

3
24

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



FALLA DE ORIGEN

ESTUDIO DE LOS ELASTOMEROS
SBR Y POLIBUTADIENO UTILIZADOS
EN LA INDUSTRIA LLANTERA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

ERNESTO LOPEZ GOMEZ

DIRECTOR DE TESIS:

M. en C. ADOLFO OBAYA VALDIVIA



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 está 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.

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION	
I GENERALIDADES	4
1.1 Elastómeros	
1.2 Vulcanización	
II PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE ELASTOMEROS	20
2.1 SBR	
2.2 Polibutadieno	
III PROCESOS DE ELABORACION DE ELASTOMEROS	32
3.1 Polibutadieno	
3.2 SBR	
IV METODOS DE ENSAYO DE CAUCHO QUE DEFINEN EL USO DEL HULE	45
V PRODUCCION DE ELASTOMEROS EN MEXICO	106
VI DEGRADACION DE ELASTOMEROS	132
CONCLUSIONES	147
BIBLIOGRAFIA	150

INTRODUCCION

La ininterrumpida aparición de nuevos productos de origen sintético en los mercados de mayor consumo refleja una creciente tendencia a sustituir a los materiales naturales que por su mayor precio, escasez o menor versatilidad de propiedades, resultan menos convenientes para los procesos industriales modernos. Uno de los escenarios donde con mayor claridad puede observarse este fenómeno es en el campo de los elastómeros.

Por mucho tiempo, la única fuente de abastecimiento de hule fue el látex de origen natural obtenido principalmente del árbol Hévea Brasilensis ; sin embargo, durante la Segunda Guerra Mundial el bloqueo impuesto por Alemania y la ocupación, por parte de los japoneses, de las regiones productoras de hule natural en el sureste asiático, provocaron que los países en conflicto intensificaran sus esfuerzos para obtener un producto sintético con características similares al hule natural.

México, al no ser productor importante de hule natural, ha optado por la alternativa de desarrollar la producción de hule sintético, y con ello, la de otros elastómeros.

Los principales elastómeros producidos en México son:

- SBR. (Hule Estireno-Butadieno)
- Hule Polibutadieno
- Látex Estireno-Butadieno
- Hule Nitrilo

De ellos, tanto el SBR como el Polibutadieno, tienen su mayor uso en la Industria Llantera, de tal forma que intervienen directamente en el sector del autotransporte, cuyo desarrollo incide de manera importante en la economía de nuestro país.

El objetivo de este trabajo es la integración y análisis tanto de los aspectos técnicos que intervienen en la producción de SBR y Polibutadieno, como de los factores que influyen en el desarrollo de este sector.

El capítulo I está referido a aspectos teóricos que permiten en primer término caracterizar a los Elastómeros y posteriormente dar las bases para el proceso de Vulcanización. A continuación, en el capítulo II, se destacan las propiedades Físicoquímicas del SBR y Polibutadieno. En el capítulo III se

explican los diferentes procesos de fabricación del SBR y Polibutadieno. Es en el capítulo IV en donde se describen los principales Métodos de Ensayo para mezclas de caucho, lo cual permite determinar diferentes tipos de propiedades que definen el uso del hule. En el capítulo V se hace un análisis de la producción de estos elastómeros en México, así como de su aplicación en la Industria Llantera y puesto que uno de los graves problemas de los polímeros en general es el de su degradación, es en el último capítulo donde se hace referencia a los diferentes tipos de degradación y su factibilidad con respecto al SBR y Polibutadieno.

Es importante señalar que la información correspondiente a Mercado es resultado de una investigación directa en las empresas que producen estos elastómeros.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 ELASTOMEROS

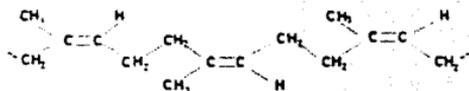
Los elastómeros son un grupo diverso de materiales cuya única propiedad común es que son altamente extensibles y que se retractan rápidamente de un esfuerzo impuesto. El término elastómero es inexacto puesto que el límite entre plástico, hule y sustancia correaosa es vago.

Aquellos polímeros que permanecen altamente extensibles en un amplio rango de temperaturas y no endurecen o se tornan quebradizos a temperaturas cercanas a -20°C pueden ser considerados como elastómeros.

Un elastómero posee el alto grado de elasticidad que es característico del caucho, puede ser deformado considerablemente (estirado hasta ocho veces su longitud original) para volver a su forma original. Sus moléculas son largas y delgadas y se alinean cuando se estira el material.

En general los elastómeros tienen grupos poco polares y sus largas cadenas se conectan entre sí por enlaces transversales, sin que esto las prive de la flexibilidad necesaria para que puedan extenderse con facilidad.

El caucho natural ilustra estos requisitos estructurales de un elastómero: cadenas largas y flexibles, fuerzas intermoleculares y uniones transversales. El caucho presenta la siguiente estructura isomérica:



CAUCHO NATURAL

El caucho natural se ha utilizado para fabricar toda clase de artículos, desde bolsas de agua caliente, gorros de baño, calzado, juntas, hasta neumáticos y recubrimientos eléctricos; sin embargo, presenta algunos inconvenientes como por ejemplo su deficiente resistencia al ozono y su reducida resistencia al contacto con aceites.

La industria del caucho en sus orígenes, disponía solamente de una clase de caucho: el natural procedente de la savia brasilensis; como es lógico, con el transcurso del tiempo, la producción de caucho natural no podía cubrir las necesidades del mercado, tanto por motivos de cantidad, como de calidad, al ir surgiendo nuevas aplicaciones en las que cada vez se exigen cualidades más específicas a las piezas de goma. Este efecto se vio incrementado al iniciarse la Primera Guerra Mundial además con el auge que tuvo la industria del automóvil y el desarrollo industrial de Europa y América.

Durante este período (1914-1918) Alemania quedó aislada de los países tropicales productores de caucho natural y en consecuencia volcó todos sus esfuerzos en la industria química en la búsqueda del caucho artificial. Fruto de ello fue el primer caucho sintético existente, hecho a partir de dimetilbutadieno el cual se llamó metilcaucho que resultó demasiado caro y tuvo que abandonarse su producción.

Las investigaciones fueron avanzando y en Alemania se perfeccionaron las series de los Bunas. Estos cauchos lograron un gran desarrollo a partir de 1939 en Alemania, rápidamente se desarrollaron en Estados Unidos de América y Japón en los años siguientes (durante el transcurso de la Segunda Guerra Mundial). El caucho sintético producido en esas fechas fue conocido como GRS (Government Pubber Styrene)² o sea caucho estirénico del gobierno, ya que por considerarse material bélico estaba controlada su fabricación y distribución por organismos estatales en E.U.A. Este tipo de caucho derivó del alemán Buna; así fue como se inició la fabricación del caucho sintético en el mundo, al amparo de la necesidad surgida por el fuerte consumo que supone una guerra.

Posteriormente otros polímeros fueron sintetizados, dentro de los cuales se pueden mencionar:³ Estireno-Butadieno (SBR), policloropreno (neopreno), poliisobutileno (vistanex), copolímero de isobutileno-isopreno (butilo), poliacrilonitrilo (paracril), polietileno (hypalon), polivinilbutiral, polibutadieno y muchos más. La tabla 1.1 muestra las propiedades típicas de los elastómeros comerciales.

El más importante de estos elastómeros sintéticos es

el SBR, que es un copolímero de estireno-butadieno con un mayor contenido de butadieno, por encima del 50%; siendo la relación monomérica usual 75% de butadieno y 25% estireno de lo cual resulta un elastómero usado normalmente para extrusión y moldeo de piezas. Cuando el contenido de estireno es incrementado por encima del 50% el producto se convierte en un termoplástico que encuentra su uso en la producción de piezas de alta dureza.

El SBR compite con el hule natural en el mayor uso de los elastómeros o sea en la manufactura de neumáticos.

El polibutadieno es el polímero más importante para el procesamiento del hule. Esta situación se debe fundamentalmente a la facilidad con la que el butadieno es polimerizado y copolimerizado con otros monómeros y polímeros, a la posibilidad de ser mezclado con SBR, con hule natural y a su amplio uso.

tabla 1.1
Propiedades Típicas de los Elastómeros Comerciales⁴

Elastómero Propiedad	Propiedades Típicas de los Elastómeros Comerciales ⁴								
	Caucho natural	SBR	Neopreno	Butilo	Uretano	Nitrilo	Silicona	Fluoro carbono	cis-1,4 Isopreno
Resistencia a la Tracción, psi	4500	3000	4000	3000	2000	2500	1500	1000	4500
Alargamiento %	600	500	800	400	300	550	600	600	600
Módulo, psi 300-400% de alargamiento	2500	2000	1000	1000	1200	1500	---	250	2300
Propiedades dinámicas	Excel.	Medi.	Medi.	Mala	Buena	Mala	Mala	Mala	Excel.
Deformación Permanente	Baja	Baja	Mode.	Mode.	Mode.	Mode.	Alta	Alta	Baja
Resistencia al desgarre	Buena	Mala	Buena	Excel.	Buena	---	Mala	---	Buena
Resistencia a la abrasión	Medi.	Buena	Buena	Buena	Excel.	---	Mala	---	Medi.
Permeabilidad a los gases	Alta	Alta	Mode.	Baja	---	Mode.	---	---	Alta
Temperatura superior de uso, °C	100	100	80-100	120	100	140	250	250	100
Temperatura inferior de uso, °C	-60	-55	-45	-50	-45	-15 a -55	-90	-15 a -40	-60
Resistencia oxidativa y al ozono	Mala	Medi.	Buena	Buena	Buena	Buena	Excel.	Excel.	Medi.
Resistencia a los disolventes	Mala	Mala	Buena	Mala	Buena	Buena	Excel.	Excel.	Mala

1.2 VULCANIZACION

La vulcanización es un proceso mediante el cual es posible transformar al caucho crudo, con baja tensión, alta deformación, sensible al calor y al frío, en otro con mayor resistencia a la tracción, baja deformación, insensible a los cambios de temperatura e insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos.⁵

El descubrimiento de este proceso se le atribuye a Charles Goodyear quien en 1837 al realizar experimentos para lograr el secado de artículos fabricados con caucho y evitar su pegajosidad, observó que el caucho con azufre (agente secante) calentado durante unas horas, se volvía elástico y variaban sensiblemente sus propiedades. (Patentó el sistema en 1844).

Aunque en Europa, el inglés Hancock en 1841, al estudiar y analizar unas muestras de Goodyear, redescubrió la acción del azufre y del calor, a este proceso le llamó vulcanización. Patentando el proceso en 1843.

La vulcanización se lleva a cabo no solamente en caucho natural sino también en los elastómeros sintéticos diénicos tales como los cauchos SBR, de butilo y de nitrilo. Se ha descubierto que ni el calor ni el azufre son esenciales para el proceso de vulcanización puesto que el caucho puede vulcanizarse con un gran número de compuestos que no contienen azufre y que caen generalmente en dos grupos:

Agentes Oxidantes como el selenio, telurio, peróxidos orgánicos y compuestos nitro.

Generadores de radicales libres tales como peróxidos orgánicos y compuestos azo.

De lo anterior, es claro que no hay un método o reacción química único de vulcanización.

Los cambios en las propiedades del elastómero producidos por la vulcanización son debidos principalmente a la reacción de reticulación entre moléculas del polímero. Propiedades tales como resistencia a la tracción son relativamente insensibles al inicio de las reacciones de reticulación ; sin embargo, el efecto se multiplica durante el proceso y ésto es prueba de la profunda alteración de las propiedades del polímero ocasionada por la vulcanización.

QUIMICA DE LA VULCANIZACION

Es necesario agrupar las reacciones de vulcanización en dos categorías:

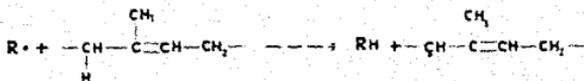
- 1.- Reacciones sin azufre, en las que los agentes de polimerización son peróxidos, compuestos nitro, quinonas o compuestos azo.
- 2.- Vulcanización llevada a cabo por azufre, selenio o telurio.

En la mayoría de las reacciones de vulcanización, el punto de ataque inicial es un átomo de Hidrógeno de un grupo metileno alfa respecto al doble enlace y en casi todos los casos están involucrados mecanismos por radicales libres.

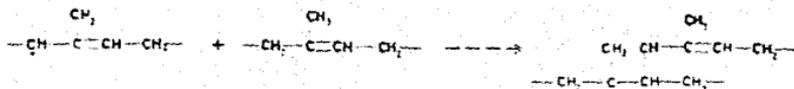
VULCANIZACION SIN AZUFRE

Este proceso se puede explicar de la manera siguiente:

Se forma un radical libre por la descomposición u oxidación del agente de curado ó como paso de la degradación oxidativa del caucho. este radical libre inicia la vulcanización extrayendo un átomo de Hidrógeno de uno de los grupos alfa metileno.



El radical libre en el caucho ataca entonces a un doble enlace de la cadena del polímero adyacente. Esto da lugar a un doble enlace reticulado y a la generación de un radical libre en una reacción análoga a la propagación en una polimerización por adición

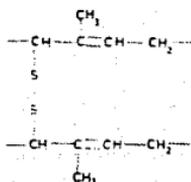


La vulcanización puede continuar por estas etapas de propagación y la terminación ocurre probablemente por reacción del radical libre de caucho con un fragmento de un radical libre del agente de polimerización.

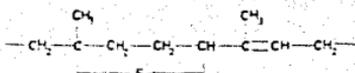
La reacción de terminación entre dos radicales libres de caucho se considera poco probable puesto que la alta viscosidad del medio impide que los radicales entren en posición de reaccionar.

VULCANIZACION CON AZUFRE

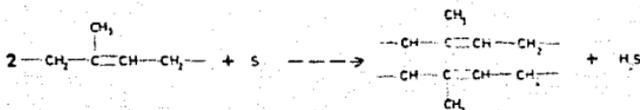
No todas las reacciones que tienen lugar en este proceso son bien entendidas puesto que el azufre puede sufrir una diversidad de reacciones: puede formar enlaces transversales sulfuro o disulfuro entre las cadenas, por ejemplo:



Algunos enlaces C-C pueden reaccionar por adición de sulfuro de hidrógeno ó por la formación de sulfuros cíclicos como:



Existen algunos compuestos que favorecen la vulcanización con azufre por ser formadores de radicales libres ó bases de Brönsted- Lowry por lo que es posible la formación de enlaces cruzados C-C :



Aunque la vulcanización tiene lugar por el calor en presencia de azufre, el proceso es relativamente lento (6 a 7 horas), puede acelerarse muchas veces por la adición de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos o inorgánicos conocidos como aceleradores, los cuales requieren la presencia de otros agentes conocidos como activadores o promotores que son normalmente óxidos metálicos siendo el más común el óxido de zinc.

La combinación más eficaz de agentes químicos para la vulcanización con azufre, incluye : el azufre, un acelerador orgánico, un óxido metálico y un jabón.

ACELERADORES

Tienen por misión disminuir el tiempo de vulcanización y modificar la calidad del vulcanizado. Una vulcanización sin aceleradores tiene tendencia a dar puentes polisulfurados, lo que favorece el envejecimiento del hule, necesitándose gran -

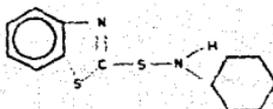
cantidad de azufre, en tanto que una aceleración apropiada nos dará puentes monosulfurados o disulfurados.

Los acelerantes incluyen compuestos que contienen azufre tales como: tioureas, tiofenoles, mercaptanos, ditiocarbamatos, xantatos, tritiocarbamatos, mercaptotiazoles y mercaptobenzotiazoles, sulfuros de tiuramo y algunos tipos sin azufre tales como la urea y la guanidina.

La anilina se usó como primer acelerante (1906) pero fué sustituida, debido a su toxicidad, por la tiocarbamilida y después por el mercaptobenzotiazol que deja el tiempo de vulcanización en 45' minutos a 141°C.

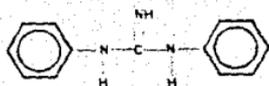
TIPOS DE ACELERADORES

Tipo sulfenamida

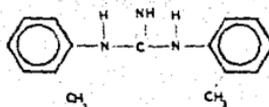


ciclo hexil-2-benzotiazil sulfenamida

Tipo guanidina

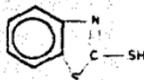


difenil guanidina (DPG)



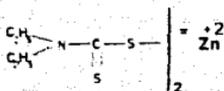
diorto tolyl guanidina (DOTG)

Tipo mercapto



2-mercaptobenzotiazol (MBT)

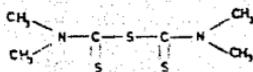
Tipo ditiocarbamato



dietil-ditiocarbamato de zinc (LDA)

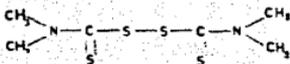
Tipo tiuramo

a) Monosulfurados



Monosulfuro de tetrametiltiuramo (MTMT)

b) Disulfurados



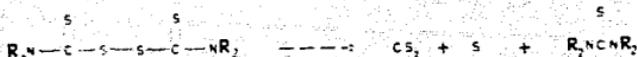
Disulfuro de tetrametiltiuramo (DTMT)

Tipo tiourea



Etilen Tiourea (ETU)

Poco se sabe sobre la acción específica en la aceleración de la vulcanización. Algunos aceleradores, tales como los disulfuros de tiuramo, se sabe que se disocian térmicamente:



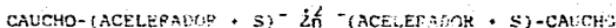
El azufre se consume en la promoción de la vulcanización. Dado que el mecanismo puede comprender etapas por radicales libres es posible que la acción se prolongue. las sales de zinc de mercaptobenzotiazol y los ácidos ditiocarbámicos pueden actuar de modo similar

ACTIVADORES

La presencia de óxidos metálicos básicos o de sales de plomo, calcio, zinc o magnesio parece ser necesaria para obtener efecto pleno de la casi totalidad de los aceleradores

orgánicos.

La solubilidad del compuesto activador es importante, por esta razón los óxidos se utilizan con ácidos orgánicos (esteárico) o se utilizan en su lugar los jabones (estearatos, lauratos) de los metales. Además de la necesidad específica de un activador con un acelerador ácido como el mercaptobenzotiazol, la presencia del óxido parece ser importante en la determinación del tipo de reacciones de reticulación que se llevan a cabo, éstas parecen ser puentes iónicos del tipo:



que se producen en la vulcanización. En los casos en que es importante el activador, estos puentes pueden contribuir a la reticulación del vulcanizado.

RETARDADORES

Junto con los aceleradores y activadores es necesaria, algunas veces, la presencia de retardadores o inhibidores cuya función es inhibir la acción de los aceleradores a las temperaturas de procesamiento (120°C o menos) y dejar actuar libremente a los aceleradores a las temperaturas de vulcanización (140°C o más). Se usan retardadores sobre todo en las mezclas que necesitan de un proceso previo y por tiempos relativamente largos, antes de ser vulcanizadas.

Los principales retardadores son: la difenilnitrosamina y los ácidos orgánicos como el ácido benzoico, el salicílico, y el anhídrido ftálico.

MEZCLA DE VULCANIZACION TÍPICA⁶

La mayoría de los productos vulcanizados de caucho natural se basan en una mezcla con la siguiente composición:

CAUCHO	100	partes	en peso
AZUFRE	0.25-1.5		
ACELERADOR	0.25-1.5		
ACTIVADOR (ZnO)	1.0 - 10		
JABON (Ac. esteárico o laurato de zinc)	1.5		
ANTIOXIDANTE	0.0 -1.5		

Si no se añaden otros ingredientes el producto se conoce como vulcanizado de goma pura.

En la tabla 1.2 se pueden observar las características de una goma, en donde lo único que se varia es el sistema acelerador.

tabla 1.2⁷

COMPOSICION DE LA GOMA	Partes en peso	Tiempo de Vulc. (')	Temperatura (°C)	Carga Kg/cm	Alargamiento %	Módulo 500% Kg/cm ²

Hoja ahumada	100					
Oxido de zinc	5					
Acido esteárico	1					
Azufre	3					

SISTEMA ACELERADOR						
Difenilguanidina	1	16	153	240	720	60
Mercaptobenzotiazol	1	30	143	190	795	32
Disulfuro de tetrametil-tiuramo	1	20	125	280	680	44
Disulfuro de benzotiazilo	1	30	153	200	850	30
Dimetilditio-carbato de zinc	0.2	30	125	190	815	26

CAPITULO II

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE ELASTOMEROS

2.1 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL SBR.

Los copolímeros de Estireno-Butadieno con un contenido de butadieno por encima del 50% son conocidos como SBR.

El SBR presenta excelente resistencia al envejecimiento, bajo costo y calidad constante, menor tensión y menor resistencia al calor que el hule natural. Es el hule sintético más importante usado por la Industria Llantera. esto se debe fundamentalmente a sus buenas propiedades tanto mecánicas como físicas y a su costo.

La polimerización se puede llevar a cabo en:

- a) Emulsión.- Usando como iniciadores sistemas que dan lugar a la formación de radicales libres tales como peróxidos.
- b) Solución.- Usando iniciadores aniónicos ó sistemas catalíticos de coordinación.

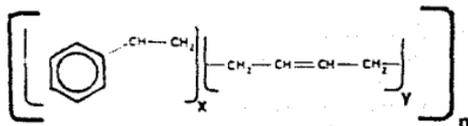
Las diferencias principales en el producto obtenido bajo estos dos procesos se muestran en la tabla 2.1

8
Tabla 2.1

Características	SBR Polimerizado en solución	SBR Polimerizado en emulsión
Configuración del Estireno	Block ó al azar	Al azar
Cenizas (% en peso)	0.1	0.75
Acido Orgánico	0.0-0.5	6.25
Hidrocarburo Hule %	98	92
Incorporación del Monómero	Controlada	Al Azar
Distribución de Peso Molecular	Estrecha	Amplia
Ramificación Molecular	Ligera	Extensa
Color	Blanco	Obscuro

La mayor parte de la producción de SBR, es utilizada en la industria llantera, (70% aproximadamente) siendo el resto empleado en la fabricación de artículos mecánicos, suelas, recubrimiento para cable, bandas, mangueras y adhesivos.

