

Efecto de las variables del procesamiento de caucho vulcanizado en la migración de componentes de formulación.

Corral-Macías, C.^{*}; Morales-Torres, V.^{**}; Ruiz-García J; Rodríguez-Ornelas, F.^a; Zitzumbo, R. ^b; Alonso, S.^b.

^{*}Tecnólogo, Consultor y Capacitador especializado en Caucho

^{**}Estudiante de programa de Doctorado

^aCentro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, CICATA-IPN.

^b Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, CIATEC,A.C.

cecorralm@gmail.com; morales.victort@gmail.com

Recibido: 18 de noviembre de 2015

Aceptado: 10 de junio de 2016

RESUMEN

Se realizó una investigación de corte experimental con el fin de estudiar el efecto que provocan las variables de procesamiento del caucho vulcanizado en la presencia de migración o “blooming” de componentes de formulación a la superficie de los artículos terminados. Las condiciones experimentales estuvieron definidas por las variables presentes dentro de las operaciones de mezclado y de vulcanización. Se corrieron bloques de experimentos en las que se variaron condiciones de mezclado y se mantuvieron fijas las condiciones de vulcanización, y posteriormente se variaron las condiciones de vulcanización y se mantuvieron fijas las condiciones de mezclado. La medición de la migración de los componentes fue valorada a través de un sistema novedoso, el cual funciona a partir de procesamiento digital de imagen. Este sistema de medición permitió cuantificar los niveles de migración que se presentan en la superficie del compuesto de hule y también permitió detectar la presencia de la migración de elementos de formulación en la superficie del compuesto vulcanizado, mucho antes de que dicho fenómeno pudiera apreciarse a simple vista. Se observó que las condiciones de mezclado tienen un efecto mucho mayor en la migración de los compuestos a la superficie de los artículos de caucho, comparativamente con el que se presenta con las variables de vulcanización en los experimentos practicados.

Palabras clave: caucho, procesamiento, migración.

ABSTRACT

An experimental study was performed in order to analyze the effect that processing variables of the vulcanized rubber cause in the presence of the migration or “blooming” of formulation components to the surface of the finished articles. The experimental conditions were defined by the variables that occur within the operations of mixing and vulcanization. There were used series of experiment trials in which mixing conditions were varied and vulcanization conditions remained constant and then vulcanization conditions were varied and mixing conditions remained constant. Measuring the migration of the components it was assessed by a novel system that operates using digital image processing. This measurement system enabled quantify levels of migration that occur on the surface of the rubber composite and to detect the presence of

migration of compounding components on the surface of the vulcanized compound, long before this phenomenon could be seen by eyes. It was observed that the mixing conditions have a much greater effect on the migration of compounds to the surface of rubber vulcanized products; then the observed with the vulcanization variables, according with the results obtained with de performed experiments.

Key words: rubber, process, blooming

1. INTRODUCCIÓN

El *blooming* o migración de componentes de formulación a la superficie de productos de caucho vulcanizado es un fenómeno físico y los componentes que migran pueden ser o no deseados. Este fenómeno se puede presentar en cualquier producto de caucho vulcanizado (suelas, piezas automotrices, bandas transportadoras, etc.) y se observa también en algunos plásticos como el pvc. Los productos de caucho vulcanizado se obtienen de mezclas complejas de caucho que están formuladas con diferentes aditivos: cargas, aceleradores, agente vulcanizante, aceites, ácidos grasos, óxidos, etc.

Las parafinas y ceras se agregan con la finalidad principal de que migren a la superficie y formen una barrera protectora de la radiación ultravioleta; los Tiuramios, una de las familias de aceleradores más empleadas en la vulcanización de productos de hule, migran a la superficie de los productos vulcanizados cuando se emplean en niveles altos. (Manual for the rubber industry, Bayer AG). De la década de los ochentas comenzó a ser de gran interés para los investigadores de todo el mundo el estudio del fenómeno de migración a la superficie de componentes no deseados en productos de hule vulcanizado.

Dimopoulos, et al. (1988) realizaron una investigación para identificar y cuantificar el comportamiento de la difusión de aditivos en diferentes cauchos usando técnicas instrumentales. Sus resultados indicaron que los diferentes métodos de mezclado influyen de manera determinante en la difusión de los aditivos en el interior del caucho. Encontraron que los principales componentes que migran son las sales de zinc de ácidos grasos, indicando que la migración del azufre es mayor cuando se mezcla en molino de rodillos.

Akimoto, et al. (1992) analizaron cualitativa y cuantitativamente la migración de los ingredientes a la superficie de los productos de caucho vulcanizado mediante UV y Espectros en Visible, determinando que principalmente se tratan de ceras de PE, aceites y ácidos grasos.

Sugiura, M. et al. (1996) sugieren que para prevenir el blooming de aditivos en productos de EPDM se pueden adicionar pequeñas partes de "Sipiolite", la cual actúa como absorbente de componentes de formulación del caucho tales como parafinas, aceites, ácido esteárico y estearato de zinc.

Inaoka, S. et al. (1993) reportaron que la migración de aditivos en compuestos de plásticos y elastómeros, puede ser prevenido adicionando copolímeros entrecruzados que absorben el aceite, que en un momento dado puede emigrar a la superficie del producto terminado.

J. Bhala, M. Dr. y Freakley, P.K. Dr. (2000) estudiaron el efecto de un recubrimiento seleccionado (Caucho NBR líquido) on la difusión de un antiozonante (IPPD) en un sustrato de caucho natural que permitiera demostrar una comparación de compatibilidades entre el IPPD en caucho natural e

IPPD en caucho NBR. Debido a la polaridad del NBR y a la naturaleza no polar del caucho natural, los resultados iniciales mostraron que la difusión del IPPD en el hule natural es más fácil que la difusión del mismo en el caucho NBR. En ambos casos sin embargo, la cantidad acumulada de material migrado en la superficie del sustrato fue una medida de la compatibilidad entre los elastómeros y el antiozonante.

Munasinghe, M.A.A. (2011) . Investigó el blooming en correas de sandalia de caucho negro. Blooming es la aparición de depósitos de polvo en la superficie de un producto de hule. Ocurre siempre que un producto de hule contiene un ingrediente incompatible en exceso en relación a la solubilidad máxima en el hule. El blooming es considerado un defecto mayor en los productos de hule y ocurre con mucha frecuencia en productos no negros de caucho natural. El resultado de la investigación reveló que el blooming en las correas de la sandalia es causado por un antioxidante fenólico insoluble, el cual es un componente de protección que se agrega en exceso y además encontraron que una reducción de la cantidad agregada del antioxidante juntamente con la adición de 0.15 phr de Dietil Ditiocarbamato de Zinc previenen el blooming e imparten resistencia al envejecimiento del caucho.

