



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

FRANCISCO PROFESIONAL
C.A.O. DE QUÍMICA

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION:
"PRODUCCION DE MEZCLAS MODIFICADAS DE HULE ACRILO-
NITRILLO-BUTADIENO CON RESINA DE POLICLORURO DE VINILO
Y SUS USOS EN LA INDUSTRIA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

FRANCISCO JAVIER ACEVES QUESADA



México, D.F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

A la memoria de mi padre.

Al apoyo de mi madre.

A Vicky, por su gran apoyo.

**Al Dr. Elio Flores, por ser un muy atento
y paciente asesor.**

A Natalia, por su apoyo y preocupación.

**A todos los parientes y buenos amigos,
que nos dan la mano siempre cordial.**

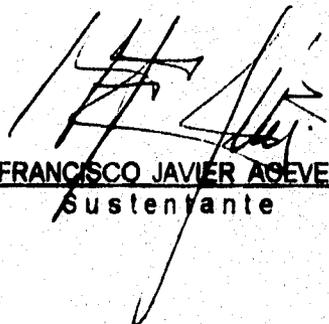
Jurado Asignado:

Presidente : Profr. Helio Flores Ramirez
Vocal : Profr. Ramón Arnaud Huerta
Secretario : Profr. Eduardo Marambio Dennett
1er Suplente: Profr. Fernando León Cedeño
2º Suplente: Profr. José Alfredo Vázquez Martínez.

▣ Sitio donde se desarrollo el tema:

**Lab. de Servicio Técnico a Clientes de Hules Mexicanos ,
(posteriormente Lab. de Aplicaciones Novum)**


DR. HELIO FLORES RAMIREZ
Asesor del tema


FRANCISCO JAVIER ACEVES QUESADA
Sustentante

RECEIVED
POP 11. 10. 2000

1000 11. 10. 2000

I N D I C E

TITULO DEL TEMA

"TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION SOBRE LAS PRODUCCION DE LA MEZCLA POLIMERICA DE HULE ACRILONITRILO-BUTADIENO CON POLI-CLORURO DE VINILO"

- I) INTRODUCCION
- II) TIPOS DE POLIMERIZACION
- III) COPOLIMERIZACION
- IV) EL HULE NITRILO
- V) EL CLORURO DE POLIVINILO
- VI) MEZCLAS POLIMERICAS
- VII) PROCESO DE PRODUCCION INDUSTRIAL
- VIII) CARACTERISTICAS DE LAS MEZCLAS DE HULE NITRILO CON PVC
- IX) USOS Y APLICACIONES
- X) BIBLIOGRAFIA

Capítulo 1

INTRODUCCION

1.1 Antecedentes

Con objeto de encontrar mejoras en el desempeño de los elástomeros, a menudo se intentan cambios basados en la combinación las propiedades de diferentes polímeros compatibles. Un ejemplo muy habitual del empleo de este tipo de sinergia es la mezcla de hule natural (NR), hule Estireno-Butadieno (SBR) y hule polibutadieno (PBR) en la fabricación de compuestos para llanta de carro de pasajeros.

El presente trabajo esta enfocado a uno de los ejemplos de mayor compatibilidad, asi como de mayor sinergia, no obstante las diferentes características que tienen como polímeros. Este es caso del hule nitrilo (Acrlonitrilo-Butadlcno) y el PVC (Policloruro de Vinilo), debido básicamente a la gran afinidad del primero por sustancias u otros polímeros polares.

Las mezclas NBR/PVC, se han llevado a la practica comercial en un gran intervalo de proporciones relativas entre ellos, tanto en una baja cantidad de hule nitrilo (3-30%) para modificar propiedades del PVC en aplicaciones netamente termoplásticas; como en el caso inverso; donde al elástomero de acrlonitrilo-butadlcno se le agrega PVC (generalmente en polvo) en proporciones de 20 a 55% para mejorar algunas de sus propiedades en aplicaciones vulcanizables.

Ejemplo del primer caso son los hules nitrilo en polvo producidos por Goodyear Chemicals (Ejemplo: P83 y P90) desarrollados para adicionar al PVC en aplicaciones como cobertura de cables.

Estos productos además de ser elástomeros de cadena más lineal que los convencionales, llevan incluidos estabilizadores para soportar el ataque de la luz ultravioleta durante su manejo y la alta temperatura de procesamiento pues la temperatura de fusión del PVC es de 160° C ; de no contenerlos se presentaría la gelificación. También se fabrican productos principalmente dentro de la zona predominante por el elástomero, enfocados a aplicaciones vulcanizables. Como mencionaba estos generalmente se fabrican en proporciones de PVC desde 20 a 55 %.

Tradicionalmente estos productos se han elaborado como una mezcla mecánica en Banbury donde se incorporan al hule nitrilo (en paca), el PVC en polvo, los estabilizadores y plastificantes.

Básicamente el objetivo del presente trabajo es la descripción del proceso simplificado de incorporación de la resina, lo que da lugar a productos con mayor valor de viscosidad, propiedad que nos indica una estructura menos degradada y principalmente un menor costo final, por el empleo de una menor cantidad de trabajo mecánico, estabilizadores y plastificantes.

Tales productos son a grandes rasgos, el resultado de la coprecipitación del látex del hule nitrilo (NBR) con la resina de policloruro de vinilo (PVC) de peso molecular medio, así como plastificantes y estabilizadores en proporciones bien definidas, los cuales son sometidos posteriormente a un trabajo mecánico de homogenización.

De éstas mezclas NBR/PVC se obtienen productos con mejorada resistencia al desgaste por abrasión, a los aceites, grasas e hidrocarburos, a la acción del intemperismo (luz U.V., ataque por oxígeno, humedad), la flama y especialmente contra el ozono, al compararlos con las propiedades de los hules nitrilo convencionales.

El producto de la coprecipitación posteriormente necesita de un proceso de homogeneización llamado "fluxado", consistente en someter el material a un trabajo mecánico y temperatura suficiente para lograr la fusión del PVC y lograr su adecuada incorporación a la matriz reticular del elastómero; con lo que se obtienen las mejores propiedades del producto en el compuesto.

1.2 Breve Descripción del Proyecto HUMEX.

El presente trabajo se basa en el desarrollo del proyecto de la Cia. Hules Mexicanos en el cual tuve oportunidad de intervenir en varios puntos: selección, implementación, control de operaciones con el maquilador de la Homogenización y finalmente la evaluación del producto terminado. Hablo de maquiladores porque la planta de mezclado nunca funcionó pese a la compra de los equipos necesarios, por la venta de la compañía. El proyecto contemplaba el diseño y construcción de una planta para producción de mezclas homogeneizadas de NBR-PVC (Fluxado), a localizarse junto al edificio de acabado de planta de hule de donde provendría el latex de NBR.

El diseño fue realizado para una producción de 1500 ton/año de mezclas NRB-PVC, más un 10% de mezclas blancas. Sin embargo la capacidad mínima de diseño consideraba un factor de producción de 4,224 horas por año, comprendidas en 264 días/año, en dos turnos de 8 horas., trabajando 5 días a la semana.

La producción normal planteada fue de 3 ton. por turno, pudiendo aumentar en relación con la eficiencia con la que se llevasen a cabo los trabajos en el Banbury y el molino de rodillos, desde 792 a las 1500 ton/año si fuese necesario. La instalación proyectada incluyó un sistema de manejo del producto por medio de transportadores, un sistema de enfriamiento, secado, pesado y ensacado; todo integrado en un tren de producción.

Cabe recordarse que la parte final de este proyecto no se ha efectuado y aún cuando si ha habido producción de este producto, su fase de homogeneizado se ha tenido que efectuar fuera de planta.

1.3 Características Generales del Producto

Como se mencionaba la incorporación de PVC en un hule acrilonitrilo-butadieno le confiere al producto características de plasticidad muy apreciadas en aplicaciones que requieran alta resistencia a aceites, disolventes orgánicos, la abrasión y a el ataque por ozono.

Con tales características los hules NBR/PVC son de gran interés para la cobertura de cables eléctricos y alambres, en la fabricación de sellos hidráulicos, empaques especiales, suelas de zapatos, bandas transportadoras y un gran número de artículos mecánicos.

A nivel mundial la principal aplicación del NBR/PVC es la de cobertura de cables eléctricos. En México no se usa aún para este fin por no haber una producción regular de este producto en la calidad y cantidad suficiente para satisfacer este mercado.

Para esta aplicación actualmente son utilizados diversos materiales como el PCR (poliestireno reticulado), el PVC, el hule butilo, el policloropreno y el EPDM.

En especial el hule cloropreno cubre gran parte del mercado domestico que podría ser ocupado, principalmente en las siguientes aplicaciones:

- Mangueras

- Suelas especiales , Industriales principalmente
- Bandas transportadoras
- Empaques
- Coberturas de rodillos para impresión.

Los productos hasta ahora elaborados son dos tipos denominados: N-870 y N-850.

Estos se clasifican de acuerdo a su contenido de PVC en proporción con el elastómero; de tal, que el N-870 contiene 30 % de PVC y el N-850 el 50% . El tipo de hule NBR empleado es del tipo "medio" de acrilonitrilo, esto es, que corresponde a 34 ± 1.0 % de ACN.

Cabe comentar que la tecnología de producción de hule nitrilo como las bases para el desarrollo de producción de mezclas NBR/PVC netamente mecánicas fueron parte del programa de proyectos de que Polysar Ltd. dejó como tecnólogo para Hules Mexicanos.

En Hules Mexicanos se desarrollo la tecnología (y su respectiva patente) para pre-incorporar el PVC como coprecipitado al hule nitrilo, con lo que se logró evitar mucho trabajo mecánico y requerimientos de estabilizadores y plastificantes, que es como hasta ahora han fabricado estos productos tanto Polysar Ltd. como Uniroyal Chemicals y otros fabricantes.

Capítulo 2

TIPOS DE POLIMERIZACION

2.1 Definición

En forma sencilla, se puede definir a la **polimerización** como el proceso de unión de pequeñas moléculas por medio de enlaces covalentes, formando estructuras con pesos moleculares altos ¹.

Aún cuando ya se comprenden la mayoría de las reacciones de formación de las macromoléculas, éstas no se conocen en su totalidad, en especial las que se forman en la naturaleza.

El proceso para formar polímeros a partir de unidades simples y repetitivas (monómeros), puede proceder con muchas variaciones, debido entre otras cosas a una serie de factores que influyen en forma determinante en la formación del polímero como son:

- **La Funcionalidad:** según el número de enlaces que cada monómero puede formar en la reacción que se use.
- **El Esquema Cinético** que gobierna la reacción de polimerización sea en cadena, en etapas o de competencia entre éstas.
- **La Reacción Química** usada para producir nuevos enlaces, por ejemplo adición iónica, esterificación, amidación, transesterificación, etc.
- **Por el Número de Monómeros** que conformen el producto: homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.
- **Por la Forma Física** en la que se lleva a cabo la polimerización: en masa, en disolución (en solución), en suspensión o en emulsión.

