

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



"USO DE CERAS COMO AGENTES PROTECTORES
DE LA INTEMPERIE EN ARTICULOS DE HULE"

Victor Manuel Verdugo Saldaña

México, D. F.

1983



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.

INDICE

	Pág.
I. INTRODUCCION	1
II. GENERALIDADES SOBRE ARTICULOS DE HULE	
II.1 INGREDIENTES DE UN COMPUESTO Y SUS FUNCIONES	3
II.2 PROCESOS DE MANUFACTURA	10
III. DEGRADACION POR AGENTES ATMOSFERICOS	
III.1 CAMBIOS FISICOS OCURRIDOS EN EL HULE	13
III.2 REACCIONES QUIMICAS INVOLUCRADAS EN EL PROCESO DE DEGRADACION	17
III.3 FACTORES MAS IMPORTANTES RELACIONADOS CON LA RESIS- TENCIA DE UN COMPUESTO	21
IV. ANTIDEGRADANTES	
IV.1 DE TIPO QUIMICO	24
IV.2 CERAS PROTECTORAS	30
IV.2.1 COMPOSICION, CLASIFICACION Y PROPIEDADES	30
IV.2.2 IDENTIFICACION CUALITATIVA	32
IV.2.3 MECANISMO DE PROTECCION	48
V. EVALUACION DE PROPIEDADES PROTECTORAS DE LAS CERAS	
V.1 PRUEBAS DE ENVEJECIMIENTO ACCELERADO	50
V.2 METODO Y PARTICULARIDADES DEL ENSAYO	53
V.3 DETERMINACION DEL GRADO DE ATAQUE	57
VI. RESULTADOS Y DISCUSION	
VI.1 COMPARACION ENTRE ALGUNAS CERAS COMERCIALES	60
VI.2 RECOMENDACIONES ADICIONALES PARA SU EMPLEO	62
VII. CONCLUSIONES	63
ANEXO I	64
BIBLIOGRAFIA	66

I. INTRODUCCION

Es indudable que cualquier artículo de hule que se elabore deberá resistir los efectos negativos que la intemperie le pueda ocasionar. Esos efectos se refieren a la pérdida de propiedades, fallas mecánicas y hasta la inutilidad de la pieza como consecuencia de su ruptura.

Otros tipos de deterioración física como la debida a solventes, aceites, ácidos o la llama quedan fuera del alcance del presente trabajo.

Existen muchos artículos de hule que por sus características particulares y su empleo requieren del uso de sustancias que inhiban el proceso de degradación física, causada por los agentes atmosféricos oxidantes es decir el oxígeno y el ozono.

En virtud de que cada uno de estos agentes oxidantes producen impactos distintos sobre el hule, existen compuestos químicos en el mercado llamados específicamente antioxidantes y antiozonantes.

Un tipo especial de antidegradante lo constituyen las ceras derivadas del petróleo cuyo modo de acción es completamente distinto a los anteriores por lo que se ha clasificado de manera individual.

Teniendo el conocimiento de la función que desempeña cada uno de estos compuestos podemos elegir un sistema de protección adecuado a un compuesto de hule en particular.

Algunos estudios se han desarrollado en torno a la aplicación de las ceras como agentes protectores de la intemperie, sin embargo las técnicas analíticas empleadas resultan poco accesibles para la industria hulera.

En el presente trabajo se intenta aplicar dicha información para enfocarla a algunas ceras de producción nacional.

Los objetivos que se planean cubrir son los siguientes:

- Destacar la importancia actual de las ceras como agentes protectores de la intemperie
- Distinguir a las ceras desde el punto de vista de su aplicación
- Visualizar los medios de evaluar su capacidad protectora en un compuesto de hule.

Para el primer punto, se harán comparaciones entre la acción de las ceras y los antidegradantes de tipo químico, analizando las ventajas y desventajas relativas al empleo de cada uno de ellos.

Se enunciarán los métodos de laboratorio seguidos así como el em

pleado en esta tesis.

Haciendo un poco de historia, y tomando como una de las definiciones aceptadas de antioxidante aquella que dice que son sustancias que cuando se añaden al hule, retardan los efectos de la oxidación atmosférica, nos tenemos que remontar a los días anteriores al descubrimiento de la vulcanización por Good Year.

En aquella época los procesadores de hule tenían muchos problemas por la pérdida inmediata de propiedades del hule natural con los cambios de temperatura; ya que cuando hacía calor, el hule se volvía suave y pegajoso y cuando hacía frío, se tornaba muy duro y tieso. La adición de azufre aunado a la aplicación de calor para vulcanizar el hule, eliminó en gran medida dichos problemas, por lo que se consideró al azufre como el primer antioxidante.

Siguiendo el desarrollo de los antioxidantes en forma cronológica podemos decir que hubo pocos descubrimientos verdaderamente importantes en el arte de preservar el hule hasta el año de 1906 cuando Oeslanger empezó a utilizar materiales orgánicos para acelerar el proceso de vulcanización. Algunos de estos materiales como el mercaptobenzotiazol (MBT), que es un buen acelerador, también posee muy buenas propiedades antioxidantes.

En 1918 Moreau y Dufraise descubrieron que la oxidación de muchos compuestos orgánicos podía ser retardada considerablemente por ciertos compuestos químicos llamados "antioxígenos". Aunque el mecanismo que propusieron en aquella época no es aceptado en la actualidad, su descubrimiento dio lugar a la proliferación de dichos materiales protectores en la industria huletera.

C.C. Davis en 1932 en "Vanderbilt News" decía que para obtener compuestos con buenas propiedades de envejecimiento, se debían usar vulcanizaciones con muy poco o nada de azufre y que si el compuesto estaba bien vulcanizado, no habría necesidad de usar antioxidante alguno. No obstante que estas afirmaciones son válidas, representan un aumento considerable en el costo del producto final.

En la actualidad el uso de antioxidantes, antiozonantes y ceras se ha extendido en gran medida.

II. GENERALIDADES SOBRE ARTICULOS DE HULE

II.1. INGREDIENTES DE UN COMPUESTO Y SUS FUNCIONES

Diseñar un compuesto de hule consiste en seleccionar los tipos de ingredientes que participaran en la fórmula, especificar las cantidades de dichos materiales y definir la manera de procesarlos.

Este diseño se rige bajo las siguientes condiciones:

- Satisfacer las exigencias del producto terminado y
- Asegurarse de que el costo total del producto sea el mínimo posible.

Una fórmula de hule esta constituida por:

1. Base elastomérica
2. Cargas reforzantes y cargas inertes
3. Auxiliares de proceso
4. Antidegradantes
5. Sistema de vulcanización
6. Ingredientes varios

1. BASE ELASTOMERICA

El componente más importante en una formulación es el polímero y la selección de éste implica la consideración de su procesabilidad y su costo así como la resistencia que ofrece frente a solventes, altas temperaturas y condiciones atmosféricas severas.

A continuación se enlistan los 15 elastómeros comerciales más comunes:

- Hule natural (NR-) * NATURAL RUBBER
- Poli-isopreno sintético (IR-) ISOPRENE RUBBER
- Polímeros de estireno-butadieno (SBR-) STYRENE, BUTADIENE RUBBER
- Policloropreno (CR-) CHLOROPRENE RUBBER
- Poli-isobutileno (IIR-) ISOBUTENE, ISOPRENE RUBBER
- Poliuretano (AU-, EU-) POLYESTER, POLYETHER URETHANE
- Polímeros de etileno-propileno (EPM-, EPDM-) ETHYLENE, PROPYLENE DIENE POLYMETHYLENE
- Polietileno clorosulfonado (CSM-) CHLORO, SULFONYL POLYETHYLENE
- Poliacrilato (ACM-) ACRYLATE, COPOLYMER MONOMER
- Poli-sulfuro
- Poli-butadieno (BR-) BUTADIENE RUBBER
- Fluoroelastómeros (FKM-) FLUORO, PERFLUOROALKYL POLYMETHYLENE
- Nitrilo (NBR-) NITRILE, BUTADIENE RUBBER
- Silicón (MQ-) METHYL SILICONE
- Epiclorhidrina (CO-) POLYCHLOROMETHYL OXIRANE

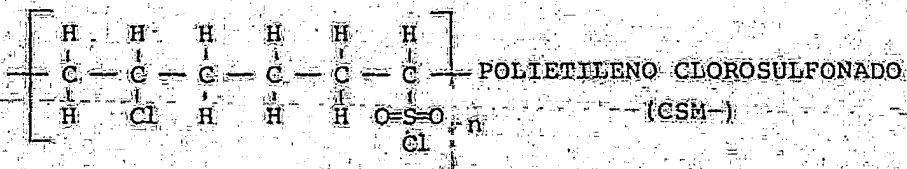
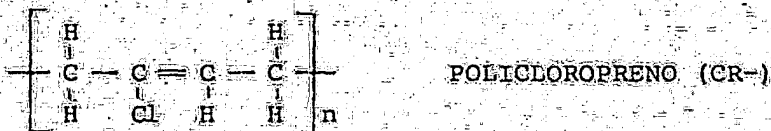
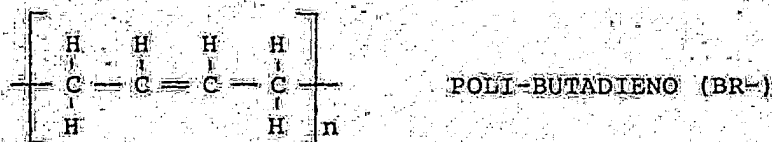
En una formulación es posible emplear mezclas de cualquiera de éstos para reducir costos o incluso mejorar propiedades del producto.

Es muy frecuente expresar las proporciones de los distintos ingredientes en base a 100 partes de elastómero.

La estructura del elastómero base es fundamental para diseñar un compuesto que resista condiciones atmosféricas severas. Dentro de esta gama de posibilidades de elección de elastómeros, existen muchos que no son afectados por el intemperismo, sin embargo existen razones de índole económica y de aplicación que restringen el uso de esos elastómeros. Tal es el caso de las llantas donde las condiciones dinámicas de servicio y su costo nos limitan al uso de elastómeros que sí son susceptibles al ataque atmosférico.

Estudiando los mecanismos de ataque del oxígeno y del ozono, se ha descubierto que la presencia de dobles enlaces en la cadena principal del polímero los hace más susceptibles a la degradación que aquellos que no los tienen.

A continuación se muestra la estructura de algunos elastómeros:



El agente reforzante más importante para todos los hules es el negro de humo. Los negros de humo imparten al hule resistencia a la abrasión; de ésta propiedad se deriva el nombre de reforzante.

El tamaño de las partículas de negro así como su estructura son un factor determinante en el grado de reforzamiento que impriman al compuesto.

En el mercado existe un gran número de calidades de negros de humo que se diferencian por su método de fabricación.

Es importante considerar que los negros de humo tienen propiedades de activación sobre la reacción de vulcanización; reduciendo así la necesidad de agentes vulcanizantes y como consecuencia el costo. Por ésta razón es imperativo lograr para éstas cargas una dispersión muy buena.

Existen también cargas reforzantes no-negras entre las que pueden citarse las siguientes: la sílice de partícula fina, el silicoaluminato de sodio, el silicato de calcio, el óxido de zinc, el blanco fijo (sulfato de bario) y los caolines duros.

En el caso en que se empleen estos reforzantes no-negros, es conveniente hacerlo a temperaturas altas para reducir en lo posible los problemas asociados con la humedad que poseen. Presentan frecuentemente problemas de incorporación y su acidez es responsable de la retardación del curado* ocasionando la necesidad del uso de otros ingredientes como las aminas y los glicoles.

En una formulación también pueden emplearse materiales que no posean propiedades reforzantes, siempre y cuando las condiciones de calidad lo permitan; éstos materiales actúan sólo como diluyentes o cargas inertes, para reducir el costo del producto.

Entre estas substancias se encuentran las siguientes: el carbonato de calcio (precipitado o molido), el talco, ciertas tierras diatomáceas y algunos caolines.

3. AUXILIARES DE PROCESO

Los auxiliares de proceso como su nombre lo indica, son aquellos ingredientes que facilitan la incorporación de los distintos componentes a la base elástica. Los factores involucrados en la selección de estos materiales son: compatibilidad con el polímero, costo, eficiencia, destemimiento y propiedades a baja temperatura.

El ejemplo más importante de estos materiales lo constituyen los aceites derivados del petróleo.

*término empleado para referirnos a la vulcanización.

La compatibilidad entre el aceite y el elastómero es la primera consideración y se puede definir en términos de parámetros de solubilidad en el hule.

El costo puede analizarse en función de la plasticidad requerida de un cierto producto; es decir cuando el aceite deba cubrir también la función de plastificante.

La eficiencia se juzga de acuerdo a la cantidad de aceite necesaria para mejorar el procesamiento y las propiedades finales que le imprima al compuesto.

Cuando los requerimientos de calidad lo permiten, es posible utilizar grandes cantidades de aceite en combinación con proporciones elevadas de cargas (reforzantes y/o no-reforzantes) para abaratar la mezcla; en éstos casos el aceite recibe el nombre de extendedor.

4. ANTIDEGRADANTES

El capítulo IV está dedicado a éstos ingredientes

5. SISTEMA DE VULCANIZACION

El criterio para elegir el sistema de vulcanización en una formulación es muy similar al que se aplica para la elección de la base elastomérica. No obstante, en éste caso el costo suele ser secundario comparado con la importancia que tiene la velocidad de curado y el estado de vulcanización deseado.

Con éste sistema debe lograrse un equilibrio entre las propiedades manteniendo seguridad en el proceso y las condiciones de vulcanización óptimas.

El sistema de vulcanización se divide en:

5.1 ACTIVADORES

5.2 ACELERADORES Y

5.3 AGENTES VULCANIZANTES

5.1 Los activadores son aquellos compuestos que son capaces de reaccionar con los aceleradores para promover el proceso de vulcanización.

El activador inorgánico más comúnmente empleado en las formulaciones es el óxido de zinc, que siempre debe ir acompañado de un ácido graso, para que se tome una sal soluble en el hule. El ácido estearico es el más frecuentemente usado; aunque los ácidos oléico, palmítico, láurico y mezclas de éstos, tienen importancia.

5.2 Los aceleradores son sustancias que se utilizan para incrementar la velocidad de reacción entre el elastómero y el azufre. De su empleo resultan mejores propiedades físicas y mayor resistencia al envejecimiento. El empleo de aceleradores además garantiza mayor uniformidad en el estado de vulcanización

de artículos muy gruesos.

Estos compuestos pueden clasificarse de acuerdo a la rapidez que imprimen a la vulcanización en:

Aceleradores de acción retardada

Aceleradores de rapidez moderada

Aceleradores rápidos

Aceleradores ultra-rápidos

Los aceleradores de acción retardada reducen el riesgo de una vulcanización durante el procesado del material debido a que a las temperaturas normales de mezclado son inertes y una vez expuestos a la temperatura de vulcanización, la conducen rápidamente; el estado de vulcanización es bastante elevado y muestran escasa reversión.

Entre los aceleradores de rapidez moderada puede citarse a la difenilguanidina (DPG) cuyo uso es muy popular en combinación con los aceleradores ultra-rápidos y los de acción retardada para elevar el estado de vulcanización sin afectar la seguridad del proceso.

Los tiazoles representan la familia más popular entre los aceleradores rápidos.

Los aceleradores ultra-rápidos (Tiuramilos y Ditiocarbamatos) se emplean sólo en aquellos casos donde se desee que la vulcanización se lleve a cabo a temperatura ambiente, de otro modo, casi siempre se utilizan combinados con aceleradores menos reactivos.

5.3 Agentes vulcanizantes. El azufre es el agente vulcanizante más importante en virtud de su bajo precio que lo mantiene en un primer plano desde el punto de vista comercial; a pesar de que la vulcanización con azufre es la más adversa en cuanto a la retención de propiedades originales durante el envejecimiento.

El precio de otros compuestos sin los problemas que el azufre introduce es de treinta a sesenta veces superior, por lo que el empleo de aquellos queda limitado a casos excepcionales.

Del azufre existe una modificación alotrópica conocida como "azufre insoluble" que tiene la particularidad de no enigrar al exterior, sin embargo su empleo debe tomar en cuenta que esta forma alotrópica no es estable a temperaturas superiores a 90°C, consecuentemente el proceso de mezclado con esta clase azufre debe realizarse por debajo de tal temperatura, ya que de lo contrario se produce una reversión al azufre rómico de características migratorias.

Este tipo de azufre (insoluble) se emplea en compuestos que requieran muy

alta adhesividad.

6. INGREDIENTES VARIOS

Entre los más importantes podemos mencionar los siguientes:

6.1 Resinas

6.2 Retardadores

6.3 Ingredientes de propósitos específicos

6.1 En muchos casos es frecuente encontrar a las resinas junto con los auxiliares de proceso debido a que su aplicación es similar a la de éstos. Sin embargo, también tienen usos muy importantes como adhesivos y como agentes vulcanizantes en combinación con aceleradores y reforzantes.