Torregrosa-Coque, R. et al. (2011) realizó un estudio del efecto de la temperatura en la migración de moléculas de bajo peso molecular a la superficie del caucho, y otro relacionado con la migración de este tipo de moléculas a la interfase caucho- poliuretano.

Brian, B. Pajarito et al. (2014) estudió el efecto de las cantidades en la cinética de migración a la superficie de aditivos en compuestos vulcanizados de caucho natural. Las placas vulcanizadas fueron formuladas de acuerdo a un diseño factorial fraccionado y los resultados ANOVA mostraron que incrementos en la cantidad de caucho regenerado, CaCO₃ y parafina disminuían la cantidad máxima de migración de aditivos; mientras que incrementos en las cantidades usadas de aceite, asfalto MBTS y ácido estéarico incrementaban la cantidad máxima de migración.

Korsunsky, A.M. et al. (2016). Investigaron la correlación de las propiedades tensiles en caucho natural con el blooming; empleando para ello compuestos de caucho formulado usando un diseño experimental L12 ortogonal de Taguchi, donde los ingredientes fueron considerados las variables con cantidades baja y alta. Los experimentos para el blooming se realizaron poniendo las placas vulcanizadas de caucho natural en una estufa de convección a una temperatura de 50°C durante 20 días. La cantidad de material que migró a la superficie se retiró empleando una cinta adhesiva y fue monitoreado con el tiempo, al igual que las propiedades tensiles de las probetas.

Aunque se tiene información relacionada con la migración o blooming de los componentes de formulación de los productos de caucho, no se encontró información que hablara del efecto de las variables de proceso de la manera en que se trata en este estudio; se habla de comparación entre un mezclado de los compuestos realizado en molino de rodillos (abierto) vs un mezclado en un equipo banbury (cerrado) mas no con diferentes ciclos de mezclado en uno y otro; y en relación a la temperatura, ésta no es la única variable de la vulcanización, no habiéndose encontrado referencias

en donde se hubiera tomado en consideración las variables no solo de temperatura, sino de tiempo y presión de vulcanización.

En el Bajío (León, San Francisco y Purísima del Rincón en el estado de Guanajuato y en Lagos de Moreno, Jal.) desde hace más de 50 años se han fabricado entre otros productos de caucho vulcanizado suelas para calzado para diferentes usos. La migración de componentes de formulación no deseados a la superficie de los productos terminados ha sido un problema latente y que puede ser considerado un problema de calidad, ya que afecta la apariencia de los productos terminados de hule (muchas veces presente cuando están en exhibición los calzados) y propicia la percepción de que fuera un producto ya usado, aún y cuando la calidad en función de propiedades físico-mecánicas del producto terminado no se vea afectada.

El presente tema de investigación fue motivado por el interés de empresas fabricantes de suelas de caucho vulcanizado y permite aportar al estado del arte información muy importante, ya que se maneja como un estudio de caso, con información real proporcionada por 14 empresas participantes en el proyecto.

El proceso de fabricación de suelas de caucho vulcanizado, una vez que se tiene una determinada formulación para el compuesto de caucho, consiste de las siguientes etapas: Pesado de materiales en base a la capacidad de mezclado de los equipos, **preparación de las mezclas** en un molino de rodillos y /o un mezclador interno tipo Banbury, preformado del compuesto, **vulcanizado de las suelas**, selección y rebabeo del producto, acabado de la suela y almacenamiento. El mezclado o preparación de las mezclas y el vulcanizado de las suelas son en sí mismas dos procesos diferentes y fundamentales en el proceso de fabricación del producto de caucho vulcanizado final.

El objetivo del presente trabajo es determinar el efecto de las variables de los procesos de mezclado y vulcanización en el fenómeno de migración de componentes de formulación en suelas de caucho vulcanizado. Se empleará una formulación para suela de hule vulcanizada con la que se presenta el problema de migración de componentes no deseados a la superficie del producto y las variables que serán evaluadas se determinarán de acuerdo con la información recibida de las empresas participantes en el proyecto y serán reproducidas a nivel laboratorio. La medición y validación de la Migración de componentes se obtendrá en un aparato diseñado ex profeso para el proyecto y los resultados obtenidos serán empleados para la solución del problema de migración en los productos de las empresas participantes y pueden ser aplicables para la fabricación de productos de caucho vulcanizado en general.

2. METODOLOGÍA

El presente estudio se basó en una investigación cuantitativa de alcance descriptivo. El diseño experimental consistió en reproducir las condiciones de operación de las empresas que manifestaron tener problemas con migración en sus productos. Por lo que, para la realización de la fase experimental fue necesario iniciar con visitas a las instalaciones de las empresas

participantes en el proyecto de investigación con el fin de identificar los métodos de trabajo empleados. De manera general, la metodología de investigación que se siguió consistió de los siguientes pasos:

- Levantamiento de información por medio de visita a las empresas participantes en el proyecto.
- Análisis de información obtenida en las empresas.
- Reproducción de las condiciones de operación a nivel laboratorio.
- Medición de la migración por medio de procesamiento digital de imagen.
- Análisis de la información obtenida y selección de condiciones de operación que reduzcan la migración.

2.1 Levantamiento de información por medio de visitas a las empresas participantes en el proyecto.

El total de empresas visitadas fueron 14, se levantaron indicadores de temperaturas y tiempos de procesamiento, se revisaron los métodos de trabajo en cada una de estas empresas y se interactuó con el personal de la planta. Los hallazgos encontrados fueron los siguientes:

- 1) Las empresas operan con diferente maquinaria para mezclado del caucho, entre los más comúnmente encontrados están los mezcladores internos tipo banbury, el cual es empleado en conjunto con un molino de rodillos abierto, y en la mayoría de las empresas se utiliza únicamente el molino de rodillos abierto.
- 2) En las empresas visitadas se observó que los ciclos de mezclado son totalmente diferentes de una planta a otra.
- 3) No se tienen controles de presión y temperatura al momento de vulcanizar las pastas de hule.
- 4) En el caso de la temperatura de vulcanización se pudo observar que los valores comúnmente utilizados están entre 150°C y 160° C. También, es común que estas temperaturas sean alteradas dependiendo las necesidades de producción, por ejemplo, si se necesita una producto terminado en un menor tiempo se aumenta la temperatura para reducir el tiempo de vulcanización.
- 5) Los tiempos de vulcanización que se utilizan no consideran referencia reométricas.
- 6) En general las plantas utilizan principalmente los siguientes aceleradores: primarios: MBTS (Disulfuro de dibenzotiazilo); secundarios: TMTDS (Di-sulfuro de Tetrametil Tiuramio); y el azufre como agente reticulante.