2.2 Funcionalidad

Un monómero puede convertirse en polímero por cualquier reacción que produzca enlaces nuevos. Para cualquier esquema cinético es fundamental el número de enlaces que puede formar un monómero dado. *Carothers* §2 definió este número de enlaces o posibilidad de enlazamientos como la *funcionalidad* de un monómero en una reacción dada. Aún cuando parezca obvio que una funcionalidad de dos forme una estructura lineal, no hay que olvidar que hay que especificar el tipo de reacción de que se trate, ya que hay monómeros como el butadieno que pueden reaccionar de varias formas.

2.3 Esquemas Cinéticos §3,4

Inicialmente *Carothers* hizo una clasificación basada en la diferencia entre las composiciones del polímero y el (los) monomero(s) denominándolos como **formación por Condensación o por Adición**.

Definió a los polímeros de *condensación*, como aquellos en los cuales la fórmula molecular de la unidad repetitiva en la cadena del polímero, carece de ciertos átomos presentes en el monómero del cual se formó, (o al cual se degradaría). Y en forma análoga, a la polimerización por *Adición* la describe como aquella en la cual no hay pérdida de ninguna molécula pequeña. Posteriormente *Flory* §3 enmendó estos conceptos basándose en el mecanismo.

Cabe mencionar que la mayor parte de los polímeros formados por este proceso de adición se hacen a partir de la polimerización de monómeros con doble ligadura (monómero vinílicos, que incluyen el grupo *vinilo* - (CH = CH₂)).

Con el tiempo se redefinieron los conceptos y se precisó la terminología, la *Condensación* dio lugar a la **Polimerización por Etapas**; donde cada polímero que se forma puede seguir reaccionando con el monómero u otros polímeros, teniendo todos la misma reactividad, no obstante que se trate de dímeros, trímeros, etc.

Mientras tanto derivada de la Adición, aparece la **Polimerización en Cadena** típica, caracterizada por la serie de reacciones consecutivas llevadas por un ion o una entidad reactiva con un electrón desapareado, denominado *radical libre*, así, cada polímero se forma en un tiempo comparativamente corto y después "muere" (pues se vuelve no-reactivo frente a la polimerización presente), permaneciendo sin cambio aunque siga reaccionando el monómero remanente. Aquí, las cadenas en crecimiento pueden adicionarse monómero. Todas las partes (el monómero, el polímero "muerto" y el polímero en crecimiento), son completamente diferentes en reactividad entre sí.

Diferentes cadenas estructurales resultan de estos dos mecanismos: las estructuras de los polímeros por **condensación** están unidos usualmente por grupos funcionales -inter-unitarios-, mientras que los polímeros de **adición** no presentan estos grupos funcionales en su cadena medular.

Es muy importante aclarar que en esta **doble clasificación** : **condensación-adición y polimerización por pasos y en cadena** se ha tenido una confusión al relacionar directamente los términos *condensación y por pasos*, así como *adición y en cadena* ; esto es, que se les maneje como sinónimos § 4 .

Aún cuando así se acostumbre, no siempre resulta cierto ya que ambas clasificaciones provienen de diferentes bases. La clasificación "Condensación-Adición" esta basada en la estructura del polímero y la otra "por Pasos y en Cadena" en el mecanismo de la reacción.

A continuación se presenta una tabla que muestra las características relevantes de estos sistemas de polimerización, basada en la clasificación por pasos y en cadena ⁸³.

Tabla 1.1 Características Distintivas de los Sistemas de Polimerización EN CADENA Y POR ETAPAS

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Solo en la reacción en crecimiento se añaden más moléculas a la cadena y una por una. • La concentración de Monómero disminuye en forma estable a través de la reacción. • Se forma una cadena grande de polímero cada vez, por esto, durante la reacción cambia poco el peso molecular promedio . • Largos períodos de reacción, dan un buen rendimiento, pero afectan un poco al peso molecular. • La mezcla de reacción contiene solo monómero, alto polímero, y aproximadamente 10^{-8} partes de cadenas en crecimiento. | <ul style="list-style-type: none"> • Cualquiera de dos especies presentes pueden reaccionar. • El monómero desaparece pronto en la reacción. • El peso molecular va aumentando paulatinamente conforme avanza la reacción. • Se requieren mayores tiempos de reacción para lograr buenos rendimientos. • En cualquier etapa, todas las especies moleculares están presentes en una distribución calculable. |
|--|--|

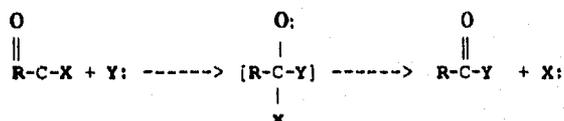
2.4 Química de la Polimerización por ETAPAS

El tipo de polímero formado en una *reacción de condensación* esta determinado por la funcionalidad de los monómeros; esto es, por un número promedio de grupos funcionales reactivos por molécula de monómero. De tal que los monómeros monofuncionales darán polímeros de peso molecular bajo, los bifuncionales formaran polímeros lineales, y así, los polifuncionales con más de dos grupos funcionales por molécula darán lugar a polímeros ramificados o "entrecruzados" tridimensionales. Es importante mencionar que las propiedades de los polímeros tridimensionales y los lineales son muy diferentes.

A continuación se tratará someramente la química de la reacción de polimerización por pasos siguiendo la clasificación de Lenz (1967) §5.

Mecanismo Carbonílico de Adición - Eliminación

La más importante reacción que se ha empleado para la preparación de polímeros por condensación es la de adición-eliminación en la doble ligadura del carbonilo de los ácidos carboxílicos y sus derivados. La reacción generalizada es :

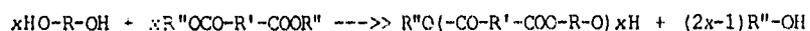


donde **R** puede ser algún grupo alquilo o arilo, **X** puede ser un OH, OR', NH₂, NHR', OOCR', o Cl ; y **Y** puede ser un R'O⁻, R'OH, R'NH₂, o R'COO⁻. La especie entre corchetes, se considera un intermediario meta estable, que puede regresar al estado original eliminando a **Y**, o bien continuar la reacción hacia el estado final eliminando a **X**. Las siguientes son algunas reacciones típicas de éste tipo de polimerización:

La **Reacción Directa** de un ácido dibásico y un glicol para formar un poliéster, o de un ácido dibásico y una diamina para formar una poliamida, da buen rendimiento y es ampliamente usada en la práctica.

A menudo se usa en la esterificación un ácido fuerte o una sal ácida como catalizador, la reacción puede efectuarse calentando juntos los monómeros y desalojando el agua por sistemas de vacío. Una variación importante a la Reacción Directa, es el empleo de una sal. Como en el caso de la elaboración de la polihexametilen adipamida (Nylon 66), calentando la sal hexametilendiamina del ácido adípico arriba de su punto de fusión y dentro de una atmósfera inerte.

De Intercambio. La reacción entre un glicol y un éster, fue empleada comúnmente para la producción de poliésteres, especialmente cuando el ácido dibásico tiene baja solubilidad. Aquí **R** y **R'**, pueden ser grupos alquilo o arilo:



Frecuentemente se usó el metil ester en la producción del polietilen-tereftalato a partir de etilen glicol y dimetil-tereftalato.

Con Ácido Clorhídrico o Anhídrido. Cualquiera de estas especies puede reaccionar con un glicol o una amina para generar un polímero. La reacción del anhídrido es ampliamente usada para formar una resina alquídica a partir de anhídrido ftálico y un glicol.

Condensación Interfacial. Si llevamos a cabo la reacción de un haluro ácido con un glicol en la interface de dos líquidos, cada uno conteniendo a cada reactivo, ésta procede rápidamente para dar largas cadenas de polímero. Pudiendo obtenerse muy altos pesos moleculares. El polímero producido así, puede retirarse como una película continua o un filamento. Este método se ha aplicado para la formación de poliamidas, poliuretanos, poliureas, polisulfonamidas y ésteres polifenólicos.

Formación de Cadenas versus Anillos Durante la formación de polímeros, los monómeros bifuncionales pueden reaccionar intramolecularmente para dar lugar a productos cíclicos. Ejemplo de esto son los aminoácidos de los que se pueden obtener lactamas o poliamidas lineales, o bien de los hidroxiaácidos sometidos a calentamiento las lactonas u otros polímeros lineales.

Durante la formación de un producto, el principal factor a controlar es el tamaño del anillo que se va a generar, ya que si este es menor a cinco o mayor de siete átomos de

carbono, el producto sera usualmente un polímero lineal. No obstante se pueden obtener anillos de cinco, siete o más átomos, pero esto no es fácil pues requiere de condiciones especiales.

Reacción de Adición-Sustitución del Carbonilo, en la reacción de aldehídos con alcoholes primero se sucede una adición y después una sustitución del grupo carbonilo. Tal reacción es muy común, ejemplo de esto es la formación de los poliacetales, y polímeros importantes como los de formaldehído con fenol, urea o melamina.

Reacciones de Sustitución Nucleofílica Este tipo de reacciones son muy importantes desde el punto de vista comercial, principalmente porque incluye la polimerización de los epóxidos. El monómero epóxido más común es la epiclohidrina la cual se hace reaccionar con un nucleófilo, normalmente compuestos hidroxilo-bifuncionales como el bisfenol "A", esta reacción también fue muy útil para la elaboración de hules polisulfurados, producidos a partir de alifáticos diclorados y sulfuro de sodio.

Reacciones de adición a la doble ligadura. Aún cuando éste tipo de reacción es asociado a menudo con la polimerización en cadena no es éste el caso, pues existen muchas reacciones importantes de polimerización por pasos con esta forma. Entre las más importantes está la adición de dioles a isocianatos para la producción de poliuretanos.

Acoplamiento de radicales libres. Por medio de estas reacciones se llega a la preparación de polímeros eter-arilénicos, polímeros que incluyan unidades acetilénicas y arileno-alquilídenos, por medio del empleo de agentes oxidantes.

Reacciones de sustitución nucleofílica-aromática. Con el empleo de catalizadores Friedel-Crafts, se producen reacciones con un mecanismo por pasos como la producción de poli-p-fenileno.

2.5 Polimerización EN CADENA § 6,7

A éste tipo de reacciones que generalmente involucran monómeros insaturados, también se le califica como polimerización "vinílica", "olefínica" o de "adición", aunque estas denominaciones son más restrictivas.

