

EVALUACION DE LAS PROPIEDADES FISICO-MECANICAS DEL
HULE DE GUAYULE

T E S I S
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JOSE LUIS ANGULO SANCHEZ

-1973-

1423



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.

Jurado asignado :

PRESIDENTE	Prof.	JULIO TERAN ZAVALETA
VOCAL	Prof.	ENRIQUE CAMPOS LOPEZ
SECRETARIO	Prof.	JOSE JUAN MORALES ROMAN
1er. SUPLENTE	Prof.	SUSANA FLORES DE CASTAÑEDA
2do. SUPLENTE	Prof.	MARGARITA GONZALEZ TERAN

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUIMICA

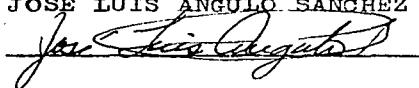
U.N.A.M.

LABORATORIO DE APLICACIONES DE NEGROMEX S.A.

SALAMANCA, GTO.

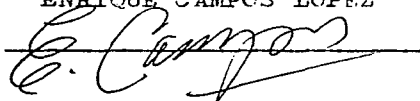
Sustentante :

JOSE LUIS ANGULO SANGHEZ



Asesor :

ENRIQUE CAMPOS LOPEZ



A MIS PADRES.

A MIS HERMANAS.

INDICE

	pag.
I.- INTRODUCCION	1
II.- GENERALIDADES.....	8
a) Hules poliisoprenicos.....	8
Datos analiticos	11
Microestructura.....	11
b) Pesos moleculares.....	12
c) Presentación comercial del hule natural.....	15
III.- PARTE TEORICA	17
a) OSMOMETRIA.....	18
b) G.P.C.	20
c) Comportamiento térmico	27
d) Comportamiento físico-mecánico	29
IV.- FURBULACION O COMPOUNDING	33
a) Vulcanización	33
i) Sin azufre.....	34
ii) Con azufre.....	38
iii) Aspectos físicos.....	40
b) Aceleradores.....	41
c) Activadores.....	41
d) Reforzantes.....	42

	PÁG.
V.- PARTE EXPERIMENTAL	47
a) Osmometría.....	47
b) G.P.C.	51
c) Comportamiento térmico	54
d) Infrarrojo	56
e) R.M.N.	61
f) Determinaciones reológicas.....	64
g) Pruebas físico-mecánicas.....	77
VI.- CONCLUSIONES.....	85
VII.- APENDICE.....	87
VIII.* BIBLIOGRAFIA.....	101

INTRODUCCION.

El hule fue descubierto en el siglo XVI en Centro y Sur América en donde ya los nativos fabricaban pelotas, calzado y otros artículos útiles con él. Los españoles y portugueses hicieron algunos estudios del hule pero no fue sino hasta el siglo XIX en que se inició su estudio sistemático. En el año de 1870 Henry Wickman llevó las plantas a Inglaterra de donde se enviaron a Ceylán, Malaya, Indonesia e Indochina.

En el año de 1914 producían mas hule que las plantaciones de Brasil, para 1920 producían el 90% del total del consumo mundial y en 1954 producían el 93%, el resto lo producían Africa (5%) y América Latina (2%).

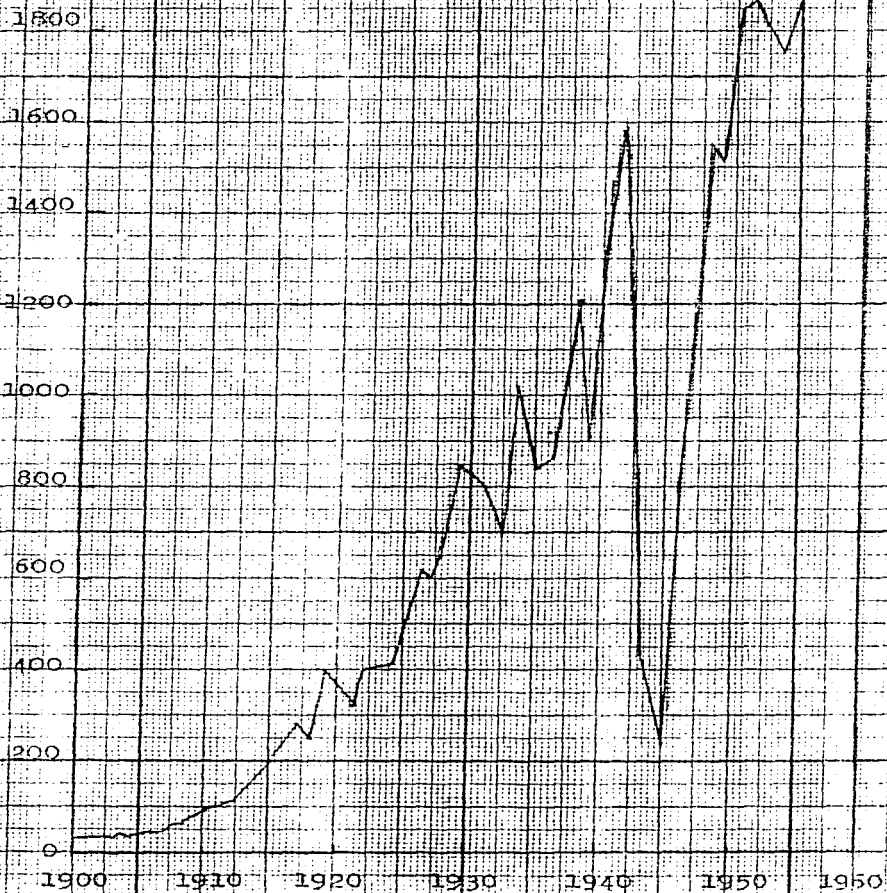
En el siglo pasado la demanda del hule, debido al descubrimiento de la vulcanización en 1839 y a la patente de Dunlop de las llantas neumáticas en 1888, aumentó notablemente.

Antes del año de 1890 la producción y consumo de hule no excedía las 20,000 toneladas por año.

Por el año de 1920 y con el desarrollo y perfeccionamiento del automóvil la demanda del hule se incrementó de 100,000 en 1910 a más de un millón de toneladas en 1940. A continuación se muestra una gráfica de la producción de hule a partir de 1900 (8).

Si analizamos los usos del hule encontraremos que el principal es como material estructural para lo cual requiere de ciertas propiedades físicas y mecánicas las cuales se

PROYECCION MUNDIAL DE HOMBRES NATURALES



encuentra en el hule debido a su estructura química así como el peso molecular.

A pesar de que el hule se encuentra en más de 200 especies diferentes de plantas, únicamente es utilizado el proveniente de *Hevea Brasiliensis*.

Existe una planta conocida con el nombre de "Guayule" a partir de la cual es posible extraer hule. El hule que se obtiene de esta planta es el que se estudia en este trabajo.

GUAYULE.

Guayule (PARTHENIUM ARGENTATUM GRAY). Es una planta perteneciente al género PARTHENIUM que incluye por lo menos doce especies diferentes, las cuales varían en tamaño, encontrándose el pequeño Parthenium Histerophorus L.; el mayor, Parthenium Stramonium Greene, que alcanza una altura de 5.4-7.5 metros el menor de todos es el Parthenium Alpinum.

El Guayule es un arbusto ramificado con una altura inferior a los sesenta centímetros y que contiene hule en toda la planta a excepción de las hojas (15).

La planta crece entre los 500-900 m. sobre el nivel del mar y en las lomas, donde las precipitaciones pluviales anuales varían entre 250 mm. y 375 mm. con la mayor precipitación en los meses de verano. La humedad relativa es alta y esta peculiaridad hace que las escasas lluvias sean bastante más efectivas. Esta combinación restringe el crecimiento de la planta a pequeñas colinas y lomas; se encuentra además que las temperaturas varían de 35° C. que es la máxima a 15° C. que es la mínima.

La planta fué descubierta por el Dr. Bigelow quien la envió, el año de 1862, a la Universidad de Harvard en donde el profesor Asa Gray hizo la descripción original.

El uso comercial del Guayule tardó varios años después de su descubrimiento, ya que es poco probable que el Dr. Bigelow supiera que la planta contenía hule a pesar de que

los nativos lo usaban para preparar pelotas de hule.

La producción de hule no era la única aplicación del Guayule porque debido al alto contenido de resinas produce un flama de alta temperatura por lo cual era usado para cocer adobes y para fundir plata. Cuando el valor de la planta se incrementó a causa del contenido de hule cesó esta aplicación como combustible.

Veinte años después de haber sido recolectadas las primeras muestras por Bigelow el Guayule fué enviado a Estados Unidos por el gobierno Mexicano a la " Centennial Exposition " de Filadelfia en 1876.

La producción comercial de Guayule fue incrementandose poco a poco, empezandose a utilizar en Nueva Jersey en 1888.

Aproximadamente por el mismo año Juan Fritz estableció el primer laboratorio de investigación de la planta en San Luis Potosí dando como resultado la construcción de una fábrica en Jimulco en 1902 por Adolph Marx. Dos años más tarde se enviaba Guayule a la "Manhattan Rubber Co." aumentandose así la producción y dando origen a diversas plantas extractivas regionales.

En 1909 México envió 9542 toneladas de hule de Guayule a los Estados Unidos (15) comparadas con 5556 toneladas de hule de Hevea importadas de diferentes lugares.

Los Estados Unidos iniciaron el cultivo de la planta en Salinas, California, en 1925 plantando 3200 Ha.

Entre 1931 y 1941 funcionaban cuatro fábricas en Malinas las cuales produjeron 3,058,630 libras de hule crudo. No hubo mucho interes gubernamental estadounidense en el Gueyule hasta el inicio de la segunda Guerra Mundial debido al corte de las vías de suministro de hule del lejano oriente.

México produjo unas 120,000 toneladas de hule de Gueyule que fueron exportadas principalmente a los Estados Unidos.

Al terminar la Guerra los campos quedaron casi carentes de planta; durante los años de 1942-1943 (10,11,12) se efectuaron estudios tendientes a mejorar la calidad del hule de

Gueyule modificando la formulación pero a pesar de estos estudios el Gueyule perdió importancia debido al alto contenido de resinas y a la inestabilidad del hule almacenado durante largos períodos.

Posteriormente en 1951 (14) se trató de eliminar la resina para aumentar la calidad del hule disminuyendo su contenido del 25% a solo 5% pero aún con este contenido de resina el hule poseía propiedades físicas no muy buenas y el proceso tenía un costo muy elevado lo cual produjo el abandono del proyecto.

abundancia relativa de la planta.

La Subsecretaría Forestal y de la Fauna de la U.A.G. realizó un estudio en el año de 1972 sobre la abundancia actual del Guayule.

La superficie estudiada abarcó aproximadamente cuatro millones quinientos mil hectáreas de las cuales 11% son económicamente explotables. Los sitios de producción de plan ta varían de acuerdo con factores climatológicos y físicos.

La existencia de Guayule en el área de estudio es de aproximadamente 1,000,216 toneladas tomado como promedio 2,400 toneladas de Guayule por hectárea, aunque se considera factible lograr 3,000,000 de toneladas cuando se cuantifique la reserva y el existente en el resto de los estados.

El consumo de hule natural y sintético a partir del año de 1964 se indica en la tabla siguiente.

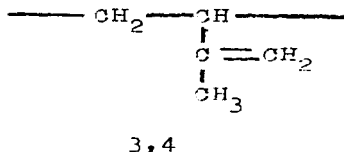
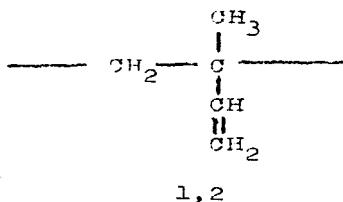
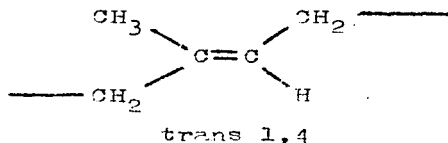
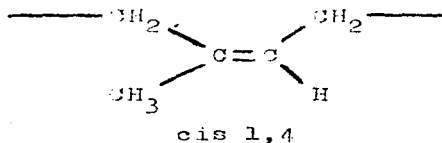
Tomado en consideración estos datos de importación, la reserva de hule sería suficiente para diez años lo cual se lograría con un programa de corte y replantación del arbusto.

Además se calcula una tasa de 9.6% anual lo que significa un consumo de 45,000 toneladas para el año de 1980.

La explotación del recurso es recomendable en la época de sequía comprendida entre los meses de Octubre y Mayo que es cuando la planta tiene un mayor contenido de hule y deberá efectuarse sin explotar plantas con altura inferior a 20 cm. y tallos con diametro inferior a 2.5 cm.

Gules poliisoprénicos.

En una cadena poliisoprénica pueden existir los siguientes arreglos monoméricos, los cuales dan origen a los diferentes isómeros.



El hule natural es un poliisopréno en el cual la cadena se encuentra formada por el monómero del tipo cis 1,4 en un 99%. Esta microestructura es la que le imparte al hule sus características típicas de elasticidad y cristalinidad bajo tensión.

Por mucho tiempo se buscó la forma de producir un poliisopréno que se pudiera comparar con el hule natural, esto se ha logrado con el uso de catalizadores estereoespecíficos

efectuando la polimerización ya sea en solución o en emulsión.

En general la polimerización en emulsión no es estereoespecífica y por lo tanto se obtienen polímeros que no cristalizarán aún cuando se sometan a una tensión estando vulcanizados, sin embargo en este tipo de polimerización se obtienen polímeros que son resistentes a la abrasión al ser mezclados con negro de humo.

La rápida evolución de la polimerización en solución se debe al desarrollo de catalizadores estereoespecíficos. Estos catalizadores son del tipo Ziegler-Natta que son una combinación de un catalizador combinado con un reductor. Se puede utilizar un catalizador organometálico del tipo Butil-litio obteniéndose también estereoespecificidad.

La importancia del alto contenido de isómero cis 1,4 es debida a que esta microestructura es la que permite al hule natural cristalizar bajo un esfuerzo, esto provoca a su vez una gran resistencia a la tensión.

El poliisopreno sintético con estructura lineal y con 92% de cis 1,4 sufre un deslizamiento de las cadenas, conocido con el nombre de flujo frío, cuando se somete a una tensión y, por lo tanto, su resistencia baja, para compensar este deslizamiento se necesita que el peso molecular sea muy alto (2.5×10^6) comparado con el del hule natural (1.5×10^6).

Por otra parte el poliisopreno reticulado con 96% de cis 1,4 no sufre flujo frío pero tiene la desventaja de contener

una cantidad elevada de gel.

El poliisopreno natural formado por el isómero trans 1,4 se conoce con el nombre de "Gutta-percha" ó "Balata" careciendo de las propiedades de elongación y flexibilidad.

Otra diferencia importante es la que se observa en la cristalización ya que esta es mucho mayor en la balata que en el hule. Esta diferencia en cristalización provoca que cuando la balata se procesa de manera similar a la del hule, el producto obtenido carezca de elasticidad, resistencia a la tensión y resistencia a la abrasión. El principal uso de la balata es para recubrimiento de cables, tejidos para propósitos médicos y cubiertas para pelotas de golf.

A continuación se muestra una tabla con la microestructura de poliisoprenos sintéticos y naturales. (2,16)

DATOS ANALITICOS DE POLISOPRENOS (2)

TIPO DE POLIMERO

PROPIEDAD	POLISOPRENO SINGLER	POLISOPRENO LITIG	IDENTICAL
CONTENIDO DE CIS (100 GR PISO)	96	92	98-100
CONTENIDO DE GEL (100 GR PISO)	2.5-4.5	8-11	7-6
TIPO DE ESTRUCTURA	REPLICULADO	LINEAL	REPLICULADO
CONTENIDO DE CENIZAS	1	0.5	2-3++
CONTENIDO TOTAL DE MONOMEROS (ppm)	400-2000	70	aprox. 1600
COLOR	AMARILLO-AMBAR	BLANCO	OSCURO

++ CONSTITUYENTES NO POLIMERICOS

PESOS MOLECULARES.

La importancia del peso molecular radica en que de este dependen en gran parte las propiedades físicas y mecánicas del hule.

Los métodos generales para la determinación de pesos son varios pero para este estudio únicamente se utilizaron dos : Osmometría y Cromatografía por permeación en gel. Estos métodos nos dan valores promedio del peso molecular ya que tanto los polímeros naturales como los sintéticos poseen una distribución de pesos y no un valor absoluto.