La fórmula general polimerica se puede representar de la siguiente manera:



A continuación se muestran valores típicos de polímeros sintéticos SBR tipo solprene.⁹

tabla 2.2

Nombre Químico	Copolímero Estireno-Butadieno de configuración al azar
Nombre Comercial	Solprene. series 300, 400, 1200
Contenido de Aceite / 100 partes hule	37.5 partes
Estireno / Butadieno Configuración	25 / 75 al azar
Color / carácter	oscuro / manchante
Viscosidad Típica, ML-4 a 100°C	45
Valor típico de Contenido en hidroc. hule	99%
Tolerancia. carga / aceite	Muy buena / Muy buena
Peso específico / índice de refracción	0.940 / 1.5420
Resistencia a la abrasión	Muy Buena
Resistencia a la baja temperatura	Buena
Resistencia a la flexión	Muy Buena

El SBR presenta las siguientes propiedades:¹⁰

tabla 2.3

SBR (25.5% estireno)

Propiedad	Valor
T_g (Temp. de transición vítrea)	210°K
V^* (Volumen Molar)	62 cm ³ /mol
$H_t^* - H_i^*$ (Entalpía de polimerización a 25°C)	14.20 Kcal/mol
S^* (Entropía de polimerización a 25°C)	26.85 cal/*mol
C_p (Capacidad calorífica a presión constante)	27.88 cal/*mol

2.2 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL POLIBUTADIENO

El polibutadieno es el elastómero que presenta propiedades semejantes a las del hule natural, pero con mejor resistencia a la abrasión, retención de flexibilidad a bajas temperaturas, mejora las propiedades dinámicas agregándose en diversos porcentajes a otros hules, se encuentra bajo los nombres de Solprene, Taktene, Ameripol y Diene, principalmente.

Los hules tipo polibutadieno son productos intermedios para la elaboración de diversos productos, cubriendo diferentes sectores dentro de los cuales se encuentran el llantero, el del calzado, artículos industriales, construcción, encontrándose cada día más aplicaciones.

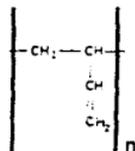
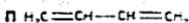
La fórmula del monómero puede ser representada como:



1,3-Butadieno

El butadieno es fácilmente polimerizado bajo una variedad de condiciones generando estructuras correspondientes a la adición 1.2 y 1.4

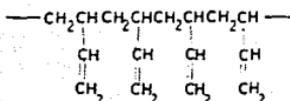
ADICION 1.2



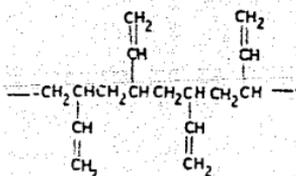
1,2-Polibutadieno

Existen tres posibles estructuras para este polímero, de tal forma que se puede tener 1.2-polibutadieno:

- a) Isotáctico,- En el cual todos los grupos vinilo presentan la misma orientación o conformación
- b) Sindiotáctico,- En el que los grupos vinilo alternan regularmente en su conformación.
- c) Atáctico.- Polímero al azar, el cual puede ser considerado como una mezcla de segmentos isotácticos y sindiotácticos.



1.2-Polibutadieno isotáctico

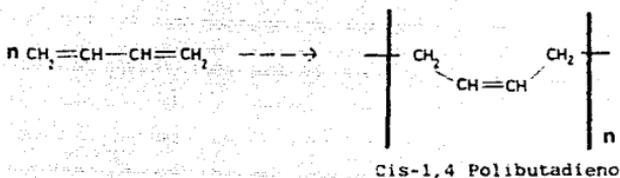


1.2-Polibutadieno sindiotáctico

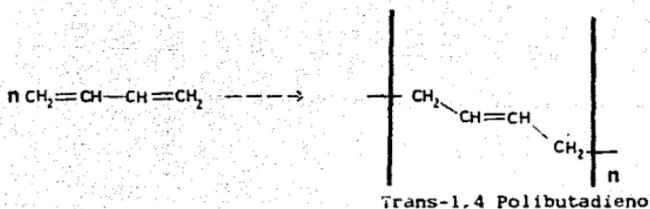
ADICION 1.4

La adición 1.4 resulta con un doble enlace interno (sitio de isomería geométrica) por lo que se tienen dos estructuras:

Cis -1,4 en la que los Radicales se encuentran del mismo lado en la molécula.



Trans-1,4 en la que los Radicales se encuentran en lados opuestos.



Los Polímeros grado comercial que tienen 94%-98% en contenido cis-1.4 se producen por polimerización en solución utilizando como sistema catalítico titanio, cobalto o níquel en un disolvente inerte.

El polibutadieno se caracteriza por presentar baja temperatura de transición vítrea. (punto en el cual el material polimérico experimenta un marcado cambio en sus propiedades) el Cis-1,4 presenta una temperatura de -108°C , más baja que la configuración trans ($t^{\circ} -14^{\circ}\text{C}$). Esto da como resultado una demanda de menos hule para dar igual fuerza al impacto.

Algunas de las características de polibutadieno cristalino se dan en la siguiente tabla:¹¹

tabla 2.4

Poli-butadieno		Punto de fusión	Densidad del cristal	Distancia de Rep. A
trans-1,4 (99-100%)	seudo-hexagonal	145	0.97(I) 0.93(II)	4.85 4.65
cis-1,4 (98-99%)	monoclinico	2	1.01	8.6
1,2-isotáctico (99%)	romboédrico	126	0.96	6.5
1,2-sindio-táctico (98%)	espiral	156	0.96	5.14

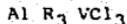
Los cuatro tipos de polibutadieno estereo-regular:

Cis-1.4; trans-1.4; 1,2-isotáctico y 1,2-sindiotáctico han sido preparados usando catalisis aniónica basada en metales de transición.

El trans-1.4 polibutadieno existe en dos modificaciones cristalinas (I y II) con una transición aproximadamente entre 70-75°C y un punto de fusión en 145°C. Este polímero, fue producido inicialmente usando como sistema catalítico:



Otros sistemas catalíticos incluyen:



y algunas sales de vanadio y rodio.

El cis-1.4 polibutadieno es un elastómero con propiedades altamente satisfactorias y por tal motivo se produce comercialmente en un volumen elevado. Los sistemas catalíticos que producen alta selectividad hacia cis-1.4 polibutadieno incluyen composiciones basadas en titanio (AlR-TiCl), cobalto (AlRCoCl) y níquel.

El polibutadieno fue el primer elastómero termoplástico en ser polimerizado en bloque.

A continuación se muestran valores típicos de polímeros sintéticos, polibutadieno, tipo solprene.¹²

tabla 25

Nombre Químico	Hule Polibutadieno
Nombre Comercial	Solprene serie 200
Estireno-Butadieno	0/100 medio cis
Color	Claro
Carácter	No manchante
Viscosidad Típica	48
Contenido en Hule	99%
Peso específico	0.896 gramos/cm ³
Índice de Refracción	1.5170
Resistencia a la Abrasión	Excelente
Resistencia a la baja temperatura	Excelente
Resistencia a la flexión	Excelente

El mayor volumen de usos de hules polibutadieno es en mezclas con otros polimeros en compuestos en los que pueden aprovecharse las ventajas de buenas propiedades de histéresis y resistencia a la abrasión. Es por lo anterior que el uso principal se encuentra en el campo del piso de llantas (superficie que está en contacto con el pavimento). Otras aplicaciones en uso final y casi siempre en mezclas con otros polimeros incluyen: modificación de plásticos, mezclas en las que se quiera mejorar las características de moldeo, propiedades a bajas temperaturas, resistencia a la degradación por calor, resistencia a la abrasión etc.

En el sector no llantero, la comparación de propiedades del vulcanizado con SBR y hule natural, muestra que existen numerosas diferencias, con niveles similares de reforzantes, las mezclas con polibutadieno muestran menor resistencia al desgarro, absorción de agua, así como mayores módulos dinámicos y permeabilidad a los gases, esto último comparado con el hule natural.

Se emplean cantidades significativas de polibutadieno en la fabricación de bandas, para mejorar la durabilidad y resistencia a la abrasión.

Como polimeros individuales, los polibutadienos tienen poco uso, un ejemplo es la fabricación de pelotas de golf. El polibutadieno es también utilizado para modificar poliestireno de alto impacto.

A continuación se presentan las propiedades de los isómeros 1.4 del polibutadieno.¹³

Tabla 2.6

Propiedad	Cis-1.4	Trans-1.4
t_g	165°K	195°K
V^o a 298°K	60.1 cm ³ /mol	58.2 cm ³ /mol
$H^o_t - H^o_o$	14.46 Kcal/mol	13.81 Kcal/mol
S^o	27.4 cal/°mol	23.69 cal/°mol
C_p	24 cal/°mol	31.29 cal/°mol
T_f (Temp. de fusión)	274°K	317°K
H_f (Entalpia de fusión)	220 Kcal/mol	0.82 Kcal/mol

CAPITULO III

PROCESOS DE ELABORACION DE
ELASTOMEROS

3.1 POLIBUTADIENO

El butadieno puede ser polimerizado usando diferentes tipos de iniciadores. Los Sistemas que originan radicales libres se utilizan para producir predominantemente un producto de adición 1.4 el cual puede ser copolimerizado con estireno para producir SBR o con acrilonitrilo para generar ABP.

Mediante catálisis heterogénea el butadieno polimeriza muy rápido dando principalmente el trans-1.4. La polimerización es iniciada por un radical aniónico.

El hule polibutadieno se produce en tres tipos cuya diferencia se tiene en el contenido del isómero "cis" como se muestra a continuación:

- 1.- Polibutadieno 1.4 con 97%
- 2.- Polibutadieno 1.4 con 92%
- 3.- Polibutadieno 1.4 con 40%

Los polibutadienos "cis" requieren de menor cantidad de azufre que los "trans" para vulcanizar.

El polibutadieno es compatible con hule natural, SBR y neoprenos; siendo poco compatible con los nitrilos, puede ser extendido con aceite y agentes reforzantes que lo aceptan con mayor grado que los tipo SBR y hule natural. La principal razón para su uso es la alta resistencia a la abrasión que imparte a las mezclas con SBR y hule natural.

PROCESO DE ELABORACION

Hay dos procesos principales de elaboración del polibutadieno:

Polimerización del butadieno en Solución y polimerización en Emulsión.

El proceso más usado es el de Polimerización en Solución en el cual la configuración "cis" puede ser controlada. Todos los procesos de polimerización en solución disponibles son similares y sus diferencias están principalmente en el sistema de catálisis, que juega un papel importante en la definición de la concentración final de configuración "cis" en el producto.

El proceso de elaboración tiene por base un sistema de polimerización continuo. Los reactores son alimentados con el monómero, butadieno y el disolvente, que es un hidrocarburo o mezclas de hidrocarburos; esta mezcla se diseña para reducir

problemas de viscosidad de la solución. manteniendo un poder de disolución adecuado. El catalizador se añade a la corriente de monómero mientras está en los reactores. Durante la polimerización se varía el flujo del catalizador para controlar la conversión del monómero, el peso molecular del polímero y la microestructura en formación. Este control da un producto de alta calidad. Más tarde la solución es coagulada obteniéndose por un lado hule coagulado y por otro el disolvente que es evaporado y condensado para recirculación. La separación del disolvente se lleva a cabo en un tren de destilación donde es purificado.

El hule en suspensión acuosa se envía al área de terminado, donde los grumos se secan. después se comprimen y se hacen pacas.

El sistema de catálisis puede ser uno de los siguientes:

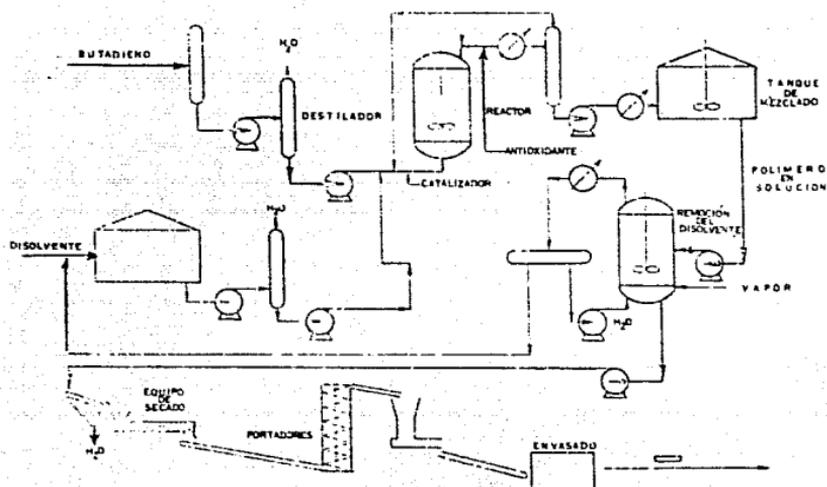
- Haluro de alquil aluminio
- Compuesto orgánico de magnesio y haluro de titanio
- Sal de níquel
- Compuestos de cobalto
- Un sistema ternario usando uranio

Polimerización Estereoselectiva de Butadieno ^{14, 15}

MONOMERO	SISTEMA CATALITICO	ESTRUCTURA	%
Butadieno	$R_3Al \cdot TiI_4$	cis-1,4	93- 94
	$R_3Al \cdot TiCl_4$	cis-1,4	60- 70
	$R_3Al \cdot CoCl_2$	cis-1,4	96- 97
	$R_3Al \cdot VCl_4$	trans-1,4	97- 98
	$R_3Al \cdot Cr (C_6H_5CN)_6$	1,2	-100

Las figuras 3.1 y 3.2 muestran los procesos de polimerización en solución para la producción de *cis*-polibutadieno.^{16,17}

FIG. 3.1



POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE *cis*-Polibutadieno

FIG. 3.2

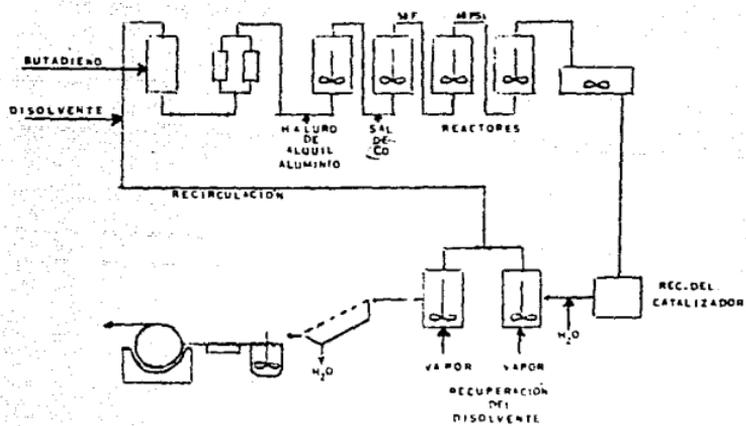


DIAGRAMA PARA LA PRODUCCION DE CIS POLIBUTADIENO USANDO UN SISTEMA AL-CO COMO CATALIZADOR

3.2 SBR

Copolímeros de estireno-butadieno, SBR, son hechos industrialmente en enormes cantidades en todo el mundo. Estos polímeros contienen desde 1% hasta aproximadamente 40% de estireno; sin embargo, el nivel óptimo para propósitos generales, se ubica en el rango 20-30% con preferencia de 23-25%.

Con fin meramente ilustrativo, se hablará aquí, del proceso de fabricación de los copolímeros estireno-butadieno.

En el SBR existen en cada cadena una sección de poliestireno y otra de polibutadieno, sistema de dos fases, consistente en núcleos poliestirénicos (fase plástica) unidos por flexibles cadenas de polibutadieno (fase elástica), existiendo una reticulación por la fase poliestirénica la cual provocará parte de las propiedades del material (rigidez, dureza, reprocesabilidad, etc.) y una elastomérica como unión provista por la fase polibutadiénica, la cual aportará otro tipo de propiedades, (resistencia a la abrasión, comportamiento elastomérico a baja temperatura, posibilidad de reticulación, etc.)

En sus inicios, la Industria del hule sintético, U.S. Government Rubber Reserve Program descubrió la "famosa receta" para producir GR-S (SBR). Esta consistía de un sistema relativamente simple iniciado por peroxidisulfato usando jabón en escamas como emulsificador a una temperatura de polimerización de 50°C. Después fueron descubiertos sistemas iniciadores redox con lo cual la polimerización es llevada a cabo a temperaturas más bajas. En formulaciones comerciales usualmente se opera a 5°C, dado que a temperaturas más bajas (bajo cero) se presentan problemas de refrigeración y solubilidad del emulsificador.

El SBR preparado a las temperaturas más altas es llamado hule caliente, en tanto que el obtenido a temperaturas más bajas se le conoce como hule frío.

La tabla 3.2 muestra las formulaciones para SBR frío y caliente.

Tabla 12 19
Fórmula Típica SBR

	SBR caliente 1000	SBR frío 1500	SBR frío 1502
Composición ^a			
Butadieno	71	71	71
Estireno	29	29	29
Peroxidisulfato de sodio	0.3		
n. dodecilmercaptano (DDM)	0.5		

Emulsificador ^a			
Agua (relación final monómero/agua) ajustada a 1:2	190	190	190
Estearato de sodio	5		2.5
Fosfato de sodio dodecahidratado		0.70	
Fosfato de potasio			0.40
Tamol N (emulsificador sec.)		0.02-0.1	0.02-0.1
pH de la solución ajustado a 10- 10.5			

Activador ^a			
Sulfato ferroso heptahidratado		0.04	0.04
Versene Fe-3 (Komplexon III)		0.05	0.05
Sulfoxilato de sodio		0.10	0.10
Aqua		10	10

cont. 3.2

	SBR caliente 1000	SBR frío 1500	SBR frío 1502
Dimetilditiocarbamato de sodio (SDD)		0.10	0.15
Nitrito de sodio		0.02	0.02
Polisulfuro de sodio		0.5	
Hydroquinona	0.1		
Agua		8.0	8.0

Condiciones de Polimerización

	50	5	5
Temperatura °C	50	5	5
Conversión final, %	72	60-65	60-65
Coagulación	sal-ácido	sal-ácido	sal-ácido
Antioxidante	PBNA ^e	PBNA ^e	Polygard ^f

Propiedades del hule coagulado seco

	4-6	5-7	5-7
Contenido de ácido orgánico, % en peso	4-6	5-7	5-7
Contenido de estireno	24	24	24
Viscosidad Mooney ML-4 min. a 100°C	48	46-58	46-58

^a partes por 100 partes de monómero

^e N-fenil-B-naftilamina

^f tris(nonilfenil) fosfito

Las cantidades dadas en la tabla 3.2 pueden sufrir modificaciones así por ejemplo:

- a) Los niveles de mercaptano regularmente son ajustados para dar el valor Money requerido lo cual es una medida del grado de polimerización.
- b) Las cantidades de iniciador son ajustadas para dar una conversión de 6 a 8% por hora.

El orden de adición de los componentes es frecuentemente muy importante, particularmente en el caso de sistemas iniciadores Redox.

El mercaptano es mejor añadirlo disuelto en una parte de estireno, así se obtiene una distribución continua y una modificación uniforme en el sistema. El oxidante (ya sea hidroperóxido o peroxidisulfato) puede reaccionar con el mercaptano y con el emulsificador, por tal motivo se debe añadir como último componente.

En algunas formulaciones, emulsificador, iniciadores y mercaptano pueden ser añadidos en forma gradual con objeto de modificar el tamaño de las partículas o la distribución de peso molecular.

En conjunto, la estructura y homogeneidad del SBR es de primera importancia en la obtención de buenas propiedades. Una clara mejoría en las propiedades del SBR resulta de la polimerización a bajas temperaturas obtenida con sistemas Redox.

A temperaturas bajas, la configuración de las unidades

de butadieno contiene significativamente menos cis-1.4. La cantidad de configuración 1.2 difícilmente cambia (tabla 3.3). Al mismo tiempo, la extensión de peso molecular como se muestra por la relación Mw/Mn se reduce a temperaturas de polimerización bajas.

Con respecto a la conversión, usualmente se mantiene más abajo del 70% con objeto de evitar cambios indeseables en la estructura y distribución de peso molecular que pueden resultar a conversiones más altas.

En adición a los copolímeros de estireno-butadieno, se han preparado resinas de alta resistencia con formulaciones similares con un contenido de 40 a 80% de estireno.

tabla 3.3

Estructura del SBR a Diferentes Temperaturas de Polimerización

Temperatura de Polimerización °C	Composición de Butadieno, % de isómeros			Mw/Mn
	1.2	1.4 trans	1.4 cis	
50	73	62	14	10-15
5	21	72	7	2.5-3
-20	19	81	0	-

La polimerización en emulsión se lleva a cabo en reactores que son operados en serie para tiempos de reacción de aproximadamente 8 a 12 horas. El calor de polimerización es cercano a 550 BTU/libra de hule producido y se remueve por serpentines internos utilizando amoníaco. El peso molecular se regula con el uso de un modificador tal como un mercaptano terciario que regula el crecimiento de la cadena. La reacción se lleva a cabo tan sólo al 60% de conversión de monómero a hule.

Una vez que concluye el tiempo de reacción, el monómero que no ha reaccionado es removido por destilación.

El látex es acumulado en tanques y posteriormente se coagula por la adición de sal, ácido sulfúrico, alumbre o materiales similares y es extensamente lavado y deshumedecido antes de la operación de secado.

El látex puede ser mezclado con negro de humo o aceites antes de la coagulación con lo cual resulta una mezcla más íntima que la que se obtendría por adición subsecuente de estos materiales.

Los aceites extendedores fueron descubiertos por la General Tire & Rubber Co. durante 1950 y han asumido rápidamente mayor importancia puesto que el hule oleo-extendido es más barato que el hule solo y no existe gran variación entre las propiedades de uno y otro.

Es necesario hacer notar que el mayor crecimiento en la producción del SBR se ha producido bajo el auspicio de la iniciativa privada.

La figura 3.3 muestra un diagrama de bloques para la producción de SBR.

