

- 1.- Se esparce una delgada capa de un adhesivo específico de hule de silicón sobre la superficie de hule de silicón.
- 2.- Se vulcaniza a 121 C y a una presión ligeramente más alta que 150 psi.
- 3.- Se coloca el hule de silicón vulcanizado sobre la superficie a unir previamente cubierta con otra dispersión específica. Luego, bajo presión se calienta el conjunto de 2 a 10 minutos a 150 C y se da un curado de 1 hora a la misma temperatura para lograr la máxima fuerza de unión.
- 4.- La temperatura de curado debe ser de por lo menos 14 C más alta que la máxima temperatura de servicio esperada para el conjunto unido.

Unión de hule de fluorosilicón vulcanizado.

El hule de fluorosilicón se puede unir a sí mismo, a metales y a muchos otros materiales. Se debe usar un adhesivo de hule de fluorosilicón pa-

ra unir el hule de fluorosilicón. (2)

## FABRICACION DE MANGUERA, DUCTO Y TUBERIA ENVOLVIENDO SOBRE MANDRIL.

Manguera, ducto y tubería se hace envolviendo sobre un mandril hojas de hule de silicón sin soporte no vulcanizadas u hojas de tejido cubiertas con hule no vulcanizado o semi-vulcanizado.

El mandril es un tubo pulido hecho de metal no corrosivo tal como acero inoxidable o aluminio.

Enrollado sobre mandril.

Para la fabricación de una sección recta de ducto se debe proceder de la siguiente manera:

- 1.- Cubrir el mandril con una solución al 2 ó 5% de detergente en agua o de alcohol isopropílico para evitar la adhesión.
- 2.- Con material laminado, enrollar directamente el mandril al espesor deseado.
- 3.- Si se desea un acabado pulido se debe poner un enrollamiento apretado con celofán para alta temperatura o bien, con cinta de algodón o nylon empapada con una solución al 2 ó 5% de detergente en agua para un fácil desprendimiento.

Vulcanización.

El mandril enrollado se coloca en un vulcanizador o autoclave, sostenido por sus extremos o por un tubo que pase a través de el y se expone al vapor a la temperatura requerida por el agente de vulcanización.

### Desmoldeado.

Se deja enfriar el mandril enrollado hasta 100 C (212 F) o menos y luego se retira el enrollado.

### Curado.

Si el hule de silicón esta reforzado con un tejido orgánico no se pueden usar temperaturas de curado superiores a 150 C (302 F). Con tejidos - - inorgánicos, se usa el tiempo y temperatura recomendados por la hoja de datos del hule usado. (2)

### REVESTIMIENTO DE RODILLOS.

Un rodillo revestido con hule de silicón - tiene excelente resistencia química, fácilmente se libera de materiales pegajosos, y permanece elástico y útil en el intervalo de temperaturas que va - de -56 hasta 260 C (-70 hasta 500 F).

El revestimiento se aplica como sigue:

#### Preparación del núcleo.

- 1.- Si el núcleo fue recubierto previamente con hule orgánico se elimina toda traza de éste.
- 2.- Se desengrasa el núcleo con percloroetileno u otro solvente fuerte.
- 3.- Se frota el núcleo con un trapo humedecido en acetona y se deja secar completamente.
- 4.- Se aplica un "primer" específico al núcleo.

#### Recubrimiento y enrollado.

- 1.- El hule para el recubrimiento se reactiva mo- liendolo hasta ablandarlo y se adiciona la can

tividad apropiada de agente de vulcanización a los hules que no lo tienen.

2.- Se aplican las hojas de hule al núcleo preparado dando el espesor deseado.

3.- Se enrolla apretadamente el rodillo recubriéndolo con cinta de algodón o nylon humedecida con una solución al 2 ó 5% de detergente en agua para fácil desprendimiento.

Así el rodillo queda listo para la vulcanización.

#### Vulcanización.

Se coloca el rodillo recubierto en un vulcanizador de vapor o autoclave sostenido por su núcleo y se expone al vapor a la presión requerida y por el tiempo necesario que se determine para el agente de vulcanización.