2.2 Análisis de información obtenida en las empresas.

Después de haber visitado las plantas se contaba con suficiente información la cual fue analizada para determinar las condiciones que se reproducirían a nivel laboratorio, tanto para mezclado como para vulcanización. El análisis, selección y determinación de las condiciones de operación se realizaron en mesas de trabajo celebradas por el equipo de investigación participante en el proyecto. De estos ejercicios de obtuvo lo siguiente:

2.2.1 Variables de mezclado.

Debido a que en las operación de mezclado se observó que tanto las condiciones, como los métodos de trabajo y hasta los ciclos de mezclado, son totalmente diferentes de una planta a otra, fue necesario proponer la reproducción de cada uno de los ciclos de mezclado a nivel laboratorio, quedando definidos 8 ciclos de mezclado para molino de rodillos abierto, 7 ciclos en mezclador interno “Banbury” y uno adicional propuesto tanto para molino de rodillos abierto, como para mezclador tipo “Banbury”, atendiendo a una manera adecuada de adición de los componentes como debiera hacerse según lo marca la teoría. Con ello las variables evaluadas en la operación de mezclado fueron dos: Tipo de mezclador y ciclo de mezclado.

1. Variables de vulcanización.

En relación a la vulcanización, la información analizada permitió definir cinco variables de proceso: Presión, temperatura, tiempo de vulcanización, niveles de azufre y tipo de agentes aceleradores de vulcanización.

2.2.3 Reproducción de las condiciones de operación a nivel laboratorio.

Para la realización de la experimentación de las condiciones de operación a nivel laboratorio se optó por un arreglo experimental que permitiera la comparación de los métodos y el efecto de las condiciones ambientales que llegan a favorecer la migración, de esta forma el arreglo experimental consistió en un ANOVA por bloques. El arreglo experimental quedó definido por 6 grupos y 2 bloques. Ver Tabla 2.2.3.1

Tabla 2.2.3.1: Arreglo experimental

Grupos	Bloques
Grupo 1: Mezclador interno tipo “Banbury” Grupo 2: Mezclador abierto o molino de rodillos Grupo 3: Presión, Grupo 4: Temperatura. Grupo 5: Tiempo de vulcanización. Grupo 6: Niveles de azufre. Grupo 7: Tipo de agentes aceleradores de vulcanización.	Bloque 1: Exposición a la intemperie. Bloque 2: Exposición en cámara de envejecimiento UV.

La formulación empleada en la experimentación fue diseñada en función de los componentes que utilizan las empresas visitadas, se trata de una formulación típica para fabricación de suelas de calzado deportivo. La formulación se muestra en la tabla 2.2.3.2

Tabla 2.2.3.2: Formulación utilizada en la experimentación.

Ingredientes	PCH	Grs.	Densidad	Volumen
SBR 1502	50	50.708	0.940	53.95
Solprene 375	41.25	41.834	0.930	44.98

Solprene 200	15	15.213	0.930	16.36
Master Negro	12.5	12.677	1.148	11.04
Hisil 255 GM	50	50.708	2.000	25.35
CaCO ₃ precipitado	60	60.850	2.710	22.45
Siamil HTFL	60	60.850	2.560	23.77
Aceite Solapi 100SP	30	30.425	0.901	33.77
DEG	5	5.071	1.120	4.53
ZnO Sello Verde	5	5.071	5.600	0.91
Acido Esteárico Q1012	3	3.043	0.840	3.62
MBTS	1.3	1.318	1.530	0.86
TMTDS	0.4	0.406	1.290	0.31
Azufre	1.8	1.826	2.070	0.88

2.2.4 Medición de la migración por medio de procesamiento digital de imagen.

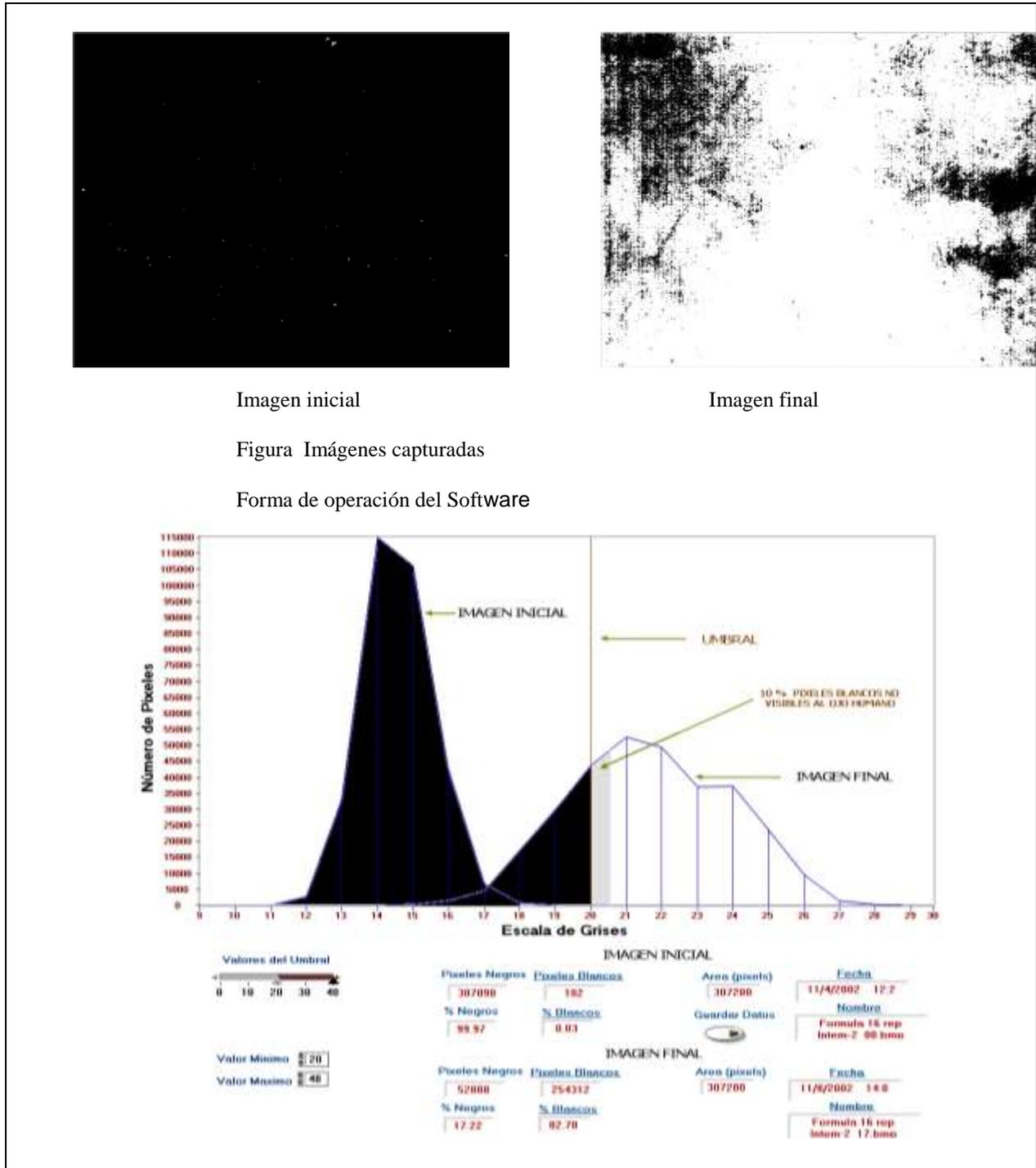
Para poder medir la migración en primer lugar se vulcanizaron probetas en forma de placas con dimensiones de 6 por 6 pulgadas y con un grosor de 3 milímetros. Estas probetas fueron fotografiadas para obtener una imagen inicial e imágenes posteriores de la misma placa con el propósito de observar de manera gradual como empieza a presentarse la migración en la superficie. Las placas fueron monitoreadas durante un lapso de 96 horas.