La polimerización en cadena es iniciada por especies Reactivas, producidas a partir de *Iniciadores*. Las especies reactivas pueden ser *Radicales Libres*, *centros Cationicos* o *Aniónicos* que al agregarse a un monómero, abren el enlace- π para formar un nuevo radical, catión o anión; según sea el caso. Los dos principales tipos de enlaces donde se puede efectuar la polimerización en cadena son las dobles ligaduras carbono-carbono y carbono-oxígeno (aldehidos y cetonas), siendo el primer tipo el más importante.

En las características mencionadas en la tabla 1.1 se sugiere que el centro activo responsable del crecimiento de la cadena esta asociado con una sola molécula donde sucede la adición de muchas unidades monoméricas. Por tal, moléculas de polímero de alto peso molecular se forman desde el principio, y la aparición de especies intermedias es mínima entre los monómeros y el polímero. Siendo ésta es la característica más distintiva de este tipo comparada con la polimerización por pasos.

La polimerización depende a la vez de dos factores: termodinámicos y cinéticos. Ya que aún cuando se cuenten con todas las condiciones de reacción ésta no sucederá si no es factible termodinámicamente.

Lo que significa que sólo es posible si la diferencia en energías libres (ΔG) del monómero menos la del polímero, sea negativa. Dicho de otra forma, la habilidad para que se lleve a cabo una reacción termodinámicamente viable, depende a su vez de su factibilidad cinética, esto es, que ésta proceda a una velocidad razonable bajo determinadas condiciones de reacción.

Generalmente suceden tres etapas típicas para la formación de un polímero útil de alto peso molecular:

LA INICIACION, es la creación de un centro activo tal como un radical libre, ión carbonio o carbonio, que se produce usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable denominado *iniciador*, el cual deberá ser capaz de reaccionar para abrir una doble ligadura de un monómero (generalmente de vinilo) y agregarse a éste, permaneciendo con un electrón desapareado.

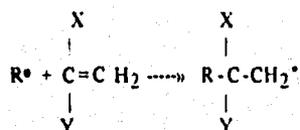
Muchas reacciones orgánicas tienen lugar a través de intermediarios o iniciadores con un número impar de electrones y consecuentemente un electrón desapareado. Tales iniciadores "*radicales o iones*", pueden formarse de muchas formas, como la descomposición de peróxidos o hidroperóxidos orgánicos, de compuestos "azo" o "diazó", ocasionalmente por la descomposición fotolítica de compuestos con enlaces covalentes, la disociación de enlaces covalentes por radiaciones de alta energía o por reacciones de oxidación y por iniciación electrolítica.

Los tipos de centros activos postulados (encontrados experimentalmente): *aniónicos*, *catiónicos* y *radicales libres*; no pueden ser usados indistintamente, ya que no funcionan igual con todos los monómeros. Si bien la mayor parte de los monómeros vinílicos pueden polimerizar por medio de radicales libres no todos lo hacen con la misma velocidad, y el que éstos polimericen por iniciadores de radicales, aniónicos o catiónicos dependerá de las características inductivas o de resonancia de los sustituyentes presentes.

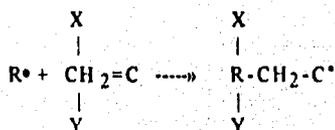
Existen ejemplos de afinidad así como de nula reactividad en la combinación entre los tipos de monómeros y tipos de centros activos. Cabe mencionar que es característico de las reacciones en cadena, la regeneración de los radicales, aún cuando trabajen a distintos niveles de eficiencia.

LA PROPAGACION, es la adición de más monómero en el extremo de una cadena en crecimiento, generalmente en forma muy rápida, hasta alcanzar el peso molecular final. Una piedra angular de la teoría de la polimerización es que la reactividad de la cadena creciente de un polímero depende casi completamente de la última unidad que se haya adicionado y no de las unidades que se hayan adicionado previamente ni de la longitud de la cadena. Hay dos formas posibles de enlazamiento sobre monómeros monosustituídos (X=H) o disustituídos (1,1-) para la propagación de un radical tanto en

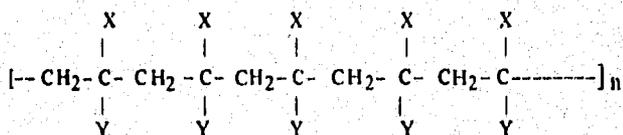
el carbón 1° :



o sobre el carbón 2° :

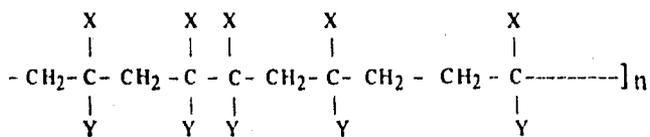


Si cada adición sucesiva de moléculas de monómero ocurre en la misma forma, (como las anteriores reacciones), el producto final tendrá un arreglo de unidades de monómero donde el sustituyente se encontrará alternado en los átomos de carbono de la cadena.



Este último arreglo es llamado de "cabeza-cola" , o de colocación de unidades de

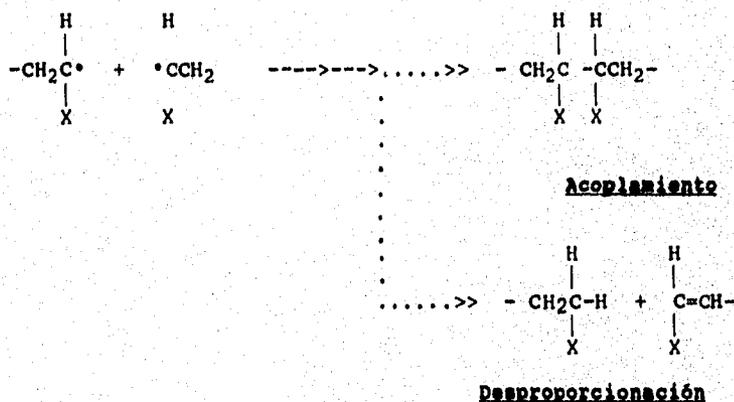
mónomero en 1,3-. Al invertir esta forma de adición en la propagación de la cadena podemos llevar a colocaciones de sustituyentes en 1,2- ; también llamado de "Cabeza a cabeza", y "Cola con cola"



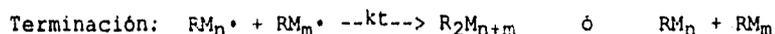
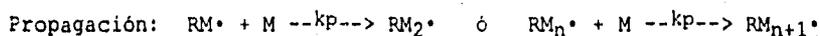
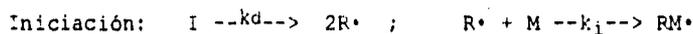
"Cabeza a cabeza"

"Cola con cola"

TERMINACION, es el punto donde se detiene la reacción, caracterizado por la desaparición del centro "activo". Así mismo la propagación de la reacción podrá llegar hasta que se agote el aprovisionamiento de monómero y por la fuerte tendencia a reaccionar los radicales lo harán entre si formando enlaces covalentes con electrones apareados lo que da como resultado la pérdida de la reactividad. Los pasos terminales pueden suceder en dos formas: por Acoplamiento (o combinación) o por Desproporcionamiento. A continuación se presenta el esquema de esta reacción :



Así mismo cada reacción de polimerización se caracteriza por una constante de velocidad o rapidez, y se puede escribir de la siguiente forma abreviada:



2.6 Polimerización "en Cadena" Sin-Radicales

Una reacción de polimerización en cadena puede también ocurrir por otros varios mecanismos aparte de aquellos que funcionan con radicales libres. La polimerización puede tener lugar por medio de mecanismos que hasta ahora no han sido bien detallados, pero que involucran compuestos de coordinación entre el monómero, la cadena creciente y el catalizador, que usualmente es sólido.

Los mecanismos de estas reacciones son menos conocidas que las de radicales por varias razones. Los sistemas de reacción a menudo son heterogéneos involucrando una catálisis inorgánica y monómeros orgánicos.

Frecuentemente aparece un tercer componente (co-catalizador) que puede causar importantes efectos, aún cuando se encuentre en muy baja concentración. Este tipo de polimerización a menudo sucede a velocidades de reacción tan altas, que dificulta mucho la obtención de información cinética y hasta la obtención de datos de reproducibilidad.

Para encontrar el método más adecuado para la polimerización de un monómero hay que considerar factores tales como su polaridad y la fuerza ácido-base del ión formado.

Los monómeros que contienen grupos donadores de electrones unidos a los carbonos de la doble ligadura, pueden formar iones carbonio estables y polimerizarán mejor con una **catálisis catiónica**.

En forma inversa, aquellos monómeros con sustituyentes electroattractores de electrones, formarán aniones estables y requerirán de una **catálisis aniónica**.

Debe también considerarse un caso intermedio, ya que la polimerización por radicales libres es favorecida por el arrastre moderado de electrones de la doble ligadura y la conjugación en el monómero. Muchos monómeros pueden polimerizar por más de un mecanismo, incluyendo también la polimerización de coordinación.

La iniciación de una polimerización iónica generalmente involucra la transferencia de ión o de un electrón, desde o hacia el monómero, con la formación de un ión par. Se puede pensar que el "contraión" de este par permanece cercano a el final de la cadena creciente todo su tiempo de vida, particularmente en un medio con baja constante dieléctrica.

En contraste con la polimerización por radicales, la fase de terminación nunca involucra la reacción entre dos cadenas crecientes, aunque comúnmente involucre la reacción unimolecular de una cadena con su contraión, o una reacción de transferencia que deje unas especies demasiado débiles para propagarse.

Un agente que a menudo retarda la polimerización por radicales, como es el oxígeno, generalmente tiene poca influencia sobre la polimerización iónica; sin embargo hay que evitar impurezas que neutralicen la catálisis ya puede llevar a la detención de la reacción.

Así mismo muchos compuestos aromáticos, olefinicos, heterocíclicos o acetilénicos, retardan o terminan la polimerización iónica.

Polimerización Catiónica

En este tipo de polimerización es típico el empleo de los ácidos de Lewis y los catalizadores Friedel-Crafts como promotores de la reacción. Ejemplo de estas sustancias caracterizadas por ser fuertes aceptores de electrones son: AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 , H_2SO_4 , y otros ácidos fuertes.

La mayoría, tal vez exceptuando los ácidos altamente protónicos, requieren un cocatalizador para iniciar la polimerización, que es usualmente una base de Lewis u otro donador de protones, el cual podría considerarse como el que efectúa la iniciación.