6.2 Los retardadores tienen mucha importancia como reductores de la velocidad de vulcanización. Su aplicación la encuentran en el reprocesamiento de materiales asegurando que el trabajo mecánico y el calor que se le aplica a un material no provoquen vulcanización prematura. Entre los retardadores más comúnmente empleados se encuentran: el ácido benzóico, el ácido salicílico, el anhídrido ftálico, la difenil nitrosamina y el N-Ciclohexil tioftalimida.

6.3 Aquí podemos encontrar otros ingredientes muy importantes como son: retardadores de la llama, odorizantes, colorantes, esponjantes y lubricantes.

II.2. PROCESOS DE MANUFACTURA

Las aplicaciones comerciales para el hule natural o sintético sin vulcanizar son muy limitadas ya que en esta forma, los elastómeros son plásticos y solubles, restringiéndose su uso a la fabricación de adhesivos, selladores y algunos otros.

Las mayores y más importantes aplicaciones para el hule en cualquiera de sus formas, consideran la incorporación al elastómero de muchos componentes — dentro de una formulación, la cual se establece de acuerdo al producto que se desea obtener. La mezcla debe homogenizarse y transformarse en una masa que se pueda manejar con facilidad para después someterse al proceso de vulcanización. Esto supone desde luego, una serie de procesos y operaciones que se explican a continuación:

1. PLASTIFICACION

La primera etapa en los procesos de manufactura de artículos de hule, es hacer éste más plástico, de manera que se incorporen con facilidad los distintos ingredientes que se le añaden.

La plastificación se puede llevar a cabo en mezcladores abiertos o cerrados en los cuales se mastica la mezcla para romper y reducir el tamaño de las moléculas de elastómero; este proceso puede ayudarse con la aplicación de calor o añadiendo compuestos químicos llamados peptizantes que actúan a temperaturas arriba de 80°C; es muy frecuente aplicar una mezcla de éstos efectos.

2. MEZCLADO

Un molino mezclador consta esencialmente de dos rodillos paralelos que giran a diferentes velocidades y en sentidos contrarios; entre ellos se coloca el hule y después se añaden los ingredientes. Los rodillos operan a temperaturas del orden de 60°C que se mantienen mediante un enfriamiento energético de los mismos.

Los cojinetes en que descansa el rodillo trasero, son fijos, en tanto que los que soportan el rodillo delantero son móviles, lo que hace posible variar la distancia entre ambos rodillos. La velocidad de rotación del rodillo trasero es siempre superior que la del delantero.

Este molino mezclador corresponde a los llamados mezcladores abiertos.

Los mezcladores cerrados, mezclan el compuesto dentro de una cámara cerrada por medio de cuchillas; uno de los mezcladores más populares de este tipo es el que se conoce como Bambury, introducido en la industria hulera en 1916 por F. H. Bambury.

Estos Bambores reducen el tiempo de mezclado debido a la aplicación de alta presión y velocidad de los rotores más elevada.

Es muy importante automatizar lo más posible las operaciones de carga y descarga de material para reducir los tiempos de procesado; para lograr esto se emplean actualmente balanzas automáticas, mezclas maestras (master batches) y otros dispositivos especiales. En el procesado de mezclas de hule, es frecuente dividir un proceso en dos pasos; de tal manera que en el primero se mezclan los ingredientes que al masticarse generan mucha temperatura por ejemplo los negros de humo y en general las cargas reforzantes y no-reforzantes. El paso posterior sería el proceso conocido como aceleración en el cual se añaden todos los componentes que constituyen el sistema de vulcanización a excepción de los activadores. Las ceras y los antidegradantes químicos se añaden normalmente en el primer paso por dos razones, en el caso de las ceras por la facilidad de procesamiento, es decir de incorporación y en el caso de los antidegradantes químicos porque empiezan a actuar desde el momento del mezclado a alta temperatura inhibiendo la degradación.

La tubuladora es otro tipo de mezclador diseñado para evitar las desventajas que involucran las operaciones manuales de mezclado; en éstas se lleva a cabo la mezcla de hule y los ingredientes por medio de uno o varios gusanos, para obtener una masa homogénea. Un ejemplo típico de este tipo de mezcladores lo representa el Plastificador Gordon.

3. PREFORMADO

Después de que se ha procesado el hule, es necesario darle una configuración física similar a la que tendrá como producto terminado. En las calandrias, extrusoras y prefomadoras se lleva a cabo esta operación previa a la vulcanización.

Las calandrias consisten de 3 o 5 rodillos en combinaciones diferentes, aunque pueden tener 4 o 6. El trabajo que se realiza en una calandria es de dos tipos generales:

Formación continua de largas hojas del producto y

Prensado mecánico de una película delgada de hule sobre un sustrato celulósico.

Los rodillos de las calandrias se ajustan para controlar el espesor deseado de la película de hule, al tiempo que éste pasa entre ellos; los rodillos pueden girar a velocidades iguales o diferentes de acuerdo a la operación.

Los rodillos de las calandrias cuentan con sistemas de control de temperatura, la cual es vital para asegurar la uniformidad de la película así como

la suavidad de la misma.

Las extrusoras consisten de una pieza cilíndrica con un tornillo o gusano que gira sobre su eje, éste empuja al compuesto que se alimenta en la parte posterior hacia el frente, donde se encuentra con un dado hueco cuya sección transversal corresponde a la forma del producto que se obtendrá. Este sistema es empleado donde se fabrican mangueras o cañuelas para automóviles.

Las preformadoras son muy similares en operación a las extrusoras ya que también poseen un dado hueco por donde pasa el material; pero en lugar de tener un tornillo o gusano, cuentan con un pistón que empuja al material hacia el dado; inmediatamente después se encuentra una cuchilla automática que va cortando pequeños trozos de hule. Este sistema se utiliza donde se fabrican artículos moldeados.

4. VULCANIZACIÓN

La vulcanización se puede llevar a cabo en frío o en caliente; sin embargo, la vulcanización en caliente con mucho es la más empleada y se puede llevar a cabo en moldes o en autoclaves.

Generalmente la vulcanización se realiza a temperaturas entre 95 y 160°C por periodos de tiempo que varían de acuerdo al artículo que se desea tratar.

Los artículos de hule moldeado, se forman y vulcanizan en una misma operación, mediante la aplicación simultánea de presión y calor.

Algunos otros artículos como mangueras y cañuelas debido a su forma final, deben vulcanizarse en autoclaves, en las cuales se introduce el material en estantes especiales y se aplica directamente vapor a presión.

5. ACABADO FINAL

Un aspecto muy importante en los procesos de manufactura del hule y especialmente cuando se trata de artículos moldeados, es la operación de acabado o desvirado para retirar el exceso de hule y las rebabas de las piezas vulcanizadas. Esta operación se realiza mecánicamente o manualmente con tijeras, esmeriles o cepillos de alambre.

III. DEGRADACION POR AGENTES ATMOSFERICOS

III.1 CAMBIOS FISICOS OCURRIDOS EN EL HULE

En esta sección se hablará de los distintos efectos que producen el oxígeno y el ozono de manera individual sobre el polímero; haciendo mención en III.2 de las reacciones involucradas en los procesos degradativos.

En la tabla 1 podemos observar los distintos tipos de envejecimientos y las fallas físicas asociadas a éstos.

Como se dijo al principio, la acción que pueden ejercer los agentes oxidantes van desde la alteración de la apariencia hasta la inutilidad de la pieza como consecuencia de su ruptura.

1. ENVEJECIMIENTO DURANTE EL ALMACENAJE

El envejecimiento durante el almacenaje es el tipo más común de degradación en el hule y está caracterizado por un cambio en propiedades físicas, que conducen a la reducción en la resistencia a la tensión y en la elasticidad; en casos extremos el hule se vuelve tieso y resinoso.

Los cambios físicos experimentados por el hule durante el envejecimiento oxidativo se deben al rompimiento de moléculas de cadenas largas, al rompimiento de puentes de azufre y a la formación de otros enlaces.

Diferentes elastómeros se comportan de distintas maneras, así por ejemplo el hule natural y el butilo se ablandan fácilmente. El SBR, acrilonitrilo y el policloropreno se endurecen sin pasar por el estado de ablandamiento, indicando esto que las reacciones de formación de puentes son las que predominan.

2. ENVEJECIMIENTO TERMICO

El efecto de elevadas temperaturas sobre el hule es el de acelerar la degradación masiva por oxidación, de tal manera que la reducción en propiedades físicas descritas antes, se hacen más evidentes en una etapa previa. Es posible que el aumento de temperatura ocasione una degradación térmica única por formación de puentes.

En servicio se requiere que ciertos productos de hule resistan altas temperaturas, tal es el caso de bandas transportadoras que manejan coque caliente y en el armazón de las llantas que operan en condiciones de alta velocidad. Para condiciones extremas como éstas se requiere de técnicas especiales de formulación para mejorar la resistencia térmica de la estructura reticulada original además de proveer de una mayor protección antidegradante.

TABLA 1

TIPOS DE ENVEJECIMIENTO Y FALLAS

TIPO	FACTOR ESPECIFICO	AGENTE	TIPO DE FALLA FISICA
1. ENVEJECIMIENTO DURANTE EL ALMACENAJE	NINGUNO	OXIGENO	PERDIDA LENTA DE TENSION A LA RUPTURA Y ELASTICIDAD
2. ENVEJECIMIENTO TERMICO	CALOR	OXIGENO	PERDIDA DE TENSION A LA RUPTURA Y ELASTICIDAD
3. RAJADURAS POR OZONO	ELONGACION BAJO CARGA	OZONO	APARICION DE NUMEROSAS RAJADURAS EN ANGULO RECTO A LA DIRECCION DE LA ELONGACION
4. RAJADURAS POR FLEXION	RUPTURA MECANICA	OZONO	OCURRE A MENUDO JUNTO CON LA ANTERIOR DANDO FORMAS COMPLEJAS DE LAS RAJADURAS
5. ENVEJECIMIENTO POR ACCION DE LA LUZ	LUZ	OXIGENO	FORMACION DE "PIEL DE ELEFANTE"
6. ENVENENAMIENTO METALICO	SALES DE FIERRO, COBRE Y MANGANESO	---	PERDIDA MUY RAPIDA DE TENSION A LA RUPTURA Y ELASTICIDAD

3. RAJADURAS POR OZONO

Se sabe que el ozono da lugar a la formación de grietas en el hule, cuando este se encuentra sometido a algún esfuerzo que deforme la pieza. Investigando el mecanismo de ataque de ozono se ha llegado a la conclusión de que la formación de grietas se debe a la energía potencial elástica almacenada en la red del polímero. Si este nivel de energía es suficientemente alto para abrir las pequeñas fisuras que se forman inicialmente en la superficie por el efecto del ozono, las capas inferiores del polímero quedarán expuestas como superficies frescas al ataque y las grietas crecerán en longitud y profundidad.

Cabe señalar aquí que aquellos elastómeros que se exponen al ozono en ausencia de elongación o deformación aún a altas concentraciones permanecen relativamente intactos. Lo que sucede es que bajo estas circunstancias el ozono ataca rápidamente los dobles enlaces en la superficie de elastómeros insaturados produciendo poliozonidos hasta una profundidad de alrededor de 100 Å. Esta capa de ozonidos en la superficie protege el resto de las capas y el ataque por ozono prácticamente se detiene.

4. RAJADURAS POR FLEXION

La formación de grietas en ángulo recto a la dirección de la deformación o el rompimiento por flexión son el resultado de la fatiga dinámica. En general se cree que las pequeñas grietas se desarrollan inicialmente como un resultado del ataque por ozono y una tensión excesiva en alguna irregularidad de la superficie. Estas pequeñas grietas crecen bajo la influencia de rompimientos moleculares por oxidación y deformación mecánica, la naturaleza y la dirección de la deformación gobiernan la velocidad y el grado de crecimiento de las grietas.

5. ENVEJECIMIENTO POR ACCION DE LA LUZ

Quando los productos de hule, especialmente de colores claros, son expuestos al envejecimiento atmosférico, se les forma gradualmente una piel dura e inelástica en la superficie que eventualmente se rompe. En artículos de espesor considerable, dicha piel suele prevenir de una mayor degradación en el cuerpo del producto, tanto tiempo como éste permanezca en reposo. Cuando tenemos productos relativamente delgados éste efecto que también es conocido como "crazing" o "piel de elefanta" no sólo echa a perder la apariencia sino que además puede hacer al artículo inservible. El crazing experimentado

*crazing, palabra técnica norteamericana empleada para denotar agrietamiento muy fino.

es a menudo acompañado por una aparición de polvo en la superficie.

Este efecto es semejante al de calceado que se presenta en las pinturas, o sea la pérdida de la integridad superficial por oxidación que hace que la pigmentación se separe del agente aglutinante y que sea desprendido fácilmente por frotación.

El crazing se debe a la formación de radicales libres en la superficie por acción de la energía de la luz dando como resultado la aceleración del proceso de degradación por oxidación en la superficie, ocasionando una piel dura y resinosa que se descompone con la humedad.

6. ENVENENAMIENTO METALICO

Los iones de metales pesados (principalmente fierro, manganeso y cobre) catalizan las reacciones de oxidación del hule. La medida correctiva inicial debe ser eliminar tanto como sea posible todas las fuentes de estos metales indeseables. Los compuestos de cobre y manganeso que son solubles en el hule (en forma de estearatos y oleatos) son particularmente activos ya que representan una fuente directa de iones de metales pesados. Aun las formas menos solubles como los óxidos de dichos metales pueden causar problemas, en virtud de que reaccionan con los ácidos grasos que normalmente se emplean en una formulación para formar especies más solubles.

III.2 REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS EN EL PROCESO DE DEGRADACION

La degradación física que experimentan algunos compuestos de hule es consecuencia de la oxidación del polímero. En esta sección se revisaran los posibles mecanismos de las reacciones químicas involucradas en el proceso de degradación para comprender el papel que juegan el oxígeno y el ozono en este proceso y las diferentes maneras en que un antidegradante puede actuar.

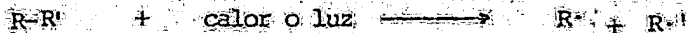
Se cree que el oxígeno cuando se combina con el hule causa dos efectos, que son: a) Rompimiento de cadenas largas del polímero y b) Formación de puentes.

El rompimiento de cadenas se manifiesta como una pérdida de la resistencia a la tensión y un aumento en la elongación final, tal es el caso del hule natural y el poli-isopreno. La formación de puentes en cambio es típica de los hules SBR y otros similares; provoca rigidez y fragilidad en el hule que se manifiesta en un incremento en el módulo y en algunas ocasiones un incremento en la dureza.

El papel que juega el oxígeno en el envejecimiento de los hules, es el de originar la propagación de una serie de reacciones repetitivas y autocatalíticas que conducen a la degradación del polímero.

A continuación veremos el posible mecanismo del rompimiento de cadenas:

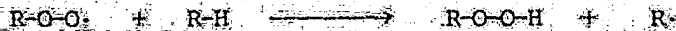
1. Se forman radicales libres en el sustrato con la energía del calor o de la luz. Estos radicales libres pueden resultar de la descomposición de enlaces inestables $O-O$ en el caso de peróxidos. También pueden formarse por la disociación de uniones más estables como las de $C-O$ o $C-H$.



2. Estos radicales libres reaccionan con el oxígeno para formar radicales peróxido.

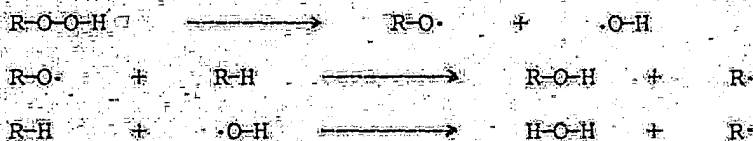


3. Los radicales peróxido son entidades reactivas que tienen afinidad por átomos de hidrógeno, los cuales sustraen de otra molécula.



4. Este radical libre es capaz de repetir todo este proceso reaccionando primero con oxígeno y después con otra molécula de sustrato. Esta reacción no es en sí autocatalítica, ya que por colisión algunos radicales libres se pue-

den unir frenando el proceso de oxidación. La naturaleza autocatalítica de la oxidación radical en que el otro producto de la reacción que es un hidropéroxido, es un compuesto relativamente inestable y lentamente se descompone en radicales libres que inician nuevas reacciones en cadena.



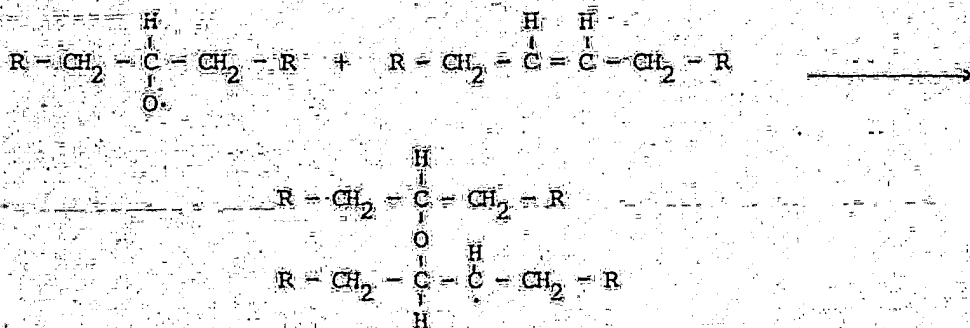
El punto principal de las reacciones anteriores es la introducción de los grupos hidropéroxidos en varios puntos de la cadena polimérica. La descomposición de estos grupos es lo que origina el rompimiento de la cadena del polímero.