Las imágenes fueron tomadas con una cámara digital de alta sensibilidad, conectada por medio de una interface a la computadora. La cámara se mantuvo fija a una cuarto de luz regulada a la misma intensidad.

El aparato de medición y validación de Migración en hule vulcanizado, y el software utilizado en el procesamiento de la imagen fue diseñado por el Dr. Francisco J Ornelas Rodríguez (Registrado como Modelo de utilidad ante el IMPI, con el Título de Registro No. 2120), el cual captura la imagen, la analiza en base a la escala de grises que va del nivel 0 (negro total) al 256 (blanco total), cuenta cuantos píxeles se tiene en cada nivel, para después binarizar la imagen o sea a partir de un umbral (establecido en el nivel 20 determinado en las probetas preliminares) convierte todos los píxeles en blancos y negros, los cuenta y marca un porcentaje de cada uno de ellos. Los píxeles blancos se toman como migración y en base al porcentaje de ellos se dice que una placa presenta migración o no. Ver figura 2.2.4.

Cabe aclarar que para que el software indique la presencia de migración debe de presentar un porcentaje mínimo del 10% de pixeles blancos, cantidad de píxeles que ya es posible ver a simple vista en la placa. (parámetro establecido por medio de estudios preliminares). En la figura 2.2.4 se muestra el funcionamiento del sistema de medición de la migración utilizado.

Figura 2.2.4. Operación del sistema de medición de la migración



Elaboración propia a partir del Título de Registro de Modelo de Utilidad N° 2120.

2.2.5 Análisis de la información obtenida y selección de condiciones de operación que reduzcan la migración.

El procesamiento de la información se realizó a través regresión logarítmica empleando hojas de Excel, el análisis de los resultados se hizo en sesiones de trabajo con los miembros del equipo de investigación del proyecto.

3 RESULTADOS.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación

3.1 Resultados obtenidos en la reproducción de las condiciones de operación de las variables de mezclado.

Figura 3.1.1. Gráfica de monitoreo de la migración observada en los experimentos de reproducción de los ciclos de mezclado en molino de rodillos o mezclador abierto.

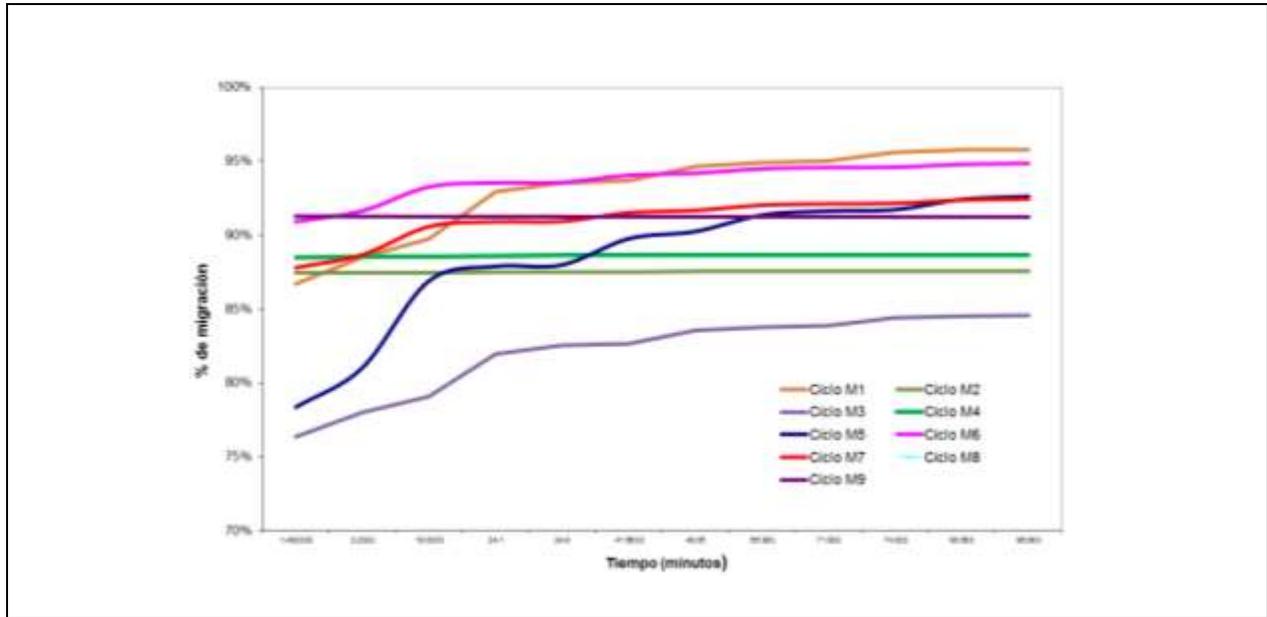
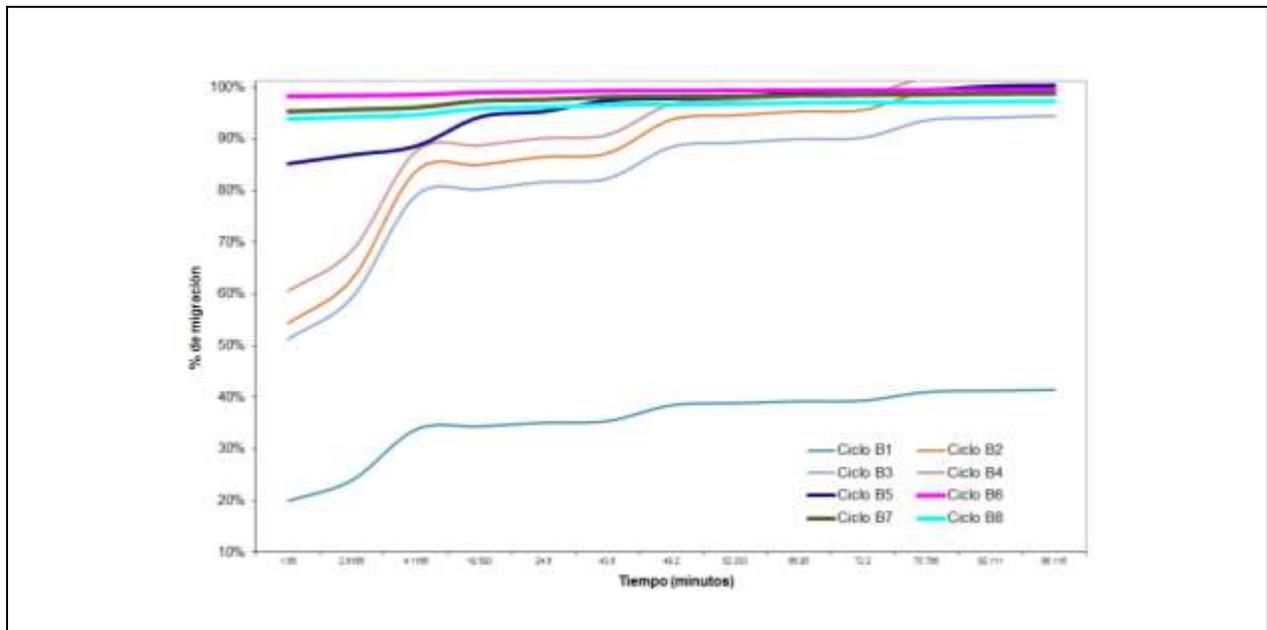