Los pesos moleculares más comunmente determinados son dos el peso molecular número promedio y el peso molecular peso promedio los cuales se denominan como \overline{M}_n y \overline{M}_w respectivamente.

El peso molecular peso promedio es siempre mayor que el peso molecular número promedio; en un caso ideal los dos pesos coincidirían teniéndose entonces un polímero totalmente monodisperso.

El peso molecular número promedio se define como :

$$\overline{M}_n = \frac{W}{N_i} = \frac{M_i N_i}{N_i}$$

El peso molecular peso promedio se define como :

$$\overline{M_w} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$$

En las ecuaciones anteriores:

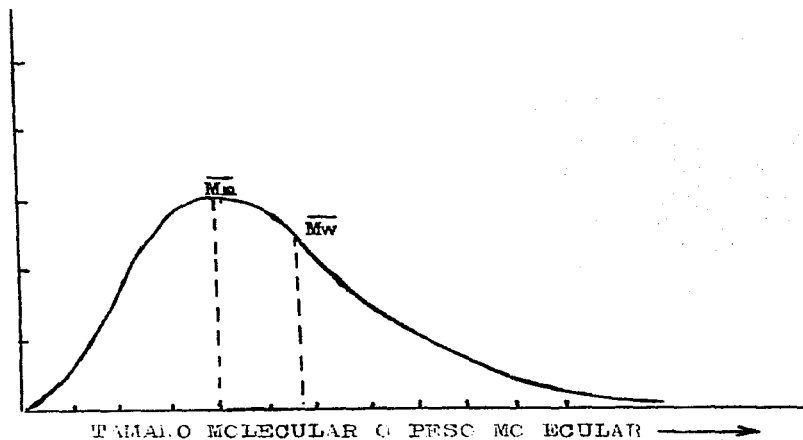
W = Peso total del polímero.

W_i = Peso de la fracción con especies "i".

N_i = Número de moles de cada especie "i".

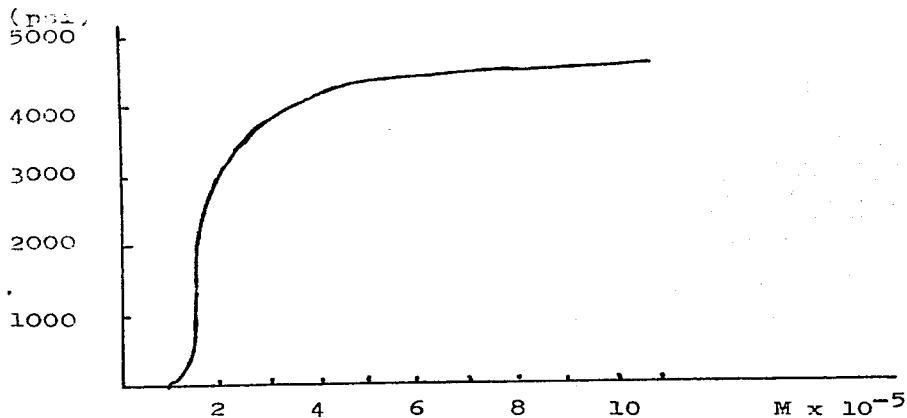
M_i = Peso molecular de cada especie "i".

Las posiciones relativas de los pesos moleculares en una curva de distribución para un polímero polidisperso es la siguiente :



El grado de polidispersidad o factor de heterogeneidad de un polímero se define como $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, esta relación nos da la amplitud de la curva de distribución; mientras mayor sea el valor de $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ mayor amplitud tendrá la curva.

En los polímeros naturales la polidispersidad es generalmente menor que en los polímeros sintéticos aunque con las técnicas de polimerización aniónica se pueden obtener distribuciones muy cercanas a la unidad. En la continuación se muestra una gráfica de la variación de la resistencia a la tensión de acuerdo al peso molecular, (6) para hule butilo.



El hule natural se obtiene comercialmente en los siguientes tipos. (2)

Sección del "Green Book"	Tipo	Grado
1	Hojas ahumadas	1X RSS, RSS No. 1-5
2	Crepé pálido grueso	1X, 1, 2, 3
	Crepé pálido fino	1X, 1, 2, 3
3	Crepé pardo grueso	1X, 2X, 3X
	Crepé pardo fino	1X, 2X, 3X
4	Compo crepé	1, 2, 3
5	Crepé pardo fino	1, 2, 3, 4
6	Crepé grueso (ámbar)	2, 3, 4
7	Crepé pardo de corteza	standard duro
8	Crepé blanco ahumado	standard

Crepés pálidos y blancos.—El color natural del crepé es amarillo debido principalmente al contenido de β carotenos. Para poder producir un crepé pálido se deben eliminar los β carotenos por coagulación fraccionada del latex y/o blanqueamiento con xilil mercaptano (0.05% max. en el hule).

Por adición de bisulfito de sodio se reduce la tendencia de obscurecimiento por la polifenol oxidasa.

El coagulado se procesa pasando unas 8-9 veces entre rodillos diferentes les con surcos.

Hojas húmedas (RSS).- En caso de la coagulación (pero después de la adición y distribución del coagulante) se colocan verticalmente divisiones de aluminio en los tanques de coagulado produciéndose por lo tanto hojas. Estas hojas se pasan a través de rodillos (con agua en donde son lavadas) ajustados para dar mayores velocidades y mayores presiones; en el último par de rodillos es donde se encuentran los surcos. Se secan con humo en un túnel a una temperatura de 43° - 50° C.

Hojas secadas con aire (ADS) y hojas no húmedas pánidas y ímbar (PMS).- Se sigue el mismo procedimiento que para RSS pero las hojas se secan sin humo. La superficie de las hojas a veces se trata con p-nitrofenol para prevenirlas del moho.

GENERALIDADES.

CARACTERIZACION.

La caracterización que se realizó en el hule de Guayule tuvo como propósito determinar su estructura química y sus propiedades físicas así como compararlas con las del hule de Hevea. -

La caracterización se efectuó por medio de :

- a) Osmometría.
- b) Cromatografía por permeación en gel. (GPC)
- c) Calorimetría diferencial.
- d) Infrarrojo.
- e) Resonancia magnética nuclear.
- f) Comportamiento físico-mecánico.

Las determinaciones por osmometría y por permeación en gel permitieron evaluar tanto el peso molecular como la distribución de pesos. Por medio del calorímetro diferencial se compararon las temperaturas de transición de ambos polímeros.

El espectro de infrarrojo y la resonancia magnética nuclear permitieron estudiar la microestructura; el comportamiento físico-mecánico permitió evaluar las propiedades más importantes para poder encontrar aplicación industrial al hule de Guayule.

Osmometría.

La determinación de \bar{M}_n se efectuó por medio de un osmómetro. Este aparato se basa en la determinación de presión osmótica por el método del equilibrio dinámico.

El aparato consta de dos compartimientos, uno para solución y el otro para solvente, los cuales se encuentran separados por una membrana. Posee además una conexión con un capilar para poder compensar la presión osmótica con una presión hidrostática o con una fuente de presión externa pero que tiene el mismo propósito.

En el capilar se introduce una burbuja que funciona como sensor de posición para la fotocelda que es la que indica cualquier flujo de solvente a través de la membrana, un aumento o disminución en la presión provoca un ascenso o descenso del recipiente con solvente.

Para obtener el valor \bar{M}_n se determina la presión osmótica de soluciones con diferentes concentraciones conocidas.

Una vez obtenidos estos valores se grafican π :

(π presión osmótica, C concentración) contra la concentración y se extrapola a dilución infinita. La intersección del cero con el eje de π/C es el valor a dilución infinita

(π/C) _{$C \rightarrow 0$} .

Una vez calculado este valor se calcula el peso molecular por medio de la ecuación de Van't Hoff.

$$\bar{M}_n = \frac{R T}{(\pi/d)_{c \rightarrow 0}}$$

En donde:

T = Temperatura en grados Kelvin.

R = Constante de los gases.

Como la lectura del aparato está dada en centímetros es conveniente utilizar centímetros de solvente como unidades de presión en lugar de utilizar atmósferas. Por tanto "R" se multiplica por la altura de una columna (en centímetros) de líquido correspondiente a una presión de una atmósfera.

$$R = \frac{0.08208 \times 1033}{d} = \frac{84.7}{d}$$

Para el caso de tolueno, que es el solvente utilizado:

$$d = 0.86 \text{ g/c.c.}$$

$$R = \frac{84.7}{0.86} = 98.7$$

Cromatografía por permeación en gel.

La cromatografía por permeación en gel es una de las técnicas más recientes y más útiles para la determinación rápida de peso molecular promedio y curva de distribución de pesos.

Esta técnica se basa en la separación de una mezcla de polímeros a través de una malla molecular. Esta malla molecular debe poseer poros o cavidades a través de las cuales penetran las macromoléculas hasta un tamaño máximo.

La malla se puede obtener con algún gel cuya estructura esté formada por macromoléculas, las cuales se encuentran unidas en ciertos puntos dando origen a los poros.

Para poder utilizar la malla en cromatografía el tamaño de poro debe estar cuidadosamente controlado y el gel debe de carecer de grupos ionizantes así como presentar poca o ninguna afinidad por la sustancia problema en un solvente determinado.

Existen varios tipos de gel comerciales que pueden ser aplicados en cromatografía y que poseen diferentes tamaños de poro lo cual permite obtener un rango de separación bastante amplio.

Uno de estos tipos de gel es el de poliestireno llamado comercialmente "Styragel" y es con el que se encuentran empacadas las columnas del cromatografo empleado para este estudio.

A continuación se muestra una tabla que contiene el rango

de fraccionamiento de diferentes tipos de "styrigel".* (4)

TIPO q	RANGO APROXIMADO DE FRACCIONADO PARA POLIMEROS VINILICOS (\bar{M}_w)	RANGO APROXIMADO DE EXCLUSION (\bar{M}_{lim})
60	800	1 000
100	2 000	4 000
400	8 000	16 000
1 x 10 ³	20 000	40 000
5 x 10 ³	1 00 000	200 000
10 x 10 ³	200 000	400 000
30 x 10 ³	600 000	1 200 000
1 x 10 ⁵	2 000 000	4 000 000
3 x 10 ⁵	6 000 000	12 000 000
5 x 10 ⁵	10 000 000	20 000 000
10 x 10 ⁵	20 000 000	40 000 000

* De acuerdo con lo establecido por el productor:

WATERS ASSOCIATES, INC.

FRAMINGHAM, MASSACHUSETTS 01701 (USA)

Se sabe que únicamente un volumen pequeño ($V_t - V_o$) del volumen del gel es útil para la separación. V_t es el volumen total y se puede determinar fácilmente midiendo el volumen de la columna que contiene el gel; V_o es el volumen de exclusión que se puede obtener introduciendo una sustancia de peso molecular alto para que no entre en los poros del gel.

El volumen de solvente que fluye de la columna entre la introducción de la sustancia y su aparición en la salida de la columna corresponde al volumen de líquido entre las partículas del gel,

A menos que existan interacciones entre el soluto y el gel, las cuales provocaran retardos, el soluto saldrá totalmente cuando haya salido un volumen de solvente igual al volumen total y no después. Esto es diferente de la situación existente en otros procesos cromatográficos donde las sustancias por separar son retardadas reversiblemente. Como ya se indicó el volumen de separación es pequeño por lo que se hace evidente que para separar moléculas con diferencias pequeñas se necesitan columnas de gran longitud.

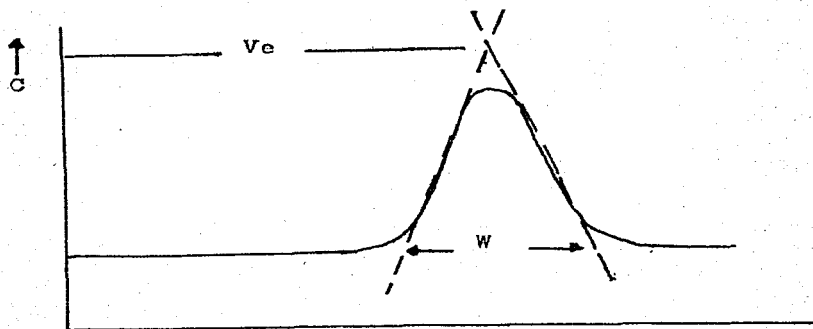
Por una parte la operación manual de columnas muy grandes es difícil y por otra parte la amplitud de los picos es un factor limitante en la separación de sustancias con diferencias pequeñas en peso molecular.

El cálculo de la altura equivalente de un plato teórico (EMHP) de una columna de cromatografía da una medida exacta

de este fenómeno. De acuerdo con Wicke () es mejor discutir platos de dilución en vez de platos teóricos. Tomando en cuenta que la separación usual se lleva a cabo por dilución selectiva el proceso cromatográfico no puede ser comparado con la destilación, ya que la fase estacionaria siempre se está moviendo. Por tanto el poder de separación es menor ya que si comparamos por lo menos 30-40 platos cromatográficos corresponderían a uno de destilación. Quitando esas restricciones es posible obtener algún resultado de la eficiencia de una columna por el cálculo de su EH_{TP} . Para esto se aplica el método de Glueckauf.

Este método ha sido modificado y adaptado para los requerimientos de la cromatografía de gases también; una sustancia molecularmente uniforme se introduce en el cromatógrafo bajo condiciones bien definidas. Se obtiene el diagrama de elución en forma de una curva de distribución gaussiana por ejemplo.

Se dibujan las tangentes a la curva, se determina la amplitud del pico de elución (W) y el volumen de elución (V_e)



El número de platos se calcula con la ecuación:

$$N = \left(\frac{4 V_e}{W} \right)^2$$

Si dividimos la longitud de la columna entre el número de platos obtendremos la longitud correspondiente a un EHTP.

Los factores que influyen sobre EHTP son : La amplitud del pico, mientras más ancho es mejor la eficiencia, El equilibrio de difusión se logra más fácilmente con partículas de gel pequeñas y bajas velocidades de flujo.

VALORES DE SHTP PARA CROMATOGRAFIA EN GEL.

GEL SOLVENTE	(MALLA, US) TAMANO DE GRANO	DIMENSIONES DE LA COLUMNA	FLUJO (ml/h)	SUBSTANCIA DE PRUEBA	SHTP (mm)
Sephadex G-25 (agua)	50-80 (140-200) ^a	2 x 65	10	ácido uridílico	0.39(0.102) ^a
			24		0.72(0.182) ^a
			51		1.49(0.21) ^a
			90		2.62
			130		4.14
			190		5.49
Sephadex G-25 (agua)	50-80 (270-400) ^a	2 x 67	14	ácido clorhídrico	1.05(0.23) ^a
			24		0.69(0.20) ^a
			48		0.44
			70		0.45
			96		0.51
			Sephadex G-200 (agua)	100-200	4 x 42
25	albúmina	0.80			
Styragel 40 A y 20 A (tetrahidro- furano)	200-270	0.775 x 360	4.5	benceno	0.168(0.260) ^a
			17	(p-dibromo- benceno) ^a	0.268(0.409) ^a
			23		0.350(0.460) ^a
			45		0.505(0.610) ^a
			97		0.838(0.960) ^a

^a Los valores entre paréntesis pertenecen a los grupos horizontales también.

MECANISMO DE SEPARACION.

La separación de una mezcla de multicomponentes tiene lugar en una columna empacada con un gel (se puede emplear un juego de columnas de diferente tamaño de poro para obtener una mejor separación) mientras el eluyente pasa a través de ella. El disolvente fresco proviene de un recipiente del cual es tomado y llevado a la columna, a una velocidad de flujo constante, por medio de una bomba. Se requiere además de un detector que debe medir alguna propiedad del soluto, tal como índice de refracción, absorción de infrarrojo o ultravioleta, y enviar la señal a la registrador. Utilizando un sistema de este tipo se logra una separación de fracciones adecuada.

Para poder utilizar este tipo de sistema debe de calibrarse primero con polímeros de peso molecular conocido y con una polidispersidad baja; estos polímeros se pueden obtener comercialmente o preparar por fraccionamiento.

La curva de calibración se obtiene graficando los pesos moleculares contra los volúmenes de elución (volumen de disolvente requerido desde el momento de aplicación de la muestra hasta la elución de un componente dado a su máxima concentración). A continuación se muestra una curva de calibración para un cromatógrafo.

Comportamiento térmico.