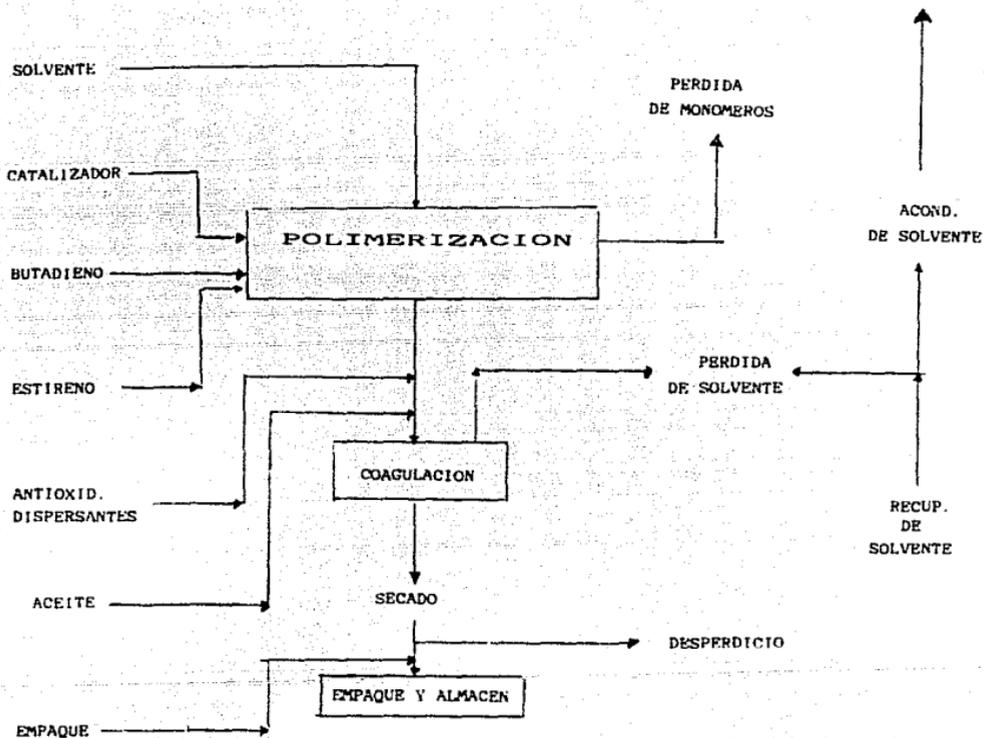


DIAGRAMA DE BLOQUES

fig. 3.3

CAPITULO IV

METODOS DE ENSAYO DE CAUCHO

En este capítulo se describen los diversos métodos de ensayo y controles que son necesarios efectuar en cualquier tipo de mezcla de caucho, para poder garantizar y mantener un nivel de calidad en los artículos que se producen.

En los últimos 30 años la tecnología y los métodos de ensayo en la Industria del Caucho han evolucionado enormemente debido a la gran cantidad de cauchos sintéticos que han aparecido.

Se han creado Métodos que nos dan valores y criterios funcionales que pueden ser clasificados en:

- 1.- Puramente Químico Analíticos
- 2.- Mecánico Tecnológicos (tabla 4.1)

Únicamente se hablará aquí de los ensayos Mecánico Tecnológicos porque ayudan a precisar el uso del hule y se pueden clasificar en:

- a) Ensayos de las materias primas
- b) Ensayos de las materias no vulcanizadas
- c) Ensayos de Control de propiedades de proceso

METODOS DE ENSAYO DE CAUCHO tabla 4.1

ENSAYOS	{	1.- Ensayos de las materias primas	{	2.1 Elasticidad Defo	
MECANICO		2.- Ensayos de las materias no vulcanizadas		2.2 Viscosidad Mooney	
TECNOLOGICOS		3.- Ensayos de Control de Propiedades de Proceso		3.1 Propiedades de Proceso	*
			3.2 Propiedaes Físicas o de Control	**	
			3.3 Propiedades de Operación o Mecánicas	***	
		3.1.1 Viscosidad	3.2.1 Módulos		
		3.1.2 Plasticidad	3.2.2 Tensión		
		3.1.3 Elasticidad	3.2.3 Elongación		
		3.1.4 Extrusión	3.2.4 Desgarre		
		3.1.5 Características de Vulcanización	3.2.5 Dureza		

		3.3.1 Resistencia a la Abrasión			
		3.3.2 Resistencia a la Flexión			
		3.3.3 Compresión Permanente			
		3.3.4 Resiliencia			
		3.3.5 Generación de Calor			
		3.3.6 Envejecimiento			
		3.3.7 Adhesión			

I.- ENSAYOS DE LAS MATERIAS PRIMAS

En la práctica, para obtener caucho vulcanizado muy raro vez se parte de una mezcla que contenga únicamente caucho, un agente vulcanizante y un acelerante ya que normalmente se emplean diferentes clases de ingredientes ya sea para mejorar propiedades, facilitar el mezclado o disminuir el precio. De forma general el orden de adición es el siguiente: caucho, cargas, plastificantes, activantes, antioxidantes, vulcanizantes y acelerantes.

Lógicamente es necesario controlar por separado cada uno de estos componentes antes de efectuar la mezcla:

1.- Control del caucho

- a) Composición química
- b) Aspecto (forma, color)
- c) Viscosidad
- d) Densidad
- e) Humedad

2.- Control de Cargas

Cargas negras

- a) Tamaño de partícula
- b) Composición
- c) Humedad

Cargas blancas

- a) pH
- b) Granulometría

3.- Control de Plastificantes

- a) Composición Química
- b) Viscosidad
- c) Punto de anilina
- d) Aspecto visual
- e) Índice de refracción

- 4.- Control de Activantes
- a) Composición Química
 - b) Aspecto
 - c) Humedad (2 horas a 105°C)
 - d) Pérdida al fuego (2 horas a 950°C)
- 5.- Control de Antioxidantes
- a) Composición química
 - b) Aspecto
 - c) Punto de fusión
- 6.- Control de Vulcanizantes
- a) Composición química
 - b) Aspecto
 - c) Punto de fusión
 - d) Residuo de calcinación
- 7.- Control de Acelerantes
- a) Composición química
 - b) Aspecto visual
 - c) Punto de fusión
 - d) Actividad

II.- ENSAYOS DE MEZCLAS NO VULCANIZADAS

Algunos cauchos se presentan con cierta dureza, lo que dificulta su mezclado con otras materias primas si no se procede a su despolimerización.

A veces, para facilitar el masticado (trabajo mecánico que rompe las moléculas para generar cadenas de peso molecular más bajo) se hace con la ayuda de un peptizante (BATCH) hasta conseguir el grado de plasticidad requerida, que se controla mediante un plastómetro y después de 24 horas de reposo se completa

la fórmula.

En las fórmulas en las que no es necesario masticar caucho previamente, se controla directamente la plasticidad mínima de la mezcla acabada, así como el tiempo de prevulcanización y la velocidad de vulcanización.

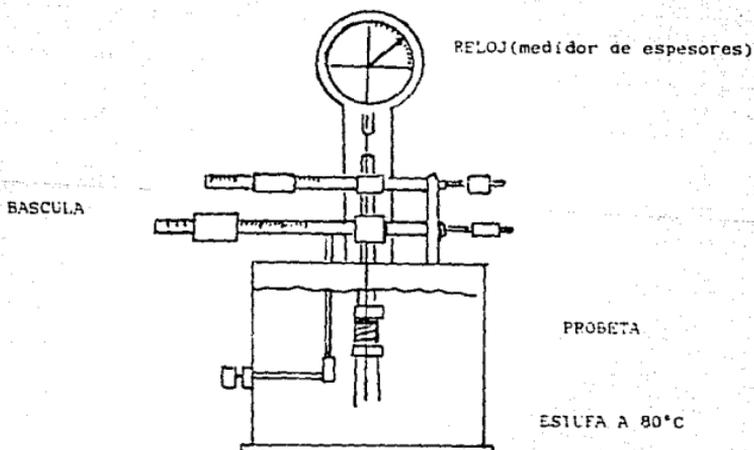
A continuación se exponen los ensayos, para las mezclas no vulcanizadas, más importantes:

2.1 Aparato Defo (fig. 4.1)

Alemania utiliza mucho este aparato que a temperatura constante (80°C) mide la fuerza necesaria para presionar una probeta de 10 milímetros de altura por 10 milímetros de diámetro a 4 milímetros de altura en 30 segundos, este valor es el de Dureza Defo.

Se libera enseguida la probeta y el aumento de altura al cabo de 30 segundos corresponde a la Elasticidad Defo.

FIG. 4.1

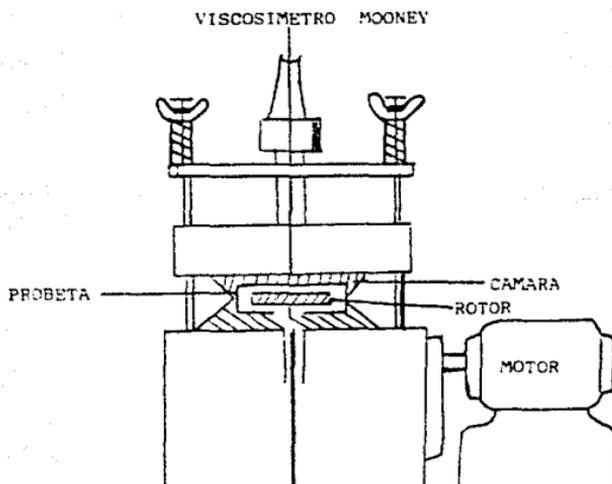


2.2 Viscosidad Mooney

El Plastómetro Mooney mide la resistencia de una probeta en esfuerzo continuo de cizallamiento a velocidad constante.

El ensayo se realiza de la siguiente forma: La mezcla a analizar se corta en forma de dos discos que se meten a una cámara sometida a presión y temperaturas constantes, en cuyo interior gira un pequeño rotor; Se cierra la cámara y después de 1 minuto de calentamiento empieza a accionar el rotor. Un dispositivo electrónico mide el par resultante y lo registra en unidades mooney en función del tiempo por medio de un diagrama.

fig. 42



III. ENSAYOS DE CONTROL DE PROPIEDADES DE PROCESO

Este tipo de ensayos incluyen:

- 1.- Propiedades de Proceso
- 2.- Propiedades Físicas o de control
- 3.- Propiedades de Operación ó Mecánicas

3.1 Propiedades de Proceso

Antes de indicar cuáles son las propiedades de proceso, es necesario precisar un concepto muy utilizado: Procesabilidad

Procesabilidad es un término general que describe el comportamiento e interacción entre polímero, carga, aceite y aditivos durante el mezclado, procesado preformado y vulcanización de los compuestos de hule. La procesabilidad incluye parámetros tales como: Potencia requerida para incorporar cargas y aceites durante la operación de mezclado, velocidades de extrusión, estabilidad dimensional, uniformidad del producto, acabado superficial, tiempo de prevulcanización y características de vulcanización. El control de los parámetros anteriores debe proveer un control sobre el proceso. Sin embargo, los mayores problemas para determinar la procesabilidad de un compuesto de hule son:

- Definición de los métodos de prueba que deben emplearse para predecir el comportamiento en proceso.
- La utilización de estas pruebas en un ambiente de producción

- La relación de los resultados de las pruebas de laboratorio con las condiciones de proceso durante la producción

El interés en la medición de la procesabilidad de un hule se divide generalmente en dos niveles:

- 1.- El reológico que está relacionado con la medición de las características reológicas como son: la viscosidad, la elasticidad o funciones de relajación.
- 2.- El industrial que intenta caracterizar las propiedades reológicas del compuesto utilizado en el proceso de producción con un rango de condiciones o parámetros muy amplio.

Con base en lo anterior podemos considerar que las PROPIEDADES DE PROCESO son las siguientes:

- 3.1.1 Viscosidad
- 3.1.2 Plasticidad
- 3.1.3 Elasticidad
- 3.1.4 Extrusión
- 3.1.5 Características de Vulcanización

3.1.1 VISCOSIDAD

La viscosidad del hule depende de la velocidad de deformación (Shear rate) así como de la temperatura y composición química. Los procesos básicos de manufactura, mezclado, extrusión, calendrado y moldeo involucran diferentes velocidades de deformación

y, por lo tanto, es de esperarse que afecten de manera diferente a cada mezcla de hule. Para fluidos no ideales la fuerza de deformación (Shear stress) es una función de la velocidad de deformación, de acuerdo con la ecuación:

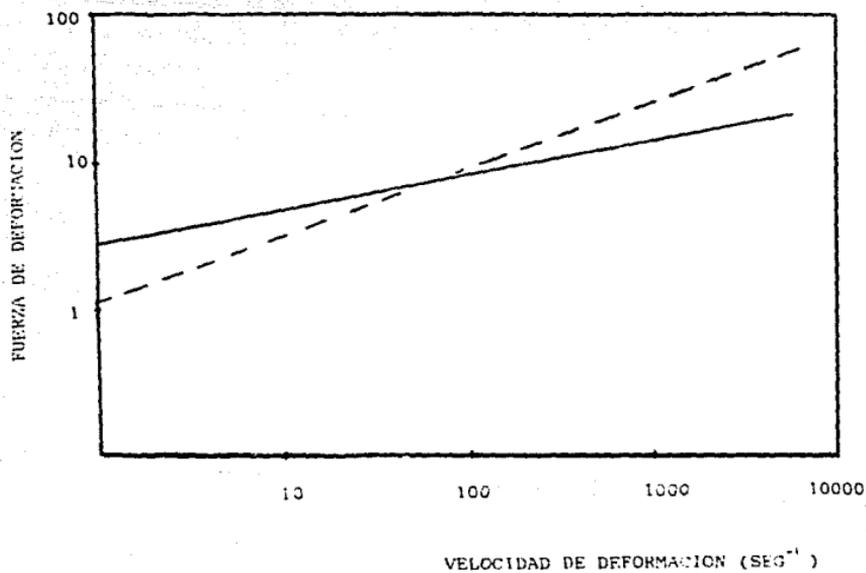
$$\bar{\tau} = f(\dot{\gamma})$$

Para muchos polímeros se ha encontrado experimentalmente que las curvas de fuerza de deformación Vs. velocidad de deformación se describen por una ecuación como :

$$\bar{\tau} = k(\dot{\gamma})^n$$

donde k = constante y n = índice de fluidez, cuyo valor numérico es una medida de desviación del comportamiento reológico que se tendría si se tratara de un fluido newtoniano. (fig. 4.3)

fig. 4.3
EFECTO DE LA VELOCIDAD DE
DEFORMACION EN LA FUERZA DE
DEFORMACION



Los términos Viscosidad y Plasticidad son ampliamente utilizados en la industria hulera sin una definición concisa.

La Viscosidad es una propiedad reológica del material que está definida como la relación de fuerza de deformación a velocidad de deformación, en tanto que la Plasticidad se define como la facilidad con que el hule es deformado durante el flujo.

A medida que la viscosidad del material aumenta, la plasticidad disminuye.

3.1.2 PLASTICIDAD

La plasticidad es una de las pruebas más importantes dentro de la industria hulera. Considerando que los compuestos de hule son una mezcla de muchos componentes sólidos, las mezclas pueden diferir unas de otras debido a la naturaleza del proceso de mezclado. Estas variaciones de mezcla a mezcla son fácilmente detectadas en la plasticidad del compuesto; debido a ésto, las pruebas de plasticidad son ampliamente utilizadas con fines de control. Existen tres métodos básicos de prueba:

- 1.- Una muestra de hule es deformada, midiéndose la fuerza necesaria para producir una deformación conocida.
- 2.- Una muestra de hule es deformada con una fuerza conocida y se mide el grado de deformación.
- 3.- Una muestra de hule es deformada, midiéndose la apariencia visual y las dimensiones del compuesto.

Se han desarrollado una gran variedad de equipos para la medición de la plasticidad, siendo los cuatro más conocidos:

- 1.- El Plastómetro de Platos Paralelos de Williams
- 2.- El Plastómetro de Extrusión de Firestone
- 3.- El Plasti-Corder C.W. Brabender
- 4.- El Viscosímetro Mooney que es más ampliamente utilizado

El Plastómetro Williams fue muy utilizado pero en la actualidad está muy limitado su uso. La prueba con este aparato consiste en lo siguiente:

El instrumento se mantiene a temperatura constante (comúnmente 70 ó 100°C) en una estufa. Después de haber sido precalentada durante 15 minutos a la temperatura de prueba, la muestra cilíndrica de hule de 2 c.c. de volumen se coloca entre dos platos paralelos y se aplica una carga de 5 kg. durante un período estándar de tiempo, generalmente 3, 5 ó 10 minutos. El espesor resultante de la muestra (en centésimas de milímetro) multiplicado por 100 se conoce como "número o índice de plasticidad". La muestra es retirada de los platos y se deja enfriar durante un minuto a temperatura ambiente; el incremento en espesor de la muestra deformada (en centésimas de milímetro) multiplicado por 100 se conoce como "índice de recuperación". El método ASTM D926 describe en detalle el procedimiento.

El Plastómetro de Extrusión de Firestone realiza una prueba de extrusión a alta velocidad muy útil para control en la producción de compuestos de hule. La cámara de extrusión consiste de dos miembros, ambos mantenidos a la temperatura de prueba por medio de elementos de calentamiento eléctricos. El miembro superior tiene una navaja circular de acero (3 pulgadas de diámetro) que sella en una cavidad circular en el miembro inferior, éste tiene en la parte baja un dado de extrusión de 0.11 pulgadas de diámetro; la extrusión se logra con un pistón de 0.75 pulgadas de diámetro.

La muestra es precalentada durante 6 minutos a 12°C arriba de la temperatura de prueba, la cual depende de las condiciones del proceso. La muestra se coloca en el miembro inferior siendo forzado contra el superior por un pistón, el exceso de hule extruye a través del dado. El tiempo de cerrado es de 2 a 3 segundos, dependiendo del compuesto utilizado. Después de estar 20 segundos en la cavidad, se provoca la extrusión de un volumen fijo de compuesto (5.45 c.c.) a través del dado. El tiempo requerido para la extrusión de este volumen de compuesto se conoce como "índice de Plasticidad".

Plasti-Corder C.W. Brabender (Reómetro de Torque)

Este aparato está diseñado para permitir el estudio de todos los tipos de hules y materiales plásticos bajo las mismas condiciones de fuerza de corte, velocidad de corte y temperatura; con este equipo pueden ser determinadas las características de mezclado, extrusión, calandreado y moldeado.

Pueden adaptarse a este instrumento varios cabezales simulando varios procesos y pueden intercambiarse rápidamente. Las fuerzas de torque desarrolladas en la cabeza de medición durante la prueba, son transmitidas a un dinamómetro de torque. El integrador digital del C.W. Brabender permite el cálculo directo de trabajo-energía, a partir de la curva torque-tiempo del Plasti-Corder.

Viscosímetro Mooney. Está diseñado para medir la viscosidad cortante de hules y materiales similares al hule. La acción cortante se logra por medio de un disco o rotor que gira en

una cavidad cilíndrica que se llena con el compuesto o hule bajo prueba. La superficie del rotor y de las cavidades (dados) están aceradas para evitar deslizamiento de la muestra durante la prueba. El plato superior puede moverse hacia arriba o hacia abajo para aprisionar la muestra del elastómero que es cortada en forma de disco y con un peso total aproximado de 25 gramos considerando un peso específico de 1.0 de la muestra.

Los dos platos son calentados eléctricamente o por vapor hasta la temperatura de prueba que generalmente es 100°C.

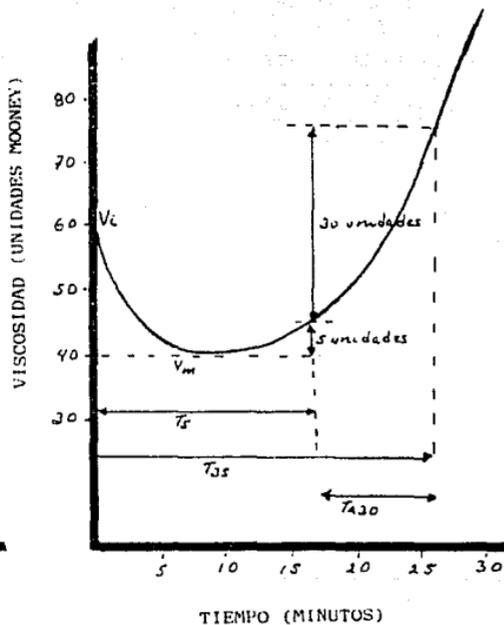
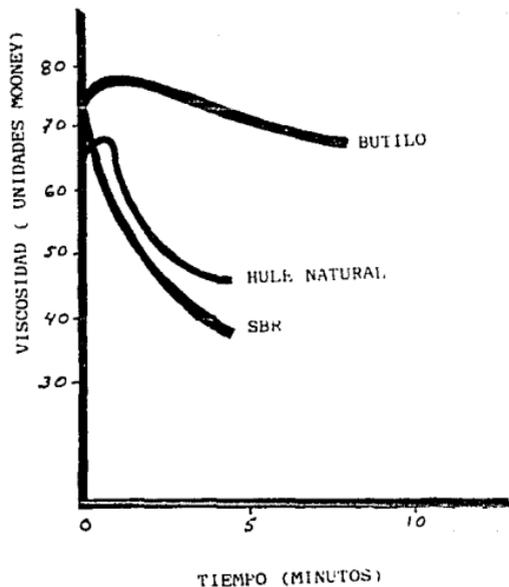
Al realizar la determinación de viscosidad, la muestra es precalentada durante 1 minuto después de cerrados los platos arrancándose enseguida el motor, cuya velocidad es generalmente 2 r.p.m. Una fuerza de torque de 8.3 ± 0.02 N.m equivalen a 100 unidades Mooney. Para SBR se toma la lectura a los cuatro minutos, en tanto que para hule butilo 8 minutos después del precalentamiento, considerándose ésta como estándar para efectos de control.

El método ASTM D 1646 describe el procedimiento para la determinación de la viscosidad por moldeo del viscosímetro Mooney. Una gráfica de la curva de viscosidad-tiempo muestra para un compuesto (fig.4.4) que se alcanza un valor mínimo de viscosidad y después se eleva rápidamente. El tiempo de prevulcanización (T_5) se define como el tiempo al cual la viscosidad alcanza un valor de 5 unidades arriba del mínimo. El tiempo de vulcanización (T_{35}) es el tiempo requerido para un incremento de 35 unidades arriba del mínimo y, el índice o velocidad de vulcanización está definido como:

$$T_{30} = (T_{35} - T_5)$$

fig. 4.4

VISCOSIMETRO MOONEY²³



3.1.3 ELASTICIDAD

Un cuerpo completamente plástico, cuando es deformado por un fuerza cortante no tiene recuperación. Un cuerpo completamente elástico puede ser deformado, pero recupera su forma original casi en su totalidad e instantáneamente al suprimir la fuerza de deformación. El hule tiene ambas características, plasticidad y elasticidad y a menudo se hace referencia al mismo como material visco-elástico.

Las mediciones de viscosidad permiten la determinación de la respuesta a las condiciones de proceso de la mayor parte de los materiales y generalmente se realizan fácil y rápidamente. La respuesta "elástica" de los materiales es mucho más difícil de medir y se aplica a la determinación de procesabilidad de los materiales. Se ha observado que los polímeros que tienen viscosidad Mooney y peso molecular promedio similares presentan diferencias significativas en las características de procesabilidad. Estas diferencias son normalmente debidas a la respuesta elástica y son atribuidas a las variaciones en la distribución de peso molecular M_w/M_n .

Con los equipos actuales pueden realizarse mediciones de tres tipos básicos de respuesta elástica:

- 1.- Relajación de esfuerzo
- 2.- Módulo de volumen
- 3.- Hinchamiento en el dado ó encogimiento en la extrusión

El problema existente es que estos métodos indicarían tanto la respuesta elástica como la plástica de los materiales.