Figura 3.1.2 Gráfica de monitoreo de la migración observada en los experimentos de reproducción de los ciclos de mezclado en mezclador interno.



3.2 Resultados obtenidos en la reproducción de las condiciones de operación de las variables de vulcanización.

Figura 3.2.1 Gráfica de monitoreo de la migración observada en los experimentos realizados a diferentes niveles de presión al momento de la vulcanización

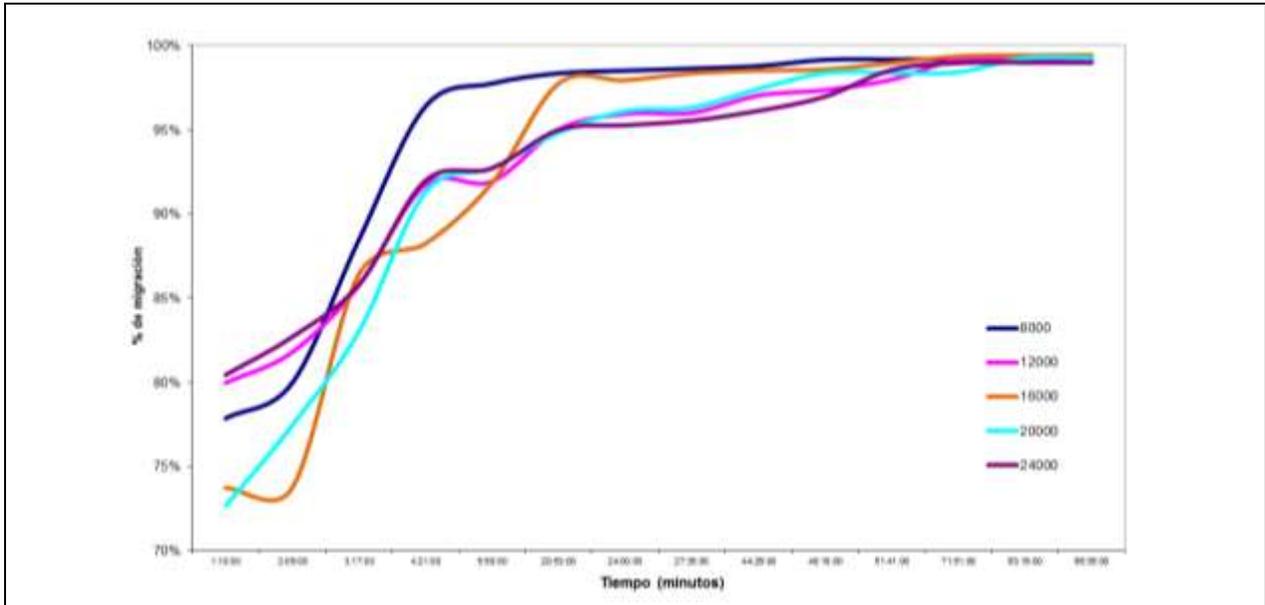


Figura 3.2.2 Gráfica de monitoreo de la migración observada en los experimentos realizados a diferentes tiempos de vulcanización.