Para cada polímero existe una temperatura en la cual cam su comportamiento parecido al del hule a otro relativamente frágil y duro. A esta temperatura se la conoce como temperatu ra de transición vítrea (T_g) y corresponde a una transición de segundo orden ya que involucra un cambio en las propiedades intrínsecas.

En el caso de los hules esta temperatura tiene gran impor tancia puesto que al llegar a esta temperatura perderemos las características de elasticidad y flexibilidad y nuestro hule se volverá quebradizo. La resistencia a la tensión en el esta do vítreo es mayor que la de los polímeros amorfos a tempera turas superiores a la T_g aunque son generalmente inferiores a las resistencias a la tensión con polímeros cristalinos.

La transición al estado vítreo es común a todos los hules ya sean vulcanizados o no. Naturalmente que esta transición depende de la constitución química del polímero. En el hule vulcanizado la transición ocurre a unos $10-15^{\circ}\text{C}$. arriba de la T_g del hule no vulcanizado, la cual ocurre a -74°C ., dependiendo del grado y forma de vulcanización.

Se ha notarse que unidades estructurales con interaccio nes del tipo Van der Waals altas generalmente contienen un valor alto a la T_g del polímero. Los hules naturales pueden entonces obtenerse con temperaturas de transición vítrea alta aumentando las fuerzas intermoleculares lo cual se puede obte ner agregando grupos polares en la cadena principal.

Si se requiere en la transición vítrea ocurra a temperatura baja se puede incorporar algún plastificante o material de bajo peso molecular logrando con esto separar las cadenas poliméricas y por tanto reducir la cohesión molecular.

Comportamiento físico-mecánico.

Determinaciones reológicas en hules.

Un experimento reológico trata de caracterizar los materiales usados en el proceso de producción a través de una simulación de las condiciones de deformación, temperatura etc. que ocurren durante el proceso.

Uno de los instrumentos más importantes en la industria del hule es el viscosímetro de disco cortante que fue introducido por Mooney en 1934. Este viscosímetro consta de un disco que gira dentro de una cavidad y al mismo tiempo se mide el torque y su variación con el tiempo, en esta teoría los viscosímetros cumplen la ley de fluidez de Porter-Rao:

$$\dot{\gamma} = a \sigma^n$$

Donde $\dot{\gamma}$ es la relación de corte establecida y σ es la fuerza constante, a y n son las constantes del material.

Tomando esto como base Piper y Scott analizaron el viscosímetro de rotor bicónico obteniéndose la ecuación:

$$\sigma = \frac{4 \pi \rho^3}{3} \left(\frac{\Omega}{a} \right)^{1/n} + 2 \pi^2 \rho^2 r_1 \left[\frac{(n-1)}{a r_1 (1-r_1/r_2)} \right]^{1/n}$$

En la ecuación anterior " σ " es el torque, ω la velocidad angular del rotor, α , ρ , r_1 y r_2 son dimensiones características del rotor. Si se encuentra experimentalmente que " σ " es proporcional a ω^n la ecuación anterior no puede servir para determinar " ρ " y " n ". Sin embargo si la gráfica logarítmica de " σ " contra ω no es estrictamente lineal se requiere un proceso más elaborado para obtener la verdadera relación tensión-torque.

Si se define como Ω/α la ecuación anterior es equivalente a :

$$\sigma = \frac{C}{\frac{4\pi\rho^3}{3} + 2\pi^2\rho^2r_1 - \frac{\rho\alpha(n-1)}{r_1(1-r_1/r_2)}} \omega^{1/n}$$

Para cualquier valor de Ω los valores de " n " pueden ser determinados de la pendiente de la gráfica logarítmica " σ " contra Ω , la correspondiente tensión σ se puede obtener de la ecuación anterior y por lo tanto determinar un punto de la curva reológica. El proceso se puede repetir para varios valores de Ω y completar una curva de tensión módulo de corte.

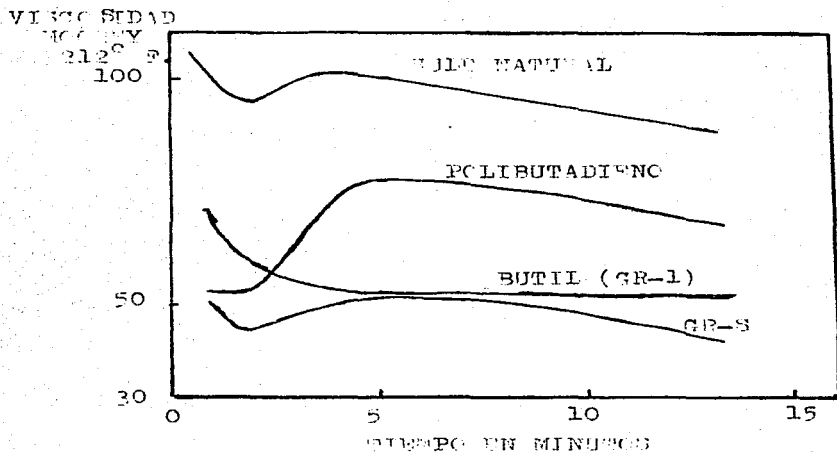
El análisis del viscosímetro de disco cortante por el método de Piper y Scott conduce a las siguientes ecuaciones.

$$= \frac{r_1 \Omega}{h}$$

$$= \frac{c}{\frac{4\pi r_1^3}{3 + 1/n} + \frac{4\pi n b r_1 h}{1 - r_1/r_2} 2n}$$

En la ecuación anterior r_1 es el radio del rotor, r_2 el radio del estator, "b" el espesor del rotor y h es la distancia entre el rotor y el estator.

En continuación se muestran unas curvas típicas de viscosidad-tiempo.



El reómetro Monsanto.

Para el presente trabajo se utilizó un reómetro Monsanto de rotor bicónico.

En el reómetro Monsanto la muestra de prueba está contenida en una cavidad rectangular de 50 x 50 x 10 mm. que además contiene en ella un rotor bicónico de 37 mm. de diámetro que oscila sinusoidalmente a través de una amplitud de $2-10^{\circ}$ por medio de un excéntrico, la cavidad y la muestra se mantienen a una temperatura con una variación de $\pm 0.05^{\circ} C.$ por medio de unos calentadores eléctricos regulados por medio de termopares mientras que los platos que forman la cavidad se mantienen unidos por una fuerza de aproximadamente 15 Kgf/cm^2 y ejercida por un pistón que funciona a base de aire comprimido. En el brazo del excéntrico existen manómetros que miden la fuerza requerida para hacer girar el disco.

El término formulación describe la selección en función del uso final de aditivos y su incorporación a un polímero para dar una mezcla homogénea lista para los subsiguientes pasos del proceso. Además, durante este proceso, se ajustan los valores de dureza y módulo de los productos vulcanizados a valores especificados o requeridos.

1.- Vulcanización.

Las propiedades de los hules naturales y sintéticos crudos son tales que en esta forma son de poco valor para la fabricación de productos ya que tienen poca resistencia a la tensión, no son muy elásticos y tienen poca recuperabilidad después de ser extendidos debido al flujo frío.

Antes del advenimiento de la vulcanización los productos hechos con hule se reblandecían en las temporadas de calor.

En el año de 1839 Charles Goodyear encontró que las propiedades del hule cambiaban marcadamente cuando se mezclaba con pequeñas cantidades de azufre y se calentaba. A partir de entonces se ha encontrado que ni el calor ni el azufre son necesarios para el proceso de vulcanización. El hule puede ser vulcanizado o curado sin calor por la acción del cloruro de tionilo; existen además muchos compuestos que no contienen azufre y que pueden vulcanizar el hule, los cuales pueden ser resumidos en dos grupos: Agentes oxidantes y generadores de

radicales libres.

En términos de propiedades físicas la vulcanización se define como un tratamiento que reduce el flujo de un elástomero, aumenta su módulo y resistencia a la tensión.

Cuando la vulcanización se lleva a cabo por calenta - miento en presencia de azufre el proceso es muy lento; la ve - locidad puede ser incrementada varias veces adicionando ne - queñas cantidades de compuestos orgánicos o inorgánicos cono - cidos como aceleradores. Muchos de estos aceleradores requie - ren de la presencia de otra substancia conocida como activa - dor o promotor, generalmente óxidos metálicos como óxido de zinc

Las reacciones de vulcanización pueden clasificarse en dos categorías;:

a) Vulcanización sin azufre, en donde los peróxidos, nitrocompuestos, quinonas o azocompuestos son los agentes cu - rantes.

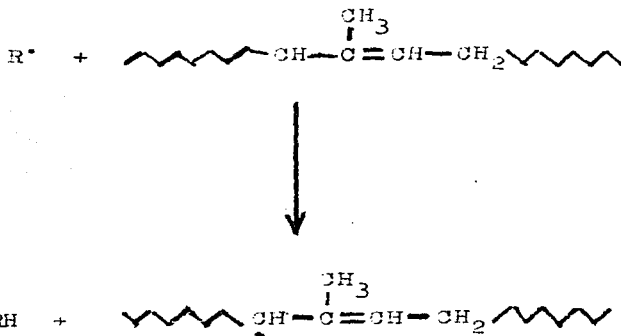
b) Vulcanización llevada a cabo con azufre.

El punto inicial de ataque en la mayoría de las reaccio - nes de vulcanización es un átomo de hidrógeno de un metileno alfa a un doble enlace. En todas estas reacciones hay produc - ción de radicales libres.

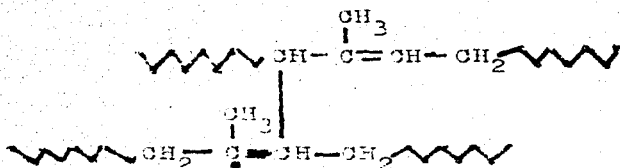
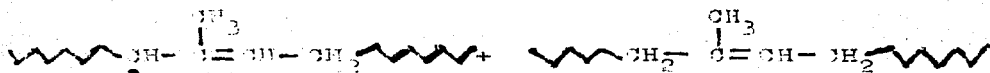
2) Vulcanización sin azufre.

1.- Un radical libre R^\bullet se forma por la descomposición u oxidación del aceite durante o como paso de degradación oxidativa del hule.

2.- Este radical inicia la vulcanización por abstracción de un hidrógeno de un metileno alfa, en el hule natural el grupo lateral metilo dirige el ataque al metileno más cercano a él.

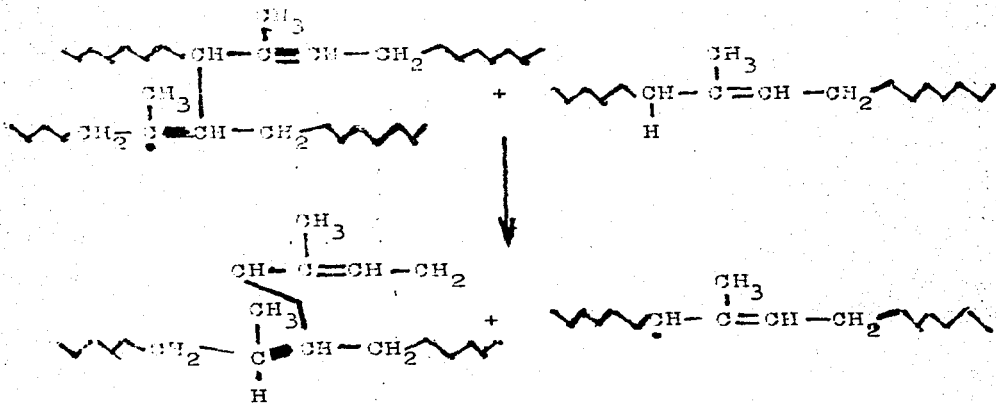


3.- El radical libre del hule ataca a un doble enlace de otra cadena polimérica adyacente. Esto conduce a la formación de un enlace cruzado y a la regeneración de un radical libre en una reacción análoga a la de una polimerización por adición.

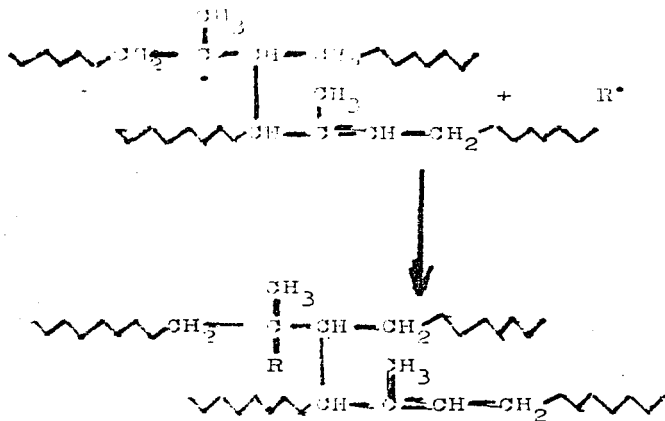


La vulcanización continúa por varios pasos de propagación.

4.- Pueden ocurrir transferencias de cadena.



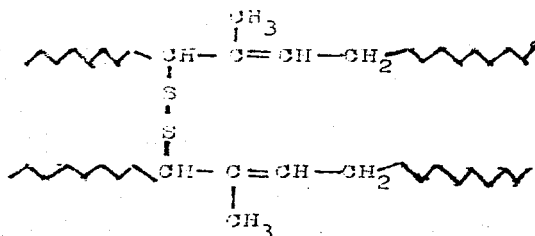
5.- La terminación ocurre probablemente por reacción del radical libre del hule con un radical libre que pueda ser un fragmento del agente curante.



En contraste con la polimerización por adición en un sistema fluido la reacción de terminación entre dos radicales libres del hule se considera improbable debido a que la probabilidad que estos se encuentren en la posición necesaria para reaccionar es muy baja debido a la gran viscosidad del medio.

b) Vulcanización con azufre.

No todas las reacciones que se llevan a cabo con azufre como agente curante están bien entendidas, Es claro que el azufre puede reaccionar de varias formas, algunas pero no todas son para formar enlaces cruzados de sulfuro o disulfuro.



Algunos dobles enlaces se saturan por reacciones análogas al paso tres del mecanismo anterior, otros por adición del ácido sulfhídrico y otros por formación de sulfuros cíclicos.

Otra porción del azufre reacciona con el activador para formar el correspondiente sulfuro. La mayoría de aceleradores son formadores de radicales libres o aceptores de protones, por tanto los entrecruzamientos carbono-carbono se pueden formar por el mecanismo de radicales libres descrito anteriormente o por extracción de hidrógeno por los aceptores de protones.

c) Estudio teórico del grado de entrecruzamiento.

El grado de entrecruzamiento se determina como $1/2 Mc$ que es igual al número de granos mol de entrecruzamiento por gramo de hule en la red, donde Mc es el peso molecular número promedio de las cadenas de hule entre enlaces cruzados.

El valor de $1/2 Mc$ se puede obtener de medidas de tensión-elongación usando la expresión:

$$\sigma = \frac{\rho R T A_0}{Mc} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Donde σ es la fuerza para extender una muestra de área transversal A_0 a una relación de extensión λ ; ρ es la densidad, R la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Alternativamente se puede aplicar la ecuación de Flory-Rehner a los resultados de hule hinchado en solventes adecuados.

$$-\ln(1-v_r) + v_r + \chi v_r^2 = \frac{\rho v_s v_r}{Mc}$$

Donde v_r es la fracción volumen de hule en equilibrio, ρ la densidad del hule, χ es una constante de interacción caracte

ristina del hule y solventes que lo hincha y V_s el volumen molecular del líquido que hincha el hule.

c) Aspectos físicos de la vulcanización.

La vulcanización del tipo anteriormente descrito tiene lugar cuando se combinan 100 partes de hule con 0.5 - 5 partes de azufre (en peso).

Si la reacción se deja continuar hasta que se combine azufre en unas 30-50 partes se obtiene un plástico rígido conocido con el nombre de abonita.

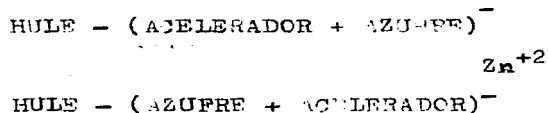
La región para obtener mejor resistencia a la tensión está aproximadamente entre 5 - 10 partes de azufre, pasando esta región se dice que el hule está sobrecurado. Si incrementamos la temperatura el tiempo de curado es más corto como es de suponer y también se sabe que la cantidad de azufre combinado no es una medida exacta del cambio de propiedades físicas esto sugiere que el proceso de entrecruzamiento y degradación ocurren simultáneamente durante la vulcanización una evidencia adicional aparece en el hecho de que muestras sobrecuradas sufren reversión, esto es, se vuelven más suaves y pierden resistencia.