#### Retiro de la capa exterior y acabado.

Después de la vulcanización, se deja enfriar el rodillo hasta 100 C (212 F) o menos. Luego se quita el enrollado exterior.

Si es necesario el curado se hace antes de esmerilar el rodillo.

#### Curado.

Se coloca el rodillo en un horno de curado sostenido por su núcleo usando el equipo, procedimiento y datos presentados en la sección de curado en horno.

La temperatura de curado debe ser 14 C - - (25 F) mas grande que la temperatura a la que se usará el rodillo.

Esmerilado (pulido).

Se pule el rodillo recubierto con una rueda abrasiva que contenga arena mediana (núm. 40 ó 60).  
(2)

#### FABRICACION DE ESPONJA.

La esponja de hule de silicón se hace mezclando un agente esponjante con hule sin vulcanizar, y calentando para descomponer el esponjante y vulcanizar el hule. Los métodos que se usan son el esponjado bajo presión y el esponjado libre. A medida que se descompone el agente esponjante, se producen burbujas de gas, las cuales forman las celdas de la esponja. Esto aumenta la longitud, la anchura y el espesor de la pieza dos o tres veces. El aumento depende de la dosis de esponjante, de la temperatura y del método de proceso.

Aun cuando es posible hacer esponja de casi cualquier hule de silicón, solo algunas cargas específicas dan los mejores resultados.

Agentes esponjantes.

El Unicel ND y el Nitrosan son los agentes-esponjantes preferidos para el hule de silicón.

Fabricación de esponja por esponjado libre.

En este proceso se hace esponjar el hule sin encerrarlo.

Las extrusiones y hojas calandradas se pueden esponjar libremente y vulcanizarlas en una unidad de vulcanización al aire caliente, en una autoclave o en un horno.

Fabricación de esponja por esponjado bajo presión.

Este método se usa para la fabricación de - piezas de tolerancias dimensionales en el cierre, - y para piezas de densidad alta.

Hay dos métodos de esponjado bajo presión: - de un paso y de dos pasos. Ambos métodos comienzan con una preforma de hule.

Método de un paso.

En este método la preforma se esponja a un tamaño final de aproximadamente dos veces su espesor y se vulcaniza en la prensa. La temperatura requerida es de 150 a 171 C (302 a 340 F) con Unicel ND, y de 116 a 150 C (240 a 302 F) con Nitrosan. - El tiempo de aplicación de presión depende de la - temperatura, agente de vulcanización y espesor de la pieza.

Método de dos pasos.

Consiste en presionar en caliente la preforma para vulcanizarla parcialmente y luego esponjar la libremente en un horno con circulación de aire-caliente, o esponjarla en una prensa que tenga placas para mantener el espesor deseado.

Curado en horno.

Después de que se ha realizado el esponjado

por cualquier método, la pieza se debe curar en -  
horno para eliminar subproductos volátiles y aumen-  
tar la deformación permanente por compresión. En -  
general, el tiempo y temperatura de curado debe -  
ser casi el mismo que para hule de silicón sólido.  
La temperatura final de curado debe ser 14 C más -  
alta que la máxima temperatura de servicio de la -  
esponja.

Fabricación de esponja de hule de fluorosilicón.

Se hace adicionando Nitrosan al hule de -  
fluorosilicón y usando el método de dos pasos. (2)

#### CURADO EN HORNO.

Muchas piezas de hule de silicón requieren-  
del curado en horno (sobrevulcanización) además de  
la vulcanización, por dos razones:

- 1.- Para eliminar los productos volátiles del hule.
- 2.- Para estabilizar las propiedades del hule a -  
temperaturas altas de servicio.

El curado se efectua calentando las piezas-  
en un horno con circulación de aire caliente a la-  
temperatura y tiempo que se requiere.

Hornos de curado.

Deben tener las siguientes características:

- 1.- Poder mantener la temperatura requerida.
- 2.- Tener una adecuada circulación interna de aire.
- 3.- Tener un sistema de succión de capacidad sufi-  
ciente para impedir que los volátiles alcancen  
un nivel explosivo.