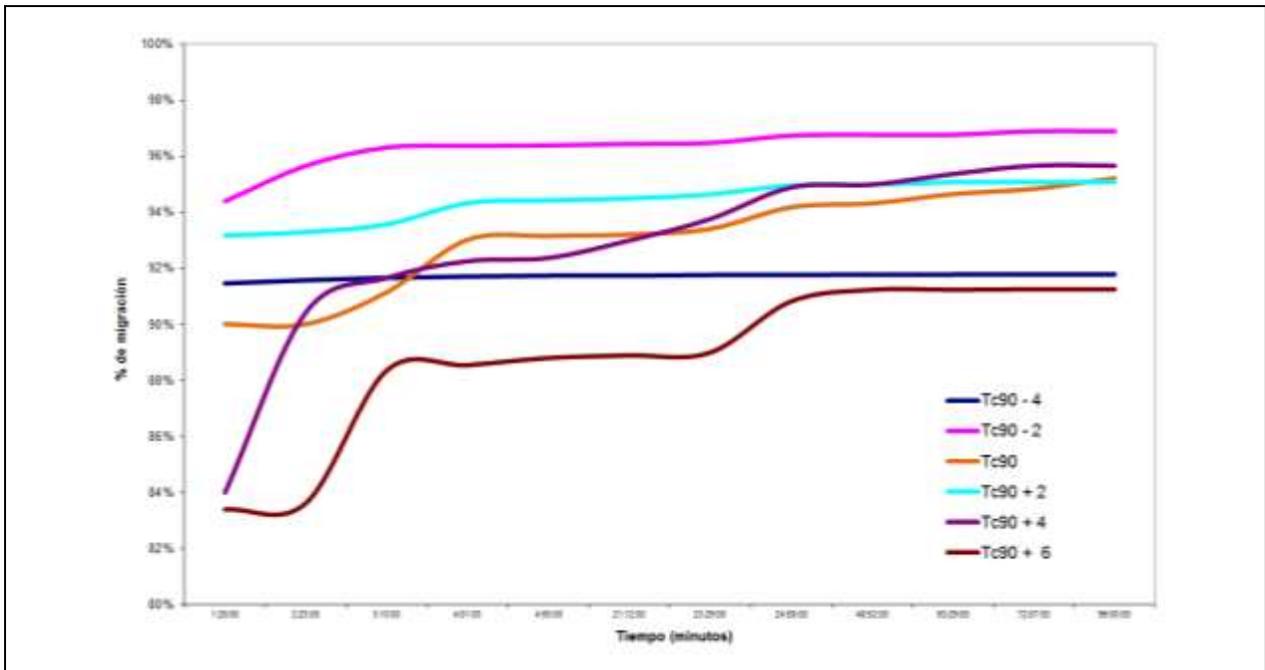
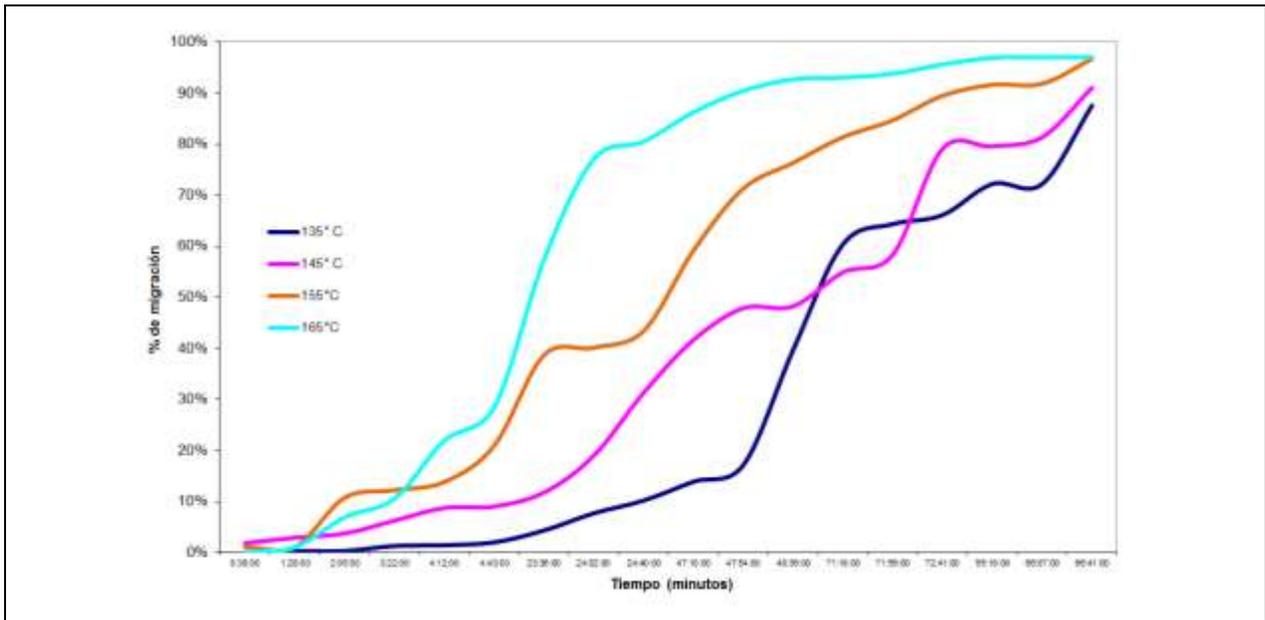


Figura 3.2.3 Gráficas de monitoreo de la migración observada en los experimentos realizados a diferentes niveles de temperatura al momento de la vulcanización



4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

4.1 Análisis de resultados a experimentos de variables de mezclado.

4.1.1 Mezclador abierto o molino de rodillos:

En los ciclos de mezclado reproducidos en molino de rodillos abierto se pudo observar que la migración se hizo presente de manera súbita después de media hora, y mucho antes de las 24 horas de exposición a la intemperie las probetas habían llegado al nivel máximo de migración esperado, (Ver grafica 3.1.1.)

4.1.2 Mezclador interno o mezclador tipo “banbury”:

Los ciclos de mezclado reproducidos en mezclador interno tipo “banbury”, se pudo observar que aquellos ciclos de mezclado más cortos en cuanto al tiempo de procesamiento, son los que ofrecieron un nivel de migración mayor en menos de las 24 horas (Ver gráfica 3.1.2.)

4.2 Análisis de resultados a experimentos de variables de vulcanización.

4.2.1 Presión de vulcanización:

En la gráfica 3.2.1, se aprecia que los experimentos cuyas presiones fueron de 20000 lb*f y de 24000 lb*f ofrecen un menor efecto en la migración, asimismo estas presiones ofrecieron mejor llenado del molde.

4.2.2 Tiempo de vulcanización:

En lo que corresponde al tiempo, se pudo verificar que los dos mejores tiempos de vulcanización son Tc90 + 4 y Tc90 + 6 (ver Gráfica 3.2.2), ya que son estos los que menor migración presentaron. Se puede decir que mientras más largo sea el tiempo de vulcanización, más probabilidades hay de que se lleve a cabo una reticulación al 100% (reacción total de azufre), que ayuda a reducir la migración.

4.2.3 Temperatura de vulcanización:

La Temperatura de 135° C es la que menor migración presento en la evaluación (Ver gráfica 3.2.3).

4.3 Análisis de regresión logarítmica.

El patrón de comportamiento de los datos obtenidos en las mediciones de la migración observada con el sistema empleado, en su mayoría muestran un comportamiento semejante a una escala logarítmica ascendente. Por lo que, a partir de ésta observación se aplicaron análisis de regresión logarítmica a las mediciones. Ver la tabla 4.3.1

Tabla 4.3.1: Transformaciones logarítmicas realizados a los datos obtenidos en la medición de la migración en los experimentos de reproducción del proceso de mezclado del ciclo B4.