2.- Aceleradores.

Como ya se mencionó el proceso de vulcanización requiere de aceleradores que acorten el tiempo de proceso. Estos aceleradores incluyen compuestos que contienen azufre como las tioureas, los mercaptanos, etc. y unos pocos que no contienen azufre como la ureas, guanidinas y aldehydaminas. Aparte del hecho de que los aceleradores contribuyen a la formación de radicales libres o extracción de protones se sabe muy poco acerca de su acción específica en la aceleración de la vulcanización.

3.- Activadores.

La presencia de óxidos de metales o sales de plomo, calcio, zinc, magnesio es necesaria para obtener un efecto total de los aceleradores, aún es importante la solubilidad del compuesto por lo que se utilizan combinados con ácidos orgánicos de los metales. Además la presencia del óxido parece ser importante en la determinación del tipo de reacción de entrecruzamiento la cual parece ser del tipo de puentes iónicos formados durante la vulcanización.

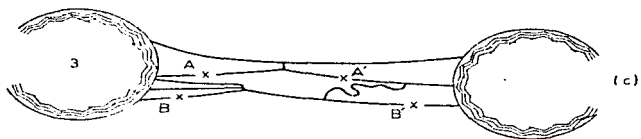
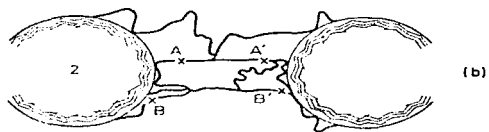
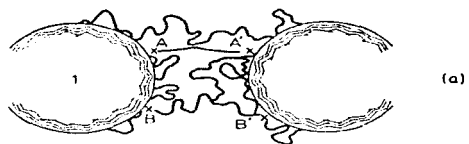


4.- Reforzantes.

El hule vulcanizado es relativamente suave lo cual es un inconveniente para cierto tipo de productos pero en la industria moderna necesariamente se requieren cargas que aumenten las propiedades mecánicas; a estas cargas se les denominan reforzantes.

Los entrecruzamientos se introducen al azar a una temperatura a la cual las secciones de la cadena pueden no estar en sus posiciones más probables. El resultado no es solamente una distribución al azar de las longitudes de cadena que forman los entrecruzamientos sino la presencia de microten-siones en algunas de estas. Como consecuencia, cuando una muestra se sujeta a una tensión, las cadenas más cortas se romperán primero y así sucesivamente.

Un esquema de este proceso se indica a continuación, en el se muestran tres cadenas de diferentes longitudes entre dos partículas de negro de humo en la dirección del esfuerzo en el paso "1" la primera cadena conectada entre los puntos "a" y "A" se resbalan hasta que la segunda cadena se estira entre "B" y "B'" (segundo paso) y en una elongación continua se llega al paso tres en donde las tres cadenas se han estirado al máximo y comparten la tensión por igual. En el paso cuatro la tensión ha cesado y la pieza se ha contraído, la situación ahora no es la del principio ya que durante el deslizamiento la longitud de las cadenas se volvió aproxima-



mente iguales. Una segunda elongación no dará el mismo módulo sino uno más bajo debido a que la energía del deslizamiento no tiene que almacenarse como en caso original.

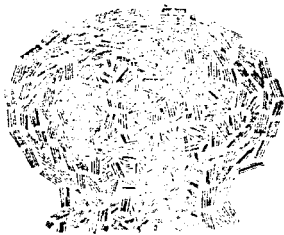
Un agente reforzante para la mayoría de elastómeros es el negro de humo.

5.- Negro de humo.

Como agentes reforzantes se emplean varios tipos de negro de humo que difieren principalmente en el tamaño de partícula, superficie y grado de aglomeración. El grado de reforzamiento aumenta al disminuir el tamaño de partícula hasta el límite inferior que los negros de humo se puedan producir y que es de aproximadamente 100 \AA de diámetro.

Influye también un tipo especial de porosidad que puede ser controlado relativamente fácil. La naturaleza de las partículas de negro de humo es tal que las regiones de cristales en la superficie se alternan con pocas secciones de desorden y el interior es mucho menos ordenado. Por medio de oxidación controlada es posible remover parte del material menos orientado obteniéndose de este modo partículas más o menos porosas; en el caso extremo se obtendría un esponjón. A continuación se muestra un esquema del proceso mencionado, la parte (a) corresponde a una partícula de negro de humo no

oxidada y la parte (b) a la misma partícula después de una oxidación fuerte.



(a)



(b)

En la mayoría de los casos los poros son demasiado pequeños para que entren las cadenas de polímero aunque partículas más pequeñas pueden hacerlo. Una consecuencia directa de la porosidad es la variación de la relación diámetro-área. Evidentemente solo la superficie exterior es efectiva para el reforzamiento. Resumiendo podemos decir que la porosidad es un factor que debe tomarse en cuenta cuando se emplea algún refuerzo ya que tiene influencia en las propiedades del vulcanizado; su efecto en el refuerzo es secundario.

BIBLIOTECA CENTRAL
E. A. M.

i) Negro de canal.

El negro de canal se produce quemando gas natural o gas enriquecido con aceite con poco aire y dejando depositar el carbón en canales metálicos. El rendimiento de este proceso es de cinco por ciento pero se obtienen negros muy finos; el diámetro de la partícula varía de 200 - 300 Å.

ii) Negro de horno.

Reemplaza al negro de canal en muchos usos, se produce quemando gas natural o aceite residual del petróleo en hornos metálicos y refractarios que varían en longitud de 1.5 - 6 m. y diámetro entre 0.15 - 0.75 m.

El negro se separa de los gases de combustión por medio de ciclones y bolsas filtrantes, después se peletiza por medio de un proceso que puede ser seco o húmedo.

El rendimiento de este proceso es de 25 % - 70% dependiendo del tamaño de partícula. El diámetro de la partícula en este caso varía de 300 - 800 Å este tipo de negros son llamados por su efecto negros de horno de alta abrasión, de alto módulo, semi-refuerzo o conductivos,

Parte experimental.

Se efectuaron pruebas físico-químicas y físico-mecánicas de caracterización para determinar tanto el comportamiento físico como la estructura del hule de guayule y compararlos con hule proveniente de Hevea.

El hule Guayule se comparó con diferentes hules de importación y con un hule standard de la NBS.

Los hules no estandares fueron un crepé pálido y un crepé Liberiano (producción experimental de la Firestone).

Las pruebas de caracterización físico-mecánica se efectuaron en el laboratorio de aplicaciones de Negromex S.A. y las de caracterización físico-química se efectuaron en la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la U.N.A.M.. Las segundas se efectuaron a hule de Hevea, coagulado de Latex y a hule de Guayule únicamente.

Caracterización Físico-Química.

Osmometría

La determinación de peso molecular número promedio se efectuó con un osmómetro modelo 502 de la Hewlett Packard.

Se prepararon soluciones diluidas de concentración conocida, tanto de hule de Guayule como de Hevea (hoja parda), en tolueno. Se determinaron las presiones osmóticas de cada serie separadamente. Para obtener las lecturas de presión osmótica se procedió de la siguiente manera.

Se colocó la muestra en el tubo correspondiente desalojándose previamente el solvente por medio del sifón. Se llevó el nivel de la muestra a la marca del tubo, abriendo nuevamente la llave del sifón y alineando la parte inferior del menisco con la misma marca; se dejó estabilizar asegurando esto con la lectura del graficador. Una vez estabilizado el aparato se anotó la lectura correspondiente en centímetros la cual se utilizó para los cálculos de presión osmótica.

La gráfica construida con estos datos se muestra en la figura en donde la ordenada y la abscisa representan la presión osmótica reducida y la concentración respectivamente.

Los valores obtenidos fueron de 1.3×10^6 para el hule de Guayule y de 1×10^6 para el de Hevea. Estos valores se obtuvieron aplicando la ecuación de Van't Hoff.

HULE NATURAL
311.5 OK

TOLUENO
0.8

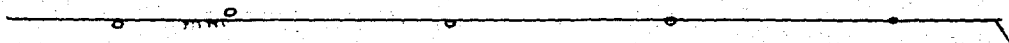
1024835
502

1	2	4	6	8
17.97	17.97	17.97	17.97	17.97
18.02	18.04	18.14	18.23	18.44
18.02	18.06	18.14	18.26	18.44
18.02	18.05	18.14	18.27	18.44
0.03	0.08	0.17	0.30	0.44
0.03	0.042	0.042	0.050	0.059

0.1

0.05

0.0



0.030

30745.9 / 0.030

RT

98.7 x 311.5 = 30745.05

1,024,835

JOSE LUIS ANGULO SÁNCHEZ

((49))

Caracterización con G.P.C.

La detrmnación del peso molecular y la curva de distribución de pesos se hizo en un cromatógrafo ALG/GPC modelo 501 de la Waters Associates Inc.

Este cromatógrafo se equipó con un juego de columnas (4 tres) empacadas con gel de poliestireno (Styragel) de diferente tamaño de poro (350 \AA , $1.5 \times 10^4 \text{ \AA}$ y $5 \times 10^5 \text{ \AA}$) las cuales permiten efectuar determinaciones y separaciones de pesos moleculares entre 3×10^3 y 2×10^6 .

Procedimiento.

Las muestras se disolvieron en tolueno, a una concentración del 1%, y se introdujeron al aparato separadamente.

Del cromatograma resultante se obtuvo el peso molecular de las muestras resultando de 1.0×10^6 para el hule del Heves (hoja parda), de 1.3×10^6 para hule de Guayule y de 1.5×10^6 para hule coaguladp de Latex, lo cual está de acuerdo con los valores obtenidos por osmometría. Además en la miama gráfica se hizo la comparación de la polidispersidad de las muestras siendo más amplia la curva para Guayule, lo cual indica que el hule de Guayule tiene una fracción mayor de peso molecular bajo capaces de producir un abatimiento en las propiedades físico-mecánicas.

El peso molecular a partir del cromatograma se calcula de la siguiente manera:

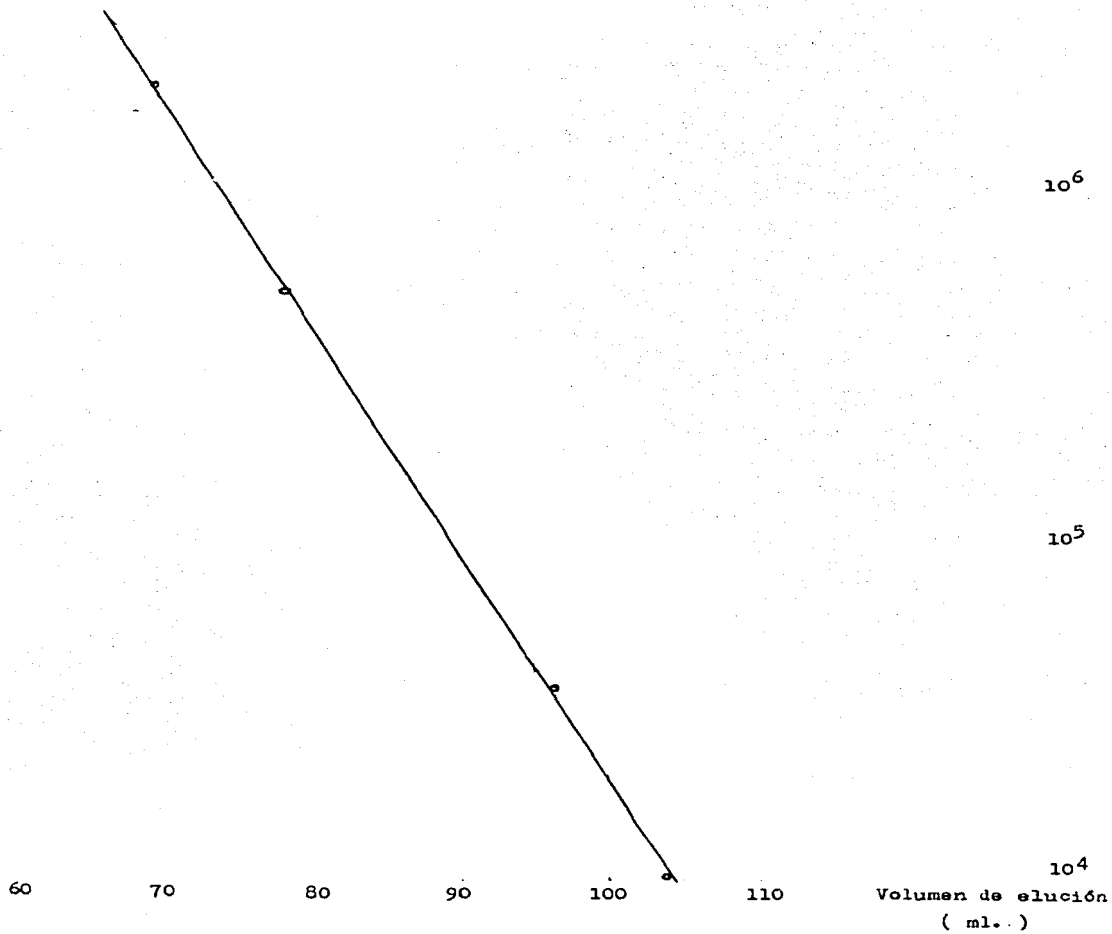
Se trazan tangentes a la curva y se anota la lectura (en minutos) en la intersección. Con esta lectura en minutos se calcula el volumen de elución ya que la bomba produce un flujo de 2.1 ml/min. a través de la columna.

Con el volumen de elución se obtiene el peso molecular de la curva de calibración. A continuación se muestra una gráfica de calibración para el G.P.C.

Mn

Mn

CURVA DE CALIBRACION PARA EL G.P.C.

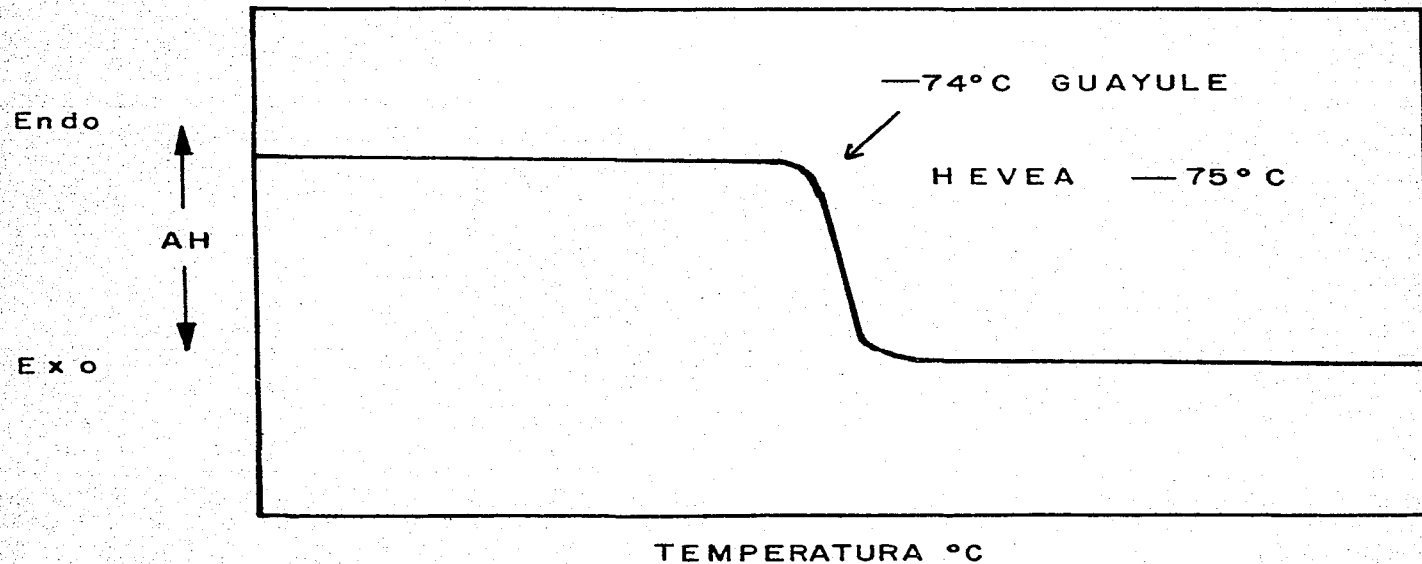


Comportamiento Térmico.