La medición de la relajación de esfuerzo utiliza el principio básico de permitir la extrusión a través del orificio de un Reómetro Capilar y, bajo condiciones específicas, terminar el viaje del pistón. El material continuará fluyendo a través del orificio hasta que el esfuerzo llegue a cero si el pistón se mantiene en una posición fija. La caída de esfuerzo se mide y se genera una curva de relajación. De esta curva se calcula el tiempo de relajación.

Se ha demostrado que existe una correlación entre el tiempo de relajación constante con la distribución del peso molecular del elastómero, como se muestra en la fig.4.5.

3.1.4 EXTRUSION

Reómetro Capilar. El uso del Reómetro Capilar para la medición de la viscosidad reológica tiene la ventaja de que las determinaciones pueden realizarse en un amplio rango de velocidades de deformación. Para el hule, la viscosidad puede medirse en un rango de velocidades de 1 a 1000 recíprocos de segundos, que son las velocidades de deformación normalmente generadas en los procesos de producción actuales.

Durante la prueba se llena el barril con el compuesto y se utiliza presión de aire para generar la fuerza en el pistón. Una muestra de volumen fijo es extruída a través de un orificio

FIG. 4.5

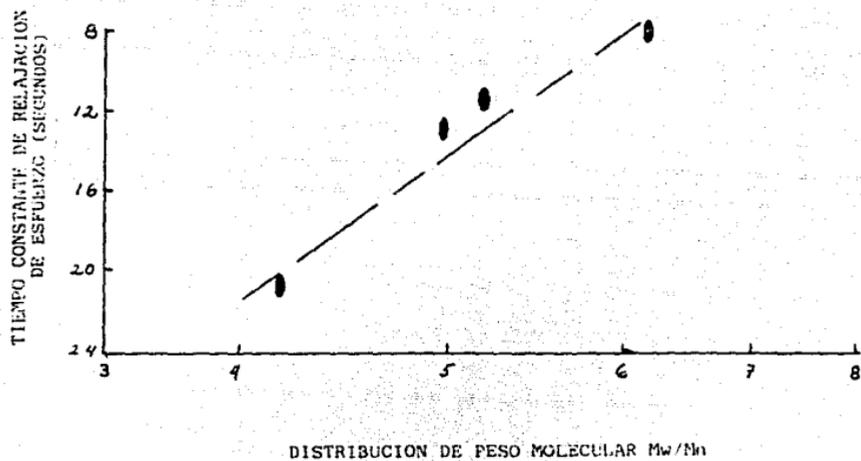
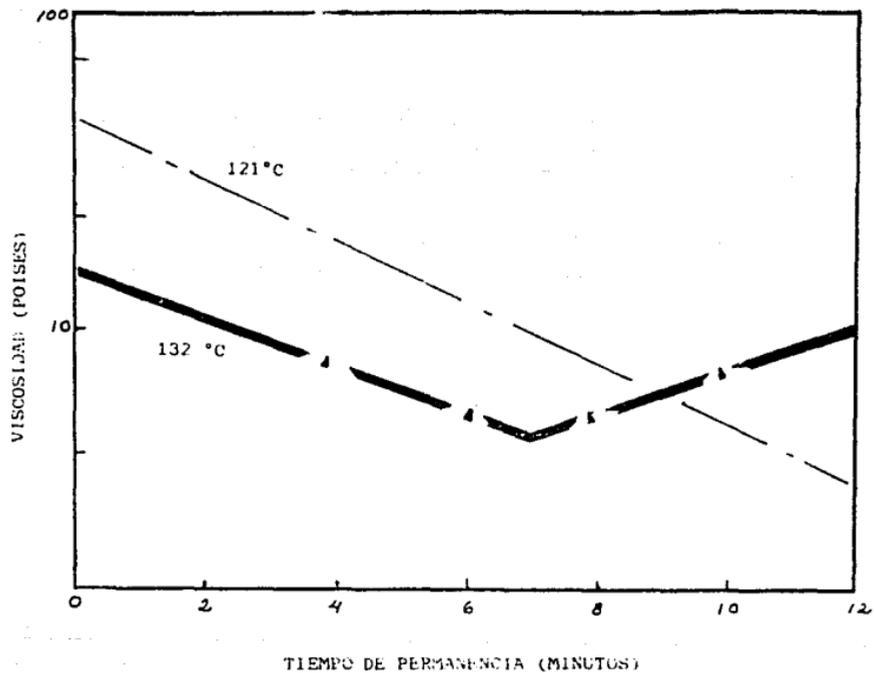


FIG. 4.6

VISCOSIDAD - FCT. DE PERMANENCIA)



de dimensiones conocidas al nivel de esfuerzo deseado. midiéndose el tiempo necesario para extruir dicho volumen. La velocidad de deformación y la viscosidad del compuesto pueden calcularse de resultados experimentales, como sigue:

$$\text{velocidad de deformación} = v = \frac{4v}{r^3t} \quad \text{viscosidad} = \frac{Fr t}{8R^2LV}$$

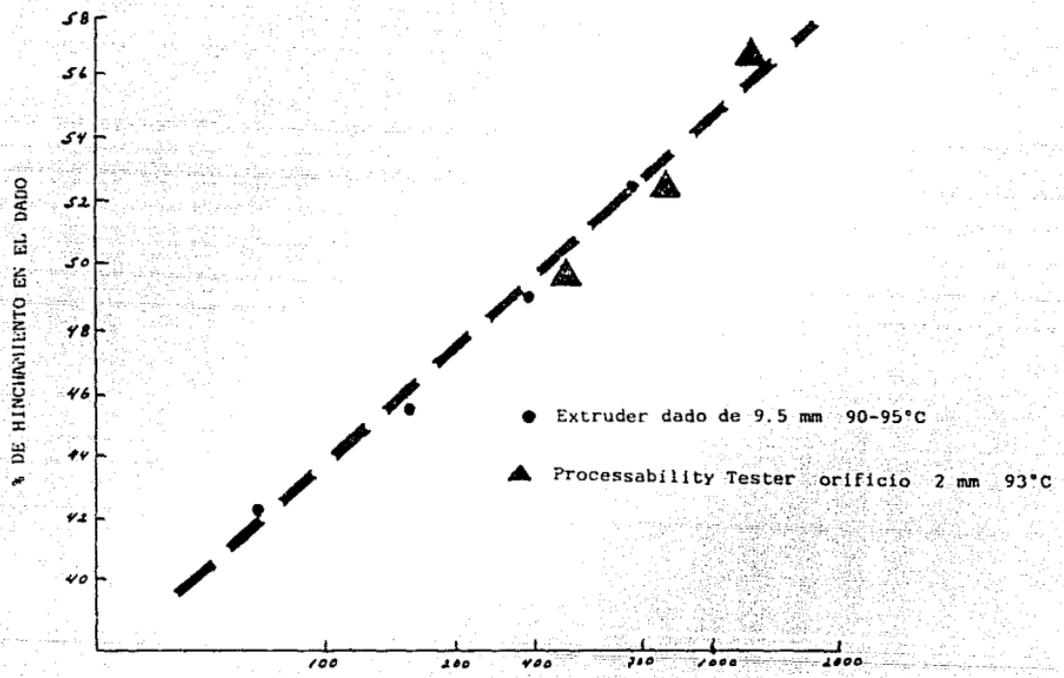
donde:

- V = volumen extruído
- R = Radio del barril
- r = radio del orificio
- L = Longitud del orificio
- t = tiempo de extrusión
- F = fuerza del pistón

El uso del Reómetro Capilar permite obtener las relaciones de Esfuerzo de Deformación//Velocidad de Deformación y Viscosidad/Velocidad de Deformación. La figura (4.6) muestra la gráfica de viscosidad contra tiempo de permanencia para un compuesto a base de SBR. A 121°C la viscosidad decrece con el tiempo y la temperatura y a 132°C inicialmente disminuye con el tiempo de permanencia y luego aumenta. El tiempo al cual la viscosidad aumenta es el tiempo de prevulcanización.

Processability Tester. La figura (4.7) muestra la efectividad de predicción de hinchamiento en el dado en el proceso de extrusión utilizando el Processability Tester que es un Reómetro Capilar mejorado. El Hinchamiento en el dado se define como:

FIG. 4.7²⁴



% de hinchamiento = $\frac{100 (\text{diámetro extruido} - \text{diámetro del orificio})}{\text{diámetro del orificio}}$

3.1.5 CARACTERISTICAS DE VULCANIZACION

Reómetro de Disco Oscilante. Es superficialmente semejante al Viscosímetro Mooney pero los dos equipos están diseñados para suministrar información diferente acerca del compuesto. El rotor del Reómetro de Disco Oscilante oscila a través de un pequeño grado de arco. La muestra está sujeta a una acción de deformación oscilante de una amplitud constante. A medida que el grado de vulcanización va aumentando, el torque requerido para deformar el hule aumenta y se va generando una curva de torque Vs. tiempo de vulcanización. La pequeña oscilación del rotor no destruye la muestra como ocurre en el Mooney, por lo que los valores de torque son representativos para todo el proceso de vulcanización. Puesto que el rotor está deformando al hule, los valores de torque resultantes están directamente relacionados con el módulo de deformación del compuesto.

En la fig.4.8 se muestran tres tipos de curva que pueden obtenerse en un reómetro, en donde de acuerdo al Método ASTM D 2084 se pueden obtener los siguientes valores:

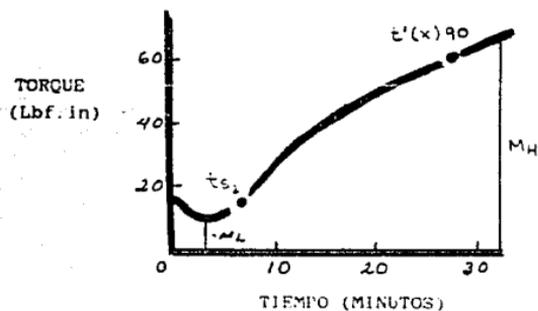
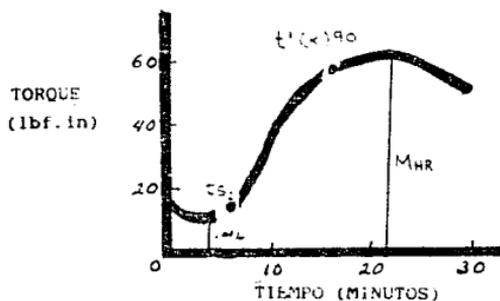
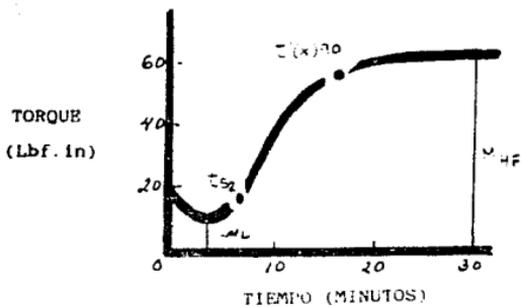
M_L : Torque mínimo en N.m o en Lbf.in

M_{HF} : Torque máximo en N.m. en curva estable

M_{HR} : Torque máximo en curva con reversión

M : Torque máximo en curva no estabilizada ni con reversión, después de un periodo de tiempo

fig. 4-8
CURVAS DE VULCANIZACION



t_{s1} : minutos necesarios para subir 1 lbf.in arriba del M_L , utilizando 1° de arco.

t_{s2} : minutos necesarios para subir 2 lbf.in arriba del M_L , utilizando 3° de arco.

t_x : minutos para lograr X% de torque máximo,
 t_x^* minutos a $M_H/100$ de torque

t_x' : Minutos para lograr x% de incremento de torque,
 t_x^* minutos a $M \cdot x(M - M) / 100$ de torque

La utilización de reómetros es ideal para detectar variaciones de los compuestos en sus características de vulcanización. Su utilización en el desarrollo de compuestos permite realizar las variaciones de formulación necesarias hasta que se logren las características de vulcanización deseadas. El efecto de cambios en la viscosidad de los compuestos y en sus características de prevulcanización pueden determinarse en la primera parte de la curva mientras que el efecto en la velocidad de vulcanización se detecta en la parte posterior de la curva, pudiendo detectarse las diferencias por cambios mínimos en la formulación. Otra ventaja es que la prueba se realiza rápidamente si se utilizan temperaturas en el rango 170° - 200°C , no llevándose más de 6 minutos.

3.2 Propiedades Físicas o de Control

Las pruebas físicas de los vulcanizados involucran como su nombre lo indica, la medición y evaluación de las propiedades físicas. Esto podría resultar muy amplio; sin embargo, las pruebas físicas están subdivididas dependiendo del producto final que se produce y de las características que se desean medir, teniendo se necesariamente una cercana relación con el desarrollo económico, producción y aceptación de productos de hule. Todas las funciones anteriores, son a menudo condensadas en tres categorías principales que están relacionadas con:

- A) Especificaciones
- B) Control de Calidad
- C) Investigación y Desarrollo

A) Las especificaciones son requerimientos más físicos que químicos, con los cuales se medirá la aceptación o rechazo de un material o producto terminado. Estas especificaciones indican las pruebas que deberán realizarse y los valores aceptables para las mismas. Las especificaciones son fijadas por el cliente para asegurar un producto uniforme de calidad adecuada o por el fabricante para mantener la procesabilidad.

B) Las Pruebas de Control de Calidad son realizadas por el fabricante en cualquier etapa del proceso con objeto de mantener la procesabilidad o calidad del producto terminado. Estas pruebas de control no es necesario que sean estandarizadas como las especificaciones, pero sí es recomendable una mutua cooperación entre

los departamentos de control de calidad y producción para una eficiente utilización de los resultados.

C) En las Pruebas de Investigación y Desarrollo son necesarios más datos, por lo que no son suficientes pruebas espaciadas. Los resultados se obtienen a menudo como consecuencia de situaciones en las cuales se varía un componente o las condiciones de prueba para que sean graficadas y pueda apreciarse la tendencia que se tiene con los cambios.

Dado que la mayoría de las pruebas físicas en compuestos vulcanizados se efectúan en muestras especialmente preparadas, es conveniente evitar al máximo las variaciones, utilizando métodos estandarizados para el muestreo, mezclado, etc. además de que se hagan comparativamente contra una muestra estándar establecida.

Como Propiedades Físicas o de Control consideraremos únicamente:

- 3.2.1 Módulos
- 3.2.2 Tensión
- 3.2.3 Elongación
- 3.2.4 Desgarre
- 3.2.5 Dureza

Dentro de las pruebas que se realizan en la Industria Hulera, las más ampliamente usadas son la determinación de las propiedades físicas que se acaban de mencionar, ya que son de rápida y fácil realización, además de obtenerse datos representativos y confiables de la calidad en general; son también comúnmente utilizadas estas pruebas en determinaciones cruzadas de compa-

ración entre laboratorios.

3.2.1 MODULO

El término módulo se utiliza para expresar la fuerza en libras sobre pulgada cuadrada (lb/in²) requerida para estirar una pieza de prueba a una elongación dada. Expresa la resistencia a la extensión en el vulcanizado.

3.2.2 RESISTENCIA A LA TENSION

Es definida como la fuerza por unidad de área seccional original aplicada al momento de ruptura de la probeta de prueba. Se calcula dividiendo la fuerza de ruptura en libras entre el área seccional en pulgadas cuadradas de la muestra antes de la prueba.

3.2.3 ELONGACION

El término Elongación se utiliza para describir la habilidad del hule a estirarse sin sufrir ruptura. Para describir esta propiedad como una medida, es más exacto referirla como "elongación última" puesto que su valor, expresado como % de la longitud original, es tomado al momento de ruptura.

3.2.4 DEFORMACION PERMANENTE

Quando el hule vulcanizado se deforma por una fuerza, al eliminar ésta no recobra exactamente su longitud original.

sino que adquiere una longitud mayor. El incremento en longitud, expresado como % de la longitud original, se denomina deformación permanente.

Las propiedades de tensión del hule no representan una característica intrínseca, sino que además dependen del material y de las condiciones de prueba, tales como velocidad de extensión, temperatura, humedad relativa, geometría de la pieza de prueba, equipo y acondicionamiento de las piezas de prueba. Por lo anterior, las propiedades de tensión sólo son indicadores comparativos de la calidad y sólo podrán hacerse comparaciones entre varios hules cuando las pruebas se realicen bajo las mismas condiciones.

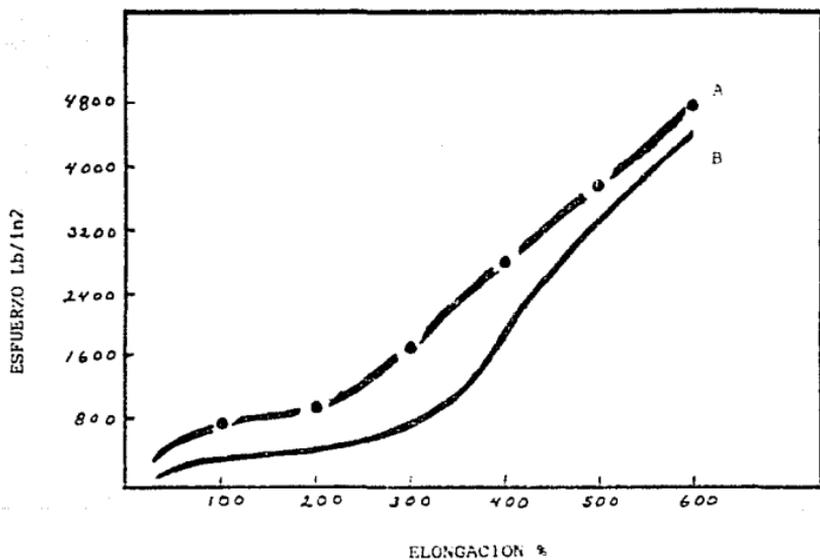
Si se grafican los valores de Módulo a cada 100% de elongación, utilizando además la tensión y elongación a la ruptura, se obtiene una curva de esfuerzo-deformación como la que se aprecia en la fig.4.9. El área bajo la curva representa el trabajo requerido para deformar y romper la probeta de prueba. Esta curva corresponde a un compuesto de piso de llanta a base de hule natural.

Las condiciones que tienen mayor influencia en las determinaciones de Módulos, Resistencia a la Tensión y elongación son: a) Velocidad de Extensión y b) Temperatura

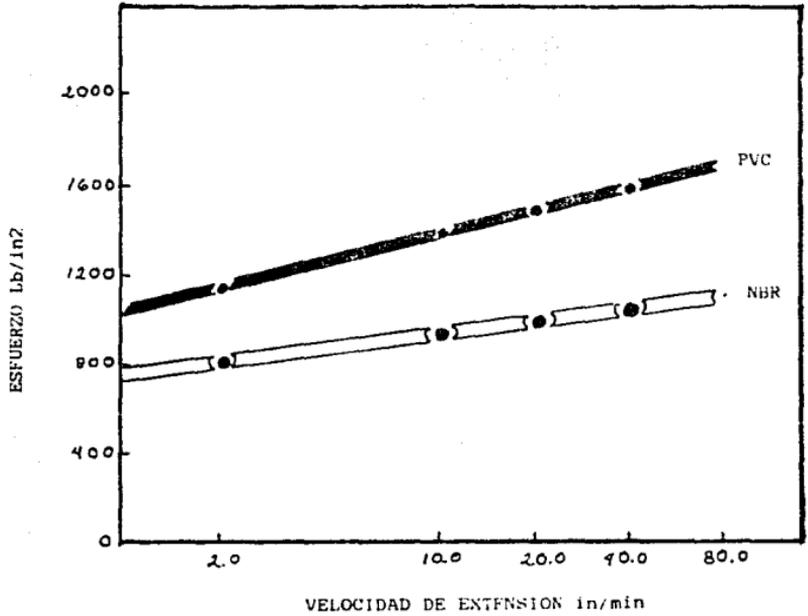
a) Velocidad de Extensión. Para comprender el efecto de los resultados al variar la velocidad de extensión o elongación es necesario describir otra prueba conocida como Relajación de Esfuerzo que consiste en elongar una probeta de prueba a una elongación inferior a la de ruptura, mantenerla con esa

FIG. 4.9

CURVAS DE ESFUERZO - f (DEFORMACION)²⁵



25
fig. 4.10



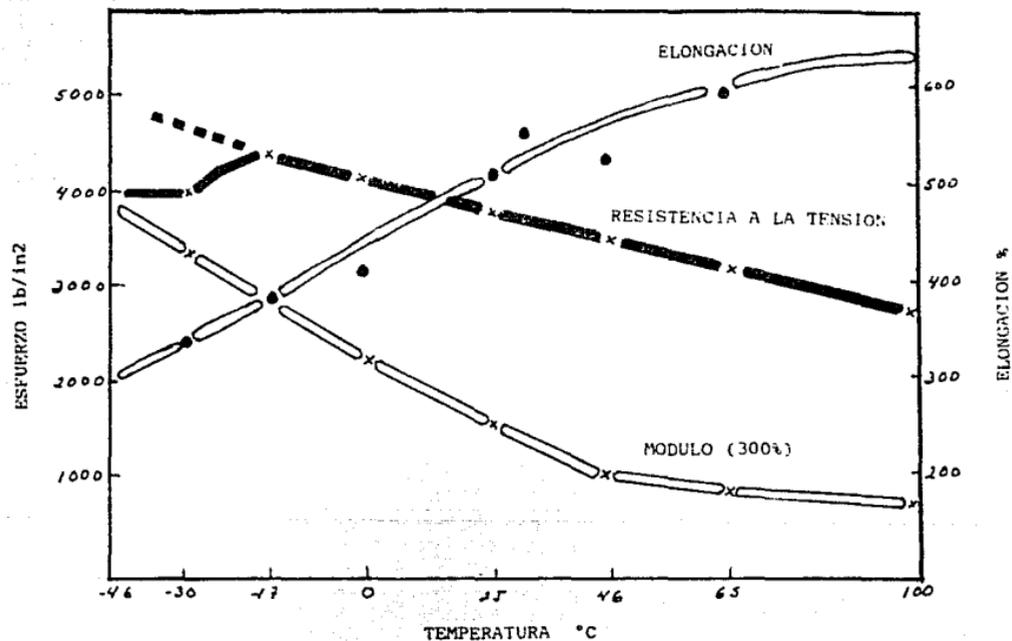
deformación y medir la fuerza necesaria para lograrlo como una función del tiempo.