N	Horas de Exposición (X)	Diferencia de pixeles blancos (Y)	Ln X	Y ln X	(ln X) ²	Y ²	Y = a + b ln X	(Y-Ŷ)	(Y-Ŷ) ²
1	1.45	167530	0.371563556	62248.04261	0.13805948	28066300900	186114.78	-18584.78	345394035.44
2	3.0166	182996	1.104130369	202051.4411	1.21910387	33487536016	210322.22	-27326.22	746722567.50
3	17.883	296774	2.883850541	855851.8604	8.31659394	88074807076	269132.53	27641.47	764050802.57
4	19.883	296774	2.989865095	887314.2238	8.93929329	88074807076	272635.75	24138.25	582655138.15
5	22.65	306354	3.120159852	955873.4513	9.7353975	93852773316	276941.30	29412.70	865106940.27
6	24.05	306214	3.180134997	973801.8578	10.1132586	93767013796	278923.16	27290.84	744789953.23
7	41.866	306365	3.734474042	1144112.14	13.9462964	93859513225	297241.12	9123.88	83245125.80
8	45.033	306274	3.807395554	1166106.266	14.4962609	93803763076	299650.79	6623.21	43866880.34
9	48.033	306205	3.871888275	1185591.549	14.9915188	93761502025	301781.93	4423.07	19563509.13
10	49.25	306264	3.896909368	1193483.051	15.1859026	93797637696	302608.75	3655.25	13360861.73
11	66.783	306374	4.201448557	1287214.6	17.65217	93865027876	312672.15	-6298.15	39666727.26
12	69.75	306378	4.244917421	1300549.31	18.0193239	93867478884	314108.57	-7730.57	59761680.46
13	72.133	306341	4.278511637	1310683.533	18.3056618	93844808281	315218.68	-8877.68	78813175.34
14	74.116	306378	4.305631433	1319150.747	18.538462	93867478884	316114.84	-9736.84	94806127.58
15	90.85	306361	4.509209795	1381446.022	20.332973	93857062321	322842.03	-16481.03	271624291.14
16	96.216	306376	4.566595664	1399095.313	20.853796	93866253376	324738.33	-18362.33	337175039.34
17	97.833	306378	4.583261943	1404210.628	21.00629	93867478884	325289.06	-18911.06	357628141.71
Σ	840.7956	4926336	59.64995	18028784	231.79	1.45758E+12	4926336	5.8208E-11	5448230997

De esta forma se obtuvo que la ecuación de regresión logarítmica para los datos observados en el ciclo de mezclado B4 es el siguiente:

$$\text{Ecuación: } Y = 173836.5761 + 33044.69272 \text{ Log } X$$

Coefficiente de correlación (r) *0.9046*

Coefficiente de correlación ajustado (r²) *0.8184*

A continuación se muestra una tabla con las ecuaciones de regresión logarítmica calculadas a partir de las mediciones de la migración obtenidos en todos los experimentos realizados. Ver tabla 4.3.2 y tabla4.3.3

Tabla 4.3.2 Ecuaciones de regresión logarítmica calculadas a partir de los datos de los experimentos con las variables de procesamiento de mezclado.

Experimento	Ecuación	Coefficiente de correlación (r)	Coefficiente de correlación ajustado (r ²)
M1	$Y = 267196.2 + 6310.172 \text{ Log } X$	0.766	0.5868
M2	$Y = 268607.95 + 74.842 \text{ Log } X$	0.6405	0.4103
M3	$Y = 235322.83 + 5694.099 \text{ Log } X$	0.7767	0.6033
M4	$Y = 271914.742 + 113.432 \text{ Log } X$	0.8743	0.7645 *
M5	$Y = 236538.55 + 10513.50 \text{ Log } X$	0.7492	0.5613
M6	$Y = 278136.38 + 2900.56 \text{ Log } X$	0.8326	0.6932*
M7	$Y = 268395 + 3415.76 \text{ Log } X$	0.9191	0.844**
M8	$Y = 28013 + 19.88 \text{ Log } X$	0.036	0.00129
M9	$Y = 280437.071 + 35.726 \text{ Log } X$	0.078	0.0062
B1	$Y = 54858.37 + 16912.58 \text{ Log } X$	0.8086	0.6539
B2	$Y = 153578.37 + 35962.67 \text{ Log } X$	0.7479	0.5594
B3	$Y = 144865.23 + 33961.73 \text{ Log } X$	0.8307	0.6901*
B4	$Y = 173836.5761 + 33044.69272 \text{ Log } X$	0.9046	0.8184***
B5	$Y = 255957.866 + 11476.54 \text{ Log } X$	0.7811	0.6101
B6	$Y = 301266.797 + 997.99 \text{ Log } X$	0.8114	0.6585
B7	$Y = 291402.265 + 2634.457 \text{ Log } X$	0.7107	0.5052
B8	$Y = 287059 + 2570.71 \text{ Log } X$	0.8034	0.6448

Tabla 4.3.3 Ecuaciones de regresión logarítmica calculadas a partir de los datos de los experimentos con las variables de procesamiento de vulcanización.

Experimento	Ecuación	Coefficiente de correlación (r)	Coefficiente de correlación ajustado (r ²)
P8000	$Y = 203279.56 + 12781.88 \text{ Log } X$	0.8367	0.700 *
P12000	$Y = 198256.21 + 12791.12 \text{ Log } X$	0.9567	0.9154**
P16000	$Y = 198982.93 + 1316.84 \text{ Log } X$	0.8617	0.742*
P20000	$Y = 170153.15 + 16444.193 \text{ Log } X$	0.9242	0.854**
P24000	$Y = 203040.86 + 12101.64 \text{ Log } X$	0.95	0.90**
135°C	$Y = -240694.06 + 46999 \text{ Log } X$	0.787	0.620
145°C	$Y = -242193.17 + 50999.93 \text{ Log } X$	0.877	0.77*
155°C	$Y = -256047.81 + 61346.27 \text{ Log } X$	0.963	0.928**
165°C	$Y = -306368.40 + 71106.27 \text{ Log } X$	0.981	0.963**
TC90 - 4	$Y = 280568.17 + 178.558 \text{ Log } X$	0.845	0.714*
TC90 - 2	$Y = 288135.48 + 1169.28 \text{ Log } X$	0.793	0.629
TC90	$Y = 266664.89 + 3080.69 \text{ Log } X$	0.913	0.835**
TC90 + 2	$Y = 280861.11 + 1376.20 \text{ Log } X$	0.924	0.855**
TC90 + 4	$Y = 245789.68 + 5871.98 \text{ Log } X$	0.853	0.727
TC90 + 6	$Y = 239151.31 + 5044.11 \text{ Log } X$	0.866	0.751

Apoyándonos en el análisis de regresión realizado encontramos que las ecuaciones de regresión logarítmica obtenidas, los datos de los experimentos de vulcanización presentaron mejores coeficientes de correlación (r) y (r²) en relación con los experimentos de las variables de mezclado.

En los experimentos de vulcanización se observaron valores de correlación (r) máximos de 0.981 y valores de correlación ajustados (r²) de 0.963.

En relación a los experimentos de mezclado los valores máximos de correlación (r) y (r²) observados fueron: 0.9191 y 0.840, respectivamente.

5. CONCLUSIONES

La metodología empleada en el presente estudio permitió analizar y entender los factores que tienen efecto sobre el fenómeno de la migración o “blooming” de componentes de formulación a la superficie que se llega a presentar en los artículos de hule vulcanizado. De esta forma, la presente investigación permite contar con un mayor entendimiento del fenómeno de migración de componentes a la superficie y conocer cuáles factores de procesamiento la favorecen.