El otro mecanismo de oxidación importante es el de la formación de puentes. El mecanismo de este proceso, no está en la actualidad perfectamente demostrado pero se han hecho algunas deducciones acerca de esta reacción.

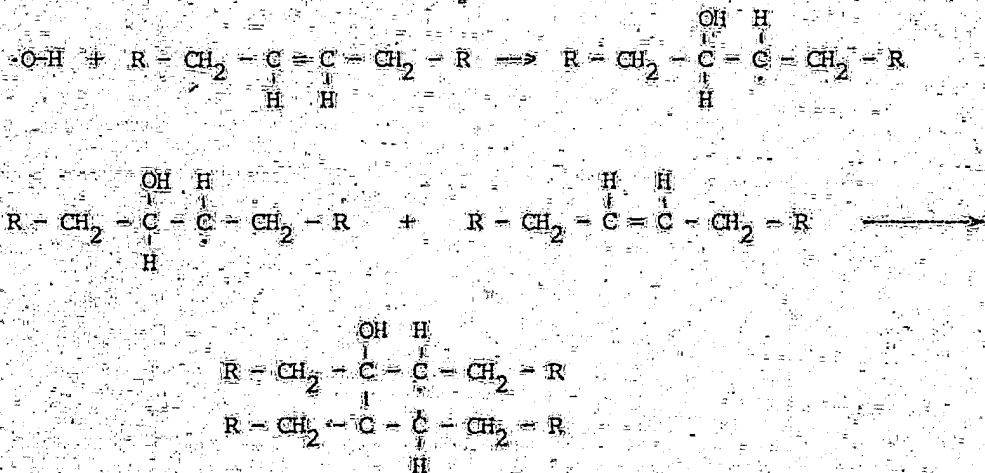
Se sabe que también se efectúa por mecanismo de radicales libres.



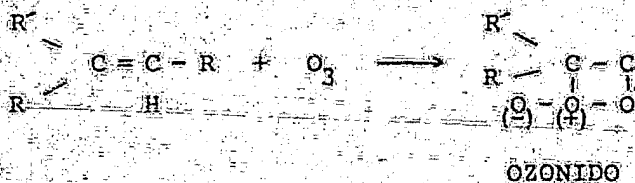
Este radical libre puede reaccionar a su vez con otro radical del mismo tipo, puede reaccionar también con oxígeno para formar otro grupo peróxido o bien, puede reaccionar con un doble enlace de otra cadena para formar otro puente.



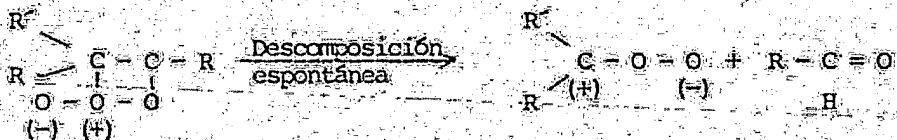
por otra parte el radical oxhidrilo que resultó de la descomposición original del peróxido podría iniciar una serie similar de reacciones que daría lugar a más puentes.



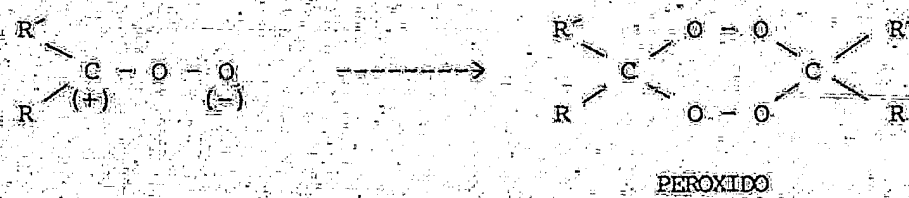
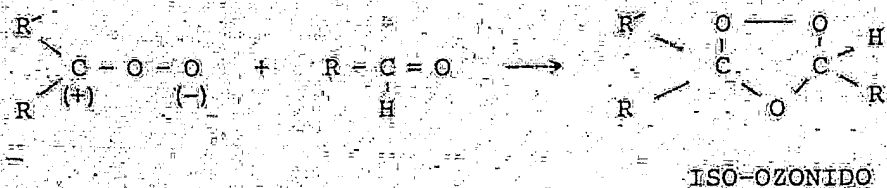
Ahora veremos el mecanismo propuesto para definir el ataque por ozono. Químicamente el ozono no es solamente un fuerte agente oxidante, sino que también constituye un reactivo específico para dobles enlaces carbono-carbono de compuestos olefinicos. La reacción del ozono con las uniones olefinicas procede de la siguiente manera:



El ataque inicial del ozono provoca la formación del ozonido, el cual es muy inestable y de inmediato se descompone.



El radical peróxido y el aldehido dan lugar a la formación de iso-ozonidos y peróxidos.



Los iso-ozónidos y los peróxidos son compuestos muy poco estables y es esta inestabilidad la que provoca finalmente el rompimiento de la cadena por reacción de hidrólisis y otros tipos de descomposición.

III.3 FACTORES MAS IMPORTANTES RELACIONADOS CON LA RESISTENCIA DE UN COMPUESTO

Como se dijo en la parte III.1, el hule natural y el butilo se degradan por rompimiento de cadenas moleculares que se manifiesta como ablandamiento y pegajosidad; este hecho se puede corroborar con análisis químicos que nos indican la presencia de grupos aldehidos, cetonas, alcoholes y eteres. El SBR, neopreno, polibutadieno y acrilonitrilo se degradan por formación de nuevos enlaces que repercuten aumentando la fragilidad del compuesto.

La magnitud del ablandamiento o fragilidad adquiridas por el hule dependen de varios factores que los podemos clasificar en externos o independientes del hule e internos o intrínsecos al hule.

FACTORES EXTERNOS

1. Concentración de Oxígeno
2. Concentración de Ozono
3. Temperatura
4. Fatiga dinámica
5. Luz e intemperie
6. Radiación atómica

FACTORES INTERNOS

1. Tipo de elastómero
2. Grado de vulcanización
3. Sales de metales pesados
4. Tipo de ingredientes
5. Procesamiento
6. Agentes protectores

De muchos de estos factores se habló ampliamente en III.1 por lo que sólo se tratarán los restantes.

RADIACION ATOMICA

El caso de la radiación atómica es similar al efecto de alta temperatura; es decir una vez que exponemos un compuesto de hule a la radiación atómica, se presenta una pérdida de la resistencia a la tensión y un incremento en el módulo. Bajo estas circunstancias, los electrones de alta energía o rayos gamma chocan con el polímero produciendo electrones secundarios, los cuales producen más electrones por colisión con el polímero, las subsecuentes reacciones conducen a la degradación del elastómero por corte de cadenas o por formación de nuevos enlaces.

La formación de nuevos enlaces predomina en la mayoría de los polímeros; en cambio el rompimiento de cadenas es común en aquellos polímeros que no contienen hidrógenos alfa con respecto a los grupos metilénicos (poli-isobutileno, metil-metacrilato, etc.)

Entre los factores internos podemos comentar los siguientes:

GRADO DE VULCANIZACION

Del grado de vulcanización depende directamente la magnitud del ataque oxidativo y por ende el grado de degradación. El grado de vulcanización es una medida del número de reticulaciones formadas después de la vulcanización del hule. Es decir, a mayor número de enlaces olefinicos sin saturar con azufre, mayor es el grado de absorción de oxígeno (principalmente) en el compuesto.

El grado de vulcanización óptimo desde el punto de vista de las propiedades físico-mecánicas que alcanza el compuesto y de costo es aquel en el que se alcanza el 90% de la vulcanización máxima, sin embargo se ha probado que por encima de ese límite e incluso llegando a 100% de vulcanización las propiedades de envejecimiento se ven mejoradas marcadamente.

TIPOS DE INGREDIENTES

Los principales ingredientes que influyen en el grado de deterioración son las cargas reforzantes, las cargas inertes y los aceites auxiliares de proceso; aunque su efecto es indirecto, es importante también conocerlo.

Estos ingredientes tienen la capacidad de promover o reducir la velocidad de emigración de las ceras.

Los siguientes datos corresponden a resultados experimentales de la influencia del tipo de carga en la velocidad de afloramiento de una cera.

A mayor poder reforzante, mayor es la emigración de la cera y así continúa hasta las cargas inertes que abaten el poder migratorio de los hidrocarburos cerosos.

A continuación se muestran las cargas en forma decreciente a su influencia negativa sobre la velocidad de emigración de cualquier tipo de cera:

- Negro de horno
- Negro de canal
- Caolines
- Negro de lámpara
- Ninguno
- Carbonatos de calcio

Otra influencia importante es el nivel de carga presente en una mezcla; ya que la resistencia a la tensión de muestras sometidas a ataque por ozono disminuye a medida que el nivel de carga aumenta.

Ahora bien, del tipo de aceite auxiliar, su concentración dentro del compuesto y la temperatura de exposición depende el grado de afloramiento de una cera. Los aceites aromáticos tienden a retardar la emigración, en tanto que los

aceites parafínicos y nafténicos pueden incrementar o abatir el proceso de afloramiento dependiendo de la temperatura de exposición. Experimentalmente se ha comprobado que a 30°C, la presencia de estos aceites favorece la difusión de las ceras y a 40°C la solubilidad de las ceras en ellos aumenta por lo que la cantidad de cera que emigra disminuye.

Continuando con la influencia de los tipos de ingredientes y desde un punto de vista químico, se puede decir que las vulcanizaciones con peróxidos que producen puentes C-C son más resistentes al ataque oxidativo. Así también, el empleo de donadores de azufre (sulfuros de tiuram, disulfuro de morfolina) que producen puentes mono y disulfuro mejoran la resistencia a la intemperie. El azufre en cambio produce puentes polisulfuros que son poco resistentes al ataque.

PROCESAMIENTO

La buena dispersión de los distintos ingredientes que participan en una mezcla garantiza la menor posibilidad de generación de puntos de fractura o inicios de desgarramiento. Los compuestos mal incorporados en una mezcla actúan como contaminaciones y su efecto repercute directamente en la prueba de tensión y de ataque por ozono.

Durante el mezclado del master-batch se debe tener precaución de no alcanzar temperaturas a las cuales empiece a ocurrir la degradación del polímero; en este paso se aplican normalmente los agentes antidegradantes. En algunos casos, especialmente cuando se trata de hule natural, SBR o polibutadieno es útil adicionar durante el proceso de aceleración del master-batch (mezclado del master con los ingredientes que constituyen el sistema de aceleración) agentes antidegradantes que ayudan a mantener la estabilidad del elastómero.

AGENTES PROTECTORES

Con el conocimiento de la acción de los agentes protectores sobre un determinado compuesto podremos elegir el mejor sistema de protección.

Un sistema de protección amplio incluye el empleo de antioxidantes, anti-ozonantes, ceras parafínicas y microcristalinas.

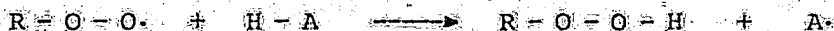
IV. ANTIDEGRADANTES

IV.1 ANTIDEGRADANTES DE TIPO QUIMICO

Una vez conocidos los mecanismos de la oxidación y ataque por ozono podemos señalar el mecanismo de protección de los antioxidantes de tipo químico. Estos antioxidantes, actúan como un freno a las reacciones en cadena, interponiéndose en el mecanismo y dando lugar a radicales libres.

La mayoría de los materiales usados como antioxidantes en el hule son derivados de las aminas aromáticas y los fenoles.

El mecanismo de un antioxidante de tipo fenólico es como sigue:



En este caso el antioxidante satisface el radical peróxido dándole un átomo de hidrógeno que necesita. El radical libre A no es suficientemente reactivo para continuar la cadena.

Los antioxidantes pueden actuar sobre cualquiera de los pasos de las reacciones de oxidación en las que se encuentran involucrados radicales libres:

- a). Por su presión a la formación de radicales libres inactivos
- b). Por desactivación de los pasos de propagación y
- c). Por descomposición de los peróxidos sin formación de radicales libres.

En la actualidad no está perfectamente esclarecido que es lo que hace que un antioxidante sea más efectivo que otro. Desde un punto de vista químico, es deseable tener un buen nivel de solubilidad en el hule y baja volatilidad.

Además de estas funciones, las características que debe reunir el antioxidante ideal son:

1. La substancia debe ser preferentemente un polvo de bajo punto de fusión, que fácilmente se disperse o se disuelva en el hule.
2. No debe tener propiedades acelerantes
3. No debe retardar la vulcanización
4. No debe emigrar a la superficie del hule
5. No deberá manchar ni decolorar artículos de colores claros o blancos cuando se expongan a luz solar
6. No deberá ser tóxico
7. Debe tener aplicación general

La mayoría de los antioxidantes y antiozonantes caen dentro de los siguientes grupos químicos. (Ver tabla 2).

TABLA 2

GRUPOS QUÍMICOS DE ANTIOXIDANTES Y ANTIOZONANTES

- Derivados fenólicos
 - Fenoles bloqueados
 - Bisfenoles bloqueados
 - Aminofenoles
- Hidroquinonas
- Aminas sustituidas
 - Difetilaminas
 - Naftilaminas
 - Fenilendiaminas
- Quinolinas
- Productos de la condensación de aldehídos o cetonas con aminas
- Parafenilendiaminas
 - Dialquil
 - Alquil-aril
 - Diaril
- Misceláneos
 - Fosfitos de arilo
 - Algunos ditiocarbamatos
 - Algunos imidazoles

Además de esta lista de materiales algunos otros como los tioacilos, imidacilos, ditiocarbamatos y sulfuros de tiuram que normalmente se consideran como aceleradores para el hule pueden ser incluidos también en esta lista por que con ellos se obtienen compuestos con buenas propiedades de envejecimiento.

En la tabla 3 veremos una lista que contiene la composición química así como las propiedades específicas de los antidegradantes más importantes en el mercado nacional.

En la tabla 4 se hace un resumen de la efectividad de los tipos principales de antioxidantes y antiozonantes.

TABLA 3

CARACTERISTICA, NOMBRE QUIMICO Y COMERCIAL DE ALGUNOS ANTIOXIDANTES Y
ANTIOZONANTES

ANTIOXIDANTES NO MANCHANTES	COMENTARIOS	PRODUCTOS COMERCIALES
2,6-Diterbutil-4-Metil fenol	Eficaz en NR y SBR, reduce el "crazing" a la intemperie	DBC BHT Inox. BHT
Fenol estirenado	Antiox. de uso general, no tan activo como los otros fenoles pero de menor costo	Novanox 21 Antiox. S Inox. EF
2,2-Metilen-Bis(4-Metil-6-terbutil fenol)	Buen antioxidante para NR y SBR; excelente para neopreno. Produce ligera coloración rosada	Novanox 2246 Antiox. BM
2,2-Metilen-Bis(4-Etil-6-terbutil fenol)	Antioxidante de uso general, más débil que el anterior pero no produce coloración rosada	Novanox 425
ANTIOXIDANTES SEMI-MANCHANTES		
Octil difenilamina	Antioxidante de uso general. Excelente protección contra calor, oxígeno y flexión	Novanox-8 Octamina Antiox. OL Antiox. OR
ANTIOXIDANTES MANCHANTES		
6-Etoxi, 1,1,2-Dihidro-2,2,4-trimetil quinolina	Antioxidante-antiozonante quinólico; impide agrietamiento por flexión, ata que por ozono y deterioro por envejecimiento	Antiox. W EQ-100

1,2- Dihidro-2,2,4-trimetil
quinolina polimerizada

El más potente antioxidante contra los
efectos de oxígeno y calor. Ligeramente
manchante a 0.5 partes

Novanox 12
Antiox. TOP

Producto de la reacción de
la difenilamina y la acetona
a alta temperatura

Buena protección contra el calor, oxígeno
y flexión; de uso general

Novaflex-100
BLE-25

Producto de la reacción de
la difenilamina y la acetona
a baja temperatura

Buena protección contra oxidación, fatiga
y flexión; de uso general

Novaflex-15
Aminox o Naugard

ANTIOZONANTES

N,N'-Bis-1,4-Dimetil-pentil
p-fenilen diamina

La más alta protección contra ozono en con-
diciones estáticas. Buena para condiciones
dinámicas. Resistencia a agrietamiento por
flexión. Protección antioxidante buena

Flexzone 4L

N-(1,3-Dimetil butil)- N-fenil
p-fenilen diamina

Antiozonante excelente bajo condiciones es-
táticas y dinámicas. Buena resistencia a
agrietamiento por flexión. Excelente prote-
cción antioxidante

Novazone IP
Flexzone 7L

N-Isopropil-N'-fenil- p-
fenilen diamina

El más potente antidegradante, combina las
funciones de antioxidante, antiozonante, -
protector contra agrietamiento por flexión
y desactivador metálico

Novazone IP
Flexzone 3C

Mezcla de diaril-p-fenilen
diaminas

Protección antiozonante a largo plazo. In-
hibe agrietamiento por flexión. Solubilidad
limitada en NR. Excelente antiozonante para
CR

Novazone AS

MISCELANEOS

Dibutil ditiocarbamato de Niquel

Antiozonante para SBR, NBR, IIR. Inhibidor
de envejecimiento térmico para CR y CSM

Inox. Ni

Fosfito de trianonil fenilo

Estabilizador-antioxidante para SBR y plásticos. Evita la resinificación de los polímeros durante la manufactura y almacenaje

Novarox FFM
Poligard

TABLA 4

GRADO DE EFECTIVIDAD DE LOS TIPOS PRINCIPALES DE
ANTIOXIDANTES Y ANTIOZONANTES

GRADO DE PROTECCION CONTRA	DERIVADOS FENOLICOS	AMINAS SUSTITUIDAS	DERIVADOS DE LA FENILENTAMINA	PRODUCTOS DE LA CONDENSACION DE ALDEHIDOS/CETONAS CON AMINAS
ENVEJECIMIENTO NATURAL	MODERADO-BUENO	MODERADO-BUENO	—	POBRE-BUENO
ENVEJECIMIENTO TERMICO	MODERADO	MODERADO-BUENO	—	BUENO-EXCELENTE
FLEXION	POBRE-REGULAR	REGULAR-BUENO	EXCELENTE	POBRE-MUY BUENO
OZONO	POBRE-REGULAR	POBRE-BUENO	EXCELENTE	POBRE-REGULAR
MANCHADO	BUENO-EXCELENTE	POBRE-REGULAR	POBRE	MALO-MODERADO

IV.2. CERAS PROTECTORAS

IV.2.1. COMPOSICION, CLASIFICACION Y PROPIEDADES

El tipo de ceras que se emplean en una formulación de hule corresponde a productos refinados del petróleo y su aplicación se basa en el hecho de que estos productos una vez integrados al hule tienden a emigrar a la superficie y formar una capa inerte al ataque de los agentes oxidantes atmosféricos.