La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) para el hule de Guayule se llevó a cabo por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido en un calorímetro Perkin Elmer a una velocidad de calentamiento de $4^{\circ} \text{C min}^{-1}$ y el termograma resultante se muestra en continuación.

La T_g que se obtuvo para el hule de Guayule fue de -74° centígrados siendo la reportada para el hule natural de -75° centígrados (2)

DETERMINACION CALORIMETRICA DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA



REFERENCIO.

Se determinó el espectro de infrarrojo de películas de hule tanto de Hevea como de Guayule en un espectrografo Beckman model 502 con el fin de comparar la microestructura de los dos tipos de hule.

El espectro de infrarrojo de hule natural así como el de varios hules poliisoprenicos sintéticos ya ha sido estudiado por un gran número de autores. La presencia de unidades cis 1,4 y trans 1,4 se obtiene por medio de las señales que se indican en la tabla siguiente.

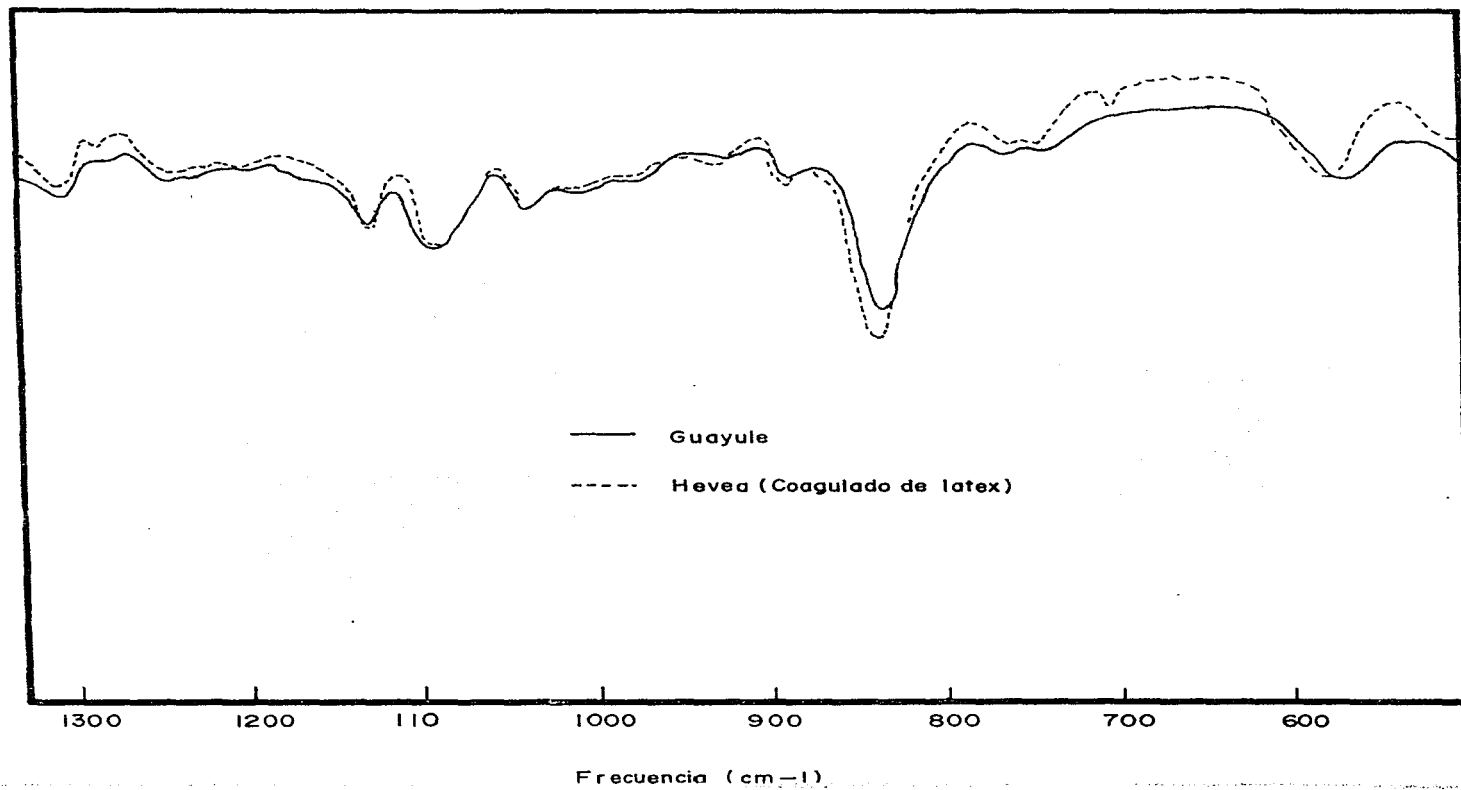
Se muestran además los espectros obtenidos de muestras de Guayule y hule natural coagulado de latex y los reportados para hule natural y para balata (7) y el de un poliisopreno sintético fabricado por "Shell"

En los espectros obtenidos se puede observar que ambos hules (Guayule y Hevea) son del mismo tipo pues los espectros se superponen.

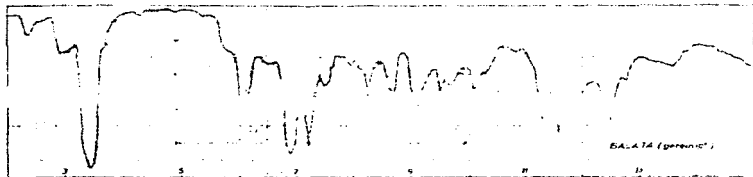
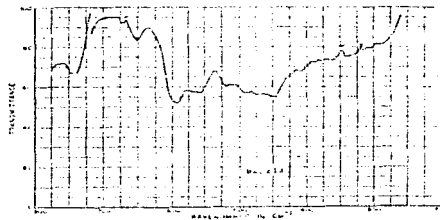
TABLA

<u>MICROESTRUCTURA</u>	<u>SEÑAL (μ)</u>
CIS 1,4	8.84
TRANS 1,4	8.68
1,2	10.98
3,4	11.25

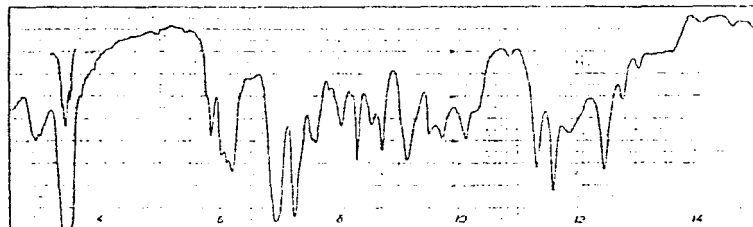
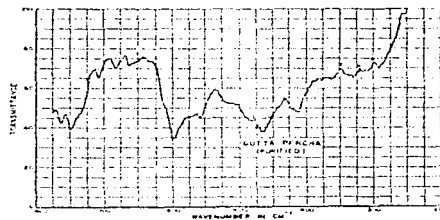
GRAFICA 1. ESPECTRO DE INFRARROJO DE HULE DE GUAYULE

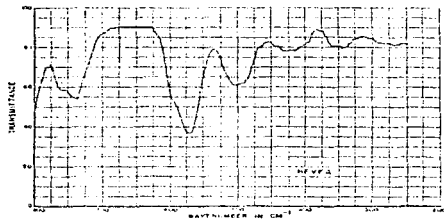


16
 Source: natural
 Composition: *trans*-1,4-polyisoprene
 isoprene, crystalline
 Use: thermoplastic material
 Preparation: film from CHCl_3
 solution

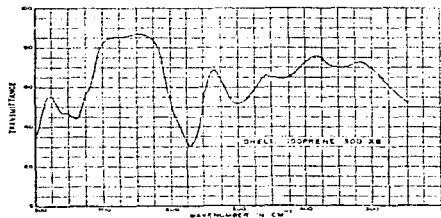
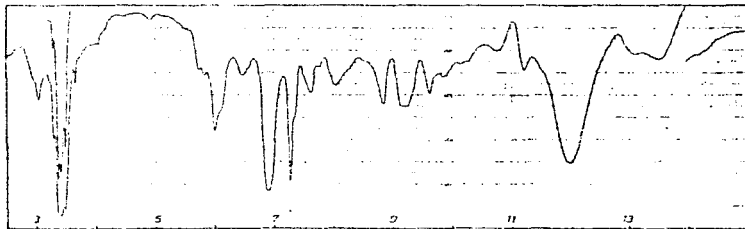


17
 Source: natural
 Composition: *trans*-1,4-polyisoprene
 isoprene, crystalline
 Use: thermoplastic material
 Preparation: MFR: film from CCl_4
 solution
 FIR: film from CHCl_3
 solution

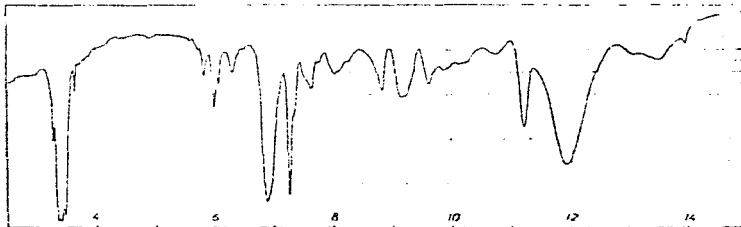




14
 Source: *Hevea brasiliensis*
 Composition: *cis*-1,4-polyisoprene
 (Hevea rubber)
 Use: rubber
 Preparation: MIR: film from
 CHCl_3 solution
 FIR: film from
 CHCl_3 solution
 (about 0.11 mm in
 thickness)



15
 Manufacturer: Shell
 Composition: *cis*-1,4-polyisoprene
 Use: synthetic rubber
 Preparation: MIR: film from CCl_4
 solution
 FIR: film from
 CHCl_3 solution
 (approx. 0.135 mm
 in thickness)



Resonancia Magnética Nuclear.

El espectro de resonancia magnética nuclear ya ha sido estudiado por H. Y. Chen (17) y M. A. Golub (18) y por Bovey (3). Por medio de este espectro se puede determinar el tipo de estereoisómero ya sea CIS 1,4 o trans 1,4 puesto que la señal para cada uno está desplazada diferentemente.

El espectro de Guayule se determinó en una resonancia de 60 Hz. y se muestra a continuación. La posición de las señales se expresa en la siguiente tabla.

Estereoisómero.

señal ()

- C = CH - 4.92
- CH₃

C = CH₂- 5.33

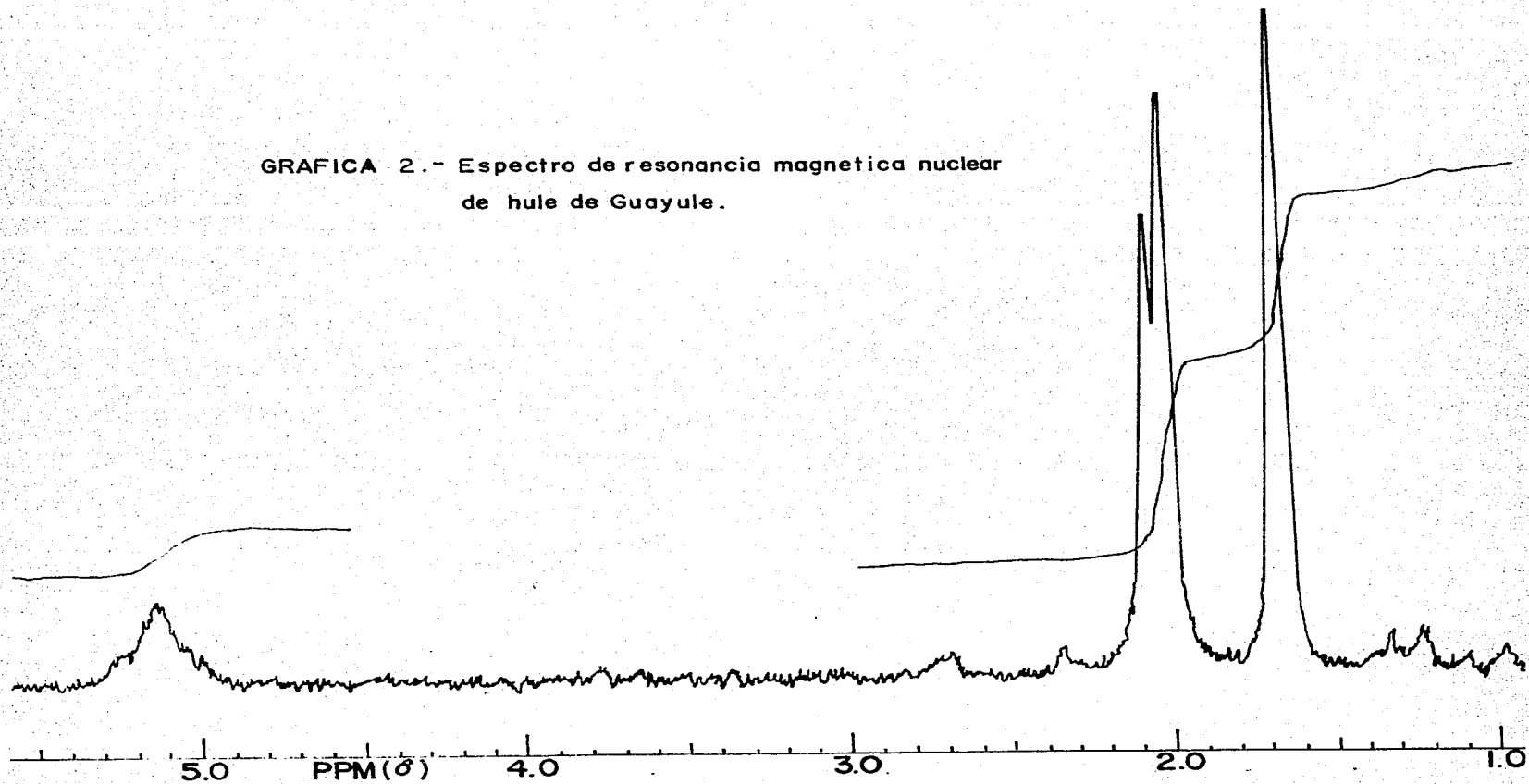
C = C CIS 8.33
CH₃

C = C TRANS 8.40
CH₃

Metileno CIS 7.90

Metileno TRANS 7.97

GRAFICA 2.- Espectro de resonancia magnetica nuclear
de hule de Guayule.



Determinaciones reológicas.

Las determinaciones reológicas y pruebas físico-mecánicas se efectuaron en el laboratorio de aplicaciones de NP - GOMEX S.A. en Salamanca Gto.

Las curvas reométricas tanto de hule de Guayule como de los otros hules se efectuaron en un reómetro Monsanto.

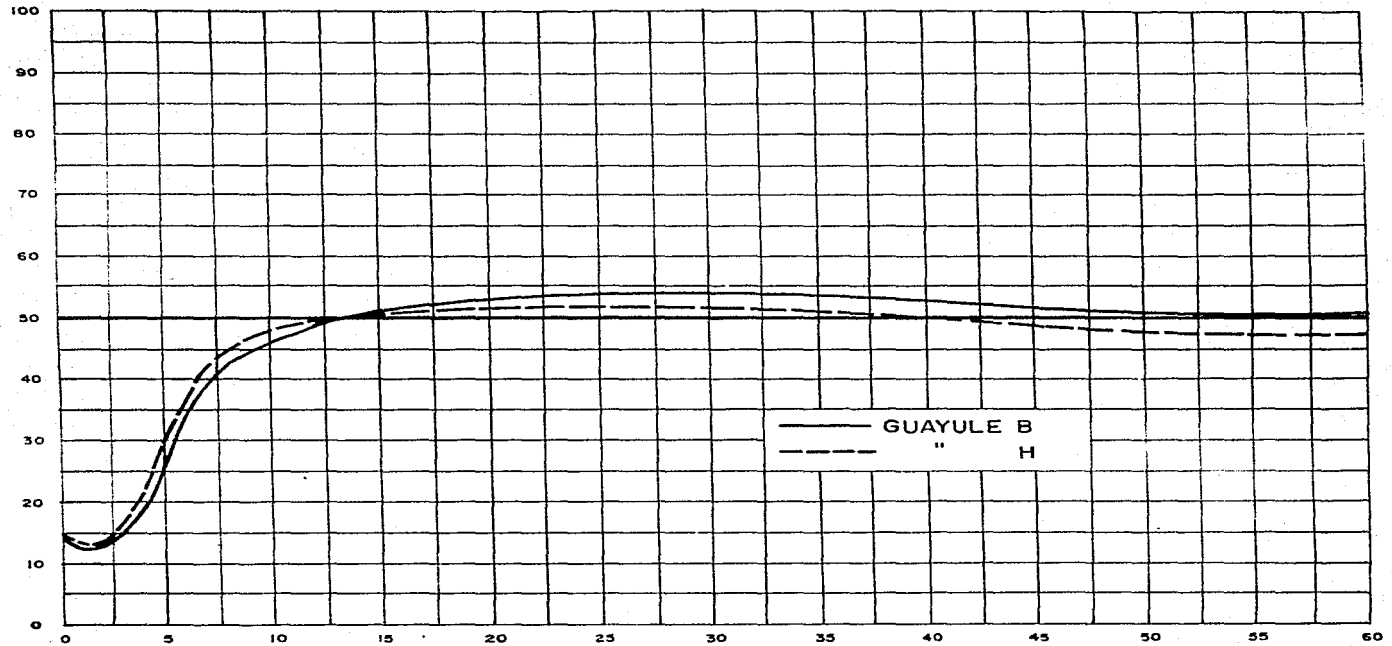
A continuación se muestran las gráficas así como los principales datos obtenidos de las mismas en las tablas "A" "B" y "C". En estas curvas se observó que la viscosidad Mooney es mayor para los otros hules que para Guayule lo cual es debido probablemente se debe a que este no contiene gel.