Con lo anterior se comprende el efecto de la velocidad de elongación en las propiedades físicas, pero principalmente en los Módulos, ya que durante la prueba, a medida que sea más lenta, mayor será el grado de relajación; es decir, al disminuir la velocidad de extensión deberá disminuir el Módulo aparente y viceversa. En la fig.4.10 se observa gráficamente el efecto de la velocidad de extensión en los Módulos de dos compuestos, uno base de hule nitrilo y otro a base de PVC.

b) Temperatura. La temperatura a la cual se realizan las determinaciones de las propiedades físicas tienen gran efecto en los resultados que se obtienen. La temperatura recomendada por la ASTM es de 23±1°C; sin embargo, es fácil encontrar temperaturas mayores o menores en laboratorios que no cuentan con aire acondicionado, por lo que sería conveniente la preparación de valores de corrección; estas correcciones son diferentes para cada prueba, cada polímero y desgraciadamente, no sería posible la preparación de una tabla de corrección general sino que debe prepararse por cada laboratorio en particular a base de pruebas experimentales. En la fig.4.11 se muestran los efectos de la temperatura de prueba en las propiedades físicas de un compuesto de piso de llanta a base de hule natural.

FIG. 411

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE PRUEBA EN LAS PROPIEDADES EN LAS PROPIEDADES



USO DE LOS DATOS ESFUERZO-DEFORMACION

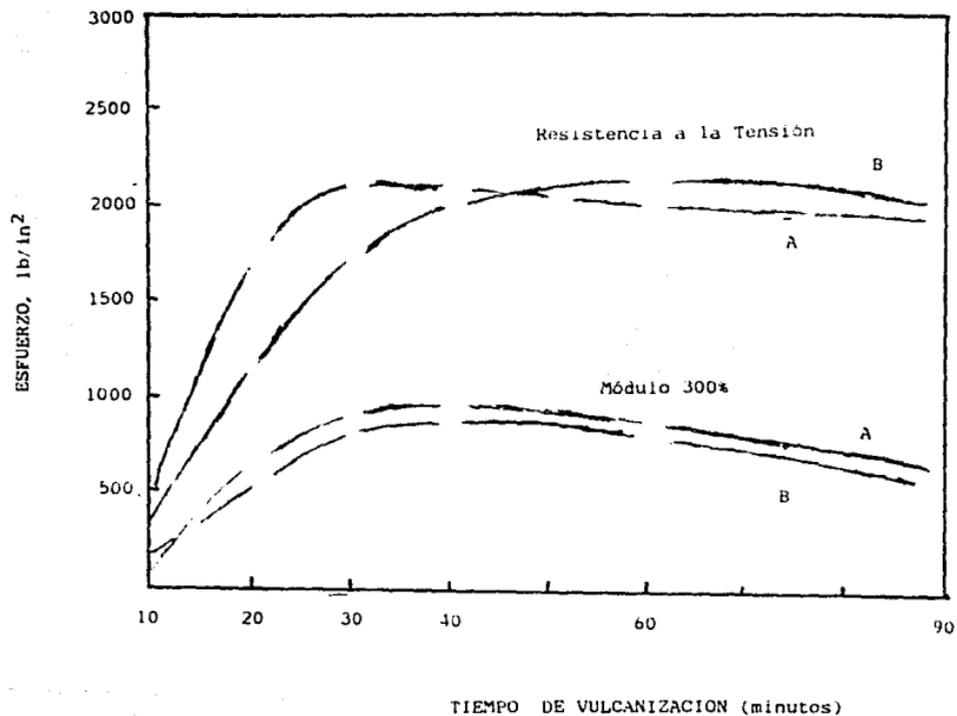
Los resultados de Módulo, Resistencia a la Tensión y Elongación son útiles para varios propósitos pero su utilidad es muy limitada al tratar de predecir el comportamiento del producto terminado.

Algunos de los usos mas comunes de estos datos son los siguientes:

- 1.- Determinación de la velocidad de vulcanización de una mezcla de hule. La fig. 4.11 muestra una comparación en Módulos y Resistencia a la Tensión de dos compuestos vulcanizados a diferentes tiempos. Se aprecia que el compuesto B tiene una velocidad de vulcanización menor.
- 2.- Determinación de la vulcanización óptima. El término vulcanización óptima es difícil de definir, ya que dependerá del tipo de producto y de las propiedades específicas que se desean, además de que todas las propiedades específicas no encontrarán su valor óptimo al mismo tiempo de vulcanización. Sin embargo en ocasiones se toman como base valores de tensión para seleccionar el tiempo óptimo de vulcanización.
- 3.- Control de Procesos de Fabricación. Es de uso muy común el tener como especificaciones de producción, valores límites para Módulos, Resistencia a la Tensión y Elongación a la Ruptura. Estas determinaciones tienen como objetivo el tratar de tener una

fig. 4.11*

ESFUERZO - DEFORMACION - F (TIEMPO DE VULCANIZACION)



seguridad respecto a la uniformidad de los compuestos.

- 4.- Fijación de Especificaciones. Muchas de las especificaciones de productos de hule requieren que se cubran al igual que para el control, determinadas especificaciones de Módulo, Resistencia a la Tensión y Elongación; sin embargo, las especificaciones de esfuerzo-deformación que sean fijadas no tendrán relación con el uso del producto final y sólo servirán para tener cierta seguridad de la uniformidad del mismo.
- 5.- Inspección y Control de Materias Primas. Puede ser por parte del usuario o del fabricante de las materias primas.
- 6.- Determinación de Cambios con el Envejecimiento. La prueba más simple y ampliamente utilizada para determinar los cambios después de someter a envejecimiento (generalmente acelerados) es determinar el % de cambio en las propiedades físicas.
- 7.- Investigación y Desarrollo. Este aspecto comprende la evaluación de nuevos componentes de formulación (antioxidantes, un nuevo agente reforzante, un nuevo tipo de elastómero, etc.)

Es necesario mencionar que en los países avanzados se está siguiendo la tendencia a eliminar como medio de control

las pruebas físicas, para basarse exclusivamente en las características de vulcanización, por su rapidez y confiabilidad.

3.2.5 RESISTENCIA AL DESGARRE

La Resistencia al Desgarre en compuestos de hule puede ser descrita como la resistencia al crecimiento de un corte cuando se aplica una tensión a una probeta de prueba.

Los resultados de la prueba de desgarre dependen del tipo de compuesto, distribución de la tensión, velocidad con que se aplica y tamaño de la probeta. En la fig. 4.12 se muestran los tipos de probeta recomendados por la ASTM. Cuando se utilicen los Dados A o B es necesario que se haga un corte en el centro cóncavo de la probeta, con dimensiones de 0.5: 0.05mm. El Dado C no requiere de ningún corte.

La velocidad de deformación de acuerdo con la ASTM debe ser de 20 in/min y los resultados normalmente se expresan como la fuerza en libras requeridas para desgarrar una muestra de un pulgada de espesor.

La resistencia al desgarre de compuestos de hule reforzados con Negro de Humo es muy sensible al grado de vulcanización y con frecuencia, de sus valores se deduce un tiempo de vulcanización óptimo.

fig. 4.12

TIPOS DE PROBETAS PARA PRUEBA DE
RESISTENCIA AL DESGARRE



D40-4



D40-5



D40-6

3.2.6 DUREZA

El término Dureza aplicado a los productos de hule, se define como la "resistencia relativa a la indentación". Esta propiedad se expresa en números que están relacionados con la escala del instrumento con que se hace la medición. El Método ASTM D 2240 cubre dos tipos de Durómetros, el A que es utilizado para compuestos vulcanizados suaves y el D, que se emplea para materiales duros. Este método está basado en la penetración del indenter en el material. La Dureza por indentación está relacionada en forma inversa con la penetración y depende del Módulo elástico y del comportamiento visco-elástico del material. La forma del indenter y la fuerza aplicada afectan los resultados obtenidos, por lo que es difícil obtener una correlación entre durezas determinadas con diferentes tipos de aparatos.

3.3 Propiedades de Operación o Mecánicas

Es posiblemente este grupo de propiedades el más importante, debido a que están directamente relacionadas con el uso final del artículo de hule, ya que al hacer las determinaciones se pretende simular las condiciones a las que se verá sujeto el artículo de hule durante su uso.

Las Propiedades de Operación o Mecánicas se clasifican de la siguiente manera:

- 1.- Resistencia a la Abrasión
- 2.- Resistencia a la Flexión
- 3.- Compresión Permanente
- 4.- Resiliencia
- 5.- Generación de Calor
- 6.- Envejecimiento
- 7.- Adhesión

3.3.1 RESISTENCIA A LA ABRASION

El término Resistencia a la Abrasión de un compuesto de hule se define como la resistencia al desgaste al estar en contacto con una superficie abrasiva en movimiento. Esta propiedad se mide bajo condiciones determinadas de peso y velocidad y se expresa como un % en comparación con un estándar.

La resistencia a la abrasión es una propiedad del hule que no puede ser completamente evaluada en pruebas de laboratorio. Las principales razones de que esta determinación no sea válida, especialmente si se aplica a compuestos de piso de llanta, son las siguientes:

- 1.- Cualquier aceleración del proceso de uso normal representa nuevos mecanismos de desgaste, de manera que el mecanismo original no es evaluado realmente.
- 2.- No se ha encontrado un método satisfactorio para mantener la superficie abrasiva trabajando óptimamente y al mismo tiempo, eliminar el hule gastado de la superficie de trabajo.

3.- El grado de desgaste relativo depende de lo severo de las condiciones de prueba.

Existen muchas aplicaciones en las cuales el artículo de hule estará sujeto a la abrasión durante su uso, entre otras se pueden citar el hule de piso de llantas, suelas y tacones, cubiertas de bandas transportadora, recubrimiento interno de mangueras de sopleteado de arena, etc. Dado que las condiciones de servicio para las diferentes aplicaciones son muy variadas, se requieren propiedades específicas para obtener el mejor servicio posible en cada aplicación; posiblemente la mayor diferencia de servicios sea entre las mangueras (en las cuales el compuesto de hule está sujeto a impactos de alta velocidad por partículas relativamente ligeras) y en el hule piso de llantas (en las que el piso de llanta es presionado contra la superficie del camino con peso muy alto).

La determinación de la resistencia a la abrasión puede hacerse utilizando: a) el Abrasímetro Pico o b) el Abrasímetro NBS.

a) Abrasímetro Pico Este método involucra el uso de un par de navajas de carburo-tungsteno de geometría definida y filo controlado, las cuales abrasionan la superficie de la muestra de hule que está rotando bajo condiciones controladas de carga, velocidad y tiempo. Cinco compuestos de calibración son los que se utilizan para mediciones periódicas de la efectividad de las navajas, determinando una pérdida de volumen estándar con la que se compararán los materiales durante las pruebas.

Generalmente, el Abrasímetro Pico es utilizado en compuestos llanteros, bandas transportadoras y mangueras; los resultados que se obtienen son de alta precisión y reproducibilidad.

b) Abrasímetro NBS Se utiliza para la determinación de resistencia a la abrasión de compuestos de hule vulcanizados usados en la Industria del Calzado (suelas y tacones). El uso del Abrasímetro NBS (National Bureau of Standards) no es recomendado para materiales con un espesor menor de 2.5 mm ya que los resultados no serían confiables.

El aparato consta de tres brazos con peso constante que presionarán las muestras de prueba contra un papel abrasivo, que se coloca sobre un tambor que gira a 45 rpm. En micrómetros de lectura dial colocados sobre los brazos se mide el desgaste de las piezas de hule en milésimas de pulgada.

Se hace la determinación sobre tres piezas con el fin de obtener el número promedio de revoluciones necesarias para provocar un desgaste determinado, generalmente 0.100 pulgadas y se compara con un compuesto estándar que representará un índice de abrasión de 100.

Existen adicionalmente a los dos abrasímetros mencionados, otros tipos más directamente relacionados con la Industria Llantera, como son el Abrasímetro Angular de Good Year, el Abrasímetro Williams; sin embargo, las determinaciones de abrasión más reales siguen siendo las de uso y las de durabilidad que se determinan en laboratorio hasta la destrucción de la llanta.

En la fig. 4.13 se muestra la relación entre el desgaste relativo con el uso y severidad del servicio en dos compuestos de piso de llanta, uno a base de hule natural y otro con SBR.

3.3.2 RESISTENCIA A LA FLEXION

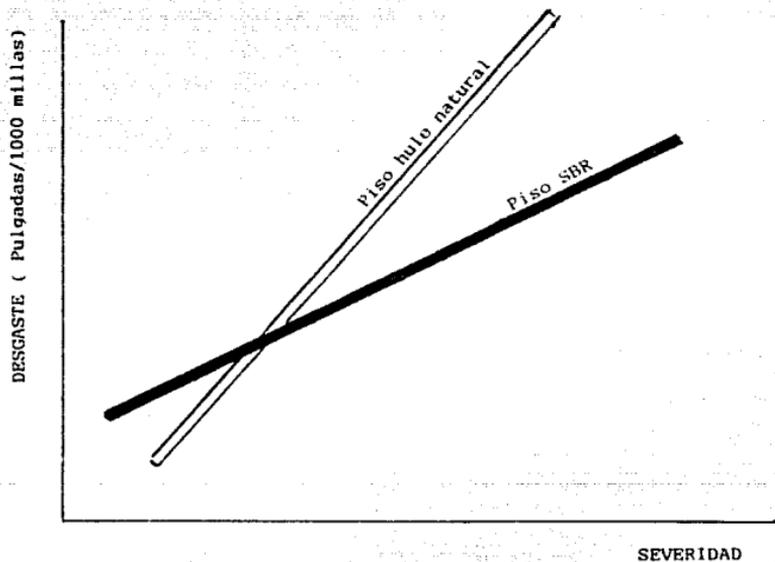
Existen varios equipos para la determinación de la resistencia a la flexión, siendo los más comúnmente utilizados: el Flexómetro Ross, Flexómetro Scott, Flexómetro De Mattia y el Flexómetro Du Pont.

Las pruebas de fatiga dinámica están diseñadas para simular las deformaciones repetidas que sufre el artículo de hule en servicio, como pueden ser el caso de las llantas, bandas, suelas y algunos otros artículos moldeados. Estas deformaciones pueden ser debidas a fuerzas de extensión, compresión, flexión o combinaciones de las mismas. Las fuerzas mencionadas debilitan el artículo de hule hasta provocar agrietamiento o rompimiento del mismo. En el caso de combinaciones de hule con otro material flexible, como puede ser una tela, el efecto clásico de la fatiga es la separación en la interfase causada por rompimiento del hule, falla en la adhesión o ambos casos. Estas pruebas pueden dividirse en dos tipos:

Tipo I, diseñadas para producir la separación de combinaciones hule-tela, como es en el caso de las bandas y llantas, bajo condiciones controladas de flexión de las muestras.

fig. 4.13

DESGASTE = f (SEVERIDAD)²⁷



Tipo II. diseñadas para producir agrietamiento en la superficie de la muestra vulcanizada por flexión o extensión, como ocurre con el costado y piso de una llanta, suelas y diafragmas.

En el método ASTM D 430, los procedimientos indicados corresponden a tres diferentes métodos que son los siguientes:

Método A. utilizado para determinar pruebas del tipo I o sea, producir la separación de combinaciones hule-tela, en artículos como los ya mencionados; el aparato que se emplea es el Flexómetro Scott. Este método es específico para artículos en los que se combina hule con tela. El aparato consta de 5 rodillos, alrededor de los cuales se van a doblar las probetas (209.5 mm X 25 mm X 8.25 mm) con un arco de contacto de aproximadamente 165° y los extremos de las mismas se fijarán a unas mordazas. La acción sobre las probetas es una flexión hacia arriba y hacia abajo, siendo tensionadas sobre el rodillo por las mordazas. El ciclo completo de la probeta es de 132.0 mm y la velocidad de operación es de aproximadamente 160 ciclos/minuto. el número exacto de ciclos de cada prueba se registra en un contador colocado en cada brazo de los que van a los rodetes.

El resultado de cada prueba se reporta como el número promedio de ciclos necesarios para producir la separación en la interfase de cada probeta de prueba, de acuerdo al contador.

Método B. empleado para pruebas tipo I y tipo II, se utiliza el Flexómetro de Mattia, en el cual se produce el agrietamiento bien sea por extensión o flexión, dependiendo del ajuste

del equipo.

Si el agrietamiento se provoca por extensión, se utilizan probetas de tensión Dado C, de acuerdo al Método ASTM D 412, debiéndose medir el espesor, ya que sólo podrán ser comparativos los resultados cuando las probetas sean de espesor similar.

Cuando la prueba es de flexión, las probetas tendrán dimensiones de 6" X 1" X 0.25", las superficies deberán ser lisas y libres de irregularidades.

Es conveniente que se prueben simultáneamente al menos tres probetas de cada muestra para sacar un promedio y sería recomendable que junto con cada serie de probetas se hiciera la determinación con probetas de control de resistencia conocida.

Método C, en el cual se utiliza el Flexómetro Du Pont para hacer determinaciones del Tipo I y II.

3.3.3 COMPRESION PERMANENTE

Esta propiedad en el hule puede definirse como la cantidad en por ciento que a una probeta de prueba estándar le falta para regresar a su espesor original, después de estar sujeta a una carga de compresión o deflexión estándar durante un periodo fijo de tiempo.

Existen tres procedimientos para determinar esta propiedad:

Método A - Deformación Permanente bajo una fuerza constante en aire.

Método B - Deformación Permanente bajo deflexión constante en aire.

Método C - Deformación Permanente bajo deflexión constante en aire o líquidos.

El método más utilizado es el B, siendo las condiciones más comunes de tiempo y temperatura, 22 horas a 70°C o 70 horas a 100°C. Con las pruebas de deformación permanente se intenta medir la habilidad de los compuestos de hule para retener sus propiedades elásticas después de la acción prolongada de fuerzas de deformación y se consideran solamente fuerzas estáticas.

El Método B consiste en colocar probetas de prueba de dimensiones definidas y a las que se les ha tomado el espesor inicial, entre dos placas metálicas, las cuales van a estar separadas por medio de un espaciador cuyo espesor dependerá de la deflexión que se desee provocar en la probeta, cuyas dimensiones de espesor son 0.50 ± 0.02 pulgadas

3.3.4 RESILENCIA

La resiliencia se puede definir como la "relación de energía utilizada en la recuperación, después de la deformación a la energía necesaria para producir la deformación". La resiliencia se expresa para artículos de hule como un porcentaje.

Una de las formas más fáciles para determinar la resiliencia es a través de las pruebas de rebote; la más simple se describe en el Método ASTM D 2632 (Resilómetro Shore). El aparato utilizado consiste básicamente de una barra cuya altura está dividida en 100 partes iguales y tiene los módulos para mantener suspendida la pieza metálica de peso constante.

El procedimiento es sencillo, pues después de nivelar el instrumento se sube el vástago, se coloca la muestra que debe tener un espesor de 0.5 ± 0.02 pulgadas y se deja caer el vástago sin registrar los tres primeros rebotes que sirven para preparar térmicamente la pieza de prueba. En los tres siguientes rebotes se registra la altura alcanzada y como la escala va de 0 a 100, la resiliencia es el promedio de las tres lecturas. Esta es una prueba muy utilizada en la determinación de resiliencia a suelas.

Existe el Resilómetro de Péndulo de Good Year-Healey para la determinación de resiliencia y penetración del hule, el cual es simplemente un péndulo de giro libre, en el cual está colocado un martinete que será el que haga impacto con la pieza de prueba fija a una base vertical.

La prueba consiste una vez colocada la muestra, en permitir diez impactos iniciales desde un ángulo de 15° para posteriormente registrar el ángulo de rebote de tres determinaciones, calculándose el % de rebote de acuerdo a la fórmula siguiente

$$R = \frac{1 - \cos \text{áng. de rebote}}{0.03408} \times 100$$

$$R = \% \text{ de rebote ; } 0.03408 = 1 - \cos 15^\circ$$

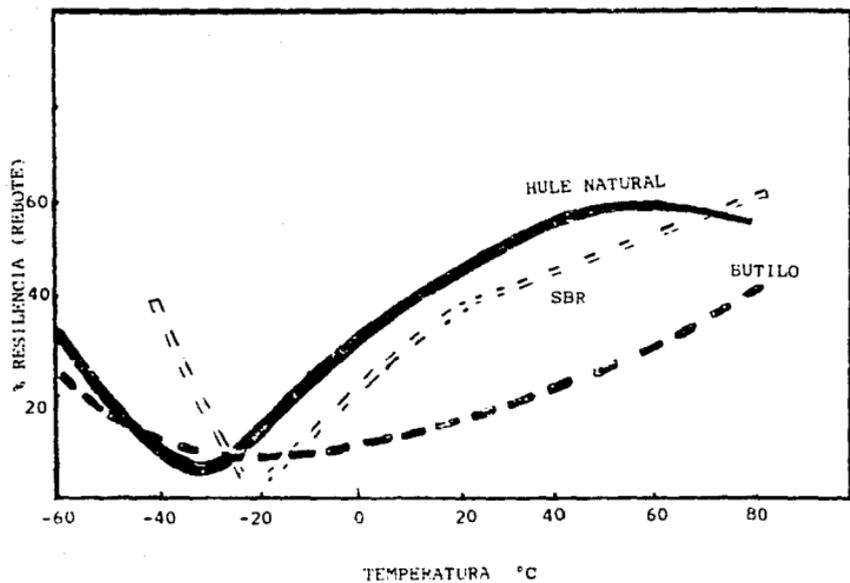
Las pruebas de rebote son muy sensibles a la temperatura interna de la pieza de hule y afortunadamente no a la temperatura superficial; en la fig. 414 se muestra el efecto de la temperatura en la resiliencia.

3.3.5 GENERACION DE CALOR

Las determinaciones que se realizan en las pruebas de rebote o de vibración libre permiten tener una medida del calor potencial generado bajo las condiciones a que se realizan estas pruebas; sin embargo, existen pruebas más severas para medir la generación de calor y la resistencia de la muestra al deterioro a la temperatura de prueba.

Los equipos más conocidos para la realización de este tipo de pruebas son el Flexómetro Goodrich y el Flexómetro Firestone. Las pruebas consisten en someter a las muestras de hule de dimensiones y formas definidas a rápidas fuerzas de deformación por compresión bajo condiciones controladas. El parámetro que se mide es el incremento en temperatura, ya que es el más conveniente, aún y cuando la generación de calor sea debida a las fuerzas de deformación impuestas. La medición del incremento de temperatura puede ser de dos tipos: (1) A una temperatura de equilibrio ó (2) El incremento en un periodo de tiempo fijo. Pueden también determinarse otras propiedades como el grado de deformación permanente u otros cambios dimensionales y con ciertas condiciones de prueba, el tiempo requerido para una falla por fatiga, debido a ruptura interna.

Fig. 4.14
EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA
RESILENCIA



Debido a la amplitud de condiciones de servicio, no existe una correlación entre estas pruebas aceleradas y el rendimiento durante el servicio; sin embargo, los resultados obtenidos pueden usarse para estimar una calidad relativa de uso de diferentes compuestos, así como para estudios de investigación y desarrollo.