Dichas ceras se pueden clasificar en parafínicas y microcristalinas; las ceras parafínicas están constituidas por parafinas normales (alcanos) con pequeñas proporciones de isoalcanos, con la fórmula $C_n H_{2n+2}$ donde los rangos de n son de 18 a 50 aproximadamente. De los isoalcanos, el 2-metil derivado es siempre la impureza predominante. En comparación con las ceras microcristalinas, las ceras parafínicas tienen menores pesos moleculares, menores puntos de fusión y mayor cristalinidad.

Las ceras en general son sustancias cristalinas que consisten de mezclas de hidrocarburos y son fácilmente analizadas en términos de la distribución del número de átomos de carbono de las moléculas que las constituyen usando cromatografía gas-líquido a alta temperatura.

Los refinadores de ceras las clasifican de acuerdo a los límites del punto de fusión promedio.

Las moléculas de las ceras parafínicas son capaces de alinearse para unirse por los extremos y adquirir una configuración macrocristalina.

Debido al proceso de emigración que sufren las ceras al estar incorporadas a un compuesto de hule, la facilidad de movimiento que posean, es un factor clave en la protección. La habilidad para emigrar de una cera depende a su vez del tipo específico de cera, la composición del hule y el tiempo y temperatura antes y después de la exposición al ambiente.

Es evidente que la movilidad de una cera dentro del hule, está relacionada con la complejidad estructural de aquella. Por ejemplo, los alcanos de menor peso molecular tendrán más facilidad de movimiento que los de alto peso molecular; y estos a su vez serán más rápidos que los de peso similar pero isoalcanos y mucho más rápidos que las moléculas altamente ramificadas de las ceras microcristalinas.

En la tabla 5 se pueden observar las diferencias entre los dos tipos de ceras.

Para cualquier cera o mezclas de ceras, hay una marcada dependencia sobre la temperatura de la cantidad de cera que aflera y para cada caso existe

TABLA 5

PROPIEDAD	CERAS PARAFINICAS	CERAS MICROCRISTALINAS
Peso molecular promedio	350 a 420	490 a 800
% de parafina normal	alto	bajo
% de isoparafinas y naftenos	bajo	alto
rango de punto de fusión (°C)	38 a 75	57 a 100
Longitud típica de cadena de carbonos	C-26	C-60

una temperatura a la cual la velocidad de emigración es máxima. Esto se debe al hecho de que la velocidad de formación de la capa esta determinada por el conflicto de parámetros de difusión de los componentes de las ceras con la solubilidad de éste en el hule, ambos se incrementan con la temperatura.

IV.2.2 IDENTIFICACION CUALITATIVA

Los proveedores de ceras declaran las siguientes características de estos productos: apariencia, tipo de cera, punto de goteo, densidad y en algunos casos aplicaciones; esta información debe ser corroborada en el laboratorio del cliente para tener un buen control de esas propiedades.

En realidad ninguna de esas características nos indica perfectamente cual cera nos proporciona óptima protección. Es por eso que todos esos parámetros se toman sólo como referencia para correlacionarlos posteriormente con la capacidad real de una cera para proteger contra el ataque atmosférico; esta evaluación se lleva a cabo incorporando una cera a un determinado compuesto de hule y observando las características protectoras que le imprime dicha cera.

La primera y casi siempre la más frecuente propiedad que se evalúa en un compuesto sólido es el punto de fusión que corresponde en este caso al punto de goteo. Este punto de goteo es una de las técnicas más comunes para determinar punto de fusión de las ceras por la facilidad de elaboración que implica. Esta técnica consiste en lo siguiente: se coloca un tapón (que se acople a un tubo de ensayo) a un termómetro (se puede emplear uno de escala 0-100 °C y subdivisiones de 0.1 °C para mayor precisión). En un vaso de precipitados se funde una muestra de cera a la cual se le introduce el bulbo del termómetro, una vez que haya solidificado una capa de cera en torno al bulbo, se coloca el termómetro en el tubo de ensayo y se calienta lentamente a fuego directo. La temperatura a la cual se desprende la primera gota del bulbo corresponde al punto de goteo.

En esta tesis se analizan cuatro diferentes ceras que se identificaron como A, B, C y D. en las que la cera A y B son parafínicas y la C y D son microcristalinas.

El punto de fusión de estas cuatro muestras determinado en un Fisher Johns 12-144-1 a una velocidad de calentamiento de 40 unidades, es el sig.:

	P _{fus} (°C)
CERA A	50-55
CERA B	61-63
CERA C	51-54
CERA D	57-60

Un medio más preciso para determinar el punto de fusión de una cera es la curva de enfriamiento que se explicará más adelante.

Otra propiedad que normalmente se verifica en el laboratorio es la densidad y aunque su magnitud no tiene relación directa con la capacidad de una cera para proteger, su evaluación es importante como base de comparación. Su aplicación más bien está vinculada con su procesabilidad dentro de un compuesto de hule ya que a mayor densidad de la cera mayor será la dificultad para su incorporación en aquel.

Descripción de la técnica empleada

Equipo: 1 picnómetro de 25 ml

Materiales: Agua destilada y Etanol

Procedimiento:

1.- Lave y seque perfectamente el picnómetro, el tapón y el termómetro. Ponga el termómetro en el desecador y ponga a peso constante el picnómetro y el tapón a 105 °C. Enfríe en desecador.

2.- Pese el picnómetro con el tapón y el termómetro y anote el peso.

3.- Coloque el tapón del picnómetro en el brazo correspondiente y llene el picnómetro con agua. Introduzca el termómetro y lea la temperatura (que deberá ser de 25 °C). Pese el picnómetro con agua y anote el peso.

4.- Seque perfectamente el picnómetro, pese y anote el peso.

5.- Seleccione un líquido en el cual la muestra no sea soluble ni forme emulsión y que sea de una densidad menor a la del sólido que se desea medir. (en este caso etanol).

6.- Repita los pasos 3 y 4 usando el líquido seleccionado en 5.

7.- Ponga de 5 a 6 g de muestra dentro del picnómetro. Pese y anote el peso.

8.- Agregue el líquido seleccionado al picnómetro con muestra y tápele. Pese y anote el peso.

Calcule la densidad de la muestra aplicando la siguiente fórmula:

$$\rho = \left[\frac{P_5 - P_4}{(P_5 - P_4) + P_3 - P_6} \right] \left[\frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} \right]$$

Donde:

- P₁ : Peso del picnómetro vacío
- P₂ : Peso del picnómetro con agua destilada
- P₃ : Peso del picnómetro con etanol
- P₄ : Peso del picnómetro vacío después de secar en el paso 4
- P₅ : Peso del picnómetro con muestra
- P₆ : Peso del picnómetro con muestra y etanol

Resultados:

	Densidad (g/cm ³)
CERA A	0.910
CERA B	0.941
CERA C	0.964
CERA D	0.948

La curva de enfriamiento como se dijo antes es una técnica empleada para definir con más precisión el punto de fusión de una cera. Dicha curva consiste en una gráfica de temperatura contra tiempo. La técnica se trata de fundir una cera y anotar los cambios de temperatura a medida que pasa el tiempo.

El método ASTM D-87-74 restringe la aplicación de la curva de enfriamiento a ceras de tipo parafínico, no obstante, dicha limitación nos conduce a la identificación cualitativa de las ceras en virtud de la marcada diferencia en el comportamiento entre las ceras parafínicas y las microcristalinas. Ver gráficas 1, 2, 3 y 4.

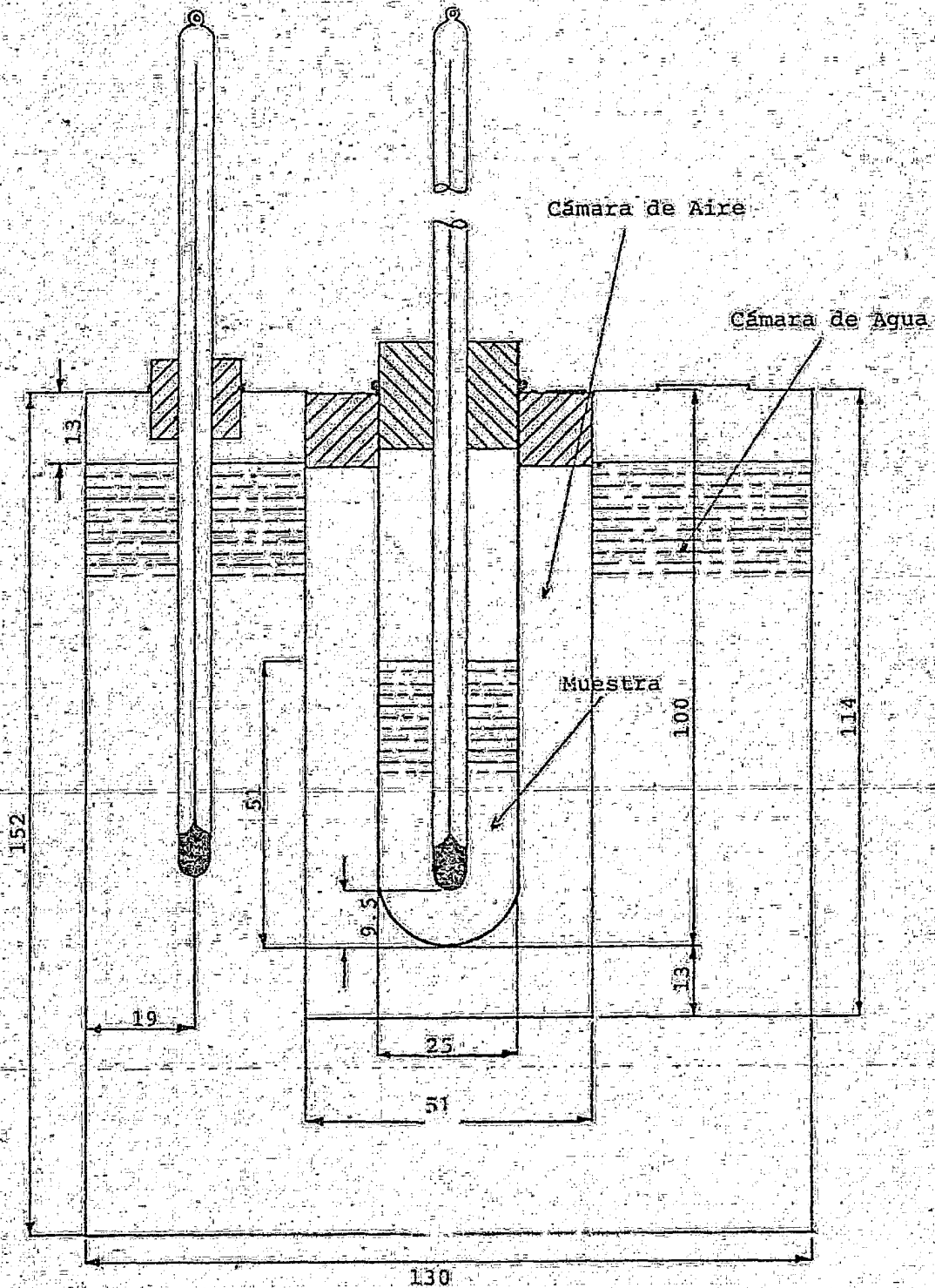
Elaboración de la curva de enfriamiento

Equipo: Ver figura 1

Procedimiento:

- 1.- Colocar la cámara de aire dentro de la cámara de agua.
- 2.- Llenar la cámara de agua hasta 13 mm antes del tope con agua a una temperatura de 20 a 30 °C. Esta temperatura debe mantenerse a lo largo de la prueba.
- 3.- Calentar la muestra hasta 100 o 120 °C. Evite usar fuego directo. No mantenga la muestra fundida por más de una hora.
- 4.- Llenar el tubo de muestra hasta la marca e introducir el termómetro por el orificio del tapón del tubo e insertarlo en la muestra hasta la línea de inmersión. Procurar que el bulbo quede a un cm del fondo del tubo. Colocar

Figura N° 1



éste en el soporte de la cámara de aire y ambos en el baño de agua.

5.- Leer y registrar la temperatura cada 15 segundos y observar el progreso de las lecturas secuenciales. Detener la prueba cuando haya obtenido 5 lecturas cuya diferencia entre la mayor y la menor no sea mayor de 0.1 °C.

Resultados:

	P_{fus} (°C)
CERA A	58.8
CERA B	65.1
CERA C	NO DEFINIDO
CERA D	NO DEFINIDO

En las gráficas podemos apreciar las diferencias entre las ceras parafínicas y las microcristalinas. En el caso de las ceras parafínicas, queda bien definido el punto donde se presenta el cambio de fase. Las ceras microcristalinas en cambio no permiten visualizar esa transformación debido a su estructura que nos indican una cristalización lenta y gradual que continua por encima del punto de solidificación.

Un medio útil y rápido para verificar la presencia de agentes ajenos a las ceras es la espectroscopía al infrarrojo en la que sólo deben aparecer los picos característicos de los hidrocarburos alifáticos. En las gráficas 5,6,7 y 8 podemos observar esos picos; estas determinaciones se hicieron en un Espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer 735B y en celdas de KBr.