Es muy característico de las polimerizaciones iónicas, una alta velocidad de reacción a bajas temperaturas. Inclusive resulta difícil establecer condiciones de reacción uniformes antes de que los reactantes se consuman. La polimerización del isobutileno por el AlCl_3 o con BF_3 sucede en unos segundos a -100°C , produciendo un polímero de un peso de molecular de varios millones. Tanto la velocidad como el peso molecular son mucho menores a temperatura ambiente.

Polimerización Aniónica

Este tipo de polimerización ya se efectuaba a nivel comercial en Alemania y Rusia con los hules sintéticos del tipo BUNA (Polibutadieno), mucho antes de que se reconociera su naturaleza. Como en la polimerización del butadieno, usando como catalizador sodio o potasio.

La primera reacción aniónica en cadena fue la polimerización del meta-acrilonitrilo con sodio, en amoniaco liquido a -75°C .

Los catalizadores típicos para la polimerización aniónica incluyen metales alcalinos, amidas metálicas alcalinas, alcóxidos, alquilos, arilos, hidróxidos, y cianidas.

Polimerización de Complejos de Coordinación

Desde 1954, uno de los mayores desarrollos en la química de los polímeros ha sido una nueva técnica que nos lleva a los polímeros con estructuras inusuales.

Tomando en cuenta el hecho de que las estructuras pueden involucrar la estereoespecificidad, la técnica es denominada **polimerización estereo-especifica o estéreo regular**, no obstante el termino **polimerización de Coordinación**, es empleado para sugerir la característica esencial de un **complejo de coordinación**, o como una fuerza directriz que gobierna la orientación a la cual un monómero alcanza el final de la cadena creciente. Donde la estereoespecificidad esta involucrada esta dependerá de la naturaleza del monómero y del sistema del catalizador. El mecanismo de la polimerización de coordinación puede ser aniónico, catiónico, o de radicales libres, muy comúnmente este tipo de polimerización es efectuada usando el catalizador en la forma de una pasta de pequeñas partículas sólidas en un medio inerte (proceso de cama fluida), o basada en un catalizador sólido. La polimerización heterogénea no es esencial para la coordinación y el desarrollo de la estereo-especificidad.

Capítulo : 3

COPOLIMERIZACION § 8.9

3.1 La Copolimerización

Aún cuando la polimerización de compuestos orgánicos empezó a conocerse desde 1880, la polimerización simultánea de dos o más monómeros no fue investigada hasta 1911, cuando los copolímeros de olefinas y diolefinas dieron lugar a materiales con propiedades de elastómero. El estudio de la polimerización estuvo retrasado con respecto al de las propiedades de los copolímeros, los cuales a menudo demostraron ser más útiles que los polímeros realizados de un solo monómero (homopolímeros).

En 1930 se encontró que los monómeros diferían notablemente en sus tendencias a formar copolímeros. Staudinger (1939) en sus experimentos con cloruro de vinilo y acetato de vinilo en mezclas equimoleculares de los dos monómeros, en vez de encontrar cantidades iguales de cada monómero en el polímero, encontró diferentes relaciones de cloruro de polivinilo : acetato de vinilo.

A raíz de esto se descubrió que existen diferentes afinidades entre monómeros, donde a menudo es mayor este efecto por otros tipos diferentes, que entre monómeros del mismo tipo. Por esta época se descubrió que los ésteres acrílicos formaban copolímeros con cloruro de vinilo, presentando una notable afinidad entre el mismo monómero, más que con el otro (cloruro de vinilo). Esto es, que el primer polímero formado era rico en acrilato, posteriormente conforme éste se iba agotando en el sistema entre monómeros, el polímero se volvía más rico en cloruro de vinilo por haberse acabado el primero.

Se encontró empíricamente que este cambio en la composición podría reducirse por la adición gradual de más monómero activo a la mezcla de reacción, durante todo el transcurso de la polimerización. Así mismo, existen pares de monómeros tales como: anhídrido maleico-estilbeno y éster fumárico-isobutileno, en los cuales los monómeros polimerizan solos, esto significa que dan fácilmente polímeros de alto peso molecular en los cuales los monómeros aparecen en una relación 1:1, no importa cual haya sido alimentado en exceso.

El esquema cinético para las copolimerizaciones de reacción en cadena se trata a continuación, y posteriormente el de los sistemas iónicos.

3.2. Esquema Cinético y La Ecuación Copolimérica

En 1936 Dostal realizó el primer avance en el mecanismo de copolimerización, asumiendo que la velocidad de adición de monómero hacia un *radical libre creciente*, depende solo de la naturaleza del grupo funcional terminal en la cadena, la de los que les procedan, será de poca importancia.

El arreglo de las reacciones requeridas para representar la copolimerización de dos o más monómeros, aumenta geométricamente con respecto al número de éstos que participan, y la variedad de radicales a considerar es igual al número de monómeros presentes.

En la copolimerización de dos monómeros, se deberán diferenciar dos tipos de radicales de cadena. La adición de dos monómeros a cada uno de estos, introduce simultáneamente cuatro reacciones de propagación a suceder.

Hay que considerar tres reacciones diferentes de terminación de cadena entre pares de radicales, así como varios pasos de transferencia.

Tomando los monómeros M_1 y M_2 y sus correspondientes radicales libres $M_1\cdot$ y $M_2\cdot$;

hay cuatro posibles formas en que se pueden unir los monómeros:

<u>REACCION</u>	<u>EC. DE VELOCIDAD</u>
$M_1^* + M_1 \xrightarrow{-k_{11}} M_1^*$	$k_{11} [M_1^*] [M_1]$
$M_1^* + M_2 \xrightarrow{-k_{12}} M_2^*$	$k_{12} [M_1^*] [M_2]$
$M_2^* + M_1 \xrightarrow{-k_{21}} M_1^*$	$k_{21} [M_2^*] [M_1]$
$M_2^* + M_2 \xrightarrow{-k_{22}} M_2^*$	$k_{22} [M_2^*] [M_2^*] \quad (\text{Ec. 1})$

La cinética de copolimerización después de varios intentos pudo ser aclarada al incorporar la consideración al *estado estacionario* aplicada a cada radical por separado, la que implica que la velocidad de aparición y desaparición de éstos sea prácticamente igual y se pudo demostrar que la composición del copolímero recién formado en cualquier instante, esta dado por :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] [M_1] + r_2 [M_2]} \quad \text{Ec. (2)}$$

siendo :

$$r_1 = k_{11}/k_{12}$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Esta es la Ecuación Copolimérica, que fue ratificada a través de muchas investigaciones experimentales. Cabe hacer mención, que las matemáticas de la ecuación Copolimérica se pueden extender a casos con tres o más monómeros, pero el tratamiento cuantitativo es muy complejo, debido a que tres monómeros requerirán de nueve reacciones de propagación, seis de terminación, y otros seis cocientes de reactividad.

3.3 Cocientes de Reactividad de los Monómeros

Los valores que aparecen como r_1 y r_2 son los cocientes de las constantes de velocidad de reacción expresadas como una relación de la reactividad de un monómero para

reaccionar con uno del mismo tipo con respecto a otro diferente.

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad \text{..Ec (3) } ; \quad r_2 = k_{22} / k_{21} \quad \text{..Ec (4) }$$

Aquí r_1 representa el cociente de las constantes de velocidad para las reacciones de un radical tipo 1* con los monómeros 1 y 2 respectivamente. En forma similar r_2 expresará las reactividades relativas de un radical M_2^* hacia un monómero M_2 comparado con M_1 . De tal que un valor de $r_1 > 1$ significará que el radical M_1^* preferirá agregarse a un M_1 ; y un $r_1 < 1$ significa que M_1^* preferirá agregarse a M_2 .

Ya que las constantes de iniciación y terminación no aparecen en la ecuación de copolimerización, la composición del copolímero es independiente de la velocidad total de reacción y la concentración del iniciador. Los cocientes de reactividad permanecen sin ser afectados en la mayoría de los casos en presencia de inhibidores, agentes de transferencia de cadenas o solventes.

Aún en sistemas heterogéneos estos permanecen sin cambios, a menos que la disponibilidad de monómeros se altere por la distribución entre fases.

Cabe mencionar que el cambio de un sistema de radical libre a un mecanismo iónico cambia a r_1 y r_2 marcadamente.

Así mismo es importante mencionar dos aspectos que llevan a desviaciones en el comportamiento de las reacciones como pueden ser el efecto de las Unidades Adyacentes y/o Lejanas y la despolimerización mientras sucede la reacción.

Efecto de las Unidades Lejanas y Contiguas ..

Se ha desarrollado la sugerencia de Merz (1964), en lo concerniente al efecto de las últimas unidades en la reactividad del radical de una cadena.

Este caso se encuentra a menudo, y tiende a volverse más pronunciado con monómeros

del tipo $\text{CHX}=\text{CHX}$, donde X puede ser cualquier sustituyente polar. Cuando la penúltima unidad monomérica tiene alguna influencia sobre la adición subsecuente de un polímero, deberán considerarse cuatro cocientes de reactividad correspondientes a los cuatro tipos de radicales. Inclusive se han detectado experimentalmente efectos de unidades más lejanas sobre la reactividad del radical de una cadena.

Despolimerización Durante la Copolimerización..

Si uno o ambos monómeros tienen tendencia a la despolimerización durante la polimerización, hay que considerar una nueva complicación. Esta desviación puede ser detectada por la dependencia de la composición del polímero sobre la concentración absoluta de los monómeros aún cuando su concentración relativa no varía.

3.4 Tipos de Copolimerización

Ideal Se dice que un sistema es ideal cuando los radicales muestran las mismas preferencias para agregarse a cualquiera de los otros monómeros:

$$k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22} \quad ; \quad 0 < r_1 = 1/r_2 \quad ; \quad r_1 r_2 = 1$$

En este caso el grupo terminal sobre la cadena creciente influye la velocidad de adición, y los dos tipos de monómeros son arreglados al azar en cantidades relativas a lo largo de esta y determinadas por la composición de la alimentación y las reactividades relativas de los dos monómeros.

La ecuación copolimérica se reduce a la siguiente expresión :

$$d[M_1]/d[M_2] = r_1[M_1]/[M_2] \quad \text{Ec. (5)}$$

Altern Aquí cada radical preferirá reaccionar exclusivamente con el otro monómero $r_1 = r_2 = 0$. Los monómeros alternan regularmente en la cadena sin considerar la

composición de la alimentación de monómero. La ecuación copolimérica se simplifica a:

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 \quad \text{Ec. (6)}$$

La mayoría de los casos reales caen dentro del espacio entre los ideales y alternados,

$$0 < r_1 r_2 < 1.$$

Existe otra posibilidad en la que ambos r_1 y r_2 son mayores que la unidad, la cual corresponde a los polímeros en bloque, en la que la adición de monómeros se sucede en forma alterna.