3.3.6 ENVEJECIMIENTO

Las pruebas de envejecimiento se realizan para evaluar en un periodo de tiempo relativamente corto y generalmente bajo condiciones drásticas, el deterioro que sufren las propiedades del hule a causa de los efectos del medio ambiente. Cuando las condiciones de prueba son exageradas, es necesario asegurar que el grado de aceleración de las condiciones sea uniforme. Por ejemplo, la temperatura de una prueba de envejecimiento no debe sobrepasar el punto en donde puede existir un cambio en la resistencia a la tensión, a menos que pueda mostrarse que ocurra el mismo cambio en un periodo largo de tiempo a temperaturas más bajas. Sería difícil decir que existe correlación entre los resultados de las pruebas aceleradas y el envejecimiento natural; sin embargo, este tipo de pruebas muestra las tendencias de los compuestos y se utilizan ampliamente como una guía en los estudios de formulación y para fijar especificaciones de los productos de hule. Estas pruebas son : ENVEJECIMIENTO:

- A) POR CALOR
- B) POR AIRE CALIENTE A PRESION
- C) CON OXIGENO A PRESION
- D) EN ACEITES, SOLVENTES Y COMBUSTIBLES
- E) EN OZONO

A) Envejecimiento por Calor. El efecto del calor en el envejecimiento se toma como la principal influencia degradante o como un catalizador de la oxidación, siendo la prueba más común el comparar las propiedades de resistencia a la tensión y dureza antes y después de someter las probetas al calor en aire, durante un período de tiempo.

Existen dos métodos para determinar la resistencia a la degradación de los compuestos de hule vulcanizados al ser calentados en aire a presión normal (ambiente).

Para realizar la prueba de envejecimiento, se determinan las propiedades físicas que se deseen antes de someter al envejecimiento (generalmente tensión, módulo, elongación, dureza y desgarré) posteriormente. nuevas probetas, tres por muestra, se someten al envejecimiento por períodos de tiempo fijos y a la temperatura deseada, estas probetas debieron tener un acondicionamiento a temperatura, de al menos 24 horas después de ser vulcanizadas. Una vez que se completa el período de envejecimiento deberán dejarse reposar no menos de 16 horas y no más de 96 horas, antes de determinar las propiedades físicas. El espesor de las probetas debe tomarse antes de someter a la prueba y será el que se utilice en la determinación de las propiedades una vez terminada.

Los resultados se expresan como un porcentaje de cambio en cada propiedad física, calculado de la siguiente manera:

$$\% \text{ de cambio} = \frac{A - O}{O} \times 100$$

donde: A = valor original ; O = valor después de someter al envejecimiento

Este método se lleva a cabo en estufas en las que todas las probetas de prueba están expuestas en la cámara por donde circula aire caliente que es el medio de calentamiento, a la temperatura de prueba.

El método anterior puede ser modificado para realizar la prueba a temperaturas mayores, para lo cual se utilizan tubos de vidrio, en los que se colocan las probetas de cada muestra, evitando así posibles contaminaciones.

El procedimiento a seguir es idéntico al de la estufa.

B) Envejecimiento por Aire Caliente a Presión. Esta prueba permite determinar la resistencia al deterioro, al someter el hule vulcanizado a aire caliente a presión. La temperatura de prueba es de $125 \pm 1^\circ\text{C}$ y la presión de 80 ± 2 Psi. No existe una correlación exacta entre los resultados y el funcionamiento durante el servicio. De las de envejecimiento acelerado, ésta es la más drástica, ya que en cuestión de horas se aprecia un deterioro considerable, por lo que es muy útil en la evaluación de compuestos resistentes al calor. Este procedimiento fue introducido por la U.S. Rubber Company (hoy Uniroyal) e inicialmente se le conoció como la prueba de la bomba de aire, ya que el equipo utilizado consiste básicamente en una bomba metálica sellada, en donde se colocan las probetas de muestra para que después se introduzca en las mismas, presión de aire y la temperatura de prueba se mantiene por vapor, aire, etc.

C) Envejecimiento con Oxígeno a Presión. Este método de envejecimiento utiliza el efecto deteriorante combinado del Oxígeno a alta presión y de la temperatura para determinar la resistencia relativa al envejecimiento de los hules.

El deterioro que sufre el hule es más rápido que si se utilizara solamente calor. Las condiciones comúnmente utilizadas en esta prueba son una presión de Oxígeno de 300 ± 15 Psi y una temperatura de 70 ± 1°C durante periodos de tiempo de 24, 48, 72 ó 96 horas. Esta prueba fue inicialmente descrita por Bierer y Davis en 1924 y no tiene una correlación exacta en sus resultados con el comportamiento que tendrían los artículos en servicio, por lo que deben tomarse como comparativos. En esta prueba, las probetas de cada muestra se colocan en cámaras o bombas de oxígeno individuales, lo cual no se hacía cuando se desarrolló la prueba. Los resultados se expresan de igual manera que en los métodos anteriores.

En las figuras 4.15, 4.16 y 4.17 se comparan los efectos de deterioro relativos en Módulo 300%, Resistencia a la Tensión y Elongación, entre el envejecimiento natural y los métodos de bomba de aire, bomba de oxígeno y tubo de aire. El compuesto utilizado en la comparación fue del tipo de piso de lianta.

De acuerdo con las curvas que se obtuvieron graficando los cambios en las propiedades físicas, se puede apreciar que la prueba del tubo de aire es la que más se aproxima en predecir el comportamiento del hule con una prueba de envejecimiento acelerado.

FIG. 4.15

EFFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN EL
MODULO AL 300%

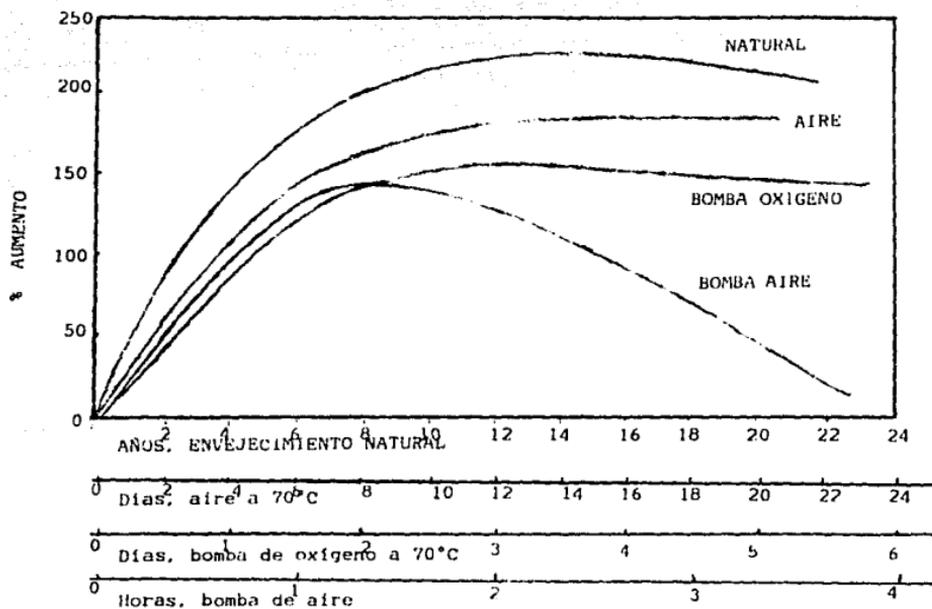


fig. 4.16

EFFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN LA TENSION

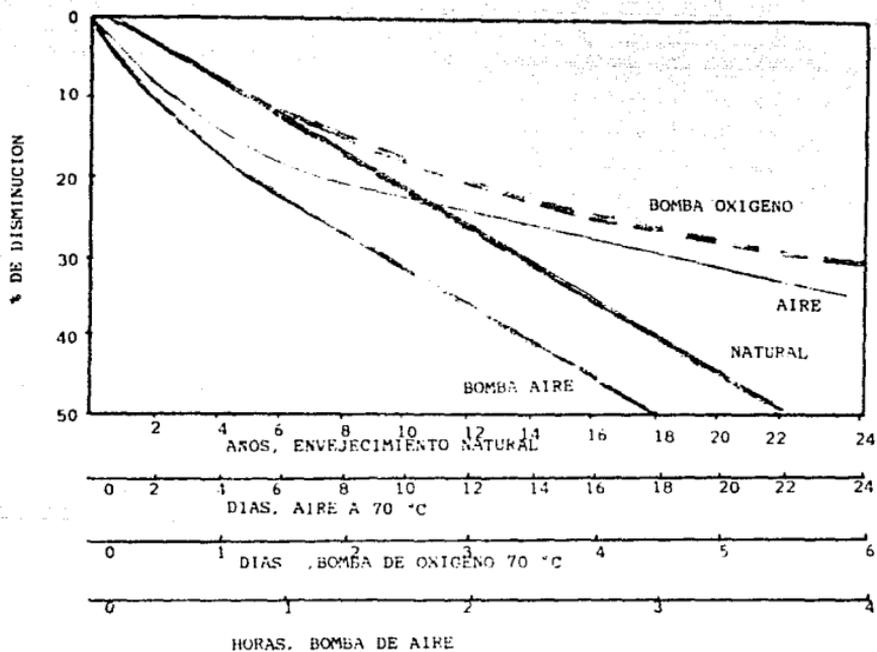
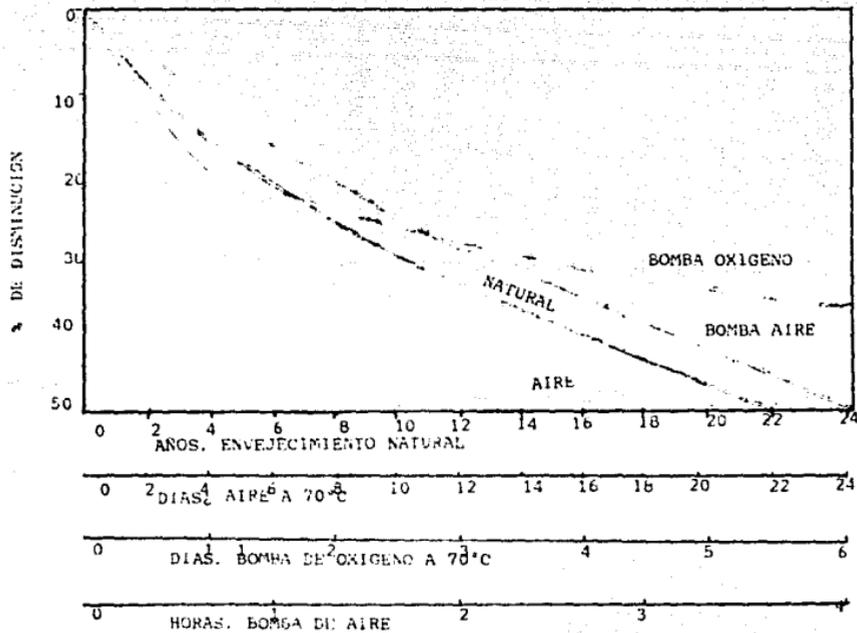


Fig. 417

EFFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN LA ELONGACION



Envejecimiento en Aceites. Solventes y Combustibles. Este método consiste básicamente en determinar el deterioro que sufre el hule al ser colocado en el líquido de prueba. Las condiciones dependen del servicio al que se someterán los artículos terminados; sin embargo se recomiendan algunas de las siguientes:

Temperatura, °C : -75. -55. -40. -25. -10. 0. 25. 50. 70. 85.
100. 125. 150. 175. 200. 225 ó 250

Tiempo de Inmersión, horas: 22. 46. 70. 166 ó 670.

La elección del período de inmersión depende de la naturaleza del vulcanizado, la temperatura de prueba y el líquido que se utilice. Con objeto de tener datos de la velocidad de deterioro es necesario hacer determinaciones a intervalos de tiempo; las pruebas de inmersión deben realizarse en ausencia de luz directa.

Sería deseable que al realizar la prueba, se utilizara el líquido con el cual estará en contacto el vulcanizado en servicio; sin embargo, debido a las variaciones que puedan tener, para pruebas comparativas es conveniente utilizar líquidos de referencia, siendo éstos los recomendados por la ASTM.

ACEITES ASTM Existen cuatro Aceites ASTM, cuyas principales especificaciones se encuentran en la tabla 4.1. La selección del que debe utilizarse se basa en el punto de anilina que deberá ser el más cercano al del aceite con el cual se supone que el vulcanizado estará en contacto.

Envejecimiento en Aceites, Solventes y Combustibles. Este método consiste básicamente en determinar el deterioro que sufre el hule al ser colocado en el líquido de prueba. Las condiciones dependen del servicio al que se someterán los artículos terminados; sin embargo se recomiendan algunas de las siguientes:

Temperatura, °C : -75, -55, -40, -25, -10, 0, 25, 50, 70, 85,
100, 125, 150, 175, 200, 225 ó 250

Tiempo de Inmersión, horas: 22, 46, 70, 166 ó 670.

La elección del período de inmersión depende de la naturaleza del vulcanizado, la temperatura de prueba y el líquido que se utilice. Con objeto de tener datos de la velocidad de deterioro es necesario hacer determinaciones a intervalos de tiempo; las pruebas de inmersión deben realizarse en ausencia de luz directa.

Sería deseable que al realizar la prueba, se utilizara el líquido con el cual estará en contacto el vulcanizado en servicio; sin embargo, debido a las variaciones que puedan tener, para pruebas comparativas es conveniente utilizar líquidos de referencia, siendo éstos los recomendados por la ASTM.

ACEITES ASTM Existen cuatro Aceites ASTM, cuyas principales especificaciones se encuentran en la tabla 4.1, la selección del que debe utilizarse se basa en el punto de anilina que deberá ser el más cercano al del aceite con el cual se supone que el vulcanizado estará en contacto.

tabla 4.1

ACEITES DE REFERENCIA ASTM

	Aceite N° 1	Aceite N° 2	Aceite N° 3	Aceite N° 5	METODO ASTM
Punto de Anilina, °C	124.0±1.0	93.0±3.0	70.0±1.0	115.0±1.0	D 611
Viscosidad Cinemática, mm ² /s (cSt)	18.7-21.00 ^A	19.2-21.5 ^A	31.9-34.1 ^B	10.78-11.88 ^A	D 445
Punto de Flash Mín. °C	243	240	163	243	D 92

A Medido a 109 °C

B Medido a 37.8 °C

COMBUSTIBLES ASTM Cuando el vulcanizado va a estar en contacto con gasolinas en servicio, deberá utilizarse para la prueba, uno de los combustibles de referencia indicados en la tabla 4.2, ya que han sido seleccionados para provocar el efecto máximo y mínimo de hinchamiento producido por las gasolinas comerciales.

tabla 4.2

COMBUSTIBLES DE REFERENCIA ASTM

Combustible de Referencia A	Isooctano
Combustible de Referencia B	70 % Isooctano/30 % Tolueno
Combustible de Referencia C	50 % Isooctano/50 % Tolueno
Combustible de Referencia D	60 % Isooctano/40 % Tolueno

E) Envejecimiento en Ozono Uno de los componentes de la atmósfera, responsable del agrietamiento bajo condiciones de compresión o extensión es el Ozono, siendo el grado de ataque, función directa de la concentración del mismo. El Método ASTM D 1149 indica el procedimiento a seguir para determinar la resistencia de los vulcanizados al ataque de Ozono. Los resultados que se obtienen no tienen una correlación exacta con el comportamiento real, ya que las condiciones de prueba son aceleradas y sin las variaciones lógicas que existen durante el uso del artículo vulcanizado.

El método consiste en exponer las probetas en una cámara, bien sea en forma dinámica o estática a una atmósfera con una concentración fija de Ozono (generalmente 50 ppm) provocada por un generador, durante un periodo de tiempo que puede ser 24, 48 ó 72 horas y determinar el grado de ataque comparando el número, dimensiones y profundidad de las grietas con una escala estándar que va de 0 (sin ataque visible con una ampliación 2X) a 12 (rompimiento de la probeta). Es necesario hacer observaciones visuales intermedias, con objeto de determinar el tiempo que se requirió para iniciarse el ataque y la velocidad del mismo.

Debido a que el ataque por el Ozono es una oxidación que se produce en los dobles ligaduras de los polímeros, los hules saturados no sufren deterioro alguno por el Ozono, lo cual les permite tener esa resistencia específica y por lo tanto, el grado de ataque que provocará aumentará con el grado de insaturación del polímero utilizado.

3.3.7 ADHESION Existen dos métodos para determinar la adhesión de hule a tela:

- 1.- El método de peso muerto que mide la velocidad de separación por unidad de anchura, bajo una carga constante.
- 2.- El método con que se mide la fuerza requerida para una velocidad constante de separación.

Como en el caso de la resistencia al desgarre, la resistencia a la separación disminuye considerablemente con aumento en la temperatura de prueba.

Existen varios métodos estandarizados por la ASTM para determinar la adhesión de piezas a compuestos de hule específicos; sin embargo, un problema común en cualquier prueba de adhesión, es la falla de la parte hule, más que la unión misma, por lo que q tales pruebas son sólo indicativas del comportamiento que tendrán los artículos vulcanizados o sea, la resistencia relativa a la separación.

Hasta este punto se han descrito las pruebas de laboratorio más importantes, aún cuando es posible describir un mayor número de pruebas y al mismo tiempo, tratar de dar una guía para la interpretación de los resultados obtenidos con las mismas, es más útil precisar las tendencias existentes en la determinación de propiedades.

Tendencias en la Determinación de Propiedades. La Industria Hulera es una Industria que se encuentra en pleno desarrollo en México, el crecimiento que ha tenido en los últimos años ha sido mayor de lo que se esperaba y tiene un futuro promisorio.

A la par de la Industria, se han desarrollado nuevos polímeros y con ellos, pruebas más versátiles, lo que permite al técnico hulero y en especial al formulador, hacer una selección más adecuada de los polímeros a utilizar para la fabricación de artículos específicos de hule, dependiendo de su aplicación. Se está dando más importancia en las propiedades que tengan una relación más directa. Cada nuevo polímero que se desarrolla requiere de nuevas interpretaciones de los resultados, puesto que los compuestos desarrollados con ellos tendrán una nueva combinación de propiedades que pueden cubrir requerimientos específicos.

La responsabilidad del formulista de un buen funcionamiento del artículo de hule, requiere de una selección adecuada de las pruebas y de la evaluación cuidadosa de los resultados. Debido a que la composición y diseño de los artículos de hule está relacionada con el óptimo funcionamiento al menor costo, cada vez se realizan pruebas en los productos actuales bajo condiciones de operación o aceleradas, de lo cual se deduce la importancia de la determinación de propiedades y de la interpretación adecuada de los resultados obtenidos.

CAPITULO V

PRODUCCION DE ELASTOMEROS

EN MEXICO

Debido a que México no es productor importante de Hule Natural, ha tenido que desarrollar la producción de hule sintético y con ello la de otros elastómeros.

La utilización de elastómeros en México se inicia en 1924 al entrar en operación la primera empresa elaboradora de llantas, la General Popo; posteriormente, en 1965 Adhesivos Resistol S.A. (actualmente Industrias Resistol) empezó a producir emulsiones de estireno-butadieno.

Los principales elastómeros producidos en México son:

- SBR
- Hule Polibutadieno
- Látex estireno-butadieno
- Hule Nitrilo

a) CAPACIDAD

La industria de los elastómeros en nuestro país se encuentra integrada por tres empresas: Hules Mexicanos, Negromex

e Industrias Resistol de las cuales dos concentran el 97% de la capacidad productiva.²⁹

Durante el período comprendido de 1975 a 1983 la capacidad instalada para la producción de elastómeros creció el 12.9% anual promedio, destacando el año 1981, en el cual el incremento fue del 21.7% al pasar de 259.6 mil toneladas a 316.0 mil.

En el período 1984- 1986 no hubo crecimiento en la capacidad instalada; sin embargo a partir de 1987 el crecimiento en promedio ha sido del 8.8% . (Tabla 5.1)

Por su parte el grado de aprovechamiento de la capacidad instalada de estos productos fue del 67.4% en promedio.

tabla 5.1

ELASTOMEROS Y NEGRO DE HUMO

CAPACIDAD INSTALADA³⁰
(TONELADAS)

producto	1975	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
hule sbr (1)	75,500	140,000	140,000	140,000	140,000	140,000	140,000	140,500	163,400	163,400
látex sbr	4,125	6,600	7,000	7,000	16,500	16,500	16,500	16,500	18,300	18,300
hule nitrilo	1,500	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	6,300	6,300
negro de humo	40,000	110,000	166,000	166,000	166,000	166,000	166,000	166,000	166,000	166,000
total	121,125	259,600	316,000	316,000	325,500	325,500	325,500	325,500	354,000	354,000

(1) incluye hule polibutadieno

b) PRODUCCION

A partir de 1967 se inició la fabricación de los llamados hules sintéticos sólidos, en Altamira Tamaulipas por la empresa Hules Mexicanos S.A. y al año siguiente Negromex S.A. empezó a producir hules estereoespecíficos de polibutadieno y estireno-butadieno y finalmente en 1970, Negromex inició la producción de hule nitrilo.

De 1976 a 1988 la producción de elastómeros presentó un crecimiento anual promedio de 11.4% lo cual permitió alcanzar durante 1988 una producción total de 154.156 toneladas (Tabla 5.2)

Es importante señalar que si bien se ha mantenido un crecimiento sostenido en la producción en los últimos trece años se debe fundamentalmente a la participación en los mercados internacionales, principalmente en el año de 1982 y 1983, con lo cual se ha podido equilibrar la recesión que se vive en la industria automotriz, principal demandante de estos productos a través de la industria llantera.

El crecimiento en la producción de elastómeros cobra mayor importancia al mencionar que el país ha sido importador neto de las principales materias primas, estireno y butadieno que han alcanzado déficits del orden del 80% en el año de 1983 (butadieno).

tabla 5.2

ELASTOMEROS Y NEGRO DE HUMO

PRODUCCION³⁰
(TONELADAS)

producto	1975	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
elastómeros										
hule sbr	44,701	65,263	75,006	72,562	89,509	98,212	98,469	85,262	110,321	106,500
hule polibutadieno	11,699	20,347	21,028	26,199	29,856	39,084	41,040	38,844	38,008	38,500
látex sbr	2,880	6,072	6,262	6,451	6,050	6,768	7,217	13,302	7,107	7,100
hule nitrilo	817	1,548	1,969	1,656	2,659	2,196	6,480	4,747	2,056	2,056
subtotal	60,097	93,230	104,265	106,868	128,074	146,260	153,206	142,155	157,492	154,156
negro de humo	36,399	73,701	77,057	81,282	85,744	100,453	116,494	108,999	118,697	136,926
total	96,496	166,931	181,322	188,150	213,818	246,713	269,700	251,154	276,189	291,082

c) IMPORTACION

La oferta interna de elastómeros se integró casi en su totalidad por importaciones hasta 1967, año en que comenzó la producción de hule SBR, desde entonces la participación de éstas en el consumo total ha registrado una tendencia decreciente.