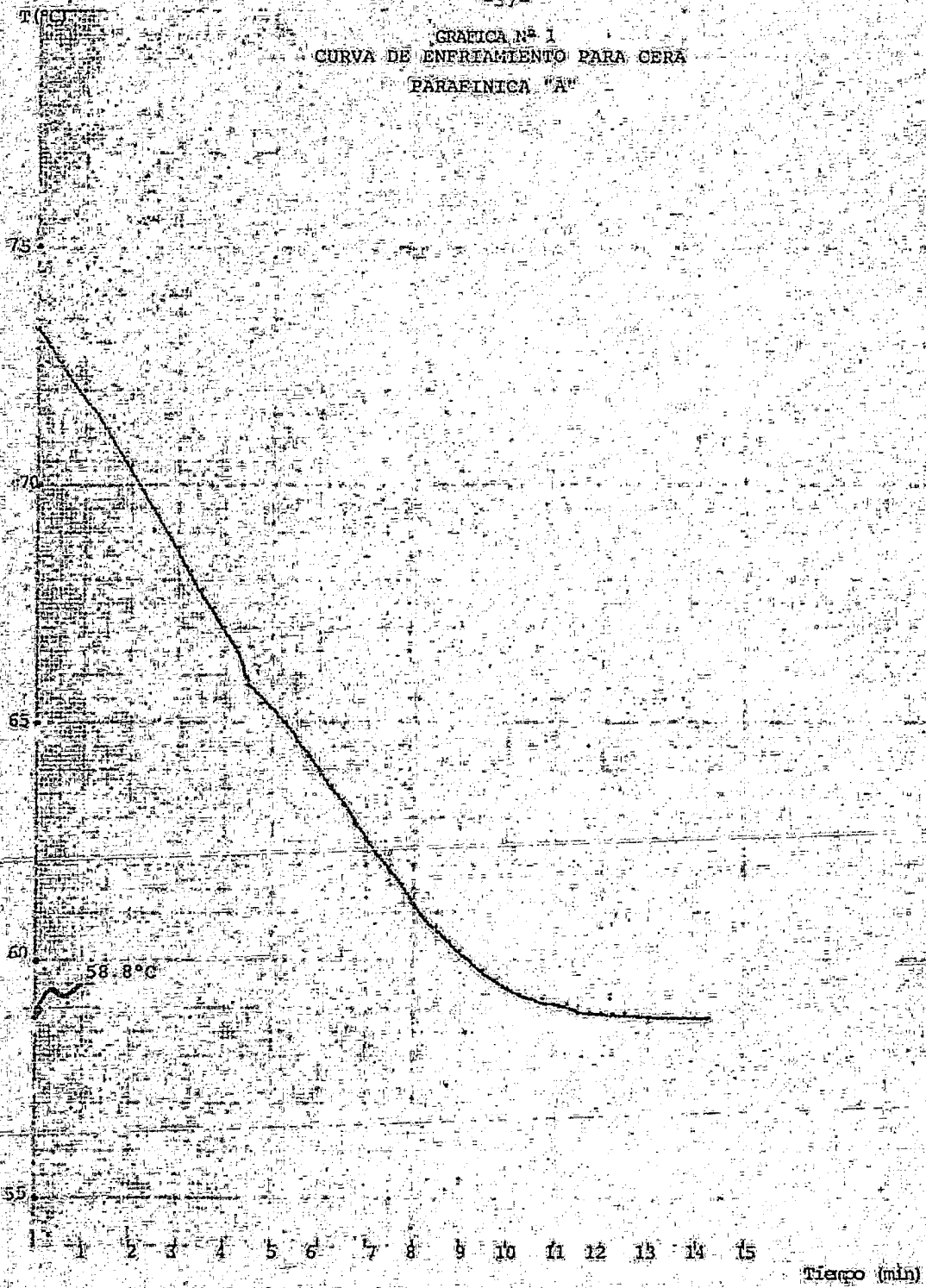
Una técnica adicional de análisis de ceras que se introduce en este trabajo es el análisis térmico diferencial.

El análisis térmico diferencial es un medio de análisis que nos permite caracterizar e identificar muchos tipos de materiales. Su aplicación se apoya en las variaciones desde el punto de vista de entalpía que sufren dichos compuestos con los cambios de temperatura. En esta técnica, se calienta la muestra a velocidad constante y se mide una diferencia de temperaturas entre una muestra y un compuesto de referencia térmicamente inerte (comúnmente óxido de aluminio).

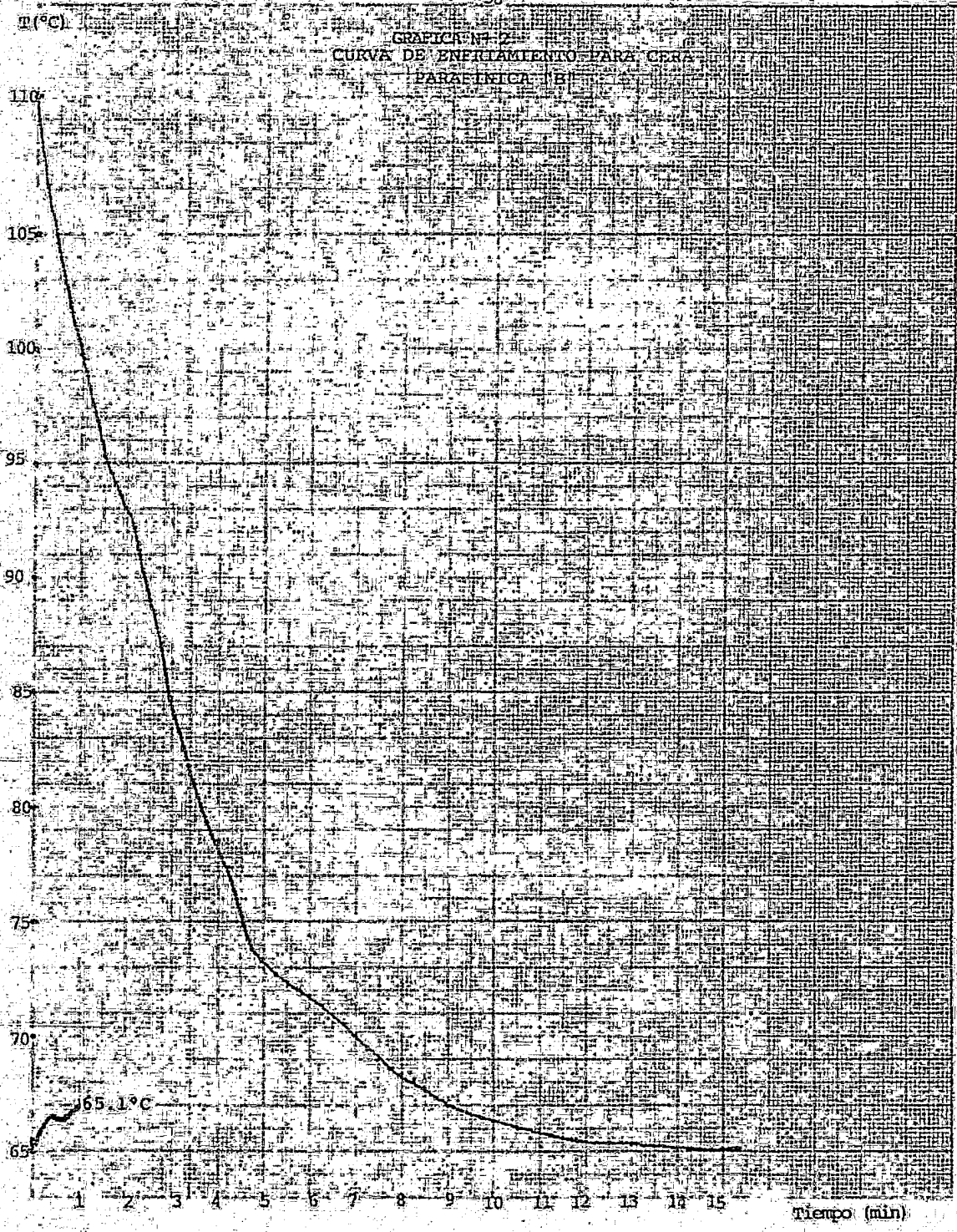
Entre las reacciones físicas endotérmicas que pueden ser detectadas están: transiciones cristalinas de primer o segundo orden, fusión, vaporización, sublimación y desorción. Fenómenos exotérmicos incluyen ciertas transiciones cristalinas, solidificación, adsorción y absorción.

La importancia de la aplicación de esta técnica radica en que existe -

GRAFICA Nº 1
CURVA DE ENFRIAMIENTO PARA CERA
PARAFINICA "A"



GRAFICA N° 2
CURVA DE ENFRIAMIENTO PARA CERA
PARAFINICA "B"



T. (°C)

GRÁFICA N° 3
CURVA DE ENFRIAMIENTO PARA CERA
MICROCRISTALINA "C"

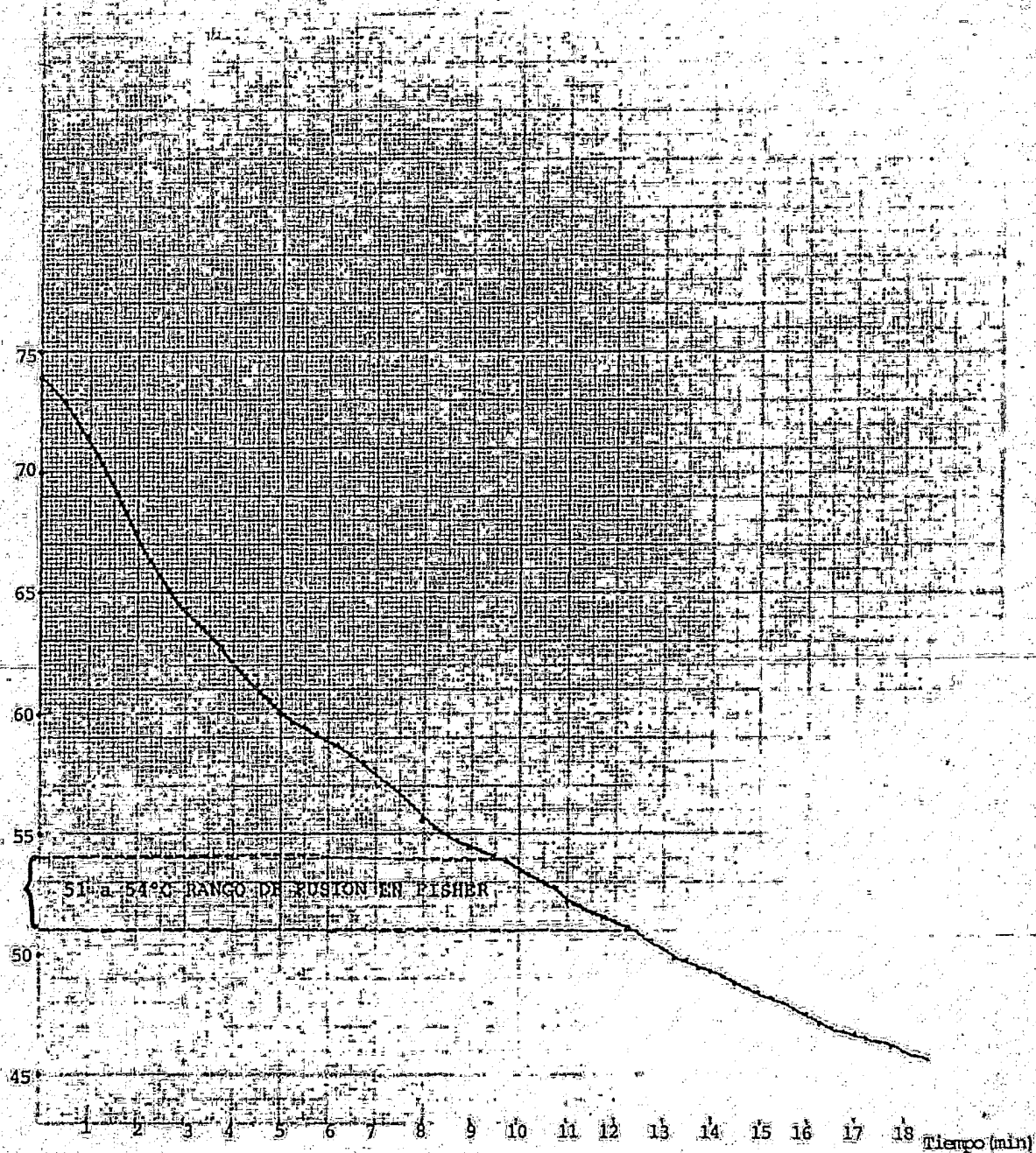
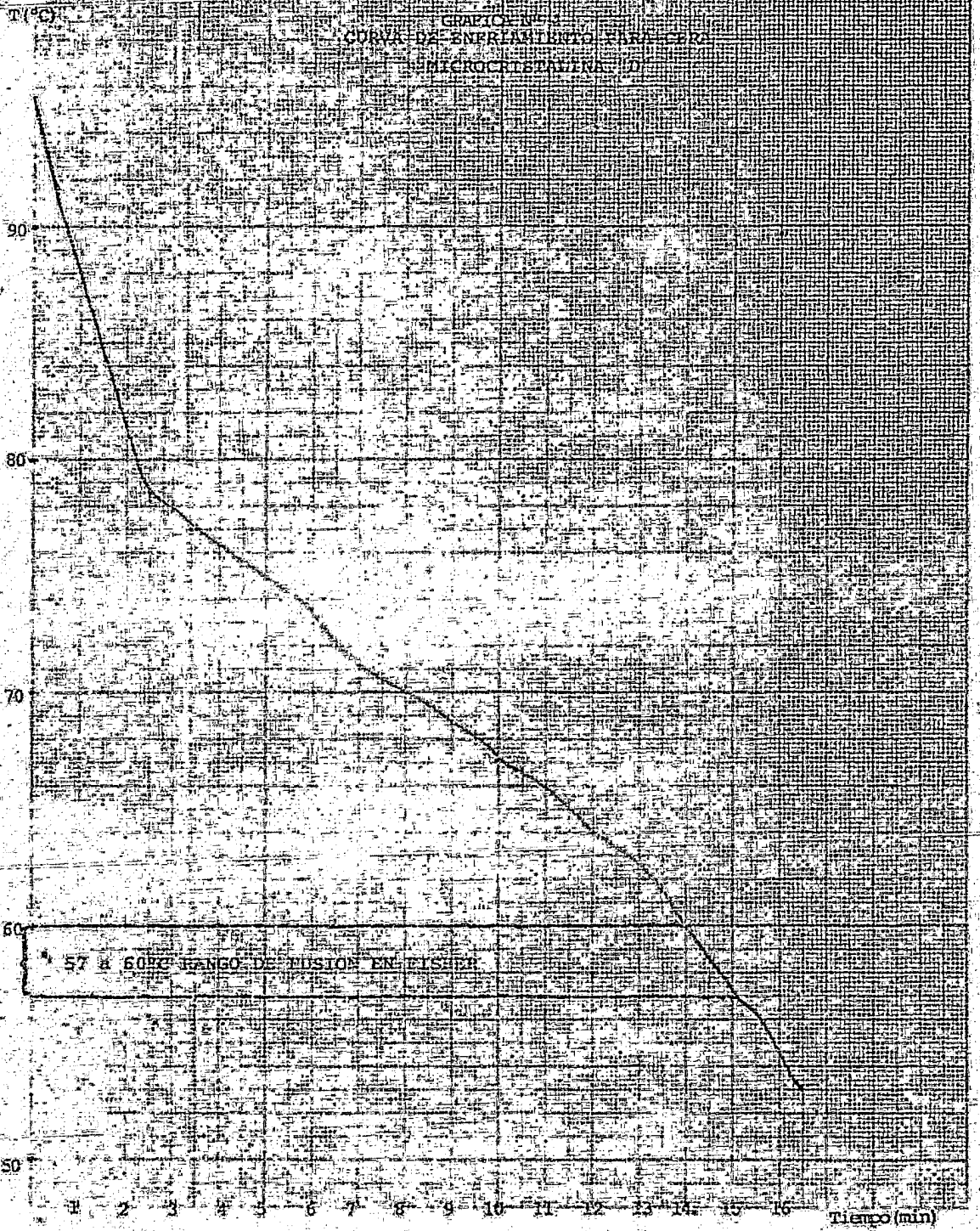


GRAFICO N° 1
CURVA DE ENFRIAMIENTO PARA CERA
MICROCRISTALINA (D)



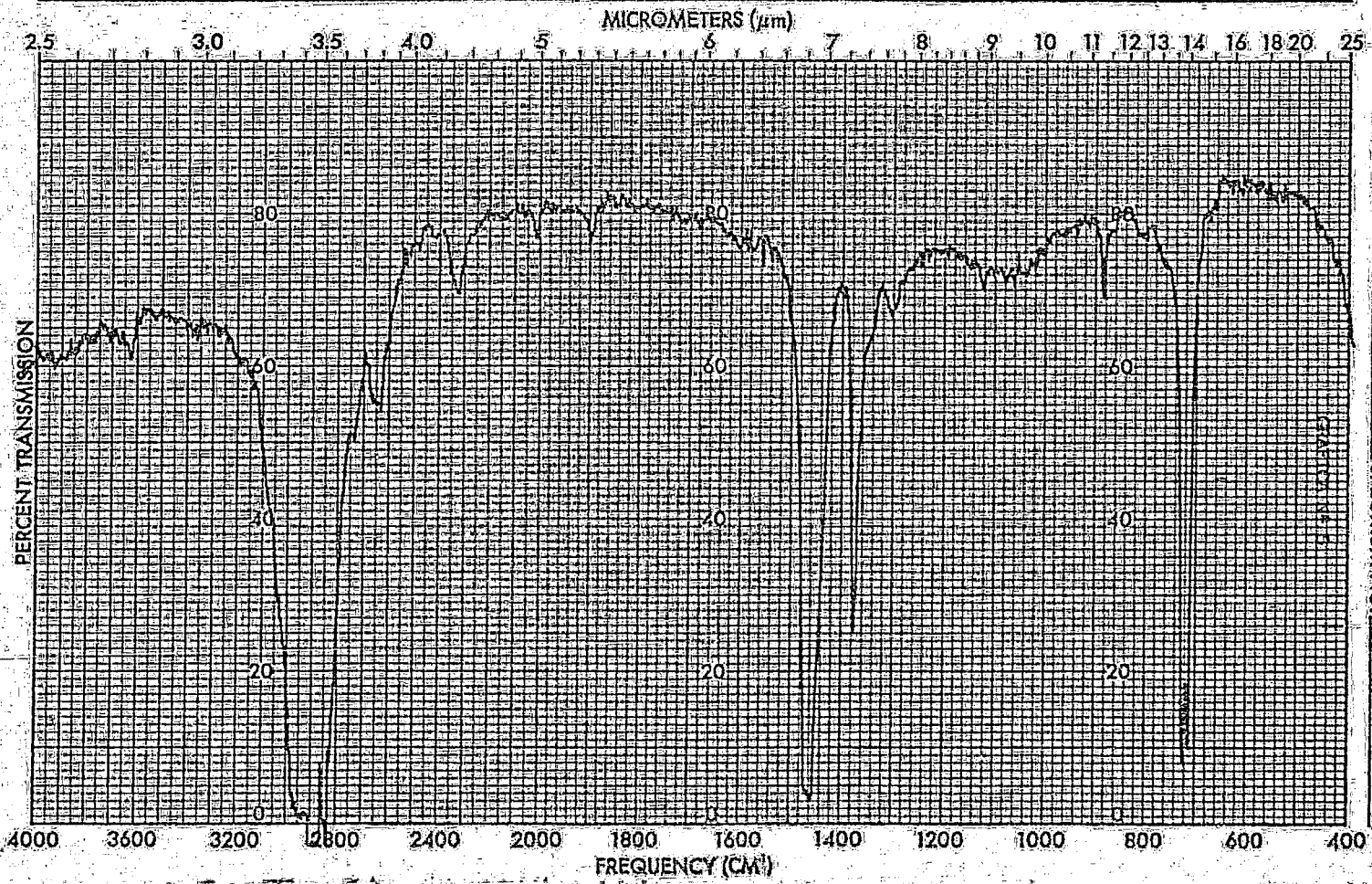
57 a 60°C RANGO DE FUSION EN EL SPM

Tiempo (min)