3.5 Velocidad de la Copolimerización

Hasta ahora solo se ha considerado las velocidades relativas de los cuatro pasos probables para la propagación en un sistema binario, sin embargo la velocidad total de la polimerización también depende de las velocidades iniciales y finales.

Si el iniciador libera radicales que presenten alta eficiencia de combinación con cada monómero, los dos tipos de pasos de iniciación necesitaran ser considerados en forma conjunta. Las condiciones del "estado estacionario" aplican tanto a la concentración total de los radicales como a las concentraciones de los radicales por separado. Se tienen que considerar tres formas de terminación involucrando todos los pares posibles de tipos de radicales.

La condición del estado estacionario requiere además que las velocidades iniciación y terminación sean iguales, la ecuación queda así:

$$v_i = 2k_{t11}[M_1^*]^2 + 2k_{t12}[M_1^*][M_2^*] + 2k_{t22}[M_2^*]^2 \quad \text{Ec. (7)}$$

Aquí k_{t11} y k_{t22} son las constantes de velocidad de terminación para parejas de radicales similares, y k_{t12} es la constante para la reacción cruzada.

Si esta condición es aplicada a la velocidad de polimerización total, queda :

$$\begin{aligned}
 -d([M_1]+[M_2]) / dt &= v_p = \\
 &= \frac{(r_1[M_1]^2+2[M_1][M_2]+r_2[M_2]^2)(w_i^{1/2}/\delta_1)}{\{R_i^2[M_1]^2+2(\Phi r_1 r_2 \delta_2 / \delta_1)[M_1][M_2]+(r_2 \delta_2 / \delta_1)^2[M_2]^2\}^{1/2}}
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

$$\text{donde } \delta_1 = \frac{(2k_{t11})^{1/2}}{k_{11}^2}, \quad \delta_2 = \frac{(2k_{t22})^{1/2}}{k_{22}^2}
 \tag{9}$$

$$\text{y } \Phi = k_{t12} / [2(k_{t11})^{1/2} (k_{t22})^{1/2}]
 \tag{10}$$

Los valores de δ están relacionados sencillamente a cantidades del tipo $k_p^2/2k_t$:

Φ compara la constante de velocidad de la reacción cruzada con la media geométrica de las constantes de velocidad de la terminación cruzada para pares de radicales.

Un valor de Φ mayor que 1 significa que la terminación cruzada es favorecida, y viceversa. Si r_1 y r_2 son conocidos, midiendo la velocidad de la copolimerización podrá conocerse el valor de Φ , cuyos valores mayores de 1 son típicos en la mayoría de las copolimerizaciones; de hecho, la polimerización cruzada es marcadamente favorecida en la gran mayoría de los casos, excepto por las copolimerizaciones cercanas al tipo ideal. Es probable que las diferencias en polaridad sean las responsables de la terminación cruzada tanto como de las desviaciones a la copolimerización ideal.

De aquí que podamos asumir que la copolimerización de pares de monómeros de muy distinta polaridad será más lenta que la media de las velocidades que resultarán de las homopolimerizaciones separadas.

El tratamiento anterior asume que el proceso de terminación es controlado por la naturaleza química de los radicales terminales de las cadenas crecientes, sin embargo se

sabe que la terminación en la polimerización por radicales es controlada por la difusión, en este caso Φ no puede interpretarse en términos de efecto químico, y éste valor así no es útil. Al analizar la situación en términos de una sola constante de terminación k_t , la ecuación de velocidad quedaría convertida a:

$$v_p = \frac{(r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1] [M_2] + r_2 [M_2]^2) v_i^{1/2}}{k_t^{1/2} (r_1 [M_1]/k_{11} + r_2 [M_2]/k_{22})} \quad \text{Ec. (11) .}$$

3.6 Química de la Copolimerización

El nivel de reactividad de los monómeros frente a los radicales libres no solo esta en función de la reactividad entre los monómeros, también depende la naturaleza del radical que ataca. Esto lo podemos visualizar por la tendencia de muchos monómeros a alternar en una cadena copolimérica. Tanto la reactividad general como la tendencia a alternar, son predominantes para determinar el comportamiento de los monómeros en la copolimerización.

Reactividad y Estructura de Monómeros y Radicales

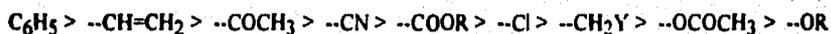
La reactividad en la polimerización esta determinada por la naturaleza de los sustituyentes sobre la doble ligadura del monómero. Estos sustituyentes pueden influenciar la reactividad en tres formas:

- Pueden activar la doble ligadura,
- Hacer más reactivo el monómero ...y
- Pueden estabilizar por resonancia el radical resultante, o generar un impedimento estérico en el lugar de reacción.

Reactividad de Monómeros

Las reactividades relativas de los monómeros con respecto a un radical, pueden derivarse de los cocientes de reactividad de los monómeros. El inverso de este cociente es la velocidad de reacción de el radical de referencia con otro monómero, con respecto a su propio monómero. Si ésta velocidad es tomada como la unidad, se pueden estudiar las reactividades relativas de cada monómero.

Aún cuando existen algunas excepciones, la efectividad de los sustituyentes para aumentar la reactividad de los monómeros se encuentra en el siguiente orden:



Aquellos sustituyentes que estabilizan el radical del producto, también tienden a estabilizar el monómero, pero en una proporción mucho menor.

3.7 Copolimerización IONICA y ANIONICA

El nivel de reactividad de un monómero en una copolimerización catiónica, es muy diferente a la polimerización por radicales libres. Aquí se distinguen las grandes reactividades de los éteres vinílicos o la del isobutileno. Tales reactividades corresponden al efecto anticipado de los sustituyentes sobre la reactividad de las dobles ligaduras hacia los agentes electrofílicos.

Las diferencias en reactividad surgen del cambio en la disponibilidad de electrones de la doble ligadura y la estabilización por resonancia del resultante ión carbonio.

Comparado con la polimerización por inducción de radicales, el ión carbonio muestra un mayor rango de reactividad entre los monómeros comunes, y no muestra tendencia hacia alternar en el copolímero. Por estas características podemos asumir que muy pocos pares de monómeros darán copolímeros que incluyan una alta proporción de ambos monómeros.

En el caso de la *Copolimerización Aniónica* se ha encontrado una gran diferencia respecto a la polimerización por ión carbonio o radicales libres. El orden de reactividad de un proceso Aniónico está determinado por la habilidad de los sustituyentes de arrastrar los electrones de la doble ligadura y estabilizar el carbanión formado.

Se ha encontrado que en polimerizaciones aniónicas o por coordinación que involucran monómeros con electronegatividad similar son normalmente ideales, ya que el átomo de carbono no sustituido en el final de la cadena creciente tiene poca influencia sobre el transcurso de la reacción. Cuando las electronegatividades son muy diferentes, las velocidades de las reacciones de propagación cruzada también resultan muy diferentes. En casos extremos solo un monómero podrá agregarse .

3.8 Copolimerización en Reacciones POR ETAPAS

Dado que las reactividades de todos los grupos funcionales en la polimerización bifuncional simple por etapas son relativamente idénticas (sin importar la longitud de la molécula en la que está enlazada), los comonómeros son distribuidos a lo largo de la cadena en cantidades proporcionales a las concentraciones en la alimentación.

Por tal los cocientes de reactividad para la polimerización por etapas son unitarios.

39 Copolímeros en BLOQUE O INJETADOS

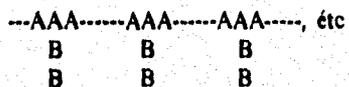
La probabilidad de encontrar largas secuencias de un monómero en un copolímero ordinario "al azar", es muy baja, excepto en el caso donde un monómero estuviera presente en exceso.

El desarrollo de métodos de síntesis de polímeros que contengan grandes secuencias de un monómero son de mucho interés, aun cuando estos cambios que lleven a propiedades muy diferentes a las que daría el homopolímero o el copolímero al azar.

Pueden haber dos arreglos dentro de los polímeros con largas secuencias de dos monómeros. En los copolímeros "en bloque", las secuencias son seguidas una con otra, a lo largo de la cadena principal.



Mientras que en los copolímeros "por injerto", secuencias de un monómero son injertadas en la cadena principal del segundo monómero.



La finalidad principal de la elaboración de estos tipos es obtener un copolímero libre homopolímero y residuos de otras especies.

El método más usual de preparar Copolímeros en Bloque, utiliza un polímero con grupos finales que puedan reaccionar bajo diferentes condiciones. En la polimerización por etapas el método es simple, como ejemplo podemos mencionar que dos diferentes poliésteres se pueden preparar por separado, se mezclan y se les deja polimerizar.

También existen varias técnicas para elaborar copolímeros en bloque por radicales libres, a través de la activación de grupos terminales lábiles afectados por escisión térmica o por luz ultravioleta, ó bien, generando radicales libres por masticación o molineado. Por supuesto, en cada caso el radical polimérico debe generarse en presencia de un segundo monómero para producir el copolímero.

Sin embargo el sistema de síntesis más importante para elaborar polímeros en bloque, es la adición de un segundo monómero durante la generación de polímeros "vivos" de una especie por medio de una polimerización aniónica inconclusa.

Con ello se obtienen copolímeros sin restos de homopolímero, y bloques de cadena controlada. Se puede repetir cuidadosamente éste proceso para producir polímeros de varios bloques.

Los copolímeros por Injerto o "Graft" se obtienen a partir de la formación de un sitio activo en un punto sobre la cadena del polímero, que no sea la unidad final.

La mayoría se obtienen de la polimerización por radicales, la mayor reacción de activación es la transferencia de cadenas a un polímero, que en muchos casos involucra la abstracción de un átomo de hidrógeno.

Una aplicación comercial muy importante es el "injerto" de poliestireno o del copolímero estireno-acrilonitrilo sobre el polibutadieno o el copolímero acrilonitrilo-butadieno, para producir las resinas de ABS. Otros métodos para producir radicales para la generación de copolímeros por injerto son por ejemplo: por iniciación redox, por radiación ionizante o aplicando luz ultravioleta.

Capitulo : 4

EL HULE ACRILONITRILLO BUTADIENO § 10,11

4.1 Introducción

Los hules acrilonitrilo-butadieno o hules "nitrilo" están clasificados dentro de los hules especiales, por su característica distintiva de presentar una mayor resistencia a los aceites con respecto a los hules convencionales (Natural, SBR, butilo y halobutilos y cloropreno).

Los elástomeros de tipo nitrilo, presentan un buen balance de propiedades al conjugar la resistencia a bajas temperaturas, aceites, combustibles y solventes dependiendo del contenido de acrilonitrilo. Estas características combinadas con una buena resistencia al agua y a la abrasión, los hacen muy adecuados para incluirse en una gran variedad de aplicaciones, las cuales no superen una temperatura limite de operación de 145° C.