Las importaciones que actualmente se realizan, se destinan a cubrir prácticamente la demanda en ciertos productos como : neopreno, látex neopreno, poliisopreno y hule butilo.

De 1975 a 1983 las importaciones totales de elastómeros decrecieron a una tasa promedio anual del 4.1%, lo anterior se debió a que durante 1983 dichas importaciones se redujeron en 58 % respecto a 1982 y en 133% en relación a 1980. (Tabla 5.3)

En el período 1984-1988 la importación de elastómeros ha crecido en 17% anual en promedio con respecto a 1983. (Tabla 5.3)

Con respecto a las importaciones por producto destacan las del hule butilo y neopreno. Para el primero éstas se incrementaron al 17.3% anual promedio, de 1975 a 1983, mientras que en el segundo se mantuvieron en los mismos niveles, lo anterior considerando la brusca caída de este rubro durante 1982 y 1983.

tabla 5.3

ELASTOMEROS Y NEGRO DE HUMO

IMPORTACION³⁰
(TONELADAS)

producto	1975	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
elastómeros										
hule sbr	977	4,327	309	162	144	538	1,360	1,357	1,584	9,908
látex sbr	2,706	2,364	3,540	3,471	248	640	260	179	744	0
hule polibutadieno	1,956	3,910	2,788	1,254	750	950	1,443	2,157	4,791	228
látex polibutadieno	--	--	--	--	--	--	--	--	--	63
hule nitrilo	53	62	36	26	20	58	34	49	475	461
látex nitrilo	112	153	221	158	109	180	426	277	35	0
hule neopreno	2,770	4,251	4,937	3,200	2,974	3,157	3,620	3,178	3,734	3,824
látex neopreno	560	906	884	761	551	841	595	478	28	30
poliisopreno	1,316	1,094	1,262	386	225	224	422	424	424	19
hule butilo	1,903	8,537	9,211	7,525	6,809	9,218	9,502	5,938	7,650	8,576
otros hules	4,970	4,852	3,044	1,579	1,326	1,863	3,635	2,703	1,602	5,531
subtotal	17,323	30,456	26,232	18,522	13,156	17,669	21,297	16,740	21,067	28,640
negro de humo	3,303	3,773	4,653	4,689	1,557	1,268	4,422	3,362	2,398	3,531
total	20,626	34,229	30,885	23,211	14,713	18,937	25,719	20,102	23,465	32,171

d) EXPORTACION

Las exportaciones de elastómeros fueron prácticamente marginales durante algunos años; sin embargo, esta tendencia se revirtió a partir de 1982 con la caída del mercado interno. Así durante 1982 las exportaciones alcanzaron 14,589 toneladas y en 1983 ascendieron a 32,941 toneladas siendo el hule SBR el producto más significativo de tal forma que durante 1983 las exportaciones de este producto representaron el 27.8% de su consumo aparente. (Tabla 5.4)

Desde 1982 hasta 1988 los elastómeros que han tenido mayor participación en las exportaciones son el SBR y el Polibutadieno cuyas exportaciones han tenido un crecimiento del 31.2% promedio anual para el SBR en tanto que para el Polibutadieno fue de 33.0%. (Tabla 5.4)

e) CONSUMO APARENTE

En la actualidad se consumen más de 10 tipos diferentes de hules sintéticos. El mercado de elastómeros está constituido por la Industria Llantera principalmente y en menor medida por la industria manufacturera de bandas, mangueras, empaques y autopartes. Otros mercados menores son las industrias textil, papelera, de pintura y zapatera.

El consumo aparente de estos productos durante 1975-1988 tuvo un crecimiento anual del 3.5% esto es uno de los crecimientos más bajos de la Industria Petroquímica en el mismo período:

tabla 54
 ELASTOMEROS Y NEGRO DE HUMO
 EXPORTACION³⁰
 (TONELADAS)

producto	1975	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
elastómeros										
hule sbr	--	--	--	9,322	23,784	38,887	22,983	35,881	54,047	--
látex sbr	198	560	644	360	467	545	402	698	1,064	1,200
hule polibutadieno	35	7	--	3,167	7,866	12,683	11,886	18,429	17,801	17,800
hule nitrilo	--	--	--	--	760	1,337	2,873	1,873	0	1,740
otros hules	51	230	86	1,740	64	22	--	--	0	45,480
subtotal	284	797	730	14,589	32,941	53,474	38,144	56,881	72,912	66,220
negro de humo	616	11,832	10,055	10,117	15,356	38,009	39,689	37,050	58,836	69,400
total	900	12,629	10,785	24,706	48,297	91,483	77,826	93,931	131,748	135,620

sin embargo, el crecimiento entre 1975-1981 fue de 9.0% presentando en 1981 el segundo mayor consumo de la historia (el mayor consumo se presentó en 1985).

Los productos que presentaron un mayor crecimiento en el período 1975-1988 fueron hule butilo 17.3%, hule nitrilo 14.7% y hule polibutadieno 10.4%.

El producto que ha tenido mayor participación dentro del consumo total durante el período 1975-1988 es el hule SBR (Tabla 5.5)

f) BALANZA COMERCIAL

La subrama de elastómeros se caracterizó por haber mostrado una balanza comercial deficitaria durante el período 1975-1982. Los principales productos que influyeron a que se diera esta situación fueron el butilo, el hule neopreno y el poliisopreno.

En 1981 esta subrama tuvo el mayor déficit de sus historia ascendiendo a 44.4 millones de dólares, siendo 1983 el primer año en que presenta superávit en la balanza comercial de 3.9 millones de dólares. Los productos que participaron en este superávit fueron hule SBR, látex SBR y hule polibutadieno. (Tabla 5.6)

PRINCIPALES PRODUCTOS QUE IMPACTAN

LA BALANZA COMERCIAL

El impacto causado en la balanza comercial de los principales productos de esta subrama se llevó a cabo durante los años

tabla 5.8

ELASTOMEROS Y NEGRO DE HUMO

BALANZA COMERCIAL³⁰

año	volumen (miles de toneladas)	valor (millones de dólares)	volumen (miles de toneladas)	valor (millones de dólares)	volumen (miles de toneladas)	valor (millones de dólares)
	E X P O R T A C I O N		I M P O R T A C I O N		B A L A N C E	
1970	2.4	0.8	11.1	6.6	(8.7)	(5.8)
1975	0.9	0.5	20.6	16.6	(19.7)	(16.1)
1976	1.3	0.8	23.3	19.8	(22.0)	(19.0)
1977	4.7	2.1	18.9	16.9	(14.2)	(14.8)
1978	11.0	4.1	25.9	26.0	(14.9)	(21.9)
1979	18.7	6.3	30.1	33.5	(11.4)	(27.2)
1980	12.6	5.2	34.2	44.7	(21.6)	(39.5)
1981	10.8	6.4	30.9	50.8	(20.1)	(44.4)
1982	24.7	17.8	23.2	27.4	1.5	(9.6)
1983	48.3	29.7	14.7	25.8	33.6	3.9
1984	91.5	51.9	18.9	32.8	72.6	19.1
1985	77.8	46.9	25.7	39.6	52.1	7.3
1986	93.9	58.3	20.1	30.3	73.8	28.0
1987	131.7	81.5	23.5	37.9	108.3	43.6
1988	135.6	76.4	32.2	52.2	103.4	24.1

tabla 5.5

ELASTOMEROS Y NEGRO DE HUMO
CONSUMO APARENTE³⁰
(toneladas)

producto	1975	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Elastómeros										
hule sbr	45,678	69,590	75,315	63,402	65,869	59,863	76,846	50,738	57,858	70,896
látex sbr	5,388	7,876	9,158	9,562	5,831	6,863	7,075	12,783	6,787	5,941
hule polibutadieno	13,620	24,250	23,816	24,286	22,740	27,351	30,597	22,572	24,998	20,435
látex polibutadieno	---	---	---	---	---	---	---	---	---	63
hule nitrilo	870	1,610	2,005	1,682	1,919	917	3,641	2,923	2,531	781
látex nitrilo	112	153	221	158	109	180	426	277	35	0
hule neopreno	2,770	4,251	4,937	3,200	2,974	3,157	3,620	3,178	3,734	3,824
látex neopreno	560	906	884	761	551	841	595	478	28	30
poliisopreno	1,316	1,094	1,262	386	225	224	422	424	424	19
hule butilo	1,903	8,537	9,211	7,525	6,809	9,218	9,502	5,938	7,650	8,576
otros hules	4,970	4,852	3,044	1,579	1,326	1,863	3,635	2,703	1,602	5,531
exportación de hules no espec.	(51)	(230)	(86)	(1,740)	(64)	(22)	---	---	---	---
negro de humo	39,086	65,642	71,655	75,854	71,945	63,712	81,234	75,311	62,259	71,057
total	116,222	188,531	201,422	186,655	180,234	174,167	217,593	177,325	167,906	187,153

FIG. 51

balanza comercial elastómeros y negro de humo
1975-1988

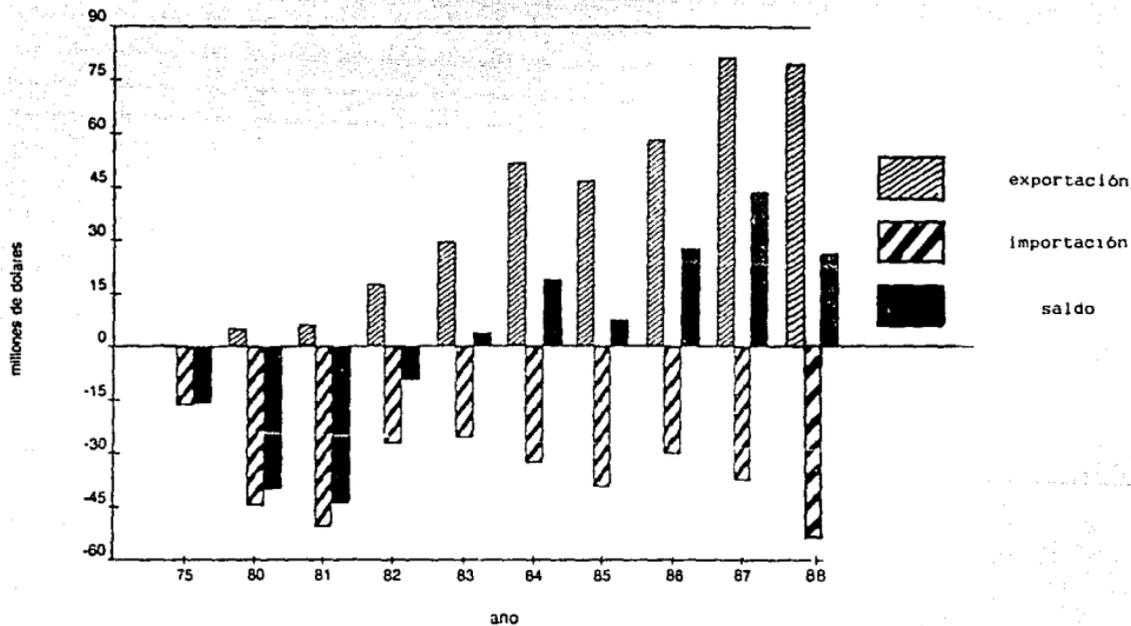


fig. 52

principales indicadores elastómeros y negro de humo
1975 - 1988

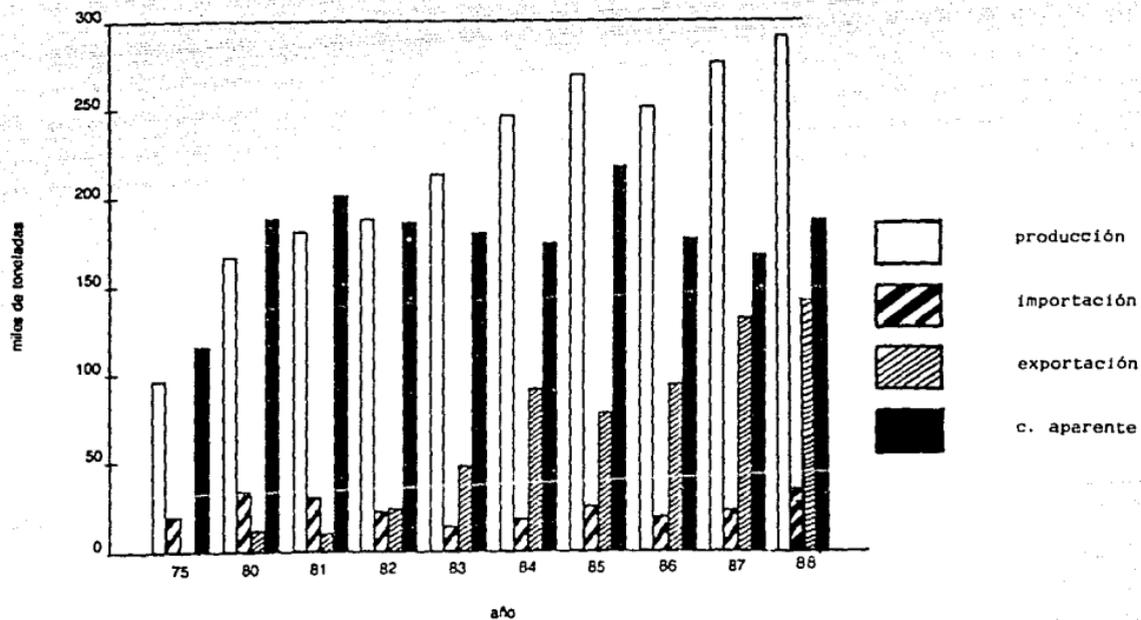


tabla 5.7

ELASTOMEROS Y NEGRO DE HUMO

BALANZA COMERCIAL ³⁰
PRINCIPALES PRODUCTOS

1987

PRODUCTO	EXPORTACION		IMPORTACION		SALDO	
	Tons.	Millones de Dls.	Tons.	Millones de Dls.	Tons.	Millones de Dls.
hule sbr	54.047	44.382	1.584	1.320	52.463	43.062
hule polibutadieno	17.801	16.482	4.791	5.226	13.010	11.256
látex sbr	1.064	1.563	0.808	0.777	0.256	0.786
hule nitrilo	---	---	0.475	0.593	(0.475)	(0.593)
otros hules	---	---	13.409	26.928	(13.409)	(26.928)
subtotal	72.912	62.427	21.067	34.844	51.845	27.583
negro de humo	58.836	19.126	2.398	3.102	56.438	16.024
TOTAL	131.748	81.553	23.465	37.946	108.283	43.607

tabla 5.8

ELASTOMEROS Y NEGRO DE HUMO

BALANZA COMERCIAL ³⁰
PRINCIPALES PRODUCTOS

1988

PRODUCTO	EXPORTACION			IMPORTACION			SALDO		
	miles	Tons.	Millones de Dls	miles	Tons.	Millones de Dls.	miles	Tons.	Millones de Dls.
hule sbr	--	--	--	9.91		12.21	(9.91)		(12.21)
hule polibutadieno	17.80		13.94	0.23		0.23	17.57		13.71
látex sbr	1.20		1.70	--		--	1.20		1.70
hule nitrilo	1.74		2.1	0.46		0.68	1.28		1.42
otros hules	45.48		44.11	18.04		34.78	27.44		(9.33)
subtotal	66.22		65.85	28.64		47.90	37.58		(13.95)
negro de humo	69.40		14.52	3.53		4.33	65.87		10.19
TOTAL	135.62		76.37	32.17		52.23	103.45		24.14

Tabla 5.9

ELASTOMEROS

Principales Indicadores (Miles de Toneladas)³⁰

Concepto	1975	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Capacidad Instalada	81.125	149.600	150.000	150.000	159.500	159.500	159.500	159.500	188.000	188.000
Producción	60.097	93.230	104.265	106.868	128.074	146.260	153.206	142.155	157.492	153.700
Importación	17.323	30.456	26.232	18.522	13.156	17.669	21.297	16.740	21.067	28.600
Exportación	0.284	0.797	0.730	14.589	32.941	53.474	38.144	56.881	72.912	65.200
Consumo Aparente	77.136	122.889	129.767	110.801	108.289	110.455	136.359	102.014	105.647	116.100

1975, 1980 y 1983. En 1975 el látex SBR y hule neopreno fueron los productos que tuvieron mayor incidencia sobre el déficit total de ese año, continuando esta situación hasta 1980; finalmente durante 1983 esta subrama dejó de ser deficitaria al exportar grandes cantidades de hule SBR y polibutadieno permitiéndole un superávit jamás logrado en su historia, explicándose fundamentalmente por la baja demanda interna derivada de la situación económica del país, que indujo a las empresas a concurrir en los mercados exteriores, esta situación se presentó nuevamente en 1986. (Tabla 5.6)

Por lo anteriormente expuesto, se puede decir que esta subrama se encuentra conformada por un número muy reducido de empresas, las cuales además de abastecer el mercado nacional realizan exportaciones; la subrama se caracteriza por registrar una balanza superavitaria desde 1983 hasta 1988, tanto en volumen como en valor.

Este sector registró un aumento de 8.0 % para 1987 en su capacidad instalada, la cual no había manifestado crecimiento alguno desde 1983. El bajo crecimiento registrado en los últimos cinco años, se debe a que los nuevos proyectos para la producción de polibutadieno alto cis, del orden de las cincuenta mil toneladas por año se difirieron. (Tabla 5.9)

A la fecha se ha observado que existe una tendencia a mantenerse en el corto plazo los mismos niveles de capacidad, aun cuando se pretenda continuar la expansión de los mercados de exportación.

CONSUMO DE POLIBUTADIENO Y SBR EN MEXICO

El consumo de Polibutadieno y SBR se canaliza principalmente:

- 1.- Industria Llantera
- 2.- Fabricantes de hule piso para el renovado de llantas
- 3.- Productores de Poliestereno (sólo hule polibutadieno)

1.- Industria Llantera

La producción de llantas en el país fue deficiente hasta 1981 debido principalmente a la falta de capacidad en la Industria Llantera y a las frecuentes huelgas que habían afectado al sector. La situación cambió en 1982 debido a que en ese año se concretaron ampliaciones en algunas empresas como Good Year Oxo, Euzkadi y Uniroyal, con lo que la oferta superó a la demanda del mercado. La tabla 5.10 muestra el comportamiento de la producción de llantas en el período 1973-1988. Debido a esta situación, hubo necesidad de importaciones en el pasado. Se considera que la importación se mantendrá en el nivel de unas 1000 toneladas correspondiente a llantas que no se fabrican en el país.

La falta de experiencia en la exportación de la Industria Llantera, no ha permitido que sean colocados los excedentes con que actualmente cuenta esta industria.

tabla 5.10

PRODUCCION NACIONAL DE LLANTAS³¹

AÑO	(1.000) DE UNIDADES	CRECIMIENTO %
1973	4.560	
1974	4.651	2.0
1975	5.301	14.0
1976	5.151	16.0
1977	6.093	(1.0)
1978	7.840	28.7
1979	7.617	2.8
1980	8.649	13.5
1981	8.328	(3.7)
1982	9.826	18.0
1983	8.790	(10.5)
1984	9.131	3.9
1985	9.860	7.9
1986	10.257	9.1
1987	11.501	6.6
1988	12.881	12.0

La demanda nacional de llantas de 1973 a 1988 creció a una tasa del 6.5 %. En 1982 y a causa del inicio del período de recesión económica, disminuyó un 9.0 % y 12.9 % en 1983.

La tabla 5.11 muestra el comportamiento de la demanda en el período indicado.

2.- Industria no Llantera (fabricantes de hule piso para el renovado de llantas)

La industria no llantera es la segunda en importancia, después de la industria llantera en el ramo del autotransporte. Una de sus actividades principales es la renovación de las llantas. El mercado potencial está constituido por todos los vehículos de autotransporte que actualmente se encuentran en circulación, conocido también como parque vehicular. El mercado de hule piso para el renovado de llantas se muestra muy atractivo debido principalmente a los incrementos de precio que han venido sufriendo las llantas. Hoy en día el consumidor maneja alternativas de reposición menos costosas, siendo en este caso la renovación de llantas lo que disminuye el costo de reposición hasta en un 40% comparativamente a la compra de una llanta nueva.

En México existen tres procesos para poder renovar una llanta; dos de los cuales utilizan hule polibutadieno y SBR. A continuación se muestra en que tipo de llanta se utilizan y en que porcentaje:

tabla 5.11

DEMANDA NACIONAL DE LLANTAS³¹

<u>AÑO</u>	<u>MILLONES DE UNIDADES</u>	<u>CRECIMIENTO %</u>
1973	5.0	
1974	5.1	2.0
1975	5.7	11.8
1976	6.5	14.0
1977	6.4	(1.5)
1978	8.2	28.1
1979	8.6	4.9
1980	10.7	24.4
1981	11.1	3.7
1982	10.1	(9.0)
1983	9.9	(12.9)
1984	9.1	3.4
1985	10.5	13.4
1986	11.0	6.5
1987	11.7	6.0
1988	12.4	5.5

tabla 5.12

PROCESO	%	LLANTAS AUTOMOVIL	LLANTAS CAMION
CAMEL BACK*	51	17	34
ORBITRAD	35	15	20
PRECURADO*	14	--	14

* Procesos que utilizan hule polibutadieno y SBR

Como se puede observar, la renovación en llantas de camión se presenta con más frecuencia debido a su alto costo de reemplazo, en comparación con el precio de una llanta nueva.

El uso principal de estos elastómeros en la renovación de llantas se debe a que ayuda a disminuir el calentamiento, así como la abrasión a que están expuestas las llantas. Debido a la dinámica de crecimiento en la industria llantera, se ha buscado innovar la manufactura de llantas tipo radial, las cuales no es posible renovar debido a su composición, estructura y contenido en cuerdas que es mínimo.

tabla 5.13

COMPUESTOS PARA EL RENOVADO DE LLANTAS EN MEXICO

(cifras en %)

COMPUESTOS	CAMEL BACK	PRECURADO
SBR	42.9	25.3
HULE POLIBUTADIENO	8.7	16.9
NEGRO DE HUMO	30.4	33.8
ACEITES	12.2	16.2
QUÍMICOS	5.8	7.8

3.- Empresas productoras de Poliestireno

Las compañías que requieren en su proceso de producción el hule polibutadieno son:

- a) Industrias Resistol S.A.
- b) Poliestirenos y Derivados S.A.
- c) Nacional de Resinas S.A.