NO. 007-1493

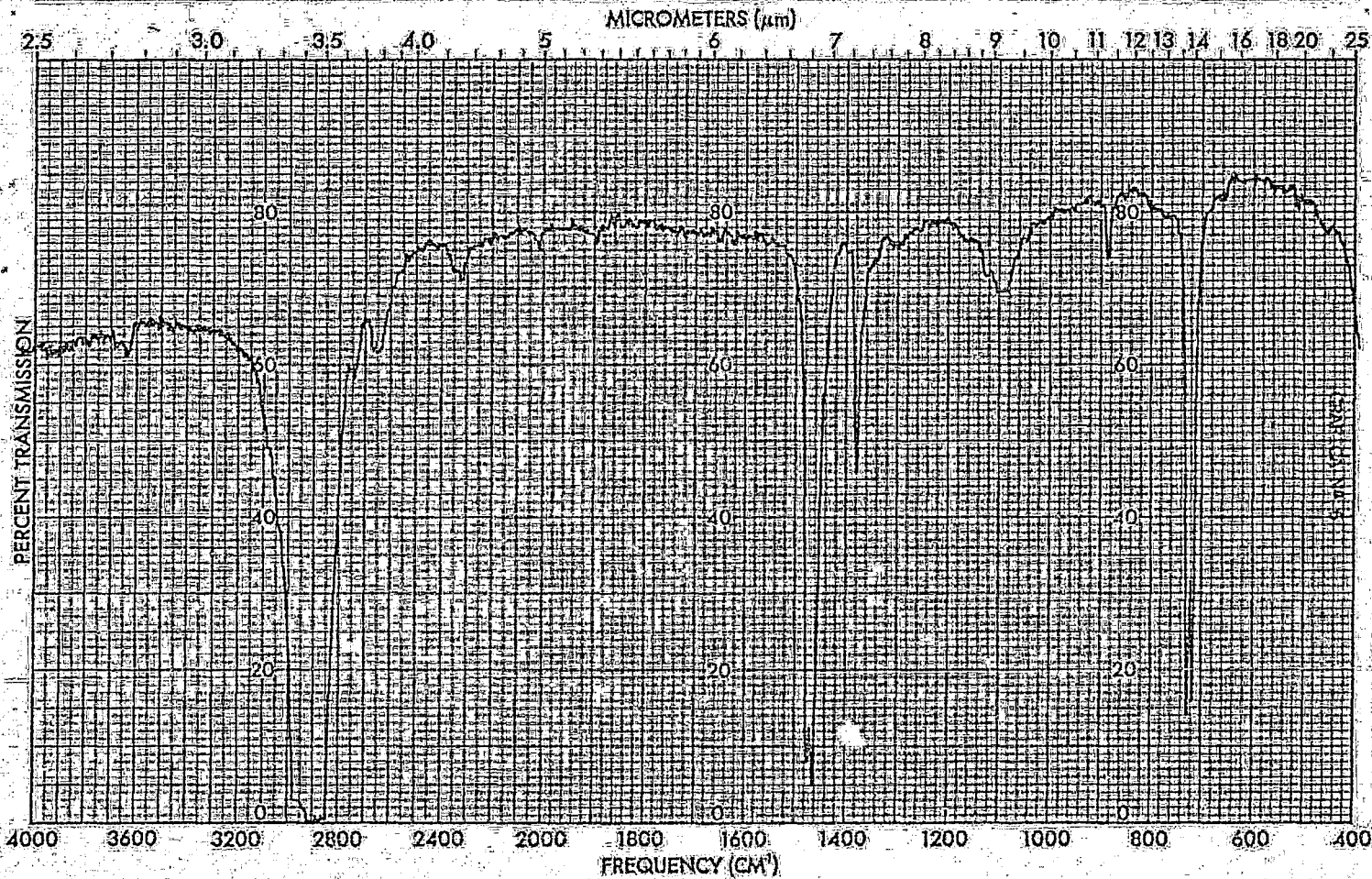
PERKIN-ELMER

CONCENTRATION <u>100%</u>	SCAN MODE	ACCY. <input type="checkbox"/>	SURVEY <input type="checkbox"/>	SPECTRUM NO.
THICKNESS <u>0.025 mm</u>		HI ENERGY <input type="checkbox"/>	CAL. <input type="checkbox"/>	SAMPLE <u>CERA A</u>
PHASE <u>Solida</u>		RESOLUTION <input checked="" type="checkbox"/>		
REMARKS	OPERATOR	DATE		ORIGIN



SAMPLE -41- SPECTRUM NO.

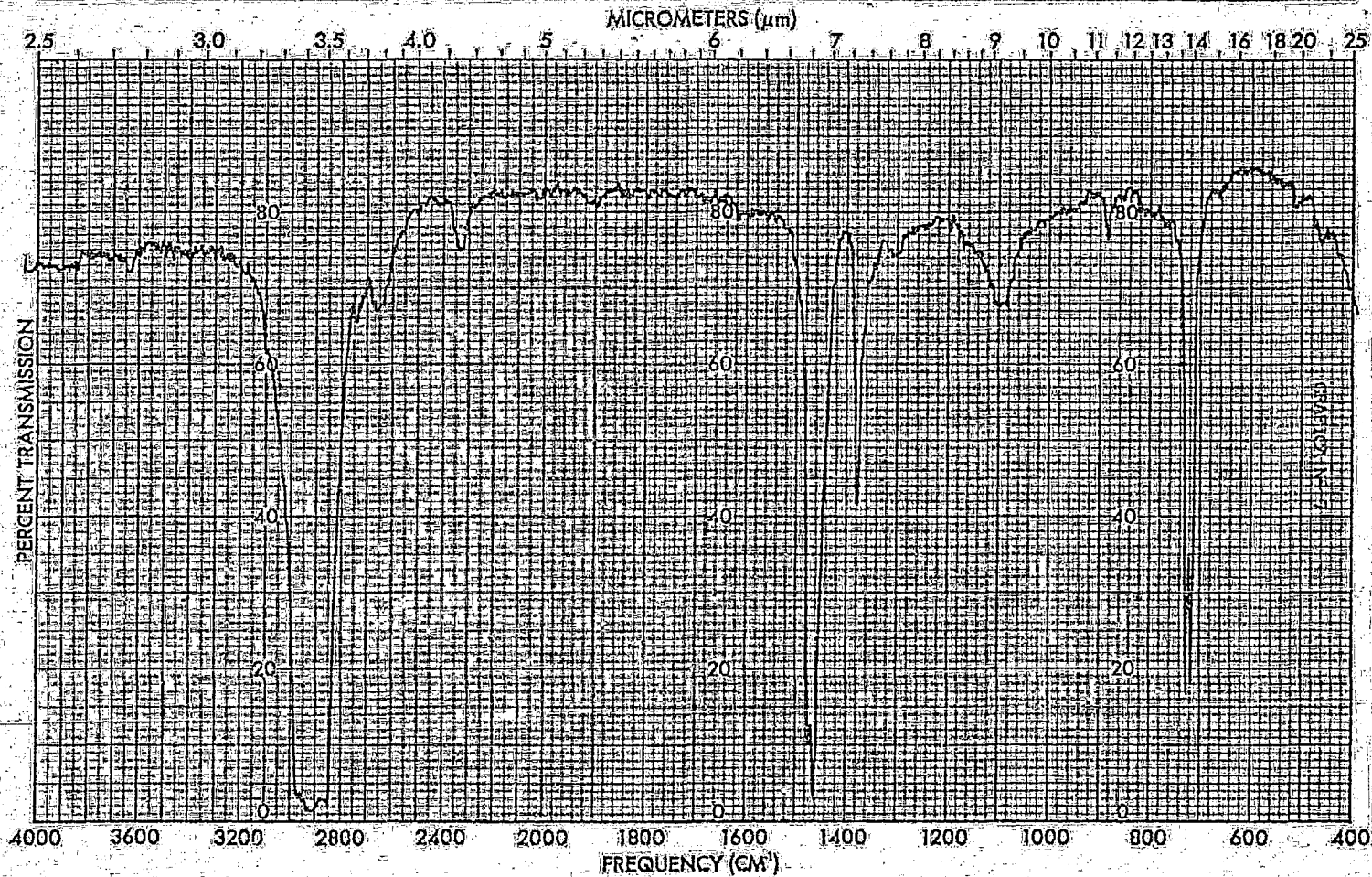
CONCENTRATION <u>100%</u>	SCAN MODE	ACQY. <input type="checkbox"/>	SURVEY <input type="checkbox"/>	SPECTRUM NO. _____
THICKNESS <u>0.025</u>		HI ENERGY <input type="checkbox"/>	CAL. <input type="checkbox"/>	SAMPLE <u>CERA B</u>
PHASE <u>3061a</u>		RESOLUTION <input checked="" type="checkbox"/>		
REMARKS _____	OPERATOR _____	DATE _____		ORIGIN _____



NO. 007-1493

PERKIN-ELMER

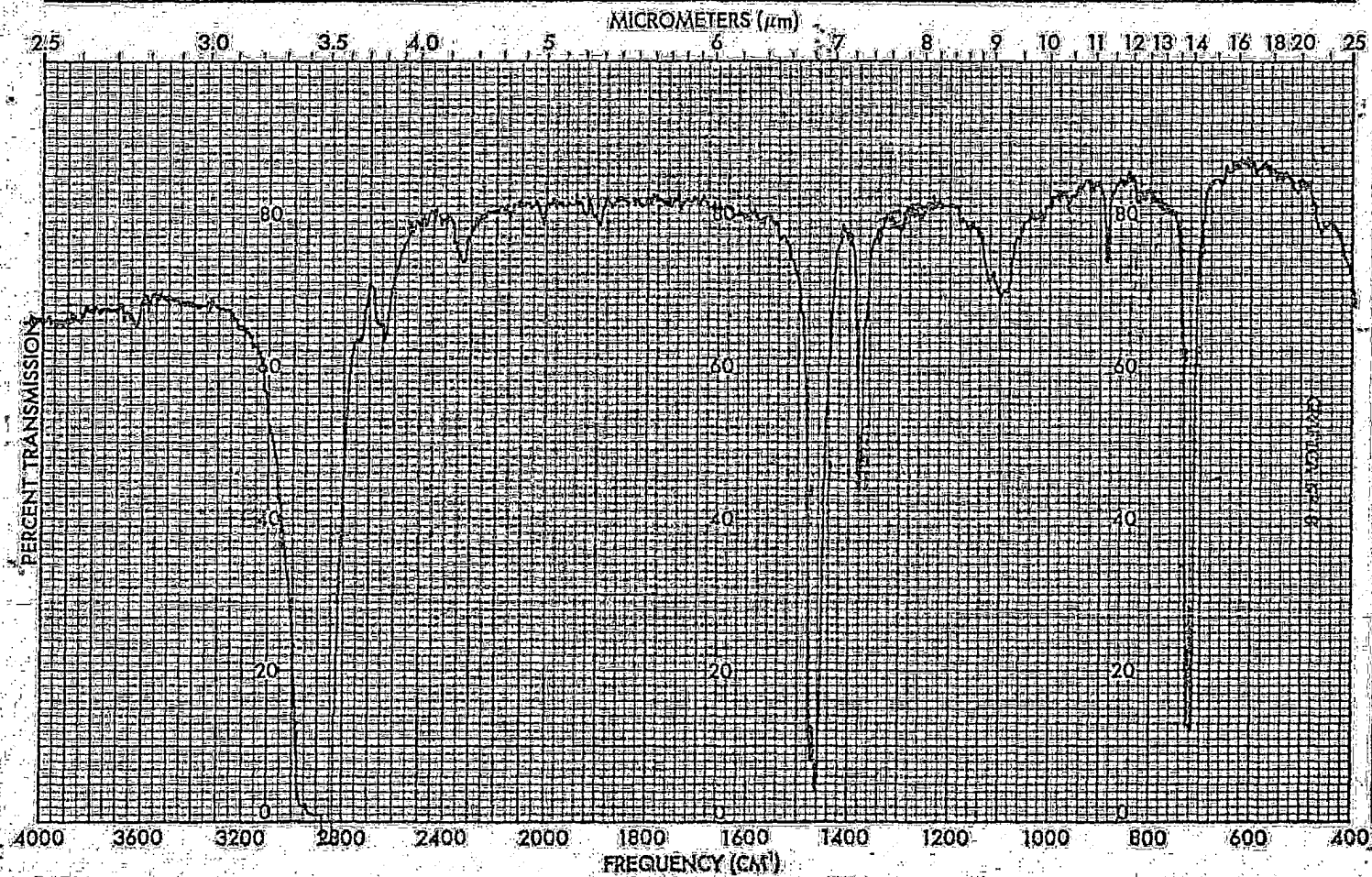
CONCENTRATION <u>100%</u>	SCAN MODE	ACQY <input type="checkbox"/>	SURVEY <input type="checkbox"/>	SPECTRUM NO. _____
THICKNESS <u>0.025 mm</u>		HI ENERGY <input type="checkbox"/>	CAL <input type="checkbox"/>	SAMPLE <u>CBRA-C</u>
PHASE <u>Soln</u>		RESOLUTION <input checked="" type="checkbox"/>		
REMARKS _____	OPERATOR _____	DATE _____		ORIGIN _____



NO. 007-1493

PERKIN-ELMER

CONCENTRATION <u>100%</u>	SCAN MODE	ACCY. <input type="checkbox"/>	SURVEY <input type="checkbox"/>	SPECTRUM NO. _____
THICKNESS <u>0.025 mm</u>		HI ENERGY <input type="checkbox"/>	CAL. <input type="checkbox"/>	SAMPLE <u>ORBA D</u>
PHASE <u>Solida</u>		RESOLUTION <input checked="" type="checkbox"/>		_____
REMARKS _____	OPERATOR _____	DATE _____	ORIGIN _____	



GRAFICA Nº 9

Determinación de DSC de muestra

$\dot{T} = 50^\circ\text{C}/\text{min}$
 $\lambda = 0.2$
Atm. = N₂ flujo de 6 cc/min
Escala = 20°C/pulg
Shift = 15