### Fuente de calor.

Para calentar el horno se pueden usar resistencias eléctricas o quemadores de gas. Estos de--ben estar en un compartimiento separado.

### Controles de temperatura.

El horno debe tener un regulador automático que mantenga la temperatura dentro de  $\pm 3$  C ( $\pm 5$  - F).

Los pares termoeléctricos sirven para medir temperaturas hasta de 250 C (482 F), la cual nor--malmente es la temperatura más alta usada en el curado.

### Circulación de aire.

Un buen curado requiere de una buena circu--lación de aire en el horno, para asegurar que to--das las piezas reciban el calor y ventilación necesario. Para lograr esto se hace lo siguiente:

- 1.- La circulación debe ser horizontal más bien - que vertical. A esto se le llama circulación - forzada de aire.
- 2.- Los anaqueles del horno debe ser de metal dilatante, forrados con tela de fibra de vidrio de tejido abierto.
- 3.- Las piezas no deben estar amontonadas.
- 4.- Cuando se cura tubería larga con un espesor de pared mayor de 1/16" es aconsejable suminis--trar circulación de aire a través de ella para eliminar los productos volátiles.
- 5.- Se debe suministrar un interruptor de seguridad para cortar el calor si se para el ventilador.

### Capacidad de carga.

La capacidad de carga de cualquier horno de curado depende en parte de la capacidad del ventilador usado para la circulación del aire.

### Normas de seguridad.

Antes de calentar el horno retire cualquier material inflamable.

Los volátiles emitidos por el hule de silicón en el curado son irritantes, combustibles y perjudican a las piezas que se curan.

Ningún hule de fluorosilicón se debe calentar arriba de los 228 C (550 F) ya que pueden emitir vapores tóxicos, para evitar esto se usa un interruptor para temperatura límite.

No se debe sobrecargar el horno más allá de la capacidad del ventilador.

### Tiempos para curado en horno.

En general, el tiempo requerido para el curado a una temperatura dada depende de la velocidad a la que puedan escapar los volátiles del hule. Esto, a su vez, depende del espesor de la pieza. También depende de la cantidad de superficie expuesta.

### Temperatura de curado final.

Por regla general, las piezas deben curarse a una temperatura de por lo menos 14 C (25 F) arriba de la máxima temperatura de servicio.

## CAPITULO VI

## ANÁLISIS.

El método más sencillo para distinguir el hule ordinario del hule de silicón consiste en quemar una muestra. El hule orgánico se quema con llama negra, desprende humo espeso y deja como 5% de cenizas. El hule de silicón se quema difícilmente, la llama desprende un humo blanco (varía ligeramente de acuerdo al grupo orgánico contenido) y deja 90% de cenizas.

La ignición de hules de silicón (o el tratamiento de las cenizas con ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados o con ácido sulfúrico y dióxido de selenio concentrados) deja un residuo de sílice, identificable por (a) una coloración azul con molibdato de amonio, (b) disolución completa en ácido fluorhídrico, resultando una solución que no deja residuos al evaporarse. Esta prueba solamente distingue a los hules de silicón que no contienen cargas de sílice.

El examen preliminar de los hules de silicón por espectroscopia infrarroja es útil al planear su análisis.

El hule curado puede ser examinado por espectroscopia infrarroja usando espectroscopia de reflectancia interna. Los hules no curados también pueden ser analizados "in situ" por infrarrojo, pero es mejor minimizar la interferencia de la carga separandola del polímero.

Los hules frecuentemente contienen aditivos

que complican la separación por solvente del polímero no vulcanizado de la carga. Se puede lograr una buena separación con una mezcla 1:1 de tolueno y amoniaco acuoso. Pequeños trozos de hule se colocan en un tubo centrífugo. Se adiciona la mezcla -tolueno-amoniaco y se tapa el recipiente. Luego se agita por 10 ó 15 minutos. La mezcla se centrifuga y la fase solvente se separa y se guarda. El procedimiento se repite tres o cuatro veces. Los decantados combinados se vaporan en una estufa con circulación de aire forzado para obtener el polímero-puro. La carga extraída se debe secar en una estufa de aire forzado y colocarla aparte para su ca-cterización por análisis de rayos X o microscópico.