El instrumento para la medición de la presencia de componentes de formulación en la superficie, facilitó la valoración y cuantificación de los niveles de migración. Con ello, fue posible obtener datos que permitieron modelar el fenómeno de la migración o “blooming” a través de la transformación logarítmica de los datos obtenidos en la experimentación.

En los experimentos con variables de mezclado se observó que la presencia de la migración ocurre en menor tiempo respecto a las variables de vulcanización. Con lo que es posible considerar que las variables de mezclado tienen un efecto negativo mayor sobre este fenómeno estudiado.

En cuanto al comportamiento de la migración observada en los experimentos con las variables de mezclado, podemos afirmar lo siguiente:

- Dentro de las variables estudiadas se observó que el tipo de mezclador es la variable más importante observada dentro de las variables de mezclado. Lo cual confirma que los mezcladores internos tipo “banbury” contribuyen a reducir la migración debido al alto grado de dispersión y homogenización de los componentes de la mezcla.
- En relación a los mezcladores abiertos, o mejor conocido como molino de rodillos, se detectó que tiempo de mezclado es la variable que mayor efecto tiene para propiciar la migración de componentes de formulación a diferencia del orden de adición de los componentes

De la observación del comportamiento de la migración en los experimentos con las variables de vulcanización podemos afirmar que las condiciones que favorecen su presencia se encuentran las siguientes:

- Temperaturas de vulcanización mayores a los 145°C.
- Tiempo de vulcanización iguales o inferiores al tiempo óptimo reométrico al 90% (Tc90), encontrándose que lo ideal es adicionar seis minutos a este parámetro.
- Bajos niveles de presión de vulcanización.

Los datos de experimentación que ofrecieron mejores índices de calidad en las ecuaciones de regresión logarítmica se obtuvieron en las variables de vulcanización. Tales índices de calidad promediaron valores de 88% y 79 % en r y r^2 ajustada, respectivamente.

Tales parámetros de las ecuaciones logarítmicas obtenidas permiten hacer predicciones certeras sobre el comportamiento de la migración en condiciones de intemperie, bajo las variables de vulcanización estudiadas (presión, tiempo y temperatura).

6. RECOMENDACIONES

El presente estudio generó conocimiento relevante sobre el fenómeno de la migración de componentes de formulación para productos de hule vulcanizado y, abre la la posibilidad de realizar estudios adicionales que permitan:

- a) Analizar los efectos de las variables de formulación, sobre todo para determinar cómo puede afectar el sistema de vulcanización a base de azufre, así como los agentes primarios y secundarios que se utilizan mayormente en los compuestos de hule.
- b) Estudiar efectos combinados de las variables de procesamiento en conjunto con las variables de formulación y detectar efectos correlacionados que permitan establecer condiciones que optimicen la dispersión y homogeneidad de los componentes formulación y minimicen o eliminen la migración de ellos a la superficie de los productos terminados.
- c) Modelar los datos obtenidos en las ecuaciones con menor ajuste de (r) y (r^2) que permitan identificar mejores condiciones de predicción e interpretación del fenómeno de migración.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akimoto, Keiichi; Shinojara; Tachi; Sako; Yamamoto (1992). "Analysis of the migration of rubber additives". Patent N° 04020857, Date: 19920124.
- Asociacion Nacional de Distribuidores de Llantas y Plantas Renovadoras Mexicana, ANDELLAC (2014). Nota informativa. Revista magazine, Recuperado de <http://revistamagazine.com/etiquetas/andellac>.
- Autores varios. Manual for de Rubber Industry, 2nd. Fully Revised Edition, Publishers: Bayer AG, Printed in Germany, 1993.
- Avila Pompa, J. (2013) Industria de autopartes-Unidad de inteligencia de negocios. PROMEXICO-Secretaria de Economia. Recuperado el 21 de septiembre de 2015 de http://mim.promexico.gob.mx/work/sites/mim/resources/LocalContent/356/3/130806_Industria_autopartes_ES.pdf
- Bryan B. Pajarito, De Torres C. Angeline; Maningding, M. "Effect of Ingredient Loading on Surface Migration Kinetics of Additives in Vulcanized Natural Rubberdiliman. Compounds"; Science Diliman (July-December 2014) 26:2, 21-39. University of the Philippines
- Corral Macías, Carlos Eduardo (2006). Formulación y vulcanización de hules. Primera Edición. Mexico. CIATEC, A.C. ISBN 968-6162-34-8
- Dimoupolus, Maria; Choudhury; Ginic-Markowic; Matisons; Williams (1998). "Surface studies on the additive migrations and difussion in the windseal rubber component influencing adhesion to coating". J. Adhes. Sci Technol., 12(12), 1377-1390.
- Freederick P. Motgeson, DeRue Scott D., Karam, Elizabeth. (2010) Leadership in teams: A functional approach to understanding leadership structures and processes. Journal of Management, Vol. 36 No. 1 pp-5-39 https://msu.edu/~morgeson/morgeson_derue_karam_2010.pdf
- Garcia- Quesada, J.C. (2008) Tema 4. Mezclado. Operaciones unitarias del procesado de polímeros. Obtenido de la Universidad de Alicante. Departamento de ingeniería química: <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8286/1/Tema4mezclado.pdf>
- Inaoka, Susumu; Onda; Yoshuki (1993). "Prevention of bleeding of resin additives". Patent N° JP05214114, Date: 19930824.
- J. Bhala, M. Dr., Freakley, P.K. Dr., Elastomere und Kunststoffe, KGK KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 53. Jahrgang, Nr. 4/2000.
- Korsunsky A.M., Makabe, Ch., Haider, F., Amir, A. (2016). "Correlation of Blooming and Tensile Properties in Surfactant-Loaded Natural Rubber Vulcanizates"; Scientific.Net; Key Engineering Materials, Vol. 705, pp. 35-39, August 2016.

Munasinghe, M.A.A. (2011). "Investigation of blooming on non black NR - bases straps of rubber slippers". Digitl Library University of Moratuwa Sri Lanka. Master of Science in Polymer Technology, Vol. 49 (June 2011).

Sugiura, M.; Horii; Hayashi; Sadayama (1996). "Application of sepiolite to prevent bleeding and blooming for EPDM rubber composition". *Appl. Clay Sci.*, 11(2-4), 89-97.

Torregrosa-Coque, R. et al., *International Journal of Adhesion and Adhesives* (Volume 31, Issue 1, January 2011, Pages 20-28), "Effect of temperature on the extent of migration of low molecular weight moieties to rubber surface".

Torregrosa-Coque, R. et al., *International Journal of Adhesion and Adhesives* (Volume 31, Issue 6, September 2011, Pages 389-397), "Effect of temperature on the extent of migration of low molecular weight moieties to rubber surface".