CERA 71
PARAFINICA

CERA 70
MICROCRISTALINA

DETERMINACION DE DTA AL

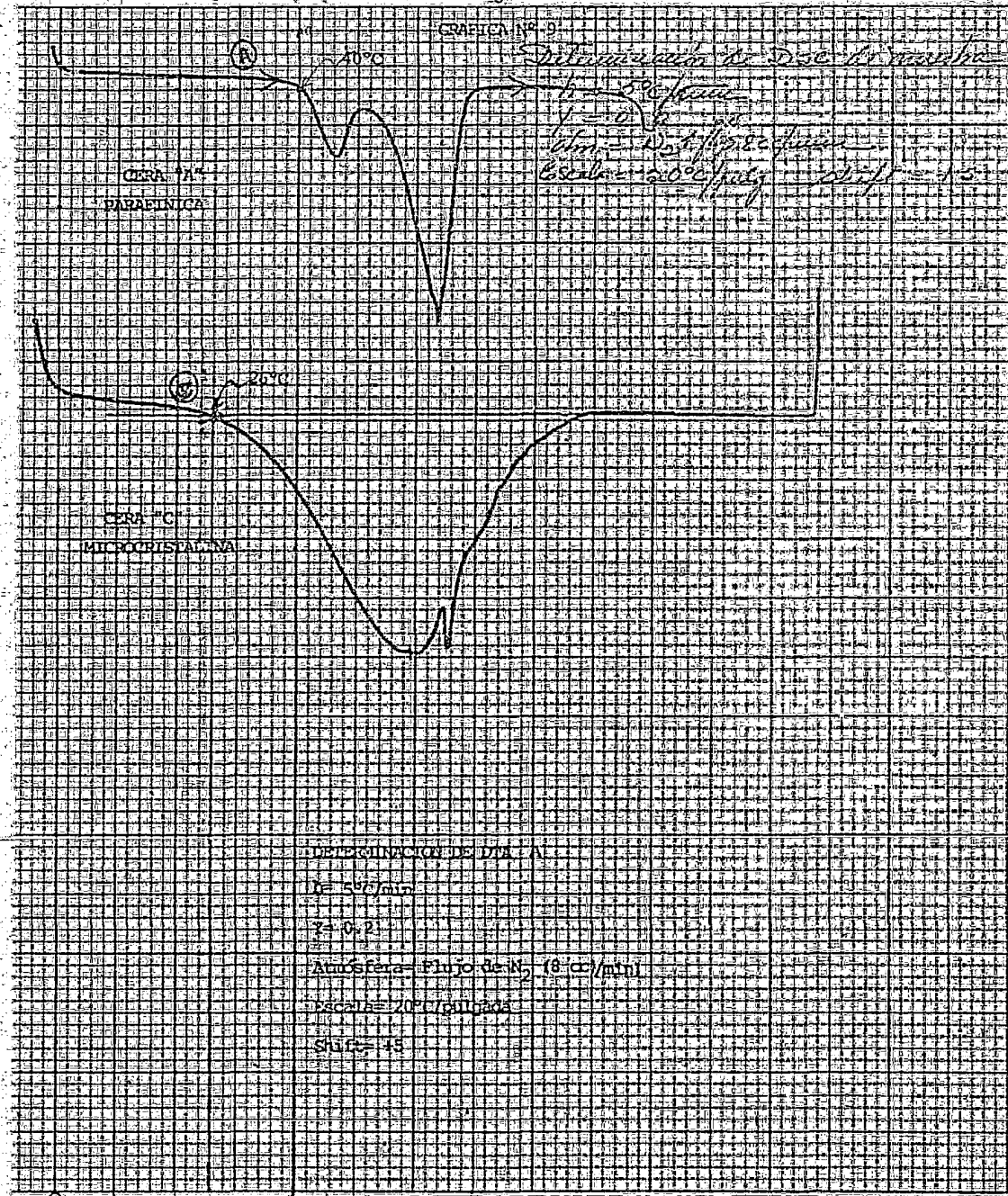
$\dot{T} = 50^\circ/\text{min}$

$\lambda = 0.2$

Atmósfera = Flujo de N₂ (6 cc/min)

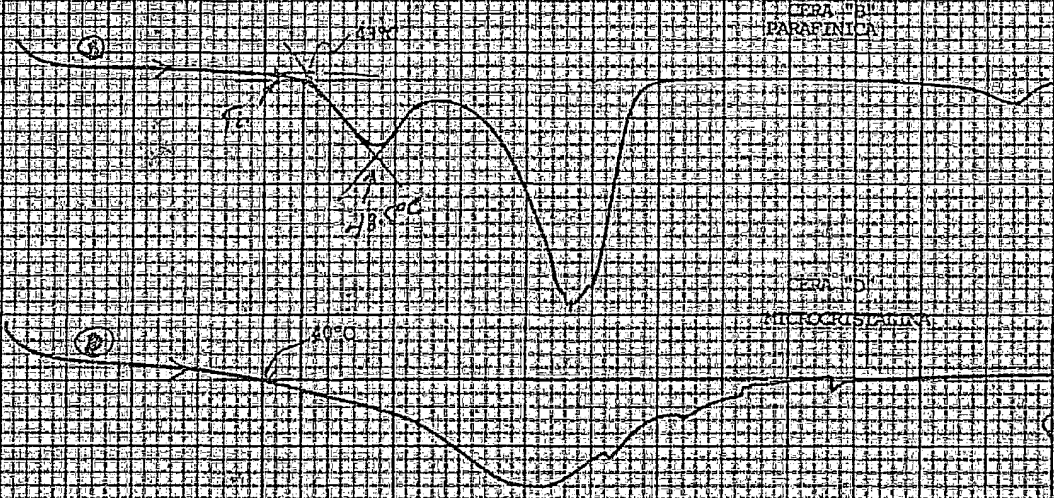
escala = 20°C/pulgada

Shift = 15



0 20 30 40 50 60 70

GRAFICA Nº 10



REPERMISCHIONE PARAFINA
T=20°C/min
V=1.0
Atmosfera= Nitro/Oxigeno abiente
Escala= 100µV/div
Shift= 0

20 30 40 50 60 70 80 90
T(°C) →

una relación directa entre las propiedades térmicas de las ceras y la temperatura óptima de emigración.

En las gráficas 9 y 10 podemos observar los puntos críticos que están bien definidos como temperatura de máxima protección.

Para una cera parafínica dicho punto se encuentra en el inicio del arreglo cristalino y para una cera microcristalina la temperatura de máximo afloramiento se localiza al inicio de la endoterma de fusión.

Estas gráficas nos permiten percatarnos fácilmente del tipo de cera que se trata en virtud de su configuración típica; es decir es un medio muy útil también de identificación cualitativa.

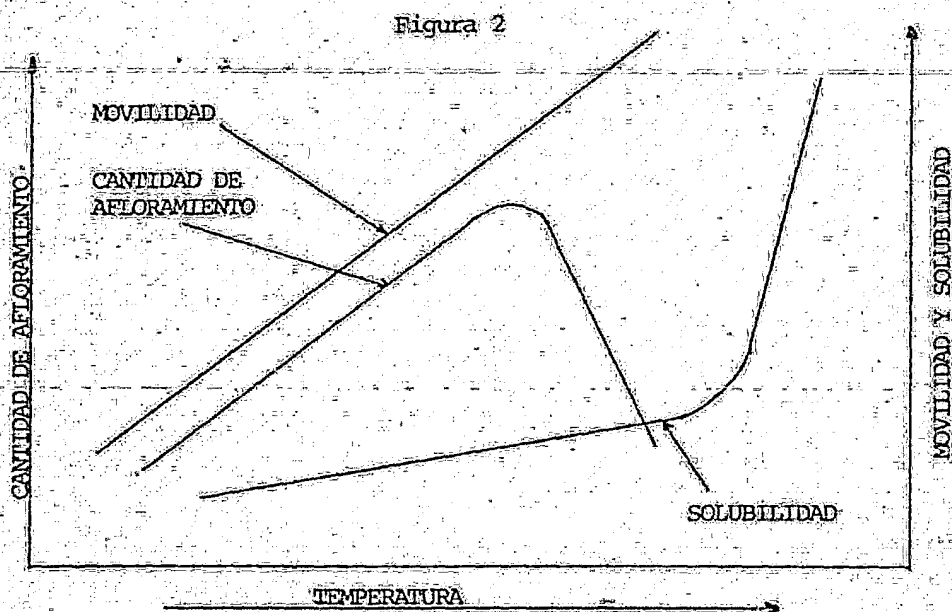
IV.2.3 MECANISMO DE PROTECCION

Se sabe que una cera del petróleo cuando se incorpora a un compuesto de hule, se disuelve en éste a la temperatura de vulcanización y precipita a medida que el compuesto se enfría, después empieza a emigrar hacia la superficie para formar una capa químicamente inerte en la interfase aire-hule; el espesor de la capa es de varios micrones es uniforme e invisible.

El gradiente de concentración entre la superficie y el interior del hule causa emigración continua de las moléculas de hidrocarburos a la superficie — donde se lleva a cabo la cristalización para formar la capa. La emigración — continúa hasta que la concentración total de cera en el hule alcanza el límite de solubilidad a la temperatura particular a la que se encuentre el material.

El balance entre la solubilidad y la movilidad gobierna la capacidad de una cera para proteger contra el ataque atmosférico. La magnitud de la emigración es sensible a muchos factores: temperatura de exposición, tiempo de reposo previo a la exposición, concentración y tipo de cera y composición del hule. Además características tales como espesor de la capa, flexibilidad y adhesión al hule también influyen en la capacidad protectora de una cera.

En la figura 2 se muestra como la combinación de los parámetros de solubilidad y movilidad determinan la magnitud del afloramiento de las ceras a cualquier temperatura. Si la temperatura cambia, el equilibrio se trastorna.



El tiempo de reposo de un compuesto vulcanizado antes de ser sometido a las pruebas de envejecimiento acelerado también es importante ya que para alcanzar el equilibrio entre la solubilidad y la movilidad de la cera dentro del hule, se requieren de uno a 50 días dependiendo del tipo y propiedades de la cera que se trate.

De la concentración de cera depende la cantidad de afloramiento; de tal manera que a mayor concentración, manteniendo las otras condiciones constantes, mayor será el grado de emigración hacia la superficie.

Las ceras parafínicas ofrecen muy poca adhesión al hule en virtud de la estructura macrocristalina que poseen. En cambio las ceras microcristalinas forman una capa más fina y continua en la superficie del hule, lo que las hace más resistentes a condiciones dinámicas.

V. EVALUACION DE PROPIEDADES PROTECTORAS DE LAS CERAS

V.1 PRUEBAS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO

Las pruebas de laboratorio para predecir la vida potencial de los productos huleros frente a condiciones atmosféricas, sigue el procedimiento general de exponer el material vulcanizado a condiciones estáticas o en algunos casos dinámicas a agentes deteriorantes conocidos y en una concentración mayor a la que se encontrarían en servicio; anotando posteriormente los resultados de pruebas mecánicas o bien de observaciones hechas después de diferentes intervalos de tiempo. Estas pruebas se denominan pruebas de "envejecimiento acelerado", ya que intentan reproducir en un corto periodo de tiempo, el efecto que en condiciones reales se produciría en un periodo muy largo.

La correlación de los resultados entre el envejecimiento natural y acelerado es difícil en muchos casos, dichos resultados sin embargo, muestran tendencias que se usan ampliamente como guía en estudios de diseño de compuestos y en especificaciones de productos huleros.

TIPOS DE PRUEBAS

ENVEJECIMIENTO TERMICO

Los efectos ya mencionados del calor sobre el envejecimiento se utilizan en varias pruebas de envejecimiento acelerado, ya sea como la influencia degradativa principal o como el catalizador para la oxidación bajo presión de aire u oxígeno o para ataque por ozono.

Los hornos adecuados para tal uso se describen en la norma ASTM D-573. El procedimiento de envejecimiento en horno requiere de la exposición de probetas en forma de mancuerna a aire precalentado que circula libremente alrededor de las muestras. 70°C es la temperatura más comúnmente usada, aunque algunas especificaciones requieren temperaturas más altas, llegando algunas hasta 180°C.

Los hornos para envejecimiento ofrecen las ventajas de facilidad de operación, flexibilidad en la selección de temperaturas de prueba, y capacidad para un gran número de probetas. Tienen la desventaja de que puede haber contaminación de las probetas debida a la emigración del azufre o de los materiales protectores químicos cuando se envejecen simultáneamente probetas de diferentes compuestos.

En la norma ASTM D-865 se describe un método de "tubo de ensayo" para eliminar la posibilidad de contaminación en pruebas de envejecimiento térmico.

En esta prueba se emplean tubos individuales de envejecimiento con ventilas que permiten la circulación libre de aire y la eliminación de los componentes volátiles.

ENVEJECIMIENTO DE OXIGENO BAJO PRESION

Este método de envejecimiento utiliza los efectos deteriorativos combinados del oxígeno a alta presión y el calor para determinar la resistencia relativa a la degradación de los hules. Fue descrita originalmente como la prueba de bomba de oxígeno cuando la introdujeron Bierer y Davis en 1924. El procedimiento de envejecimiento en oxígeno a presión se delinea en la norma ASTM D-572. La deterioración bajo las condiciones de esta prueba tiene lugar a una rapidez mayor que cuando se usa sólo calor. Con frecuencia se usa una presión de oxígeno de 300 psi. La temperatura de prueba más generalmente usada es de 70°C y se usa una temperatura de 80°C cuando se trata de un compuesto de hule cuya formulación sea especial para resistencia térmica.

PRUEBAS DE ENVEJECIMIENTO TERMICO EN AIRE A PRESION

Este procedimiento fue introducido por la compañía U.S. Rubber, se conoció originalmente como la prueba de aire. Es la más drástica de las pruebas de envejecimiento acelerado. Su aplicación resulta en una degradación apreciable en cuestión de horas (comparado con días bajo las condiciones de la prueba de bomba de oxígeno). Se le considera una prueba significativa para comparar hules resistentes al calor. La norma ASTM D-450 describe un procedimiento de envejecimiento acelerado en el cual los hules se someten a 80 psi de aire a 127.6°C.

PRUEBAS ACELERADAS DE RAJADURAS POR OZONO

La norma ASTM D-1149-64 cubre la estimación de la resistencia de un hule vulcanizado a las rajaduras, al ser expuesto en una atmósfera que contiene ozono. En este método las probetas ya sujetas a una deformación determinada, se exponen en una cámara que contiene una atmósfera de aire-ozono a condiciones especificadas y controlables de concentración de ozono y temperatura. Algunas otras normas requieren del control de la humedad relativa. Las probetas se examinan a intervalos determinados y sus condiciones se registran.

Las pruebas de ozono pudieran no dar resultados exactamente correlativos con las pruebas de intemperie o con el servicio ya que el grado de correlación depende de ciertos factores que son:

- 1.- Concentración de ozono
- 2.- Grado de deformación por elongación o compresión
- 3.- La frecuencia de deformación en el caso de pruebas dinámicas
- 4.- La temperatura
- 5.- Duración de la prueba

Con el objeto de obtener resultados rápidamente, uno o más de estos factores se incrementan con severidad. Sin embargo, si el incremento es demasiado grande se puede perder toda correlación con el servicio.

Las condiciones más comúnmente usadas son: 20% de elongación, concentraciones de ozono de 50, 100 y 200 ppm* y temperaturas de 25, 38 y 40°C. Los tiempos de exposición van desde 12 hasta 72 horas.

La interpretación de los resultados se hace en función de la clasificación del grado de ataque obtenido en las pruebas y es de tipo visual-fotográfico comparando contra estándares. Se toma en cuenta tanto el tamaño de las rajaduras como la densidad de las mismas.

* partes por ciento millón (ppm)

V.2 METODO Y PARTICULARIDADES DEL ENSAYO

En virtud de la facilidad que nos proporciona el análisis de rajaduras por ozono con respecto a los anteriores, como medio para evaluar la capacidad protectora de una cera describiremos este método que es el que fue elegido.

1. Alcance del método

Este método comprende la evaluación de la resistencia de un hule vulcanizado a ser atacado cuando se expone a una atmósfera que contiene ozono. La muestra de hule se mantiene sujeta a una deformación (estática o dinámica) y el contenido de ozono y la temperatura se mantienen constantes.

2. Resumen del método

Las muestras sometidas a esfuerzos de deformación son expuestas en una cámara que contiene una atmósfera de ozono-aire a una temperatura previamente seleccionada.

3. Significado y uso

El método no puede dar resultados que se relacionen exactamente con las pruebas de exposición a la intemperie, ya que la correlación entre la prueba acelerada con ozono y la prueba en el medio ambiente no son compatibles. El método es marcadamente dependiente de condiciones específicas de ambas.

Las condiciones que influyen las pruebas aceleradas son: la concentración de ozono, la relajación de esfuerzos, la temperatura y el grado de afloramiento de las ceras.

4. Aparato para prueba de ozono

Los requisitos para que una cámara de ozono sea aceptable son: velocidad adecuada de inyección de aire-ozono, circulación interna y volumen de la cámara suficientes. Dicha cámara deberá estar construida con un material que tenga una mínima reacción con el ozono, deberá ser al menos de 0.11 a 0.14 m³ de capacidad. Debe contar además con un medio para generar y controlar las corrientes de aire-ozono. La corriente aire-ozono se debe introducir a la cámara de tal manera que se pueda prevenir la estratificación del ozono.

Se debe contar con un medio que permita la circulación interna adecuada; la velocidad del ozono-aire dentro de la cámara deberá ser por lo menos de 0.6 m/seg. Se debe contar con un dispositivo para controlar la temperatura de la cámara desde la temperatura ambiente hasta 70°C y con un margen de control de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Para generar el ozono, la lámpara de vapor de mercurio es la fuente más comúnmente empleada.