En el caso de los hules RTV, el polímero - puede ser extraído de la carga usando solamente tolueno o heptano, debido a su bajo peso molecular y a que las cargas son de tipo extendente.

El peso molecular del polímero puede ser determinado usando la cromatografía por difusión en-gel. La viscosidad se puede medir directamente en-el fluido, o determinarse usando la carta de viscosidad-peso molecular.

La separación de la carga-polímero también-se puede lograr por pirólisis. Los polímeros que - contienen fenilo son extremadamente difíciles de - separar de las cargas reforzantes por la técnica - de pirólisis.

La separación e identificación del peróxido catalizador no es difícil en un hule no curado. Pe

queños trozos de hule, que contiene el catalizador a identificar, se introducen en un tubo centrífugo. Se adiciona isopropanol y se agita vigorosamente el tubo por 10 ó 15 minutos. La solución de alcohol, conteniendo ya el catalizador, se centrifuga y se decanta de la carga. Luego se evapora el alcohol en una estufa de aire forzado a casi 105°C. Así, el catalizador queda listo para ser identificado por espectroscopia infrarroja u otro método conveniente.

En hule vulcanizado, el problema de la identificación del catalizador es más difícil. A las temperaturas de vulcanización, el peróxido se descompone y se volatiliza del sistema, dejando solamente un pequeño residuo. El peróxido residual o/y sus productos de descomposición pueden algunas veces ser concentrados agitando vigorosamente la muestra fragmentada por 1/2 o 1 hora con isopropanol para hinchar el hule y lixiviar el peróxido residual o/y sus productos de descomposición.

Cualquier agente de reticulación libre en un hule RTV no curado puede ser separado por separación al vacío. Los agentes de reticulación pueden ser identificados por espectroscopia infrarroja.

Las técnicas de extracción por solvente - usando el metanol como tal son útiles en la separación del reticulante de la masa de un hule RTV. De la evaporación del metanol seguida del análisis infrarrojo del material extraído debe resultar la identificación del reticulante.

Los hules muestran características bandas de absorción infrarroja a 7.9 y 12.8-13.1 milimicras ( $=\text{Si}(\text{CH}_3)-$ ), 7.9 y 12.5 milimicras ( $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2-$ ), 4.6 milimicras ( $=\text{SiH}-$ ) y 9.2 y 9.8 milimicras ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ). (11)

Análisis de polisiloxanos por una reacción de fusión alcalina y cromatografía de gases.

La técnica de la reacción de la fusión alcalina y cromatografía de gases ha sido aplicada a la determinación de grupos alquilo y arilo en polisiloxanos. El método involucra el rompimiento de todos los sustituyentes orgánicos unidos al silicio, produciendo los correspondientes hidrocarburos. Las reacciones se llevan hasta el final, sin descomposición en menos de 10 minutos por fusión de la muestra con hidróxido de potasio en una atmósfera inerte. Después de la concentración de los productos volátiles, se separan y se determinan por cromatografía de gases. Fluidos, gomas para hules, y resinas se manejan con igual facilidad. - - (20)

#### GRADOS COMERCIALES Y ESPECIFICACIONES.

Es imposible dar listas completas de los grados comerciales disponibles porque todas las compañías principalmente venden los materiales ya mezclados. Con la disponibilidad de diferentes gomas, diferentes cargas usadas en cantidades variables, y diversos aceleradores, el número de posibles hules compuestos es muy grande.

La mayor parte del hule de silicón es fabri

cado y vendido para satisfacer un conjunto de especificaciones las cuales han sido designadas para una aplicación específica. Se han establecido especificaciones para el hule de silicón en Estados Unidos por Aerospace Material Specification, Federal Specifications, y ASTM. Los fabricantes normalmente indicarán cual de sus productos específicos satisface determinada especificación.

### ANALISIS DE LAS PROPIEDADES DE LOS HULES DE SILICON.

Los procedimientos de las pruebas estandars especifican las condiciones para las muestras de hule curado (el curado del hule se efectua después del vulcanizado).