Los hules nitrilos convencionales insaturados del tipo dieno, tienden a volverse quebradizos cuando se exponen a temperaturas por encima de los 145° C, debido a entre cruzamientos de origen oxidativo causados por aceites que contienen aditivos que favorecen los enlaces de azufre.

Los hules nitrilo según la clasificación ASTM, están denominados como **NBR** para el tipo acrilonitrilo-butadieno típico, o **XNBR** para los hules acrilonitrilo-butadieno carboxilados.

4.2 Historia

La primera literatura donde se encuentran referencias de este tipo de elastomero es una patente francesa de 1931, la cual informa acerca del proceso de fabricación del copolímero.

Sin embargo, el primer hule comercial fue fabricado en Alemania, por la I.G. *Faberindustrie* con el nombre de "Perbunan". El primer hule nitrilo comercial fabricado en los Estados Unidos fue realizado por la BF Goodrich Co. en 1939.

Poco tiempo después otras compañías sacaron al mercado varios tipo de hule nitrilo como la Goodyear Tire & Rubber Co, Firestone, Standard Oil Co.

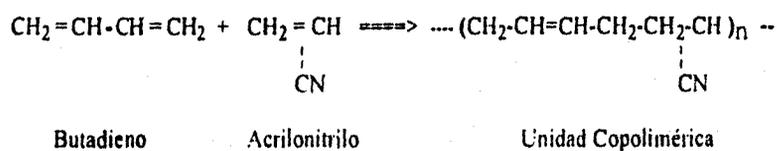
Actualmente existen muchos productores en todo el mundo y dentre los cuales se mencionan a continuación los diez mayores productores y el nombre comercial del producto:

Copolymer Rubber & Chem Corp.
BF Goodrich Co.
Goodyear T & R Co.
Uniroyal Chemicals
B.P. Chemicals (Inglaterra)
Hules Mexicanos (Mex)
Japan Synthetic Rubber (Japón)
Mobay (Alem)
Nypon Zeon Co. (Japón)
Polysar, Ltd. (Canada)

Nysen
Hycar
Chemigum
Paracril
Breon
Humex
JSR
Perbunan
NIPOL
Krynac

4.3 Formación Química

Se define como hule nitrilo, a los copolímeros formados de la unión de un dieno y un nitrilo insaturado. La mayoría de los elástomeros de nitrilo producidos actualmente son generados a partir de la copolimerización del acrilonitrilo con el polibutadieno, según la siguiente reacción:



4.4 Manufactura

Los procesos típicos de elaboración de este polímero generalmente son en emulsión. Este tipo de sistemas están basados en un medio acuoso que contiene un emulsificante, modificador, electrolitos, catalizador, activador, estabilizadores y un reactivo que detiene la polimerización llamado finalizador.

La secuencia de preparación es básicamente la siguiente:

- Los monómeros son emulsificados en el agua, posteriormente se le agrega un catalizador generador de radicales libres, y la mezcla se agita mientras la temperatura se mantiene constante, por medio de sistemas de refrigeración.
- Una vez que se ha logrado el grado deseado de polimerización, se agregan el finalizador y los estabilizadores; los monómeros residuales son removidos; el producto en forma de látex es concentrado, coagulado, lavado y secado.

Finalmente los grumos formados son compactados en forma de pacas.

Se usan sistemas de producción por lotes (batch) o en continuo dependiendo del sistema de reactores. El hule nitrilo puede encontrarse en diferentes presentaciones: láminas, pacas, grumos, polvos y líquidos (látex).

4.5 PROPIEDADES

La resistencia a los aceites es la propiedad más importante de los hules nitrilos. Esta a su vez, está basada en el contenido de acrilonitrilo en el polímero. De aquí que existan presentaciones para diversos grados de resistencia a los aceites, las que variarán en el contenido, desde 15 hasta 50 % de acrilonitrilo.

Aparte muchas otras propiedades de este polímero dependen directamente del contenido de acrilonitrilo en las que este factor puede afectar positiva o negativamente según sea la aplicación.

Efecto del Aumento en el contenido de Acrilonitrilo (% ACN)

- ❑ Mejora la resistencia los aceites
- ❑ Mejora la resistencia los combustibles
- ❑ Mejora la resistencia a la tensión
- ❑ Aumenta la dureza
- ❑ Mejora la resistencia a la abrasión
- ❑ Aumenta la impermeabilidad a los gases
- ❑ Aumenta la resistencia al calor
- ❑ Se reduce la flexibilidad a bajas temperaturas
- ❑ Disminuye la resiliencia
- ❑ Disminuye la compatibilidad con los plastificantes
- ❑ Disminuye la deformación por compresión

Otras características importantes por su capacidad de afectar al hule nitrilo, y más particularmente en su procesabilidad, son su valor de plasticidad o viscosidad Mooney, y su contenido de geles.

Los valores típicos de viscosidad para los diferentes nitrilos se encuentran en un intervalo entre las 30 y 95 unidades Mooney. El contenido de gel permanente causado por un denso entrecruzamiento de cadenas, puede encontrarse en el polímero en cantidades entre 0 a 80% en peso, y constituye un importante aspecto, ya que afecta directamente el rendimiento del producto vulcanizado, disminuyendo sus propiedades, como la resistencia a la ruptura, a la elongación y a la abrasión.

Los geles no-permanentes, los cuales pueden ser disminuidos temporalmente durante la etapa de mezclado, dan lugar a un aumento en la resistencia elástica en crudo y evitan el flujo en frío de los polímeros no vulcanizados. Sin embargo este efecto también es responsable de que estos últimos presenten una regular adhesividad, y un bajo flujo durante el moldeado.

Existen formas de mejorar aún más las características del polímero, entre las más importantes se encuentra el efecto de una modificación en la molécula del hule nitrilo, como es la adición de un grupo carboxilo, esto da lugar a una mejora en la resistencia a los aceites, junto con una mayor resistencia a la abrasión.

Así mismo existen mezclas con policloruro de vinilo, ya sea apartir de sus respectivos latices, o mezclando directamente los polímeros, las cuales muestran importantes mejoras en la resistencia al ozono, a la flama, y a la abrasión, entre otros.

4.6 Usos del Hule Nitrilo

Debido a sus características de resistencia a los aceites y combustibles, existe un gran campo de aplicaciones como sellos, empaques, bandas y mangueras para transporte de

petróleo, combustibles, aplicaciones automotrices, para equipos marítimos, para líneas de combustible de aviones, para transporte de aire de instrumentos, manejo de productos lácteos y gran variedad de productos químicos.

Por ejemplo, en la perforación de pozos petroleros se presenta una gran aplicación como retenes para evitar derrames, protectores de la tubería de perforación, elementos del pistón de las bombas, mangueras del taladro rotatorio, etc.

4.7 Formulación de Compuestos

El hule nitrilo se puede formular a fin de obtener productos dentro de un amplio rango de propiedades. Además este se puede efectuar en la misma forma tradicional, como cuando se emplea hule natural o los hules estireno-butadieno.

Una adecuada selección del polímero es necesaria para obtener un balance adecuado de propiedades como podría ser, entre la resistencia a los aceites y el punto de fragilidad a baja temperatura. A mayor contenido de acrilonitrilo, mayor será la resistencia a aceites y grasas, pero se empobrecerán las propiedades a bajas temperaturas.

Como en el caso del hule natural y estireno-butadieno, se le puede agregar como activadores el óxido de zinc en una proporción de 3 a 5 partes por cien de hule (p.c.h.), y ácido esteárico en un nivel de 1 a 2 p.c.h.

Los hules nitrilo requieren de buenos antioxidantes en su formulación, a fin de preservar sus propiedades durante largos lapsos de vida activa, y la adecuada selección dependerá de los requerimientos del producto, tales como resistencia a altas temperaturas, resistencia a la extracción o al manchado, etc.

Dado que el hule nitrilo no es inmune al ataque del ozono, también requiere de sustancias que le den esta protección a los compuestos. Algunas ceras protectoras se emplean usualmente en niveles de 1 a 2 p.c.h., junto con los inhibidores del ataque por ozono.

Como se mencionaba antes también se puede lograr una buena resistencia al ozono al mezclar el hule con otros materiales como el policloruro de vinilo, polietileno, polietileno clorado, epiclohidrina y otros terpolimeros etileno-propileno.

También la inclusión de sustancias reforzantes, denominadas "cargas", representan un papel importante en la formulación, a fin de obtener el máximo rendimiento en las propiedades. El "negro de humo" es el material reforzante más ampliamente usado, y dependiendo de la aplicación se seleccionará, el tipo idóneo en cuanto a tamaño de partícula y mayor o menor estructura. Para las aplicaciones en colores claros requerirán de silicatos reforzantes de varios tipos, carbonatos de calcio, caolines duros, talcos y otros pigmentos.

Los plastificantes incluidos en las formulaciones de nitrilos, generalmente tienen como función mejorar la procesabilidad y las propiedades a bajas temperaturas. Los plastificantes más comúnmente empleados son del tipo éster, como el ftalato de dioctilo, algunos aceites aromáticos (en poca cantidad), y derivados polares.

La vulcanización se puede efectuar a través de los sistemas comunes con azufre y donadores de azufre, o bien por medio de sistemas de peróxidos. Sin embargo es importante mencionar que dada la baja compatibilidad del azufre con este polímero, se le tiene que agregar siempre desde el comienzo del mezclado.

4.8 Mezclado y Procesamiento

Todos los tipos de hule nitrilo disponibles comercialmente pueden ser mezclados en un molino de rodillos, o en un equipo de mezclado interno. Los compuestos se diseñan a fin de favorecer las formas de procesado ya sea en extrusión, en calandrado o moldeado por inyección, compresión o por técnicas de transferencia.

La adecuada selección de la viscosidad del compuesto, determinará la facilidad del procesamiento del compuesto. Los polímeros de baja viscosidad serán aptos para operaciones de moldeado por inyección y calandrado por fricción. Con polímeros de mediana viscosidad se efectúan operaciones de moldeo por transferencia o compresión y dan un buenas características de calandrado.

Los polímeros de alta viscosidad dan buenas propiedades en compuestos extruidos, especialmente cuando se requiere buena resistencia plástica en crudo. Finalmente también se puede mencionar que ciertos problemas de propiedades se resuelven por medio de la mezcla de diferentes tipos de hules nitrilo, o con algun otro elástomero como el SBR o el hule natural, con lo cual se puede llegar a el adecuado balance de propiedades.