Esto también es notorio durante el proceso de solubilización .

De las gráficas se escogieron tiempos de curado de 10, 20 40 y 80 min. y con las muestras curadas a estos tiempos se efectuaron las pruebas. En las mismas gráficas se observó que el tiempo óptimo de vulcanización era menor para el hule de Guayule que para los otros y que un tiempo mayor producía un envejecimiento acelerado que conducía a una rápida pérdida de propiedades físico-mecánicas.

FORMULACION 7-A

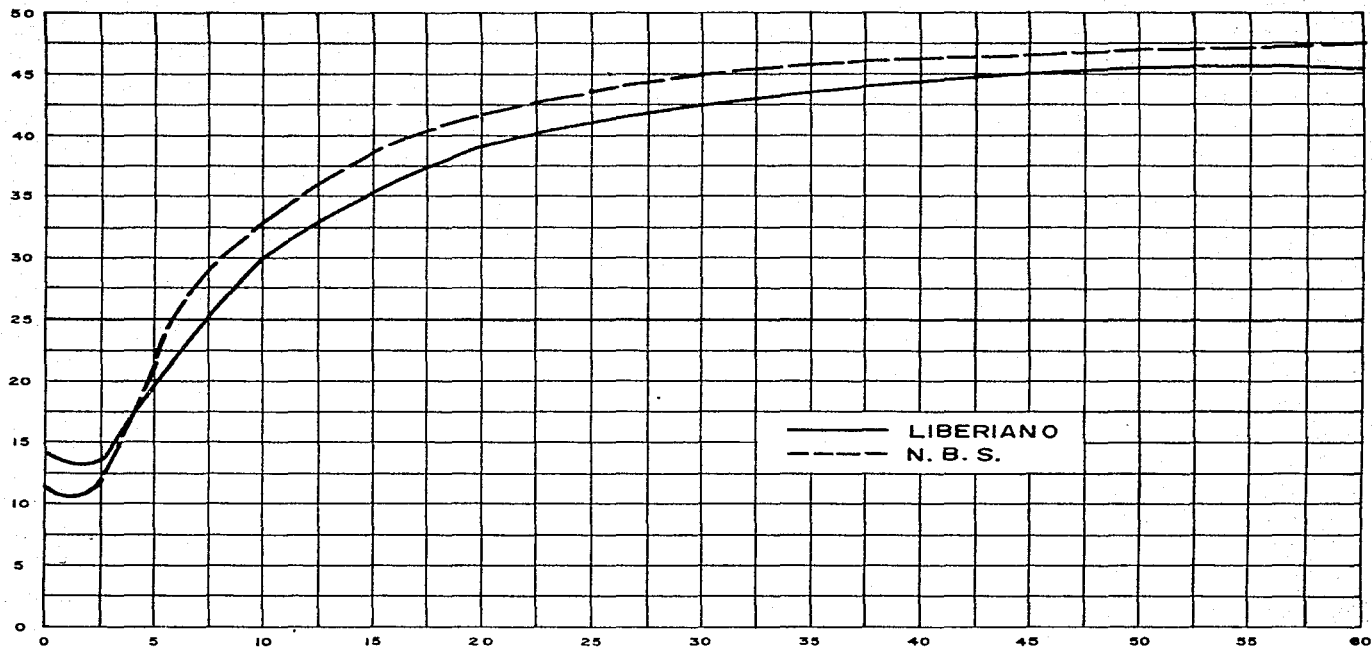
UNIDADES



TIEMPO, minutos

FORMULACION I-A

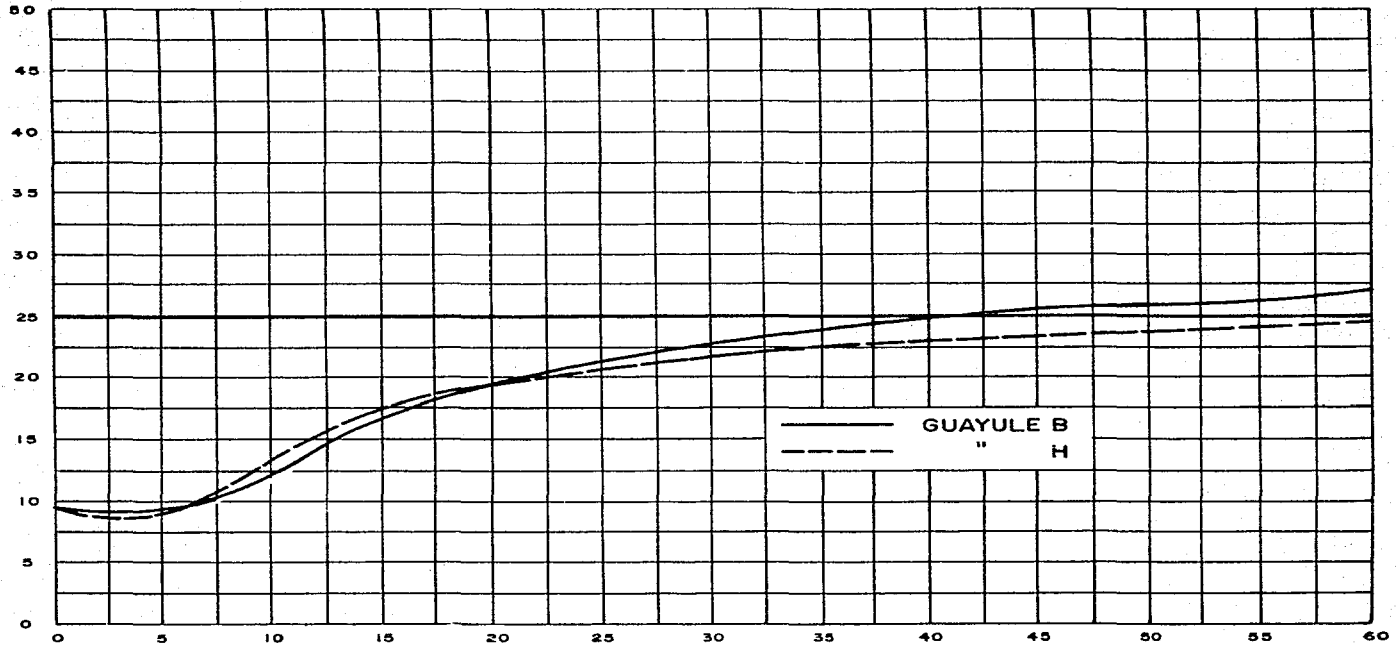
UNIDADES



TIEMPO, minutos

FORMULACION I-A

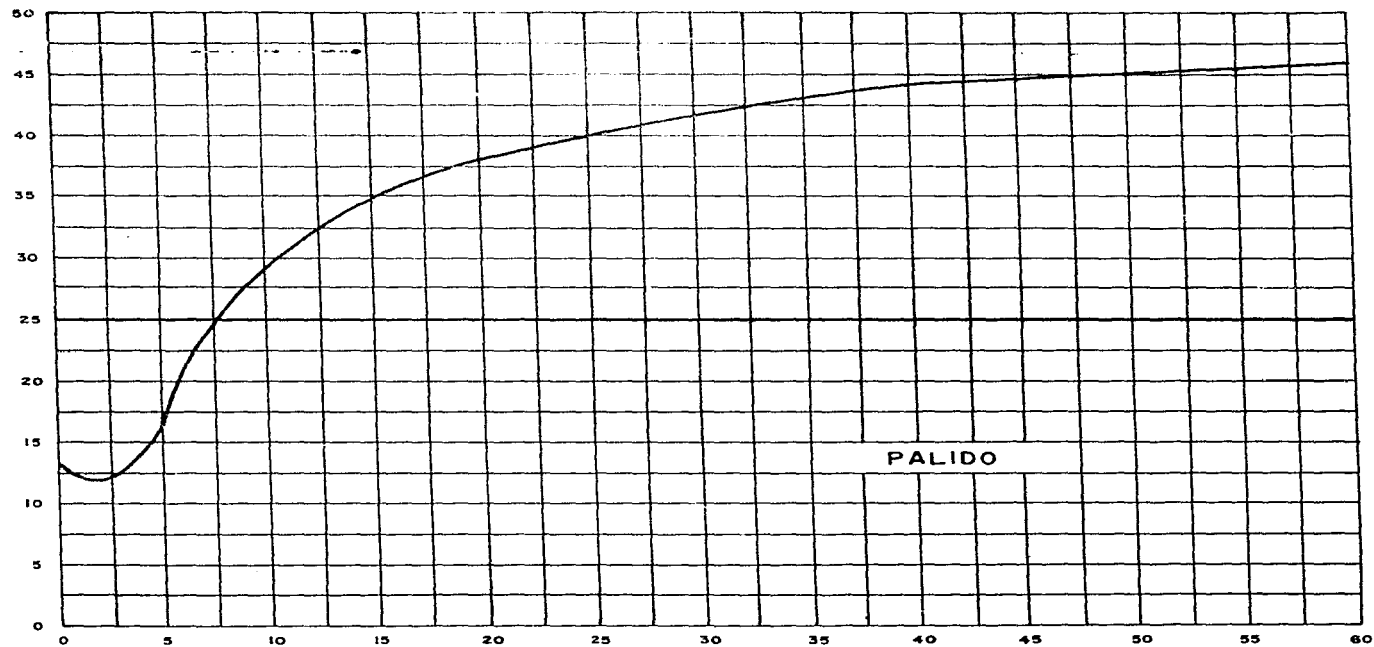
UNIDADES



TIEMPO, minutos

FORMULACION I-A

UNIDADES

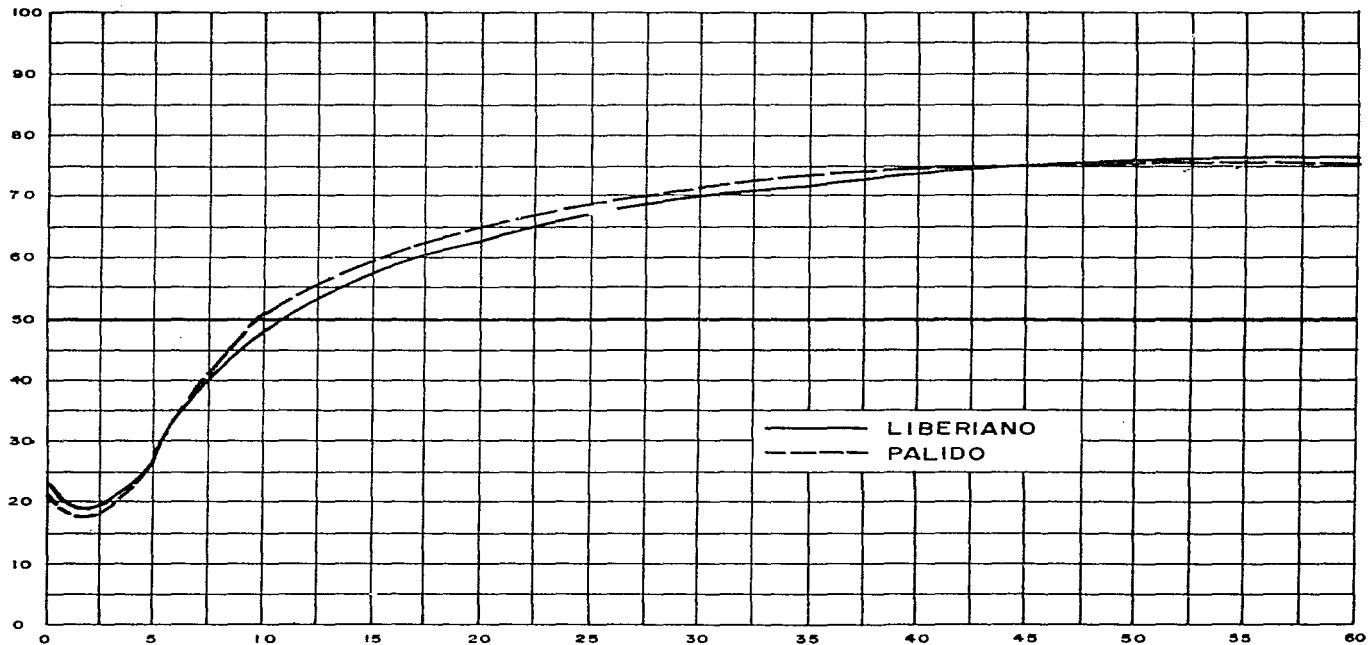


TIEMPO, minutos

PALIDO

FORMULACION 3-A

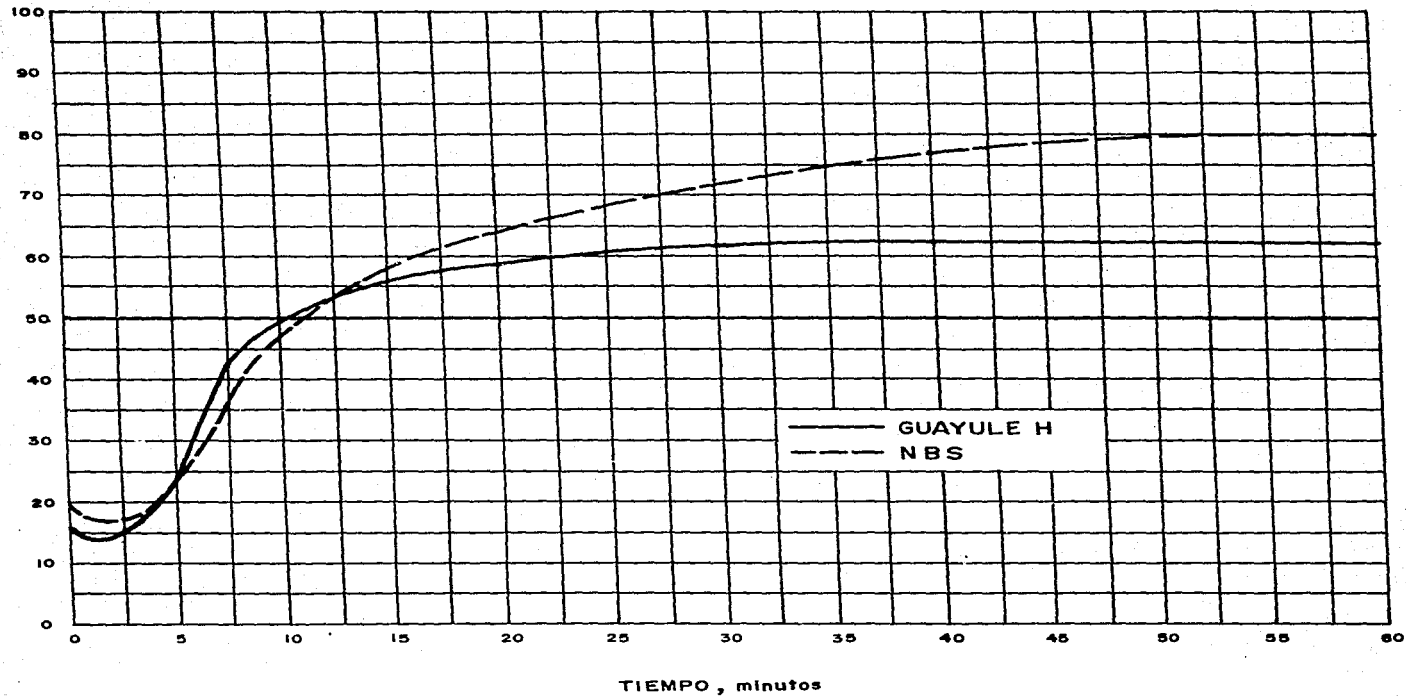
UNIDADES



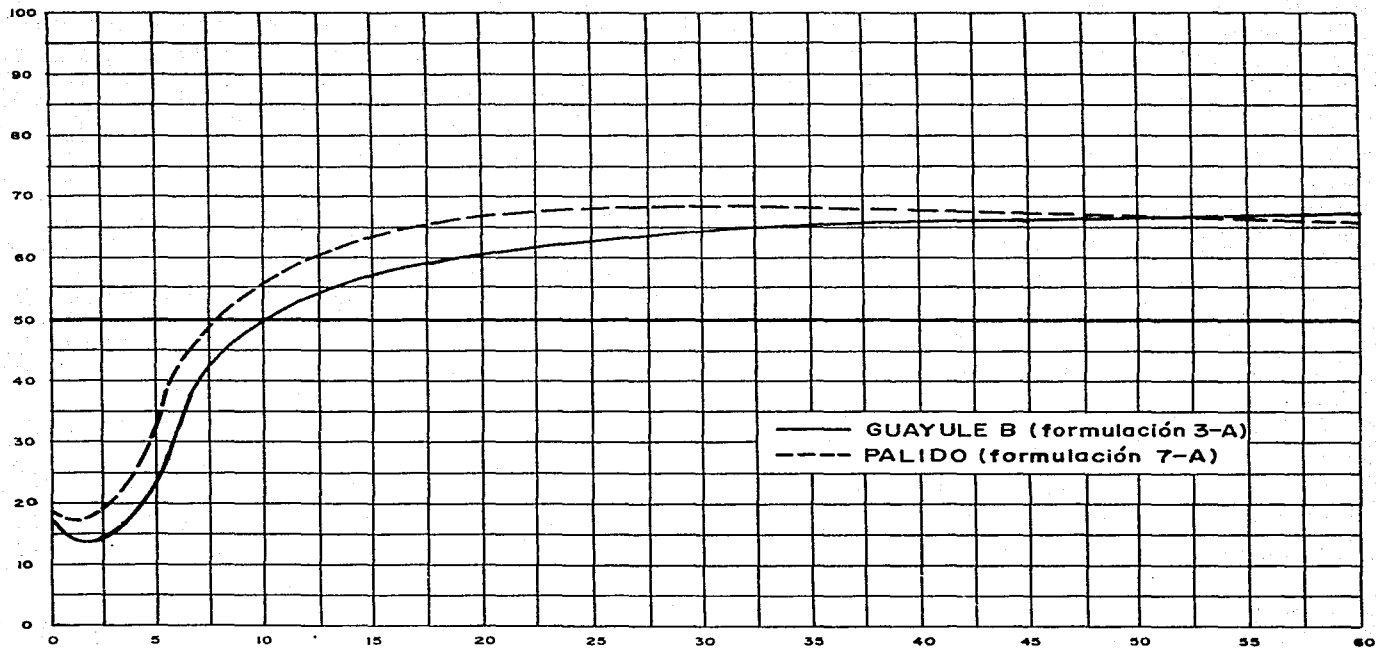
TIEMPO, minutos

FORMULACION 3-A

UNIDADES



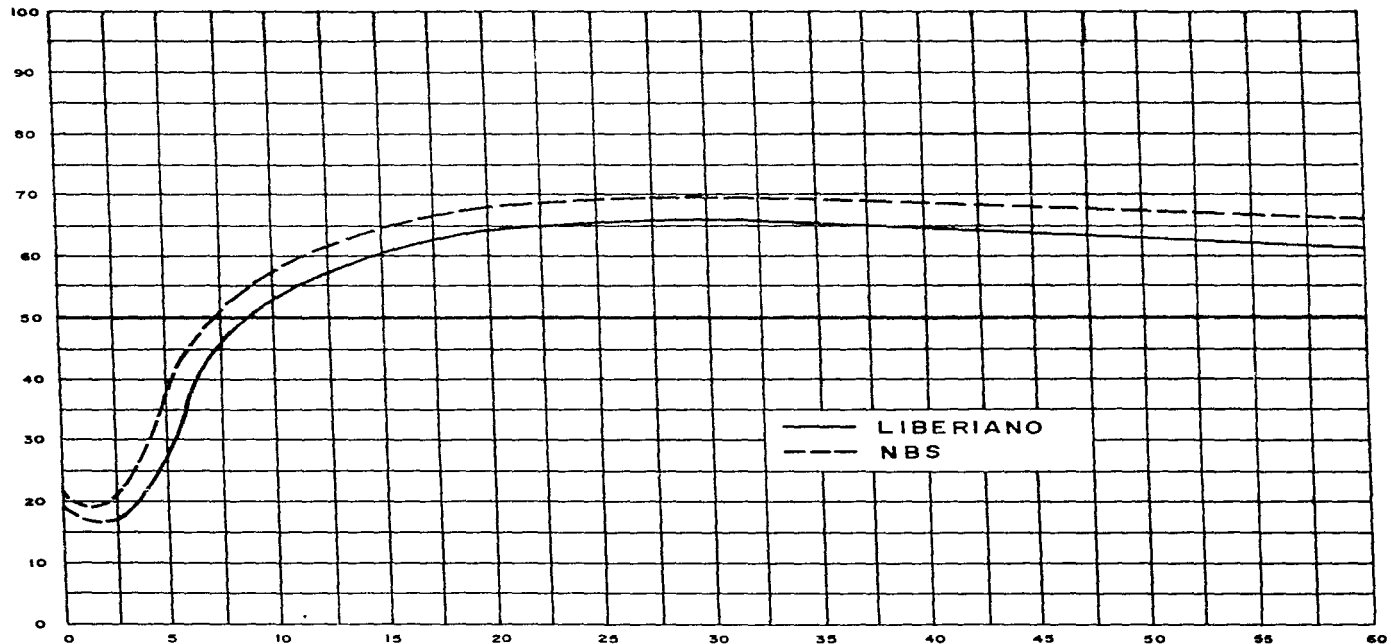
UNIDADES



TIEMPO, minutos

FORMULACION 7-A

UNIDADES



TIEMPO, minutos

En las gráficas anteriores:

- Lectura mínima .- Valor mínimo de viscosidad Mooney.
Lectura máxima .- Valor máximo de viscosidad Mooney.
+ 1 .- Tiempo en el cual se aumenta la lectura
máxima de viscosidad en una unidad Mooney.
+ 4 .- Tiempo en el cual se aumenta la lectura
mínima en cuatro unidades Mooney.

Vulcanización

- 90 % .- Tiempo en el cual se obtiene una vulcaniza
ción de 90%.
Reversión (-1) .- Tiempo en el cual se pierde una unidad
Mooney.

% Reversión :

$$\% \text{ Reversión} = \frac{\text{Reversión total} \times 100}{\text{Lectura máxima}}$$

MAPLA A

DATOS REOMETRICOS PARA FORMULACION 1A (SIN REFUERZO)

	C.P.	C.L.	NBS-385	GB	GH
LECTURA MINIMA (MOONEY)	12	12.9	10.75	8.5	8.3
LECTURA MAXIMA (MOONEY)	45.4	45.7	47.4	28.8	24.8
e + 1	2'20"	2'45"	2'2"	5'30"	5'15"
e + 4	3'15"	3'30"	2'45"	12'30"	7'0"
VULCANIZACION 90 %	30'	29'	26'	41'30"	40'

C.L. CREPE LIBERIANO
 C.P. CREPE PALIDO
 NBS-385 STANDARD NBS
 GB GUAYULE B
 GH GUAYULE H

TABLE B

TEMPERATURES FOR CIRCULATION 34 ON DEGREE OF HUMIDITY

	U.P.	C.J.	NBB-285	63	74
TEMPERATURE MINIMA (MOON)	17.5	18.7	16.0	13.9	14.2
TEMPERATURE MAXIMA (MOON)	76.0	76.8	80.0	66.9	62.4
θ + 1	3'	3'5"	3'15"	3'10"	3'5"
θ + 4	4'	4'5"	4'10"	4'5"	4'5"
VULCANIZATION 90	30'	37'30"	32'30"	13'45"	15'5"

TABLE C

DATOS FOTOMETRICOS PARA FORMULACION 7A 66N NEGRO DE HORNO IRB-3

	U.P.	C.L.	NBS-385	GB	GH
EXPOSURAS MINIMA (SECURITY)	16.9	16.5	18.6	12.2	12.7
EXPOSURAS MAXIMA (SECURITY)	68.5	65.7	65.0	54.0	51.5
⊖ + 1	2'5"	2'30"	2'5"	2'15"	2'15"
⊖ + 4	3'0"	3'30"	3'0"	3'15"	3'15"
VOLCANIZACION 90%	15'30"	13'30"	13'45"	8'15"	7'0"
REVERSION (-1)	44'30"	41'0"	41'30"	40'0"	36'0"
¼ REVERSION	3.8	5.1	3.7	6.5	7.8

Pruebas físico-mecánicas.

Para efectuar este tipo de pruebas se prepararon muestras con tres formulaciones diferentes con el fin de comparar asimismo el comportamiento de hule de Guayule con el de otros hules no comerciales y un hule estándar.

Se utilizó una formulación para hule sin refuerzo, otra con negro de humo reforzante, negro de canal, y otra más con negro de humo semireforzante, negro de horno NBS-3. Las formulaciones se denominan como 1A, 3A y 7A respectivamente.

Se utilizó una formulación sin refuerzo para tener una comparación de propiedades estándar y dos con negro de humo para observar el grado de modificación de las mismas al añadir la carga.

Procedimiento.

Las pruebas de laboratorio generalmente se realizan mediante comparación con estándares principalmente del Puró Nacional de Estándares de los Estados Unidos y siguiendo los métodos ASTM designación D 15-70 Sección 28, los cuales se encuentran incluidos en el apéndice I.

El comportamiento de los diferentes hules durante el procesado se indica a continuación:

El crepé Liberiano durante el paso del formó la banda tersa a 3'30", crepé pálido a 2'30", NBS-385 en 2'50", Guayule "B" en 2'15" y Guayule "H" en 2'30"; los pasos restantes se terminaron en el tiempo especificado.

Para efectuar el molido se utilizó un molino "barrel" con especificaciones ASTM. Con las masas obtenidas se prepararon muestras vulcanizadas a diferentes tiempos (10, 20, 40 y 80 min.) escogidos de las curvas reométricas. Con estas muestras se cortaron tipos para pruebas de desgarre y tensión-elongación con especificaciones ASTM y las pruebas se efectuaron en un "Scott tester" modelo (RR-15 con compensador de espesores).

Los datos obtenidos se dan a continuación en las tablas.