La resistencia física es determinada en las muestras curadas sometendolas a un esfuerzo que llegue a la ruptura y registrando la fuerza de ruptura y la elongación. La resistencia a la penetración es usada como una medida de la dureza. La resistencia al desgarre es determinada por el rompimiento de una muestra. Muchas condiciones ambientales son impuestas para determinar la resistencia a la inmersión en aceites, solventes o agua, la resistencia al envejecimiento por calor, la resistencia a la luz ultravioleta y ozono, y la resistencia al esfuerzo dieléctrico.

Las pruebas estandars para hules de silicón son publicadas en los Estados Unidos por la "American Society for Testing and Materials" (ASTM).

Deformación Permanente por Compresión. Las-

pruebas para deformación permanente por compresión son ampliamente usadas para checar el estado de curado del hule vulcanizado. Una muestra de hule se somete a una dada deformación, o fuerza, por un tiempo definido, luego se retira la fuerza por un tiempo definido y entonces se mide la deformación residual. La muestra para la prueba se corta o moldea en la forma de un pequeño cilindro o disco - - grueso.

Hay dos pruebas para medir la deformación permanente por compresión. El primer método consiste en la aplicación de un grado definido de compresión (deformación bajo carga constante). El segundo método involucra la aplicación de una fuerza compresiva definida (esfuerzo constante). El escoger el método de prueba depende de las condiciones de servicio, el método de la deformación bajo carga constante se usa comúnmente debido a que los aparatos requeridos son más simples y menos voluminosos. Todos los métodos de pruebas estandars incluyen procedimientos para ser aplicados en el tiempo de recuperación después de la compresión y un método correcto para la medida del espesor de la pieza de prueba antes y después de la compresión.

La deformación permanente por compresión se expresa como porcentaje de compresión aplicada.

Resistencia a la Tensión y Elongación. La resistencia a la tensión es la máxima fuerza aplicada por unidad de área de sección transversal en una muestra durante su estiramiento. Una muestra con forma de campana cuyas dimensiones son especi-

ficadas en diversas pruebas estandars es estirada a una velocidad uniforme hasta su punto de ruptura. La fuerza necesaria para estirar la muestra y la elongación de la sección transversal de la muestra son registradas durante la prueba.

La resistencia a la tensión es medida en el punto de ruptura, puesto que la mayor parte de la fuerza es aplicada justamente antes de que la muestra se rompa.

$$\text{Resistencia a la tensión} = \frac{F}{A}$$

donde F = es la máxima fuerza aplicada a la muestra.

A = área de la sección trnasversal de la muestra no estirada, en pulgadas cuadradas.

Para determinar la elongación, se hacen dos marcas, generalmente con una pulgada de separación, en la sección limitada de la muestra. La elongación de un hule significa la elongación en el momento de la ruptura de la muestra.

$$\% \text{ elongación} = \frac{(L - L_0) (100)}{L_0}$$

donde L = distancia observada entre las marcas en la muestra estirada.

L<sub>0</sub> = distancia original entre marcas.

Resistencia al desgarre. Las pruebas convencionales de desgarre se efectuan en los mismos aparatos usados para determinar la resistencia a la tensión. Las muestras de prueba se cortan en dife-

rentes formas reguladas por los diferentes métodos de pruebas estandars. Todas las muestras tienen una abertura o un corte en ángulo recto para concentrar la fuerza de relajamiento en un lugar. El desgarró avanza desde la abertura o ángulo recto a través del cuello de la muestra. La carga requerida para hacer el desgarró se registra.

Los modulos, resistencia a la tensión y rompimiento en la elongación de un hule son factores que influyen en los valores de desgarró. En general, tensiones altas, modulos bajos, y alta elongación dan valores altos de desgarró. Los métodos de calculo y expresión de resultados varian considerablemente.