4.9 Otros Desarrollos

Producto de factores tales como el aumento en la temperatura dentro del cofre de los automóviles y de la creciente demanda de mercados de recuperación energética, han surgido dos desarrollos:

1) **Hules nitrilos con antioxidantes enlazados en la cadena**, los cuales al no encontrarse en libertad tienen menos probabilidad de ser solubilizados en combustibles y aceites, resultando ser menos volátiles, con lo que se mejora la resistencia al calor y a ambientes resecos.

2) **Hules nitrilos hidrogenados**, con poca insaturación o ninguna. Estos hules mejoran la resistencia al calor y a la gasolina oxigenada, así como a medios muy severos de alto nivel ácido.

Capítulo 5

EL POLICLORURO DE VINILO § 12,13

5.1 Introducción.

El poli (cloruro de vinilo) es un miembro de la gran familia de polímeros y copolímeros que tienen en común el grupo vinilo, $\text{CH}_2 = \text{CH}-$. Usualmente se refiere simplemente como "vinilos" a los homopolímeros y copolímeros del policloruro de vinilo, cuya abreviación aceptada para el homopolímero es PVC. De entre varios tipos de materiales plásticos comunes, el que más asemeja a los elastómeros es el PVC, por su habilidad de poder ser plastificado y formulado en un amplia variedad de materiales.

El crecimiento en la producción de PVC, ha sido notable por varias razones:

- Puede lograrse un amplio intervalo de durezas y tersuras, por medio de combinaciones de plastificantes y cargas.
- Los artículos elaborados con PVC, tienen propiedades notables poco usuales. Con lo que pueden sustituir muchos materiales típicos como el cuero en los tapices, el vidrio en las botellas, al hule en los cables y cobertura de alambres, y a el acero en las tuberías.
- El PVC es fácil de procesar. Una mezcla de resina con sus ingredientes para la elaboración de un compuesto, puede alimentarse directamente a un equipo de proceso, como una extrusora o una inyectora y hasta emplearse para calandrado.
y finalmente ...
- Su costo es menor que muchos otros materiales equivalentes.

5.2 Elaboración del Monómero de Cloruro de Vinilo

El monómero $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$, es un gas incoloro a temperatura ambiente, con un punto de ebullición de -13.4°C . Aún cuando no se le considere tóxico a concentraciones mayores de 5% causa aturdimiento y anestesia. El mayor peligro que representa el monómero es lo constituye su inflamabilidad y explosividad.

El punto de inflamabilidad (flasheo) en copa abierta es de -78°C , y los límites explosivos en el aire son de 4 a 22% en volumen.

PROCESO DE ELABORACION

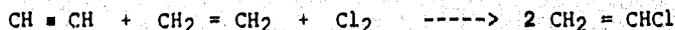
El principal proceso usado durante muchos años para producir el cloruro de vinilo, emplea la reacción de acetileno con ácido clorhídrico anhídrido en presencia de cloruro de mercurio:



En procesos más recientes este proceso es menos usado, ya que al usar etileno en lugar de acetileno, resulta una importante economización. Y la reacción básica de producción es la siguiente:



En el primer paso se forma el 1,2 -dicloroetano, y en el segundo se lleva a cabo una pirólisis donde se obtiene el cloruro de vinilo junto con ácido clorhídrico. Se aplican también procesos balanceados que emplean al mismo tiempo acetileno y etileno como lo muestra la siguiente reacción:

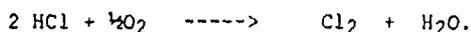


Otro proceso para aprovechar el ácido clorhídrico es oxiclorar el etileno para producir 1,2 dicloroetano:



La oxícloración es un paso clave para desarrollar un proceso balanceado como el siguiente: $H_2 = CH_2 + Cl_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2 CH_2 = CH_2Cl + H_2O$

Un tercer proceso que emplea el ácido clorhídrico residual esta basado en su oxidación para regenerar el cloro según el proceso de Deacon :



5-3 Métodos de Producción del Policloruro de Vinilo

El PVC se forma a partir del monómero de cloruro de vinilo, por una polimerización de adición. Los métodos comerciales de fabricación de la resina comercial son en: suspensión, masa, emulsión y solución. Muchos de los productores de la resina, también son los fabricantes del monómero. Como en otras industrias hay la tendencia hacia una integración de los procesos desde la generación del monómero hasta la fabricación del producto terminado.

Iniciación de la Polimerización

Se emplean sustancias que puedan generar radicales libres a temperaturas relativamente bajas. En la polimerización de la resina en emulsión, se emplean iniciadores solubles al agua como el persulfato de potasio. Para los sistemas de polimerización en suspensión, masa y solución, son empleados iniciadores solubles en el cloruro de vinilo.

Los iniciadores más comunes para los monómeros son el peróxido de lauroilo, el peroxidicarbonato isopropílico (IPP), y el azobis-isobutironitrilo. Inicialmente el más usado fue el IPP, por su bajo costo y porque logra períodos de polimerización más rápidos (reacciones más rápidas). Se agrega fácilmente al reactor en una solución con un disolvente inerte, como el hexano. No obstante es un iniciador con problemas de estabilidad, por lo que en otros procesos, se emplean iniciadores preparados "in situ".

Este es caso de los peroxidicarbonatos, como el dietil peroxidicarbonato, preparado a partir de cloroformato de etilo y peróxido de sodio. El monómero es agregado al cloruro de vinilo, donde previamente son mezclados el peróxido de hidrógeno y el bicarbonato de sodio para formar el peróxido de sodio en fase acuosa. Dado que el dietil peroxidicarbonato se forma durante la polimerización, se evitan los problemas de transporte y manejo, y se obtiene una reacción más uniforme y controlada. Así mismo este sistema resulta más económico que el empleo de IPP.

Polimerización en SUSPENSION.

También conocida como polimerización en perla, granular o "en cama", es la más usada en la mayoría de las industrias productoras de PVC para uso general en los Estados Unidos. En este sistema de producción, el monómero es cargado a un reactor con agua, donde éste se dispersa en forma de diminutas gotas por la agitación dentro del reactor.

Las pequeñas gotas son mantenidas por un *agente de suspensión*; usualmente un coloide protector como la gelatina, el polialcohol vinílico, o la metilcelulosa. Este agente se agrega al agua antes del monómero. En algunos casos se emplean sales inorgánicas, buffers, o agentes de superficie activa para impartir propiedades especiales.

Posteriormente se agrega un iniciador IPP o un peroxidicarbonato, ya sea disuelto o formándose en la fase del monómero, es entonces cuando cada gota se forma un lugar de polimerización rodeado de agua con un agente suspensor. Dado que la reacción es muy exotérmica, la fase acuosa funciona como un agente de transferencia de calor entre las pequeñas gotas y las paredes del reactor, enfriadas por medio del enchaquetado.

Así mismo, el agua lleva aditivos químicos aparte del agente de suspensión, con objeto de controlar la estructura y el tamaño de partícula de la resina. Estos ingredientes son regulados para formar tanto pequeños tamaños de partícula empleados para la elaboración

de plastisoles, como de "mezcla seca" de tamaño de partícula mediano, o una resina relativamente burda, de alta porosidad. Por lo anterior podemos darnos cuenta que la polimerización en suspensión es muy versátil. La temperatura de reacción usada para producir una resina de peso molecular promedio es de aproximadamente 55°C, con una presión residual de 115 lb/pulg². Con una conversión de 90% y un tiempo de reacción entre 6 a 8 horas, el polímero y el agua adquieren el aspecto de una jalea. Este producto es enviado a un tanque donde por medio de un "flasheo", se separa el monómero. El polímero es usualmente aislado en una centrifuga y finalmente secado.

Polimerización en MASA

La polimerización en masa convierte el monómero a polímero por medio de un iniciador, pero en ausencia de agua o de un agente de suspensión. De esta forma se elimina el paso de remoción de agua al terminar la operación. Las ventajas principales de este proceso son el que sea potencialmente más económico que los demás métodos y que el producto final no contiene el agente de suspensión ni residuos de tensoactivo.

Los procesos comerciales de polimerización en masa, fueron desarrollados inicialmente en un paso, por la firma francesa Saint Gobain. Posteriormente la empresa Pechiney-Saint Gobain emergida de la anterior, desarrollo y empleo una técnica de dos pasos, la cual bajo licencia tecnológica salió para otros países, a fin de crear nuevos puntos de producción.

La primera etapa en este proceso es llevada a cabo en un reactor vertical, acondicionado con una turbina de hoja plana. Cerca de la mitad de la carga de monómero es alimentada al recipiente de "primera etapa", y es polimerizado a un 10% de conversión.

La "semilla" resultante de la prepolimerización, es transferida por gravedad a la segunda etapa del reactor junto con monómero adicional.

El recipiente de la segunda etapa es colocado horizontalmente y equipado con hojas curvas, que giran a baja velocidad. Después de que los productos de la primera etapa son cargados a la segunda, se le añade más iniciador y monómeros. Con este se alcanza entre un 70 a 85% de conversión.

El calor de reacción es removido por el enchaquetado del reactor, por la flecha del agitador con enfriamiento, y un condensador de reflujo. Ya que la segunda etapa de reacción es cerca de cuatro veces mas larga que la de la primera, se emplean varios tanques que efectúan la segunda etapa para recibir la alimentación de cada reactor de la primera. La reacción se detiene por la evacuación de monómero remanente y la resina es descargada bajo agitación constante de los reactores de la segunda etapa, de donde es transportado neumáticamente a la operación final donde se efectúa el tamizado y el almacenaje en silos.

La resina producida por el proceso en masa, sale libre de cualquier residuo de la polimerización y su apariencia es sumamente porosa. De su pureza se desprende que presente excelentes características de transparencia y fusión. Este acabado posibilita al material para ser empleado en botellas formadas por soplado, películas claras, tubería rígida, y recubrimiento de camas fluidizadas.

Polimerización en EMULSION

Generalmente este tipo de proceso no es empleado para la producción de resinas de tipo general, sino para las de fina dispersión de partícula. La polimerización en emulsión sigue los principios de la polimerización por adición, esto es, que el monómero es dispersado en el agua por un surfactante y polimerizado por un iniciador soluble al agua. Con el proceso de emulsión se hacen resinas de dispersión con tamaño de partícula cercano a una micra, lo cuales no puede lograrse con una polimerización en suspensión normal.

Dado que el tamaño de la partícula de un proceso normal de emulsión es cercano a 0.1 de micra, para poder aumentar su tamaño se alimentan pequeñas cantidades de latex preelaborado, de tal manera que la polimerización se efectúe sobre las partículas empleadas como "semilla". A fin de ajustar el crecimiento de la partícula y la estabilidad de la emulsión, durante la reacción se agregan cantidades extra de monómeros y tensoactivo.