5. Medida de ozono en la cámara

La velocidad de reacción del ozono con el hule es una función de la velocidad de colisión de las moléculas de ozono con la superficie del hule, manteniendo los demás factores constantes. Un cambio en la presión barométrica, a temperatura constante, modificará la velocidad de colisión, si el contenido de ozono en la cámara se mantiene constante tomando una base de volumen de ozono por unidad de volumen de aire. Por lo tanto, el contenido o concentración de ozono no se puede expresar en una base volumen por unidad de volumen. Para expresar la concentración de ozono en el aire se debe usar un método, que este libre de esta limitación. El método más sencillo para expresar la concentración de ozono en el aire en términos de la presión parcial de ozono es como sigue:

$$p(O_3) = n(O_3) R T / V$$

Dónde:

$p(O_3)$ = presión parcial del O_3 , mPa

$n(O_3)$ = número de moles de O_3 , mol

R = constante de los gases ideales = $8.312 \text{ mPa m}^3 / ^\circ\text{K mol}$

T = temperatura en $^\circ\text{K}$

V = volumen del aire muestreado, m^3

Se debe contar con un medio para medir la concentración de ozono en la cámara de prueba. Un método satisfactorio para análisis es la absorción del ozono en una solución buffer de yoduro de potasio y titulación del yodo liberado con una solución patrón de tiosulfato de sodio.

6. Especímenes de prueba

Para el desarrollo de esta prueba se emplean normalmente tres tipos de probetas cuyas características se describen en la norma ASTM D-518.

CONDICIONES EN LAS QUE SE LLEVO A CABO LA EXPOSICION

Concentración de ozono : 200 pphm

Temperatura : 25°C

Humedad relativa : 60 %

Tiempo de exposición : 8 hrs.

Reposo antes de la exposición : 4, 15 y 32 días

En pruebas estáticas, elongación : 20 %
En pruebas dinámicas, elongación : 20 %
frecuencia : 30 cpm

DISEÑO Y CONDICIONES DE VULCANIZACIÓN DE LA FORMULA BASE

El diseño de la formulación empleada está basado en una receta con la que se fabrican productos extruidos para una compañía automotriz.

Dicha fórmula esta alterada de tal manera que se eviten los efectos antidegradantes por el uso de protectores químicos.

La concentración de cera se eligió de acuerdo a pruebas de resistencia a ozono que se hicieron antes de decidir las condiciones de exposición para lograr en el menor tiempo posible de exposición un buen grado de comparación.

En la tabla 6 se muestra la composición de la fórmula empleada como base de evaluación.

TABLA 6

	partes
HULE NATURAL	70.00
POLIBUTADIENO	30.00
CARBONATO DE CALCIO	25.00
NEGRO CPF	40.00
ACEITE NAFTENICO	2.00
AC. ESTEARICO	0.50
OXIDO DE ZINC	5.00
ORGACEL M	0.70
AZUERE SOLUBLE	1.50
CERA	4.00

Se hicieron 4 mezclas que contienen las correspondientes cera A, B, C y D y otras 4 mezclas con 2 partes de cera A y dos partes de cera C y así sucesivamente que se identificaron como AC, AD, BC y BD.

De estas 8 mezclas se vulcanizaron placas en una prensa a las siguientes condiciones:

Temperatura : 160°C

tiempo : 20 min.

Presión : 80 Kg/cm²

Finalmente se cortaron estas placas para obtener las probetas que fueron sometidas a prueba.

V.3 DETERMINACION DEL GRADO DE ATAQUE

El grado de ataque que sufrieron las probetas sometidas a envejecimiento en ozono es el elemento de juicio para determinar la capacidad protectora de las ceras individualmente y en mezclas. Esta magnitud se basa en una clasificación arbitraria que es la siguiente:

<u>Escala</u>	<u>Estado de la muestra</u>
0	No hay grietas
1	Grietas visibles a 10 X
2	Grietas visibles sin lente
3	Grietas fácilmente visibles
4	Ataque severo pero muestra íntacta
5	Muestra agrietada y rota

Para permitir el afloramiento de las ceras y lograr una visualización entre la relación del tiempo de reposo antes de la exposición con el grado de ataque de las muestras, se hicieron pruebas después de 4, 15 y 32 días después de haber vulcanizado el material.

La tabla 7 resume los resultados de estas pruebas.

De acuerdo a los resultados se colige que el tiempo de reposo es un factor muy importante para lograr buena protección.

Se pudo observar en las probetas que el ataque fué homogéneo, es decir no hubo puntos de fractura que es común en compuestos en los que no se logra buena dispersión de los ingredientes.

Se demuestra también una marcada diferencia entre la protección que ofrecen los dos tipos de ceras. Dicha variación se debe a que las ceras parafínicas afloran a la superficie en un corto período de tiempo, sin embargo su fragilidad es suficientemente grande en condiciones dinámicas que ocurre el ataque del ozono. Las ceras microcristalinas en cambio son mejores en condiciones dinámicas de servicio por su buena adhesión al hule pero presentan la desventaja de lenta movilidad.

Se puede comprobar también aquí que no siempre las ceras de puntos de fusión bajos tienen mayor poder de afloramiento; ya que la cera A cuyo punto de fusión es menor que el de la cera B ofreció menor protección que esta última. Esto se debe a que la solubilidad de la cera A en el hule es mucho mayor que la

**RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ENVEJECIMIENTO
ACELERADO EN CAMARA DE OZONO**

PROBETA CON CERA	DIAS DE REPOSO PREVIOS A LA EXPOSICION	GRADO DE ATAQUE DESPUES DE 8 HRS EN PRUEBA	
		ESTATICA	DINAMICA
A	4	4	5
	15	2	5
	32	0	3
B	4	2	4
	15	0	4
	32	0	3
C	4	3	4
	15	3	2
	32	2	0
D	4	5	5
	15	5	3
	32	4	1
AC	4	3	4
	15	2	2
	32	3	1
AD	4	5	5
	15	4	3
	32	3	1
BC	4	3	4
	15	2	3
	32	0	0
BD	4	3	4
	15	2	3
	32	2	2

de la cera B. En este caso es recomendable aumentar la concentración de cera a niveles que rebasen el punto de saturación.

En las mezclas de ceras se observa una gran ventaja que corresponde al efecto que individualmente producen.

VI. RESULTADOS Y DISCUSION

VI.1. COMPARACION ENTRE ALGUNAS CERAS COMERCIALES

En base a los resultados obtenidos podemos decir que es posible diseñar un compuesto patrón para evaluar la capacidad protectora de una cera o mezclas de ceras usando como guía para dichas determinaciones la prueba de ataque por ozono.

Los otros análisis de propiedades de las ceras en su conjunto deben registrarse para que aunados a los resultados de resistencia al ozono sirvan como base para posteriores evaluaciones.

En términos generales podemos afirmar que las ceras parafínicas son las más útiles para artículos de hule que se encuentren en condiciones estáticas y las ceras microcristalinas tienen mucha importancia como protectores en artículos que se encuentren en condiciones dinámicas.

Se ha comprobado experimentalmente que además de esta diferencia, existe otra también importante que consiste en lo siguiente: las ceras microcristalinas ofrecen mayor protección a temperaturas superiores a 40°C que las ceras parafínicas.

En la tabla 8 se muestra una relación entre la cantidad de cera que aflora con la temperatura de fusión y tipo de cera.

TABLA 8
PUNTO DE FUSION DE CERAS CONTRA GRADO DE AFLORAMIENTO
DESPUES DE 49 DIAS A TEMP. AMBIENTE

	P_{fus} (°C)	Espesor de la capa (m)
1.6 partes de cera parafínica	52	0.41
	55	2.40
	58	3.56
	60	2.64
	65	2.26
	68	2.06

	P _{fus} (°C)	Espesor de la capa (µm)
1.6 partes de cera microcristalina	74	1.30
	81	0.92
	83	0.22
	85	0.15
	91	0.08

En esta tabla se puede apreciar que el grado de afloramiento de una cera parafínica pasará a través de un máximo y eventualmente disminuirá a medida que el punto de fusión se incrementa.

En las ceras microcristalinas ocurre una disminución del afloramiento con el aumento del punto de fusión.

Estas consideraciones son muy importantes como criterio de elección de la cera como agente protector; es importante señalar que el empleo de ambos tipos de ceras en una formulación garantiza mayor seguridad en la protección y que la proporción de estas depende de las condiciones a que va a ser sometido el artículo que se trate.

VI.2 RECOMENDACIONES ADICIONALES PARA SU EMPLEO

El mejor sistema de protección es aquel que combina todos los antidegradantes; es decir, los antioxidantes, antiozonantes, ceras parafínicas y microcristalinas. Sin embargo, en el caso de los antidegradantes de tipo químico se presenta una desventaja que consiste en que los mejores protectores de este tipo poseen características manchantes es decir, manchan artículos de colores claros y superficies que se encuentran en contacto directo con el artículo que contiene dichos materiales; por esta razón las ceras en este tipo de materiales juegan un papel de primer orden.

En la parte IV.1 se explican los efectos más importantes que los agentes atmosféricos causan al hule; algunos de estos efectos pueden ser suprimidos con el empleo de antidegradantes químicos y todos ellos son eliminados con el uso de ceras.

Las ceras no sólo evitan la degradación por efectos externos sino que son capaces de inhibir la acción de los catalizadores sobre el hule.

El empleo de ceras se recomienda en cualquier compuesto que requiera protección atmosférica por ejemplo los artículos cuya base elastomérica sea: hule natural, poli-isopreno sintético, estireno-butadieno, polibutadieno, nitrilo, poli-isobutileno y policloropreno o mezclas de cualquiera de éstos.

Aunado a la buena selección del sistema de protección, los siguientes factores deben ser tomados en cuenta:

- 1.- Evitar los niveles excesivos de carga
- 2.- Emplear preferentemente cargas de tamaño de partícula pequeña
- 3.- Lograr buena dispersión de todos los ingredientes en la base elastomérica.
- 4.- Lograr vulcanizaciones ligeramente superiores a la óptima
- 5.- Emplear donadores de azufre

Las ceras además pueden ser empleadas en compuestos que requieran alta adhesividad en crudo ya que en este estado, las ceras permanecen disueltas en el hule.

Los niveles de cera que comúnmente se emplean dependen básicamente del tipo de elastómero y las condiciones de exposición; sin embargo se puede decir que estos niveles van de 2 a 20 partes.

VII. CONCLUSIONES

Las ceras del petróleo en un compuesto vulcanizado de hule tienden a emigrar a la superficie para formar una capa inerte a los agentes atmosféricos degradantes; y la capacidad de una cera para proteger depende de los siguientes factores: velocidad de emigración de la cera, temperatura de exposición, concentración de la cera, composición del hule y de la adhesividad de la cera a la superficie del hule.

Conociendo la influencia de cada uno de estos factores podemos elegir la proporción y los tipos de ceras que podemos emplear.

Bajo estas circunstancias y de acuerdo al desarrollo experimental de esta tesis podemos enunciar las siguientes conclusiones:

1.- No existe ninguna propiedad física de las ceras en términos de la cual podamos definir su capacidad de protección.

2.- El único medio práctico para evaluar la capacidad protectora de una cera es en pruebas de envejecimiento acelerado de un compuesto especialmente diseñado para este fin y la prueba de resistencia a ozono es la que nos proporciona el mejor grado de comparación.

3.- Con el análisis térmico diferencial es posible definir la temperatura de máximo afloramiento de una cera.

4.- Los antidegradantes de tipo químico se usan en combinación con ceras parafínicas y microcristalinas para garantizar la protección en artículos manchantes.

5.- Las ceras parafínicas protegen mejor en condiciones estáticas y temperaturas entre 10 y 40°C. Las ceras microcristalinas son mejores en condiciones dinámicas y a temperaturas de 40 a 60°C.

ANEXO I

DESARROLLO DEL EXPERIMENTO

En primera instancia se quería encontrar una relación entre la capacidad protectora de una cera y su espectro de infrarrojo; para esto se probaron 8 tipos de ceras y con la información obtenida en base a pruebas de resistencia al ataque por ozono se pretendía llegar a dicha correlación; sin embargo en las graficas no se pudieron detectar diferencias ya que estas presentan sólo los picos correspondientes a hidrocarburos alifáticos. Posteriormente se intentó encontrar alguna información adicional por medio de espectroscopía RMN de la que se hicieron 2 pruebas; a una cera parafínica y a una microcristalina pero tampoco se apreciaron las diferencias buscadas (se hizo espectroscopía RMN protónica).

Bajo estas circunstancias se procedió a consultar la literatura para encontrar de que manera podemos analizar las ceras en términos de la cual podemos evaluar su capacidad protectora. La investigación arrojó las siguientes conclusiones: no existe ningún tipo de análisis capaz de evaluar a las ceras en función de su capacidad de protección en un artículo de hule; sin embargo existen técnicas en las que podemos apoyarnos para conocer la temperatura de máximo afloramiento (análisis térmico diferencial), además através de propiedades tales como el punto de fusión podemos tener una idea acerca de su velocidad de emigración a la superficie. El único medio para evaluar a las ceras es mezclándolas en un compuesto de hule y vulcanizándolo para someterlo a oxidación o a ataque por ozono y determinar el grado de deterioración.

El experimento se enfocó entonces hacia esta condición y su desarrollo fue el siguiente:

- 1.- Se diseñó una formulación de hule en la que se omitieron en gran medida los antioxidantes y antiozonantes químicos.
- 2.- Se eligieron 4 de las 8 ceras que se tenían originalmente por ser de fabricación nacional y para evitar la extensión de posibilidades de mezclas de estas.
- 3.- De estas 4 se eligieron 2 parafínicas y 2 microcristalinas para hacer una comparación; considerando que la literatura indica como recomendación el empleo de los dos tipos de ceras.*
- 4.- En la formulación se empleó una determinada cantidad de cera (4 partes) para evitar una excesiva protección que no haría compara-

* Referencia bibliográfica No. 6

tiva la prueba.

- 5.- Se vulcanizó este material a niveles aproximados del 100%, evitando con ésto la influencia que pueda tener una baja vulcanización.
- 6.- Las probetas obtenidas se sometieron en condiciones estáticas y dinámicas a la cámara de ozono después de 4 días de reposo para permitir el afloramiento de las ceras.
- 7.- Después de 15 y 32 días de reposo se sometieron nuevamente a ataque por ozono para observar las diferencias entre las 4 ceras individualmente y de 4 mezclas de los dos tipos de ceras, también en condiciones estáticas y dinámicas.

Los resultados nos indican que la mezcla de la cera paraffínica de mayor punto de fusión y la microcristalina de menor punto de fusión nos proporcionan la mejor protección en condiciones estáticas y dinámicas.

La temperatura de máximo afloramiento de acuerdo al análisis térmico diferencial de la ceras paraffínica es de 43°C y de la microcristalina de 26°C.

Esta tesis por lo tanto puede considerarse como una combinación de trabajo monográfico, desarrollo experimental y experiencia laboral.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- TECNOLOGIA DE ELASTOMEROS, Grupo Hulero Mexicano, México 1975.
- 2.- Banhart R.R. ANTIOXIDANTS AND ANTIOZONANTS, U.S. Rubber chemical division.
- 3.- Jowett F. THE PROTECTION OF RUBBER BY PETROLEUM WAXES. ELASTOMERICS, Sept. 1979, pags. 48 a 53.
- 4.- Bayer. MANUAL PARA LA INDUSTRIA DEL CAUCHO, Ed. por Bayer Leverkusen, Departamento técnico/caucho.
- 5.- THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK, Ed. por George G. Winspear, R.T. Vanderbilt company, Cap. 2, pags. 247 y 553.
- 6.- Dimauro P.J., Paris H.L. y Faith M.A., WAX PROTECTION. RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Vol. 52, No. 5, Nov-Dic 1979, Pags. 973 a 984.
- 7.- Monsanto Technical Bulletin O/RC-1, MONSANTO TEST METHODS AND FACILITIES FOR ANTIOZONANTS EVALUATIONS, Monsanto industrial chemicals company.
- 8.- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASIM
 - D-1418-72a-37 Nomenclature for rubbers and rubber latices
 - D-1149-64-37 Accelerated ozone cracking of vulcanized rubber
 - D-87-74-23 Cooling curve for waxes
 - D-1817-66-37 Density of rubber chemicals
- 9.- Hampton R. P. APPLIED INFRARED SPECTROSCOPY IN THE RUBBER INDUSTRY, RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Vol. 45, No. 3, 1972.
- 10.- BLUE BOOK. Materials, compounding ingredients and machinery for the rubber industry, Copyright 1980 by BILL communications, Inc. Pags. 274 a 277.
- 11.- Rodríguez F. PRINCIPLES OF POLYMER SYSTEMS, Mc. Graw Hill Book company, 1970, pags. 270 a 296.
- 12.- Billmeyer F.W. TEXTBOOK OF POLYMER SCIENCE, John Wiley & Sons, 1962, Pags. 526 a 545.
- 13.- Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 2nd. Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York N.Y. 1967.
- 14.- Morton M., Morton M., INTRODUCTION TO RUBBER TECHNOLOGY, U.S.A. 1969.
- 15.- Eirich F.R., SCIENCE AND TECHNOLOGY OF RUBBER, Academic Press, Inc. London Ltd. 1978, Cap. 9.