Dureza. La dureza de un hule vulcanizado es una expresión de su modulo elástico. La prueba involucra la penetración de una aguja de percusión (percutor) en el hule bajo la acción de una fuerza. La fuerza que actúa sobre el percutor puede ser un resorte o un peso. La exactitud de la prueba de dureza depende de la forma del percutor, el ancho, el espesor de la muestra, el tiempo transcurrido después de la prueba y las condiciones atmosféricas del área de prueba.

Las pruebas estandars especifican la forma de la aguja de percusión que puede ser como un cono, un cono truncado, una varilla, o una bola. La bola se ha visto que da los mejores resultados y es menos susceptible a dañarse. Los percutores empujados por un peso en lugar de un resorte dan los resultados mas exactos, y son más fáciles de calibrar. Todas las pruebas estandars especifican la -

técnica y el espesor de la muestra para prueba. - Los resultados se expresan en "grados de dureza", - el valor numérico aumenta con la dureza del hule.

Propiedades Eléctricas. La resistividad de volumen es la resistencia por unidad de espesor - ofrecida al flujo de corriente a través de la aislación bajo un gradiente de voltaje. Las pruebas - estandars cubren el procedimiento para la determinación de la resistividad de volumen para hules - aislantes. La prueba consiste en la impresión de - un voltaje a través de una muestra y la determinación de la relación de voltaje a flujo de corriente para un espesor dado. La resistividad depende - del tiempo en que es aplicado el voltaje, la cantidad de voltaje, y la configuración del campo eléctrico.

La constante dieléctrica de un material es la relación de la capacitancia de un condensador - teniendo el material de prueba como dieléctrico a la capacitancia de un condensador similar teniendo el aire o el vacío como dieléctrico.

El factor de potencia es la relación de la pérdida de potencia en un material cuando se usa - como el dieléctrico de un condensador al producto del voltaje alterno aplicado y la corriente resultante.

El factor de disipación en un dieléctrico - de campo alterno es proporcional al producto de la constante dieléctrica y al factor de potencia, y - como tal pérdida es indeseable en hules aislantes, ambas propiedades a menudo se requiere que tengan-

valores bajos.

La resistencia dieléctrica se define como - el gradiente de voltaje en el cual ocurre la falla eléctrica de un material aislante bajo prescritas condiciones de prueba. La resistencia a la falla - como ordinariamente se mide no es una propiedad intrínseca invariable del material pero depende del espesor de la pieza a prueba y el tiempo de aplicación de la tensión eléctrica, y especialmente del sistema electródico; también, factores tales como la temperatura y contenido de humedad del material afectan obviamente el resultado.

#### Resistencia a las Inmersiones en Líquidos.-

La mayoría de los líquidos orgánicos son absorbidos por el hule vulcanizado, algunas veces en cantidades más grandes que el volumen del hule mismo. Esto causa un aumento de volumen y pérdida de resistencia mecánica. El hule vulcanizado que se hincha por la acción de un líquido orgánico es mas susceptible a la oxidación dando por resultado la deterioración de las propiedades mecánicas.

Los procedimientos de las pruebas estandars describen los tipos de líquidos que se usan en las pruebas de inmersión. Los procedimientos de las pruebas generalmente implican la inmersión de la muestra de hule en el líquido standard por un tiempo y temperatura específicos. Las propiedades físicas de la muestra sometida a la inmersión se comparan con las de otra muestra cortada del mismo lugar.

Pruebas de Envejecimiento. El hule de sili-

cón vulcanizado sufre diversos grados de deterioración durante su almacenamiento o uso. Existen diversas pruebas de envejecimiento acelerado. Los objetivos de estas pruebas son predecir en poco tiempo lo que le ocurriría al hule después de permanecer mucho tiempo bajo condiciones menos severas. - Los efectos del oxígeno, ozono y luz solar provocan deterioración en el hule.

En la prueba de envejecimiento en horno, - las muestras se colocan en un horno con corriente forzada de aire y se someten al aire en ausencia de luz solar a una temperatura elevada por un tiempo determinado.

En la prueba de la bomba de oxígeno, la muestra se expone al oxígeno a una presión de 300-  
psig y temperaturas elevadas.