La fabricación de poliestirenos de las empresas anteriores se canaliza a los altos y medios impactos, cristales y expandibles; los principales mercados de sus productos son: electrodomésticos y artículos para el hogar, la línea blanca como refrigeración, envases, moldes para inyección, juguetería y cassettes. La tabla 5.14 muestra el consumo total de polibutadieno en México.

En el mercado internacional el hule polibutadieno y el SBR son de los hules sintéticos que muestran mayor potencial. La tabla 5.15 muestra el consumo de hules sintéticos en Norteamérica. El hule polibutadieno tiene el tercer lugar de los hules sintéticos sólidos después del EPDM y NBR, en tasa de crecimiento de consumo en Norteamérica (durante 1983-1988) y a un nivel de consumo muy superior a ambos EPDM y NBR; puesto que en 1988 representó el 18.5 % del consumo de hules para llantas, es decir el tercer lugar después del SBR que, a pesar de su baja tasa

tabla 5.14

CONSUMO TOTAL DE POLIBUTADIENO EN MEXICO³¹

(TON.)

<u>AÑO</u>	<u>PARA LLANTAS</u>	<u>PARA HULE</u>		<u>TOTAL</u>
		<u>PISO</u>	<u>PARA HIPS*</u>	
1981	18.664	1.505	1.820	21.989
1982	22.403	1.660	2.130	26.193
1983	19.187	1.280	1.910	22.377
1984	21.203	1.945	1.883	25.031
1985	22.593	2.115	1.983	26.691
1986	24.681	2.300	2.121	29.102
1987	26.935	2.502	2.257	31.694
1988	29.369	2.721	2.398	34,758

* Poliestireno Alto Impacto

de crecimiento representó (en 1988) el 36.8 % del consumo de hules para llantas y del hule natural que constituyó (en 1988) el 34 % del hule consumido para llantas.

tabla 5.15

CONSUMO DE HULE EN NORTEAMERICA

(MILES DE TON.)

	<u>1983</u>	<u>1984</u>	<u>1985</u>	<u>1988</u>	<u>1984</u> % Llantas
Estireno-Butadieno	873	930	929	969	73.4
Látex SBR	104	107	108	114	6.3
Polibutadieno	386	430	433	464	77.2
Propileno-Estireno	148	184	193	227	8.2
Nitrilo	53	63	65	71	0.0
Látex Nitrilo	7	7	7	9	9.0
Policloropreno	89	95	97	104	0.0
Otros sintéticos	352	393	404	431	46.8
Total sintético	2,012	2,209	2,236	2,389	55.3
Hule natural	760	839	834	876	75.1
Total hule nuevo	2,772	3,048	3,070	3,265	60.7
% Sintético	72.6	72.5	72.8	73.2	
Llantero	1,701	1,855	1,860	1,932	
No llantero	1,071	1,193	1,210	1,333	

CAPITULO VI

DEGRADACION DE ELASTOMEROS

La producción de polímeros ha aumentado considerablemente durante los últimos años, contribuyendo al desarrollo de diferentes Industrias debido fundamentalmente a la diversidad de sus aplicaciones, pero al mismo tiempo está causando graves problemas de contaminación ya que la mayoría de los desechos no son biodegradables.

El desarrollo de métodos que permitan aprovechar los desechos poliméricos se ha estudiado poco a nivel mundial: esto se debe a que en un principio se utilizaban junto con la basura, para ser relleno de terrenos baldíos fuera de las ciudades; sin embargo, a medida que se incrementó su uso los volúmenes de desechos generados han alcanzado niveles que obligan a los países a impulsar la investigación para aprovecharlos.

En Estados Unidos, Japón y Países Europeos, las investigaciones se han orientado hacia la obtención de gasolinas y naftas ya que en estos países, principalmente en los Europeos, el problema de energéticos es más grave.

Si consideramos el volumen de basura que se genera en las grandes urbes la suma resulta alarmante. Se estima que si se reuniera la basura generada en un día en la ciudad de México, ésta alcanzaría a cubrir los edificios que rodean la plaza de

la Constitución: de esta cantidad se estima que 300 toneladas son desechos plásticos.

En este capítulo se hace referencia a los aspectos básicos de la degradación de polímeros, cubriendo los siguientes temas:

Degradación Térmica

- Degradación por Radiación

- Degradación Biológica

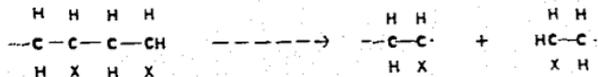
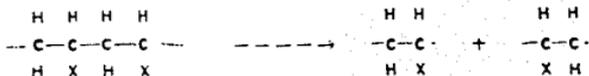
DEGRADACION TERMICA

Se puede considerar la degradación térmica como el proceso de deterioro de las propiedades físicas y químicas de un polímero por acción del calor. Las siguientes ecuaciones representan un esquema general de degradación térmica:

La primera etapa implica un proceso de Iniciación que se puede llevar a cabo de dos formas:

a) escisión al azar

b) separación al final de la cadena

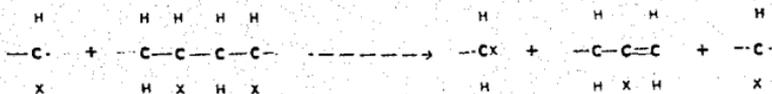


La etapa de iniciación es seguida por la etapa de Depropagación en la cual fragmentos monoméricos se separan de la cadena normalmente:



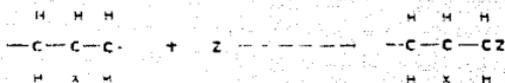
Esta etapa es la inversa a la propagación.

Después de la etapa de depropagación se puede considerar un proceso de Transferencia que puede implicar reacciones intra e intermoleculares:



Finalmente la etapa de Terminación puede ocurrir por un mecanismo Unimolecular ó Bimolecular.

La reacción de Terminación Unimolecular puede ser representada:



donde Z puede ser una molécula presente durante la degradación y cuya concentración permanece esencialmente constante.

La Terminación Bimolecular se puede llevar a cabo por combinación y por desproporción:



Mediante la degradación térmica de polímeros se han obtenido materiales importantes que pueden ser aprovechados por el hombre.

El proceso consiste en un tratamiento térmico (Pirólisis de los desechos poliméricos en un horno de tipo tubular con fuego directo en ausencia de oxígeno que permite obtener como productos principales:

- 1.- En el domo : Gases Combustibles y Líquidos
- 2.- En el fondo : Residuo carbonoso

Estos productos obtenidos de la Pirólisis se utilizan en una segunda etapa:

tabla 6.1

Producto de la Pirólisis	Producto que se obtiene
Residuo Carbonoso	carbón activado disulfuro de carbono
Líquidos	combustibles asfalto
Gases	recirculación

Los materiales utilizados para alimentar el horno son desechos de lianta, polietileno, PVC y mezclas de éstos.

Los productos que se obtienen con base a la masa de desechos alimentada, son los siguientes:

tabla 6.2

Tipo de desecho	Productos Recuperados		
	carbón	alquitrán	gases
LLantas	40	46	14
Poliétileno	12	68	20
PVC	20	60	20

Las pruebas con polietileno dan mayor perspectiva de generación de combustibles, en tanto que el alquitrán que resulta, tiene características de combustible más ligero que los que se obtienen con desechos de llanta, con la ventaja adicional de que no contienen compuestos de azufre, por lo que no es necesario el tratamiento con sosa.

DEGRADACION POR RADIACION

La degradación de polimeros por radiación, se divide en dos clases, dependiendo de su modo de acción:

- 1.- Fotólisis (radiación fotoquímica). Por ejemplo, luz ultravioleta con longitud de onda en el rango de 10^2 a 10^4 Å y energía de 10^2 a 10^3 Kcal/mol.
- 2.- Radiólisis (radiación de alta energía o radiación ionizante), por ejemplo, rayos X, haz de electrones, rayos γ , teniendo longitudes de onda en un rango de 10^{-3} a 10^2 Å y energía de 10^5 a 10^{10} Kcal/mol.

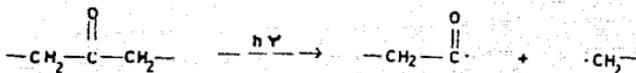
La degradación de polimeros por fotólisis es debida a la absorción de luz ultravioleta (uv) por los grupos funcionales (cromóforos) presentes en la cadena como dobles enlaces y grupos carbonilo; Mientras que, en la Radiólisis no es necesario tener grupos específicos, ya que la energía es transferida directamente a los electrones. Además, la radiación ultravioleta tiende solamente a excitar a un grupo funcional específico a un estado de mayor energía y en la radiación de alta energía se liberan electrones que producen ionización y la excitación de las moléculas que se encuentran a lo largo de sus trayectorias.

Este tipo de degradación se ha investigado fundamentalmente en polietileno.

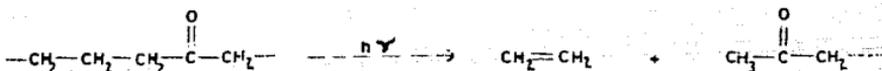
Fotodegradación de polietileno

De acuerdo con la fotoquímica de cetonas alifáticas, la fotólisis sigue la reacción de Norrish:

Tipo 1

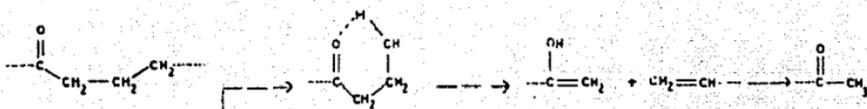


Tipo 2

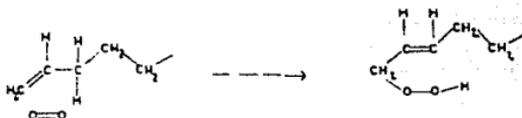


Guillet mostró que el mecanismo de fotodegradación de polietileno sigue la reacción de Norrish del tipo 2.

Rice y Teller estudiaron varios mecanismos para la reacción del tipo 2 y sugirieron un intermediario cíclico de seis miembros caracterizado por el ataque de un átomo de hidrógeno, en la posición δ' con respecto al grupo carbonilo:



y finalmente la reacción de las moléculas de oxígeno con grupos vinilo formados en la reacción de Norrish:



Por lo tanto, la fotodegradación se puede realizar introduciendo grupos carbonilo que absorben radiaciones de 300 m μ y que son sensibles a radiación ultravioleta pero no a la luz visible.

Para introducir el grupo carbonilo fotoactivo en la cadena de polietileno, Pozzi utilizó NOCl fotoactivo:

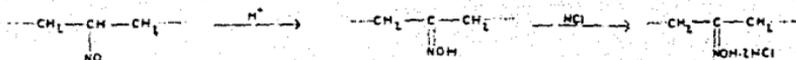


en seguida, la reacción de foto-oximación:



La presencia de HCl causa isomerización del derivado nitroso

a oxima y la estabilización con ácido clorhídrico:



y por hidrólisis de la oxíma, se obtiene el grupo carbonilo:



Cuando el polietileno obtenido con el grupo carbonilo fotoactivo se expuso a la luz ultravioleta, se encontró que después de 100 horas se pierden las propiedades de elongación y a las 200 horas de exposición comienza a decaer su peso molecular.

DEGRADACION BIOLÓGICA

Se puede definir la biodegradación de polímeros como la capacidad de algunos microorganismos de acelerar el proceso de deterioro en las moléculas de polímero, ya sea bioquímicamente (por ejemplo, excreción de ácidos orgánicos) o más estrictamente, a través de acciones enzimáticas específicas, llegando a reciclar en la naturaleza los componentes elementales del polímero en cuestión.

La susceptibilidad del polímero al ataque de microorganismos como fungi, depende generalmente de la especificidad de la enzima y de la presencia de la coenzima si es requerida.

Fungi, incluyendo a las bacterias, están ampliamente distribuidas en el suelo, el agua o el aire. Como nutrientes, requieren de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y otros elementos. Generalmente, se requiere agua para el desarrollo apropiado de estos microorganismos.

A continuación se revisa por separado los polímeros sintéticos y los polímeros naturales.

Polímeros Sintéticos

Los polímeros sintéticos son generalmente resistentes al ataque de microorganismos debido a varios factores como la

dureza, la limitada absorción de agua y el tipo de estructura química; sin embargo, los plásticos, fibras o adhesivos, son formulados con plastificantes, pigmentos o antioxidantes. Dichos compuestos en la mayoría de los casos son susceptibles al ataque de microorganismos, sobre todo aquellos que contienen residuos de ácidos grasos. Por ejemplo: glicerol, ésteres, oleatos, ftalatos y estearatos.

tabla 6.3

Algunos polímeros (puros) con susceptibilidad al ataque, son los siguientes:

- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| 1.- Polimetacrilato de metilo : | resistente |
| 2.- Resinas epóxicas: | resistentes |
| 3.- Poliacrilonitrilo: | resistente |
| 4.- Poliestireno: | resistente |
| 5.- Poliuretanos: | resistentes |
| 6.- Caucho sintético: | resistente |
| 7.- Derivados de celulosa: | poco resistentes |
| 8.- Polietileno: | |
| Baja densidad: | susceptible al ataque |
| Alta densidad: | resistente |
| 9.- Acetato de polivinilo: | muestra algún ataque |

Polímeros Naturales

La celulosa y las proteínas son polímeros naturales fácilmente degradables por acción enzimática.

tabla 64

Algunos polímeros naturales degradables por microorganismos.

Polímero	Organismo	Producto de degradación
ALMIDON	BACILLUS MACERANS	DEXTRINA
ACIDO PECTICO	BACILLUS POLYMYXA	ACIDO GALACTOURONICO
PECTINA	ERWINIA CAROTOVORA	METANOL

Otros productos naturales susceptibles al ataque biológico son:

- 1.- Gomas industriales. Polisacáridos como la goma arábiga (degradada lentamente por bacterias).
- 2.- Caucho Natural. Casi completamente degradado por microorganismos del suelo.
- 3.- Celulosa. El polímero orgánico más abundante en la naturaleza es atacado biológicamente a través de hidrólisis enzimática.

La Biodegradación de polímeros se ha estudiado utilizando básicamente polietileno marcado con ^{14}C distribuido al azar.

En estos estudios el polietileno se ha expuesto al impacto degradativo por un cultivo constituido por microorganismos fungi y fusarium aislados de experimentos con abonos.

Los valores netos de ^{14}C obtenidos por mediciones de centelleo ascendieron aproximadamente al 0.5% en 2 años, donde este valor fue calculado como un porcentaje de la cantidad total de radiactividad generada por el ^{14}C inicial en la muestra en estudio.

Estos resultados pueden ser interpretados como una acción enzimática y conversión oxidativa de polímeros sintéticos a alcanos con una longitud de cadena limitada.

En experimentos abióticos paralelos, en donde el medio tan sólo fue agua destilada o solución de nitrato de plata (para inhibir el crecimiento microbiano) revelaron una lenta conversión de ^{14}C a $^*\text{CO}_2$ esto es referido como un proceso de mineralización lento en ausencia de luz. o como quiera que sea . autocatalítico y oxidativo. es un proceso de envejecimiento en sentido restringido.

CONCLUSIONES

° Las propiedades que presentan tanto el SBR como el Polibutadieno hacen posible su mayor uso en la industria llantera la cual ha tenido que desarrollarse rápidamente debido a las necesidades de la Industria Automotriz entre las que destacan:

- a) Mayor resistencia de las llantas a las altas velocidades.
- b) Mayor agarre en seco y mojado
- c) Mayor capacidad de carga

° En la producción de estos elastómeros, son muy importantes las condiciones de reacción (Tipo de iniciador, tipo de catalizador, medio de reacción) que permiten obtener elastómeros con propiedades adecuadas para la fabricación de diferentes tipos de llantas; en las que cambia la composición (Hule Natural, SBR, Polibutadieno) lo cual permite la obtención de llantas perfectamente herméticas (sin cámara), tipo radial con placa de acero en el piso tanto para automóviles como para autobuses y camiones (trailers).

° Así mismo, ha sido necesario diseñar pruebas que permitan reproducir eficientemente las condiciones bajo las cuales son sometidos en uso real los hules, para que los resultados obtenidos sean representativos y más útiles; sin embargo, en

el uso que se le da a una llanta, está expuesta a muchos factores que son difíciles de controlar o simular en un laboratorio, por lo que los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos para las hules deben ser objeto de un análisis cuidadoso y utilizarlos con la debida reserva.

9 Estos productos (SBR y Polibutadieno) son los que han tenido mayor participación en las exportaciones. (logrando un superávit. en cuanto a elastómeros se refiere, a partir de 1983). presentan mayor consumo y en el Mercado Internacional, tanto el SBR como el Polibutadieno tienen un potencial importante puesto que junto con el Hule Natural representan los hules más importantes por su consumo para la fabricación de llantas. Por ésto son compuestos de gran impacto en la Economía Nacional no sólo por captación de divisas por concepto de su exportación, sino además porque en su aplicación más importante (Industria Llantera) están directamente ligados a los aspectos básicos de la Economía (Producción, distribución y consumo).

9 Es necesario motivar la exportación de productos terminados (llantas) para que se obtengan mayores beneficios por este concepto y no sólo se exporte materia prima que si bien es importante su participación en la Economía Nacional, sería más favorable la apertura de mercados que permitan la introducción de nuestros productos en el extranjero.

° Si bien es cierto que en general, los polímeros por su aplicación son de gran importancia en nuestra vida diaria y que en los últimos años se ha intensificado la investigación en el área de degradación, también es cierto que los resultados obtenidos son muy limitados por lo que en este momento no se puede considerar que la situación de la acumulación de los desechos poliméricos esté resuelta.

° De los tipos de degradación polimérica, es tan sólo el tratamiento térmico (pirólisis) el que permite obtener productos útiles como carbón activado, alquitrán y disulfuro de carbono con lo que se logra aprovechar los desechos plásticos y generar materiales necesarios para el país a bajo costo.

Por tal motivo es necesario canalizar los recursos no tan sólo hacia la investigación de nuevos y mejores materiales sino a la transformación de los desechos de los materiales que se están produciendo.

REFERENCIAS

- 1.- Anderson E. A., "Rubber", Chem. & Eng. News 47(29), 39-83 (July 14, 1969)
- 2.- Cooper W., Elastomer Synthetic, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol.5. Interscience Div., John Wiley and Sons, New York, 1966
- 3.- Weissart F.C., Elastomer Technology, Ind. Eng. Chem. 61 (8) 53-59 1969
- 4.- G.S. Whitby, C.C. Davis and R.F. Dunbrook, Synthetic Rubber, John Wiley and Sons, New York, 1954.
- 5.- Garvey B.S., Rubber Compounding and Processing, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 12, Interscience Div. John Wiley and Sons, New York, 1970.
- 6-7.- Wolfe J.R., Vulcanization, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 12, Interscience Div., John Wiley and Sons, New York, 1970.
- 8.- Investigación Directa
- 9.- Investigación Directa
- 10.- Sawada H., Thermodynamics of Polymerization, J. Macromol. Sci.- Revs. Macromol. Chem. 3, 313-395 (1969).
- 11.- Geil P.H., Polymer Single Crystals, Interscience Div., John Wiley and Sons, New York, 1963.
- 12.- Investigación Directa
- 13.- Sawada H., Thermodynamics of Polimerization. J. Macromol Sci. Revs. Macromol. Chem. 3, 313-395 (1969)
- 14.- Saltman W.M., Butadiene Polymers, Encyclopedía of Polymer Science and Technology, vol. 2, Interscience Div., John Wiley and Sons, New York, 1965.

- 15.- Natta G.J. Polymer Science, vol. 48, 1960 p 219
- 16.- Hydrocarbon Processing, 1977 Petrochemical Handbook, Vol.56
No. 11 p 199.
- 17.-British Patent 168, 397, Sept. 19. 1967.
- 18.- Tech. Book Facts. HD1. The Goodyear Tire & Rubber Co.
- 19.- Tech. Book Facts. CG-89, The Goodyear Tire & Rubber Co.
- 20.- N. R. Shreve, A. J. Brink, Chemical Process Industries,
Mc. Graw Hill 1977.
- 21.- The American Society for Testing and Materials, 1976. Annual
Book of ASTM standars.
- 22-26.-Vincent P.I., Mechanical Properties of Polymers: Deformation,
Chap. 2 in P.D. Ritchie, ed., Physics of Plastics, D. Van
Nostrand Co. Princeton. N.J. 1965.
- 27-28.-Tech. Book Facts BD1. The Goodyear Tire & Rubber Co.
- 29.- Investigación Directa
- 30.- Petroquímica 1989. Comisión Petroquímica Mexicana. SEMIP
- 31.- Investigación Directa.

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

- ° Albertsson A.C., Biodegradation of Synthetic Polymers, A Limited Microbial Conversion of C in Polyethylene to CO by some Soil Fungi, Journal of Applied Polymer Science, 22, 3419, (1978).
- ° Albertsson A.C., Microbial and Oxidative Effects in Degradation of Polyethylene, Journal of Applied Polymer Science, 25, 1655, (1980).
- ° American Chemical Society, Polymeric Materials Science and Engineering. 1987.
- ° Bateman L., The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances, John Wiley and Sons, New York 1963.
- ° J. Bathia, R. Rossi., Pyrolysis Process Converts Waste Polymers to Fuel Oils, Chem., Eng., 89, 58, (1982).
- ° Billmeyer F. W., Textbook of Polymer Science, Wiley Interscience, New York 1971.
- ° Comisión Petroquímica Mexicana, Petroquímica 87, México, D.F., 1988.
- ° Comisión Petroquímica Mexicana, Petroquímica 88, México, D.F., 1989.
- ° Cooper W., Elastomers Synthetic, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 5, 406, (1966).
- ° Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York 1953.

- ° Jones J., *Converting Solid Wastes and Residues to Fuel*, Chem, Eng., 1978.
- ° H. F. Lewis, S. Matar, *From Hydrocarbons to Petrochemicals*, Gulf Publishing Company, Houston Texas, 1981.
- ° Peebles L. H., *Molecular Weight Distribution in Polymers*, Wiley--Interscience, New York, 1971.
- ° Perry R. & Chilton C., *Chemical Engineering Techniques*, Mc. Graw Hill, 1975.
- ° V. Pozzi , A. Silvers and L. Giuffrè, *Photodegradable Polyethylene*, - *Journal of Applied Polymer Science* 19, 923 (1975).
- ° T. Sawaguchi, S. Niikuri, T. Kuroki and T. Ikemura, *Studies on the Thermal Degradation of Synthetic Polymers*, *Polymer* 22, 1403, (1981).
- ° N. R. Shreve, A. J. Brink, *Chemical Process Industries*, Mc. Graw Hill 1977.
- ° The American Society for Testing and Materials, 1976. *Annual Book of ASTM Standards*.