Las pruebas de dureza se efectuaron con un penetrómetro el cual está basado en la penetración de una punta rígida que se mueve bajo la acción de un peso. La escala de este aparato va de cero (infinitamente suave) a cien (infinitamente duro).

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DEL GOMIL DE CHAVILE CON CESTAS MUELAS SIN
REFUERZO

	TIEMPO DE VULCALIZADO (min)	C.L.	C.P.	DEB	EB	CT
TENSION Lb/in ²	10	1750	1800	2070	320	590
	20	1500	1250	2050	300	590
	40	1500	950	1500	250	220
	80	1200	780	1400	190	140
ELONGACION	10	750	850	840	950	1150
	20	780	760	790	900	1070
	40	690	670	670	730	830
	80	680	650	690	600	660
DESGARRE	10	95	92.5	100	25	35
	20	127.5	115	125	50	40
	40	127.5	125	140	72	50
	80	127.5	135	130	65	50

(79)

	TIEMPO DE VULCANIZADO (min)	C.L.	C.P.	VE	GF	GN
DESGARRE	10	26	24	26	16	13
	20	28	28	29	18	14
	40	31	31	31	21	16
	80	32	32	32	22	19

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DEL BULE DE GUAYULE CON CENICCO BULLE
 EMPLEANDO NEGRO DE HORNO (LBE-3)

	TIEMPO DE VULCANIZADO (min)	C.I.	C.F.	MB	CB	CB
TENSION Lb/in ²	10	3450	3750	3700	2600	2500
	20	3500	4000	3900	2300	2300
	40	2800	3500	3500	1900	2150
	80	2700	3300	3200	1700	2150
MODULO A 390 %	10	1400	1530	1550	1100	1200
	20	1600	1930	1700	1200	1300
	40	1500	1750	1700	1000	1280
	80	1450	1700	1550	900	1100
ELONGACION	10	540	560	550	530	520
	20	510	530	520	470	450
	40	430	510	500	440	420
	80	430	460	450	430	420

(18)

	TIEMPO DE VULCANIZADO (min)	C.I.	C.F.	ITS	SB	GV
DESGARRE	10	375	480	500	200	178
	20	200	470	230	175	175
	40	187.5	225	200	175	175
	80	175	200	185	150	160
DUREZA	10	56	54	56	52	50
	20	56	55	58	54	54
	40	57	57	61	56	56
	80	58	58	65	58	57

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DEL HULE DE GUAYULE CON OTROS HULES
EMPLEANDO NEGRO DE CANAL.

	TIEMPO DE VULCANIZADO (min)	C.I.	C.P.	NBS	SE	GE
TENSION Lb/in ²	10	4150	4000	3850	3100	3700
	20	4500	4500	4550	3600	3750
	40	4300	4600	4500	3550	3500
	80	3800	3600	4200	2900	2600
MODULO A 300%	10	900	1430	910	900	880
	20	1460	1900	1400	1300	1800
	40	1800	2000	1700	1300	1130
	80	2200	2100	1700	1350	900
ELONGACION	10	540	580	580	550	600
	20	540	570	570	520	550
	40	520	500	530	510	520
	80	430	440	500	440	470

	TIEMPO DE VULCANIZADO (min)	C.L.	C.F.	NBS	CP	GP
DESGARRE	10	425	600	750	450	630
	20	425	575	475	410	520
	40	400	410	440	350	350
	80	225	310	400	225	325
DUREZA	10	53	56	57	60	56
	20	61	64	72	74	61
	40	67	66	68	66	62
	80	66	68	69	67	64

CONCLUSIONES

De la serie de datos obtenidos anteriormente se puede concluir que :

El hule de Guayule es un hule que a pesar de ser muy parecido al del Hevea en peso molecular y estructura posee características especiales. Es un hule más suave lo cual se puede apreciar durante el procesado ya que requiere menor tiempo de molido así como menor tiempo para alcanzar un noventa por ciento de vulcanización, por esto se recomienda que los tiempos de procesado sean ajustados a sus características a fin de evitar una degradación que provoque un abati - miento de las propiedades físicas.

No contiene gel lo cual provoca que el hule no cristalice bajo tensión y por lo tanto tenga una baja resistencia a la tensión (formulación para clasificación 1A), aunque por otra parte es de notar el hecho de mejoran mucho las propieda des con la formulación de semirafuerzo (7A). Por tanto se sugiere buscar formulaciones específicas para aplicaciones determinadas y así obtener productos de buena calidad a nivel industrial.

Es muy importante señalar que los hules que se utiliza - ron para hacer las comparaciones no son hules comerciales sino standard que tienen tanto calidad y precio bastante

superiores a los empleados comercialmente. En la formulación de semicruero el hule de Guayule se encontró únicamente un quince por ciento por debajo de las propiedades de los otros hules lo cual permite asegurar que sí se puede utilizar como sustituto del hule de Hevea a nivel industrial.

APENDICE I.

METODOS ASTM DESIGNACION D 15-70

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS.

SECCION 28

PARTE A. Preparación del hule natural, estandares, equipo y procesado.

3.- Materiales estandar. Los materiales estandar que se utilizan deben ser de preferencia los del Buró Nacional de Estandares (NBS) o cualquiera otro siempre que cumpla con las mismas propiedades.

4.- Procedimiento de formulación.

4.1.- El tiempo de mezclado depende de los pesos de cada componente. Para mezcladores internos el peso debe ser igual a la capacidad nominal del mezclador en centímetros cúbicos multiplicado por la gravedad específica del compuesto.

4.2.- Todos los materiales deben de ser pesados exactamente con un 1% de tolerancia sobre el peso especificado.