En la prueba de calor con aire a presión, - las muestras se someten a una temperatura alta, - 260 F, y 80 psig de presión de aire. Las propiedades físicas de las muestras envejecidas se determinan y comparan con las propiedades físicas de muestras no tratadas y cortadas del mismo lugar.

Otras pruebas estandars incluyen la exposición del hule a concentraciones altas de ozono a temperatura alta y luz muy intensa. (12)

## CAPITULO VII

## APLICACIONES.

Debido principalmente a su excepcional funcionamiento mecánico y eléctrico bajo condiciones extremas de temperatura, el hule de silicón es ampliamente usado en cientos de aplicaciones comerciales y militares. En muchos usos, su inercia, no toxicidad, facilidad de preparación, y resistencia al ozono y a la intemperie son también de importancia crítica. Principales aplicaciones por industria:

En la aviación.

Juntas (sellos) en los marcos de las diversas aberturas del avión como son: ventanas, puertas, escotillas, etc.

Ductos para aire caliente. (18)

Guardapolvos.

Diafragmas reguladores de la presión del aire y oxígeno.

Anillos o, juntas, y empaques para sistemas de lubricación e hidráulicos.

Mangueras. (16)

Aislación de alambre.

En la industria automotriz. (9)

Manguitos para bujias.

Chaqueta para cable de encendido.

Juntas para la caja de engranajes.

Sellos. (15)

Mangueras. (16)

En instrumentos.

Empaques en puertas de horno y lavadoras-secadoras.  
Sellos, empaques, y aislación en planchas de vapor,  
sarténes, cafeteras, etc.

Juntas de los generadores de ozono, estufas, ollas  
de presión, autoclaves, reflectores, etc.

Asientos de válvulas.

En la industria eléctrica. (14)

Manguitos para capacitores.

Tubería.

Recipientes eléctricos.

Impregnación y encapsulación eléctrica.

Cintas de aislación eléctrica reforzada y sin re--  
forzar.

Enchufes, tapas de terminales, conectores.

Protección contra la corona de la televisión.

Aislación de alambre y cable en diversos aparatos-  
eléctricos.

Cable para instalaciones de energía nuclear.

Tableros. (14)

En la industria de la construcción.

Adhesivos para juntas de expansión y aplicaciones-  
de vidriado.

Recubrimiento contra la intemperie (en paredes, te-  
chos y cubiertas).

Aplicaciones diversas.

Recubrimiento de rodillos para evitar adhesiones -  
al fabricar cintas adhesivas sensibles a la pre- -  
sión.

Recubrimiento de ruedas en las fabricas de vidrio-

para mover tubos calientes.

Espongas para usos específicos.

Fabricación de moldes flexibles. (8)

Tetas para biberones (resisten la repetida esterilización a que se someten).

Se emplea en farmacia para tapones de frascos.

Como material para uretras artificiales en cirugía urológica y como forro de la bomba de un corazón artificial.

Recubrimiento de diversos tejidos.

Mecanismos prostéticos.

Relleno de espacios estrechos. (se usan pastas).

Protección anticorrosiva de superficies metálicas. (se usa dispersión)

Protección contra la humedad y vibraciones.

Masa de impresión dental. (es un hule RTV). (7)

Recubrimiento de bandas que entran en contacto con alimentos congelados.

Cuando se requieren aplicaciones gruesas para recubrir tejidos orgánicos o inorgánicos se utilizan las pastas.

Los tejidos recubiertos forman la base para la fabricación de empaquetaduras o monturas de instrumentos que han de trabajar a temperaturas altas o bajas. Estos tejidos recubiertos se emplean también para hacer con ellos mangueras que han de conducir gases o líquidos calientes.

Revestimientos con pastas para artículos de cerámica, vidrio y metal.

Las pastas se pueden usar como materiales para calafateado en sitios calientes.

Juntas de refrigeradores y cámaras de congelación-industriales.

Piezas que han de permanecer largo tiempo en presencia de radiaciones solares, como observatorios-metereológicos, instalaciones al aire libre, piezas inaccesibles o cuyo recambio exige un montaje muy laborioso.

Piezas en contacto con oxígeno, ozono, agua oxigenada, aceites minerales, soluciones salinas y ácidos diluidos, aceites esenciales, etc.

Correas y cintas transportadoras.

Confección de sondas quirúrgicas.

Juntas para la industria alimenticia.

Tubería para equipos médicos.

Moldeo de figuras (17)

Copas para el procesamiento del huevo. (19)

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- Boletín "Compounding with Silastic Silicone - and Fluorosilicone Rubber Bases", Dow Corning Corporation, Midland, Michigan. Septiembre de 1973.
- 2.- Boletín "Fabricating with Silastic brand rubber", Dow Corning Corporation, Midland, Michigan. Septiembre de 1973.
- 3.- Boletín "Designing with Silastic silicone rubber", Dow Corning Corporation, Midland, Michigan. Octubre de 1972.
- 4.- Boletín "Fluid Resistance of Silastic Silicone Rubber, Dow Corning Corporation, Midland, Michigan. Octubre de 1972.
- 5.- Reprint "Properties of Silicone and Organic - Elastomers, as Measured at High Temperatures" A. L. Machek and J. T. McIntyre. Dow Corning-Corp. Publicado en marzo de 1974 de SAE Transactions 1972 Vol. 81.
- 6.- Boletín "Caucho de Silicona Vulcanizable en Caliente", Wacker Mexicana, S.A. Afiliada a Química Hoechst de México, S.A. y a Wacker-Chemie GmbH. München, Alemania. Abril de 1968.
- 7.- Boletín "Masa de impresión dental Wacker Si - 39", Wacker Mexicana, S.A.

- 8.- Folletos: "Cauchos de Silicona vulcanizables en caliente R 3040 y R 3080", "Caucho de Silicón vulcanizable en caliente R-565-V para el forrado de cables", "Caucho de Silicón RTV-M-480", "Masa de colada K", "Electrosil", "Caucho SK-4. Sellador para Juntas, "RTV-M-532 - Caucho de Silicón para la fabricación de Moldes Elásticos". Wacker Mexicana, S.A. (Flexoseal, S.A.)
- 9.- Del Gatto, Joseph V., Rubber World, v.164, n. 1, p.p. 43-49, abril de 1971. "Silicone rubbers in automotive applications".
- 10.- Noll, Walter, Chemistry and Technology of Silicones, New York and London (1968).
- 11.- A. Lee Smith, Analysis of Silicones. John Wiley & Sons. 1974.
- 12.- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Edited by Foster Dee Snell and Clifford L. -- Hilton. 1973  
Interscience Publishers.  
Volumen 18.
- 13.- The Permeation of Gases Through Hollow Silicone Rubber Fibers: Effect of Fiber Elasticity on Gas Permeability.  
S. A. Stern and others.  
AIChE Journal (Vol. 23, No. 4) p.p. 567-578 - julio de 1977.

- 14.- Silicone Rubber Breadboards Cut Costs of Prototype Design and Production Assembly.  
Elastomerics 109: 19-20 junio de 1977.
- 15.- Silicone Rubber Formed-in-Place Gaskets Offer Cost Reductions and Time Savings.  
Rubber Age 107: 48 octubre de 1975.
- 16.- San Francisco Transit System Coaches Now Use-Silicone Rubber Coolant Hose.  
Rubber Age 108: 43 septiembre de 1976.
- 17.- Silicone Moldmaking Rubber "Captures" Miniature Armies.  
Rubber Age 107: 37 abril de 1975.
- 18.- Silicone seals used in fuel line tests.  
Rubber World 172: 53 septiembre de 1975.
- 19.- Silicone Rubber Doubles Life of Molded Cups - for Egg Processing.  
Rubber Age 106: 47-48 agosto de 1974.
- 20.- Analysis of Polysiloxanes by Alkali Fusion - Reaction Gas Chromatography.  
Analytical Chemistry, vol. 49, No. 14, Diciembre de 1977.



**TESIS "CLASICAS"**

PASEO DE LAS FACULTADES 32-D  
FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD  
CIUDAD UNIVERSITARIA 20, D. F.