4.3.- El negro de humo debe ser previamente acondicionado calentandolo en un horno tipo 1B, descrito en la especificación ASTM E145 para gravedad-convección y ventilación forzada, una hora a $125 \pm 3^{\circ}$ C. El negro de humo debe ser colocado en un visel abierto de dimensiones tales que la altura del negro no sea mayor de un centímetro (0.1 in.) durante el acondicionamiento. Una vez acondicionado debe ser guardado en

un recipiente cerrado hasta el momento de usarse.

5.- Molino de mezclado.

5.1.-El molino de mezclado puede estar acondicionado sobre un molino para laboratorio con rodillos entre 150-155 mm. (5.9-6.1 in.) de diámetro exterior, con distancia de trabajo entre la guía de 25-28 cm. (10-11 in.). La velocidad de el rodillo lento debe ser 24 ± 0.5 rpm. y la relación de velocidades debe ser de 1-1.4. El molino debe tener facilidades para mantener la temperatura especificada con la tolerancia dada.

5.2.- El espacio entre rodillos debe ser determinado por medio de dos cintas de plomo de 10 ± 3 mm. de ancho (0.4 ± 0.1 in.) por lo menos 50 mm. (2 in) de longitud y $0.25 - 0.5$ mm. ($0.01 - 0.02$ in.) de espesor. Las tiras de plomo deben insertarse una en cada extremo de los rodillos, aproximadamente 2,5 cm. (1 in.) de la guía, mientras una pieza de hule de viscosidad Mooney de 50 ML 1 + 4 100° C. (212° F) y dimensiones $75 \times 75 \times 6$ mm. ($3 \times 3 \times 0.25$ in.), se pasa através de los rodillos mantenidos a la temperatura especificada. Después de pasarlo por los rodillos se mide el espesor de las cintas con un micrómetro. La tolerancia entre la separación de los rodillos debe ser de ± 0.15 mm. (± 0.0006 in.), para aberturas ± 0.15 mm. (± 0.0006 in.) y ± 0.05 mm. (± 0.002 in.) para aberturas o más pequeñas.

5.3.- Los componentes deben ser almacenados con el hule bandeado en el rodillo lento y la temperatura en el centro de las superficies de los rodillos debe ser medida durante el proceso de mezclado de tal manera que se tenga seguridad en la temperatura de molido. Cuando se indican cortes de $3/4$ debe cortarse $3/4$ partes de la distancia a través del rodillo y manteniendo hasta que el banco desaparezca. Cuando se especificuen cortes sucesivos deben efectuarse en direcciones alternadas, con un intervalo de 20 seg.

5.4.- El peso del producto de mezclado debe diferir del peso especificado en un 1% como máximo.

5.5.- Debe enfriarse a temperatura ambiente en una superficie metálica plana.

8.- Preparación de hojas vulcanizadas para muestras de hule.

Preparación de la muestra.

8.1.- Los componentes de la formulación deben estar a - condicionados a una temperatura de $23 \pm 5^{\circ}$ C. ($73.4 \pm 9^{\circ}$ F.) preferentemente en un recipiente cerrado para evitar absorción de aire. El período está especificado en la tabla 1.

Cuando se requiere un molido de estas muestras debe hacerse sin bandeado, con enrollamiento y pasadas por el frente como en 5.1, a la misma temperatura usada para la molienda y

con una abertura entre rodillos de 0.20 mm. (0.008 in.).

Después, mientras se ajusta la abertura a 1.4 mm. (0.055 in.), la muestra debe bandearse sobre el rodillo lento y efectuar tres veces tres cuartos; la muestra debe laminarse antes de enfriarse a 2,2 mm. (0.08 in.) de espesor.

8.1.- Los compuestos se acondicionan a $23 \pm 5^{\circ} \text{C.}$ ($73.4 \pm 9^{\circ} \text{F.}$) por lo menos una hora y no más de 72 hs. después de mezclada.

La muestra debe ser vuelta a moler con una abertura entre rodillos de $5 \pm 2 \text{mm.}$ antes de enfriarse.

8.2.- Después de mezclar o remoler la hoja debe colocarse en una superficie metálica limpia y plana y la hoja debe cortarse por lo menos 3 mm. (0.12 in) menor en anchura y longitud que los correspondientes de los moldes. La dirección del grano debe indicarse en cada plancha.

Las planchas no curadas deben ser $\pm 3 \text{ g.}$ al peso dado, cuando se cierran en el molde descrito en 9.2.

a) Aparatos.

Prensa.

1. prensa debe ser capaz de ejercer una presión no menor de 450 KN/m^2 (500 psi) en las áreas de calentamiento del

molde durante el proceso completo de vulcanización y debe tener el tos de calentamiento de tamaño suficiente para que el molde no esté a menos de 75 mm. (3 in.) del frente del plato durante la vulcanización. Los platos preferentemente deben de ser de acero rolando para calentado por vapor. Debe colocarse una pequeña ventilación para permitir un flujo continuo de vapor a través de los platos. Si se usan platos de tipo intercambiable la salida de vapor debe estar ligeramente abajo del cambiador de vapor para asegurar un buen drenaje.

La conducción del calor a través de los platos a la cubaza de la prensa debe reducirse lo mas posible por medio de una placa de acero o de algún otro medio.

Las superficies de presión deben ser paralelas con 0.24 mm/m (0.003 in./ft.) cuando los platos están a 150 °C. (302°F.) y cerrados a presión y con una placa de plomo entre ellos.

MOLDE.

Debe ser parecido en dimensiones al de la figura 1 con el cual se obtienen hojas aproximadamente 150x150x2 mm. (6x6x0.08 in). En los extremos debe tener 1.9 y 2.0 mm. (0.075 y 0.07 in.).

Las esquinas deben de ser redondeadas con un radio no menor de 6mm. (0.25 in.).

La superficie del molde debe estar limpia, pulida y cromada, la cubierta del molde debe ser plana y por lo menos de

1 cm. (0.4 in) de espesor y perfectamente alineada a la cavidad para evitar arrugamientos de la superficie. En vez de unacubierta y moldes separados las cavidades deben de estar cortadas dentro del plato de la prensa. A menos que sea necesario no se debe utilizar lubricante en la superficie del molde. Cuando este sea necesario se debe utilizar uno de tipo residual y que no afecte al curado de la muestra como silición o solución de jabón.

10.- Procesado.

10.1.- Se lleva el molde a la temperatura deseada $\pm 5^{\circ}\text{C}$. ($\pm 9^{\circ}\text{F}$.) en la prensa cerrada y se mantiene así por lo menos 20 min. antes de colocar las hojas sin vulcanizar. Se verifica la temperatura del molde con un termopar o con cualquier otro aparato adecuado; se abre la prensa e insertan las hojas en el molde tratando de emplear el menor tiempo posible.

10.2.- El tiempo de vulcanizado se considera a partir del momento en que se aplica toda la presión y hasta el momento en que cesa la aplicación. Debe mantenerse el molde a una presión mínima de 3450 KN/m^2 (500psi), durante la vulcanización; tan pronto como se abre la prensa se quitan las hojas vulcanizadas del molde y enfrían con agua durante 10-15 min. debiéndose evitar alargamientos antes de las pruebas.

10.3.- Los componentes para la vulcanización se deben guardar por lo menos doce horas y no más de 72 hs. a $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$

antes de las pruebas.

Las pruebas deben efectuarse entre 24 hs. y 64 días des
pués de la vulcanización.

Parte B. -

Evaluación de materiales estandares y no estandares y de hules comerciales.

17.1. Fórmulas estandar y procedimientos, hule natural.

17.1.1.- Las fórmulas estandar y ciclos de tiempo para molido de las siguientes formulaciones están contenidas en las tablas que a continuación se muestran.

Propósito o descripción.

- 1A Formulación para clasificación de hule natural
- 2A Formulación para goma.
- 3A Formulación para negro de canal.
- 4A Formulación para carbonato de calcio.
- 5A Formulación para conducción eléctrica.
- 6A Formulación resiliente, dureza 40.
- 7A Formulación resiliente, dureza 50.
- 8A Formulación resiliente, dureza 60.

17.2.- Método de mezclado.

Para el método de formulaciones de hule natural proceda como se indica a continuación; usando los tiempos dados en la tabla y manteniendo la temperatura de los rodillos a $70 \pm 5^\circ \text{C}$. ($158 \pm 9^\circ \text{F}$).

17.2.1.- Pase el hule a través de los rodillos dos veces sin bandear a 0.20 mm. (0.008 in) de abertura.

FORMULAS STANDARD PARA HULE NATURAL

MATERIAL.	NO. DE MUESTRA NBS	1A	3A	7A
HULE NATURAL	385	100	100	100
OXIDO DE ZINC	370	6	5	5
AZUFRE	371	3.5	3	2.5
ACIDO ESTEARICO	372	0.5	3	1
MERCAPTO BENSCTIAZOL	383	0.5	-	-
SULFURO DE BENSCTIAZIL	373	-	1	1
FENIL -FAFTIL AMINA	377	-	1	1
NEGRO DE CANAL	375	-	50	-
NEGRO DE HORNO	379	-	-	45

TABLA #4

	1A	3A	7A
Paso 1	1	1	1
Paso 2	4	4	4
Paso 3	-	11	8
Paso 4	2	2	2
Paso 5	4	4	4
Paso 6	2	2	2
Paso 7	2	2	2
Paso 8	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
	-16	27	24

Tiempo en minutos para cada paso del procesado.

17.2.2.- Se bandea a 1.4 mm. (0.055 in) y se corta, abriéndose los rodillos a 1.5 mm. (0.075 in) , al volverse hacia la banda.

17.2.3.- El pigmento es incorporado a lo largo de los rodillos a una velocidad constante, cuando se termine de afiar la mitad del pigmento se hace un corte de 3/4 de cada lado y se termina de recoger el pigmento teniendo cuidado de recoger el que haya caído de los rodillos.

17.2.4.- Se añade el ácido esteárico.

17.2.5.- Se añaden los materiales restantes.

17.2.6.- Se hacen tres cortes de 3/4 de cada lado.

17.2.7.- Se corta la muestra y se pasa hecha rollo 6 veces por entre los rodillos a una abertura de 8mm (0.33 in).

17.2.8.- Para formulaciones 3A-8A laminar a una abertura de seis mm. (0.25 in) y para formulaciones 1A y 2A laminar a 2.2 mm. (0.085 in).

17.3.- Preparación de la formulación

17.3.1.- Los componentes de las formulaciones 1A y 2A deben ser acondicionados de 1-5 hs. antes de molerlo; la muestra se prepara como se indica en 8.3 y se cura como se indica en 17.4 no se vuelve a moler.

17.3.2.- Los componentes de las formulaciones 3A-8A se acondicionan de 2-24 hs., vuelve a moler de acuerdo con 8.1, prepare la muestra según 8.3 y cure según 17.4.

17.4.- Curadosestandar recomendados, 10, 20, 40, 80 min.,
a 140° C. (284° F.).

Evaluación de negros de humo en hule natural.

25.1.- Estos métodos son para probar el negro de humo incorporado en el hule natural. Deben usarse para evaluar las propiedades de los negros de humo producidos o recibidos por el consumidor.

25.2.- Este proceso requiere de la incorporación de negros de hule además de la incorporación de los materiales necesarios para la vulcanización. Todos los materiales deben ser standard a excepción del negro de humo.

26.- Fórmula standard.

26.1.- La fórmula standard y tiempos para método de mezclado para prueba de negro de humo están contenidas en las tablas 17, 18 y 19.

26.2.- El negro de humo debe acondicionarse como se indicó en 4.2.

27.- Métodos de mezclado.

27.1.- Molino.- Para mezclar en un molino tipo 5.1 proceda como se indica en la tabla 13.

27.1.1.- Ajuste los rodillos a 1.4 mm. y la temperatura a $70 \pm 5^{\circ} \text{C}$. ($158 \pm 9^{\circ} \text{F}$.).

27.1.2.- Carga el hule y bandeelo.

27.1.3.- Carga el óxido esteérico y corte una vez de cada lado.

27.1.4.- Cargar el azufre, acelerador y óxido de zinc y cortar dos veces de cada lado.

27.15.- Anada el negro de humo en el molino lenta ente, corte de 4 veces de cada lado antes de que el negro sea corpore.

27.16.- Corte la muestra, vuelva a moler y repita el proceso así debe ser del límite de $\pm 1\%$ rebátelo.

27.17.- Lácelo por el frente seis veces a 0.8mm (.032 in.) y lácelo a 2.2 mm. (0.085 in), enfócllo sobre una superficie metálica y prepáralo para curado según 2.7

29.- Transmisión y curado.

29.1.- Entre el tiempo de laminado debe haber de 1 a 4 hs

29.2.- Generalmente se requiere molde sin lubricante pero si es necesario úndalo lubricante de silicón o jabón.

Siempre mantenga limpio el molde.

29.3.- Curados recomendados para notas con negro de humo: 15, 20 min. a 145° C. (293° F.) y 20, 30 min. a 147° C. (297° F.) para negro de canal. Las muestras estándares deben curarse a los mismos tiempos que las muestras de prueba.

29.4.- El intervalo entre curado y prueba debe ser de 1 h a 72 hs.

BIBLIOGRAPHIA

- 1.- HILLMAYER, FRED W. Jr.
HANDBOOK OF POLYMER SCIENCE
INTESCIENCE PUBLISHERS (1962)
- 2.- FLOW, C. M.
RUBBER TECHNOLOGY AND MANUFACTURE
DUPONT WORTHS LONDON (1971)
- 3.- ROVEY FRANK A.
HIGH RESOLUTION NMR OF MACROMOLECULES
ACADEMIC PRESS (1972)
- 4.- DEBERMANN, HELMUT
GEL CHROMATOGRAPHY
SPRINGER-VERLAG NEW YORK INC (1969)
- 5.- DYER, JOHN R.
APPLICATIONS OF ABSORPTION SPECTROSCOPY OF
ORGANIC COMPOUNDS
PERGAMON HALL, INC. (1966)

- 6.- FERRY PAUL J.
PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY
CORNELL UNIVERSITY PRESS (1967)
- 7.- HUGGLEN, DIETER G.
INFRARED SPECTRA OF POLYMERS
INTERSCIENCE PUBLISHERS (1966)
- 8.- MORTON MAURICE
INTRODUCTION TO RUBBER TECHNOLOGY
REINHOLD BOOK CORPORATION (1969)
- 9.- TRELOAR L. R. G.
THE PHYSICS OF RUBBER ELASTICITY
SECOND EDITION OXFORD UNIVERSITY PRESS (1958)
- 10.- HAUSER, E. A. AND LE BEAU, D.S. STUDIES IN COMPOUNDING
GUAYULE RUBBER. INDIA RUBBER WORLD .VOL. 106 No. 5
AUGUST 1942.
- 11.- HAUSER, E. A. AND LE BEAU, D.S. STUDIES IN COMPOUNDING
GUAYULE RUBBER II. INDIA RUBBER WORLD. MARCH 1943.

- 12.- HAUSER, E. A. AND DE BEAU, D. S. STUDIES IN COMPOUNDING
GUAYULE RUBBER III. INDIA RUBBER WORLD. APRIL 1943.
- 13.- PLAGER, WILFRED F. L. AND CLARK, FREDERICH E. THE EVALUATION
OF GUAYULE RUBBER. INDIA RUBBER WORLD. DECEMBER 1946.
- 14.- CHASE, RALPH L. , TAYLOR, ELEANOR C. AND FEUSTEL, IRVING G.
DISSEMINATION AS A MEANS OF IMPROVING THE QUALITY OF
GUAYULE RUBBER. INDIA RUBBER WORLD. VOL. 123 No. 5
FEBRUARY 1951.
- 15.- KENNETH W. TAYLOR. GUAYULE--AN AMERICAN SOURCE OF RUBBER.
ECONOMIC BOTANY. 255-273 (1951).
- 16.- STAVELY, F. W. AND COWORKERS. CORAL RUBBER--A CIS 1,4
POLYISOPRENE. INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. VOL. 48
No. 4 778-783 (1956).
- 17.- CHEN, H. Y. ANAL. CHEM. 34, 1134, 1973 (1962).
- 18.- GOLUB, M. A., FUQUA, S. A., AND BHACCA, N. S. J. AMER. CHEM. SOC.
84, 4981 (1962).

19.- JAZED, JACK. GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY. JOURNAL OF
BIOLOGICAL CHEMISTRY. VOL. 241 No. 7 JULY 1966/No. 8
AUGUST 1966.