Una vez que la reacción termina en un lapso de 18 a 24 hrs, el latex es desgasificado en un recipiente y secado por pulverización bajo un estricto control, a fin de mantener el tamaño de partícula y el grado de aglomeración.

Polimerización en SOLUCION

Se puede decir que este proceso es un sistema en masa pero con la inclusión de un solvente. El solvente seleccionado tiene que disolver el monómero, pero dejar precipitar el polímero cuando éste alcance un cierto peso molecular. Sin embargo el proceso no es realmente un proceso en solución puesto que el polímero no permanece disuelto.

La polimerización en solución es usada principalmente para producir copolímeros de gran calidad, como el acetato de vinilo-cloruro de vinilo. Así como en la polimerización en masa los productos son de gran pureza y translucidez.

Entre los solventes más comúnmente usados están el benceno, ciclohexano, n-butano, y algunos alifáticos clorados. Un iniciador soluble en el monómero es empleado para comenzar la polimerización. Una vez que ésta ha llegado a su término, la masa viscosa como jalea es filtrada para remover el polímero y el filtrado es devuelto al reactor. La mayor desventaja del proceso es precisamente el costo del disolvente, y el equipo necesario para recuperarlo.

El PVC polimerizado en disolvente es usado para la elaboración de fibras. En Europa fueron populares estas fibras, porque eran menos caras que el nylon, el poliéster y las fibras acrílicas. Para este objetivo se emplea un proceso de polimerización a baja temperatura para obtener un polímero marcadamente sindiotáctico, resistente al agua a temperatura de ebullición y a los solventes empleados en el lavado en seco.

COPOLIMERIZACION

Se pueden elaborar copolímeros por cualquiera de los procesos mencionados anteriormente. Sin embargo los más comúnmente usados son los de suspensión y de solución. Los monómeros más empleados son: el acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, ésteres maléicos, éteres vinílicos y el propileno. Algunos comonómeros como los ésteres maléicos, tienen una reactividad similar a la del cloruro de vinilo. Sin embargo otros difieren en reactividad, y requieren que la adición de monómero sea incremental o continua durante el transcurso de la polimerización, a fin de producir una composición de copolímero al azar.

Los copolímeros son muy útiles a raíz de su mejorado flujo fundido (melt flow), y su habilidad para aceptar grandes cantidades de cargas. Estos productos son muy usados para producir recubrimientos, discos fonográficos, y materiales para pisos. Las películas elaboradas con los copolímeros tienen buena flexibilidad, rigidez, y mantienen buena habilidad para adherirse ("cling").

Aún cuando los copolímeros son más caros que el PVC, su uso es muy amplio y su mercado continúa creciendo.

5.4 Propiedades del Polímero

5.4.1 Distribución y Tamaño de Partícula

El tamaño de partícula es determinante para cumplir un determinado uso del polímero. Se puede determinar este valor en el laboratorio por medio de microscopía o métodos con mallas. Las resinas están calificadas en tres diferentes tipos de acuerdo a su tamaño de partícula según la siguiente tabla:

TIPO	Tamaño Part. promedio	Método de medición
Resina de dispersión.	1 μ	Microscopía electrónica y de luz normal.
Resina de dispersión modificada.	20 μ	Microscopía normal y retención en malla húmeda.
Resina de uso general.	130 μ	Retenido en malla húmeda y seca

Además del promedio de tamaño de partícula, también es muy importante la *distribución* del tamaño de éstas, ya que puede influir en la procesabilidad y las propiedades finales del producto.

Por ejemplo, el flujo de un plastisol no sucede hasta que el espacio vacío entre las esferas de resina es llenado con plastificante. Si las esferas son del mismo tamaño y su empacamiento es cerrado, queda teóricamente un 26% de espacio vacío, para ser llenado por el plastificante.

Sin embargo, si las esferas son de diferentes tamaños, el espacio vacío disponible decrece ya que las esferas pequeñas llenan los espacios libres entre las grandes.

Esto es lo deseable para las resinas de dispersión, ya que el plastificante tendrá un mayor rendimiento como medio dispersante y se obtendrán menores viscosidades en la pasta formada.

Para mezclas secas de resina de uso general, en cambio es deseable una distribución cerrada de tamaños, con el mínimo de finos y de partículas demasiado grandes. Ya que tanto el exceso de finos como las partículas muy grandes, causan una absorción desigual de plastificante durante el mezclado en seco, y la aparición de geles u "ojos de pescado" en para éstas últimas.

En general las partículas de todas de resinas deben ser esféricas, de tal forma que exista un libre rodamiento, para facilitar el manejo y su procesabilidad. Así mismo en las resinas de dispersión se requiere que las partículas estén libres de aglomeración, para evitar que el plastificante se quede atrapado en los conglomerados de partículas.

5.4.2 Porosidad y Absorción del Plastificante

El interior de las resinas de dispersión y de las resinas modificadas, generalmente es denso y carente de porosidad, de tal forma que al mezclar el compuesto, el plastificante se encuentra en una fase líquida que rodea las partículas, y no se puede obtener una pasta de buena viscosidad. Por el contrario, una resina de mezcla seca esta diseñada para tener una gran porosidad interior, lo que facilitará la absorción de plastificante, dando lugar a una mezcla de gran fluidez.

La **Porosidad total** de una resina puede determinarse por un equipo de intrusión Mercury. Las características de un compuesto plastificado se pueden determinar por la prueba de "Frotamiento con Espátula" (ASTM D-1755, Secc.26), o usando un "Mezclador de polvos" (ASTM D-2396, Secc.26).

El tamaño de partícula, la distribución y la porosidad también afectan la densidad aparente de una resina. Los fabricantes de plásticos usualmente prefieren resinas de alta densidad, ya que con esta se pueden obtener mayores ritmos de producción.

La densidad de una resina puede ser alta si la distribución de partículas es amplia, manteniendo un mínimo de espacio libre entre éstas. Si las partículas fueran grandes y esféricas, se puede obtener un buen flujo en seco. No obstante la densidad a granel y el flujo en seco, deben controlarse a fin de mantener la uniformidad en la absorción del plastificante, y evitar los "ojos de pescado".

5.4.3 Peso Molecular.

El peso molecular se controla durante la polimerización, por medio de la temperatura de reacción. A mayor temperatura menor será el peso molecular resultante. El método industrial para caracterizar el peso molecular del PVC, es la determinación de la **Viscosidad en solución diluida** (estandarizado en la norma ASTM D-1243 Secc.27), también llamada "**Viscosidad Inherente**" o según la IUPAC: "**Viscosidad logarítmica reducida**". Las resinas homopoliméricas comerciales presentan un rango de viscosidad inherente desde 0.5 hasta 1.4 según la siguiente clasificación:

Peso molec.	Visc. inherente
Bajo	0.5 - 0.8
Medio	0.8 - 1.0
Alto	1.0 - 1.2
Ultra Alto	1.2 - 1.4

Las resinas de baja viscosidad son empleadas en los compuestos para moldeo, particularmente aquellas de alta dureza donde se emplean niveles de plastificantes de bajos a medianos. Las resinas con una viscosidad inherente menor a 0.5, tienden a dar baja resistencia por lo que no son comunes a nivel comercial. Las resinas de viscosidad media se usan primordialmente para calandrado y extrusiones rígidas, como las tuberías. Las resinas de alta viscosidad tienen un gran campo de aplicación en procesos extruidos y cobertura de cables.

Las de tipo "ultra alto" son difíciles de procesar, por lo que requieren de plastificantes para poder emplearse. Como regla general, el usuario debe seleccionar la resina de mayor viscosidad compatible con su proceso, a fin de obtener las mejores propiedades posibles.

5.4.4. Reología en Flujo Fundido (Melt flow)

El procesamiento de las resinas de PVC generalmente se concreta al calandrado, extrusión o moldeo. Las cuáles dependen de las características reológicas en estado fundido, tanto de la resina base como de el compuesto. Aún cuando a través de la determinación del peso molecular se puede conocer las características de procesabilidad de una resina, estas solo se pueden comparar contra las de otro homopolímero proveniente de un sistema de polimerización similar. Las características de sus copolímeros en flujo fundido y el efecto de otros ingredientes, deben estudiarse por medio de un viscosímetro para resinas fundidas.

Para el estudio de los plásticos fundidos en un laboratorio, se debe seleccionar un Viscosímetro que cubra un intervalo de velocidad de corte de 1 a 10^4 seg^{-1} .

El rango de velocidades de corte manejado en las resinas procesables esta dado en la siguiente forma:

Para moldeo por compresión	$1 - 10 \text{ seg}^{-1}$
Para Calandrado	$10 - 10^2 \text{ seg}^{-1}$
Para Extrusión	$10^2 - 10^3 \text{ seg}^{-1}$
Para Inyección de moldes	$10^3 - 10^4 \text{ seg}^{-1}$

Los "Viscosímetros Rotacionales", pueden emplearse para medir la viscosidad en pasta de los plastisoles, sin embargo su uso esta limitado a materiales inferiores a 100 segundos recíprocos.

Por medio del "Reómetro de Extrusión Capilar", que es un equipo más versátil, se pueden evaluar muestras hasta de 10^6 seg^{-1} .

Aún cuando el peso molecular y el índice de flujo fundido sirven para predecir la procesabilidad de una resina, no está por demás evaluarla bajo condiciones de proceso simuladas. El "Reómetro de Torque", se emplea para estudiar las características de fusión de la resina a un nivel relativamente bajo de esfuerzo de corte. Este equipo consiste específicamente en una pequeña cámara de mezclado que contiene un rotor manejado a través de un dinamómetro. La resistencia al torque que presenta el material de prueba se registra en una gráfica, que muestra el torque contra tiempo. Este tipo de medición se usa a veces para clasificar el peso molecular de las resinas en un compuesto estandar. Por lo anterior la viscosidad en solución ya no es requerida.

El principal uso del Reómetro de Torque es la evaluación de compuestos en laboratorio, de tal que se pueda predecir el desempeño de los materiales en Banbury y durante el calandrado.

5.5 Formulación de la Resina de PVC

El PVC por si mismo, es rígido, brillante y con un baja estabilidad térmica, por lo que debe ser "formulado" con otros ingredientes a efecto de obtener las propiedades requeridas. Entre estas importantes sustancias encontramos a los *Plastificantes*, *estabilizadores*, *cargas*, *pigmentos*, *lubricantes* y *modificadores*, con las que podemos llegar al compuesto deseado.

Plastificantes: se trata normalmente de líquidos químicamente estables y de bajo punto de ebullición, que al mezclarse con el PVC, le pueden reducir las fuerzas intermoleculares y bajar la temperatura de transición vítrea.

El compuesto resultante aumenta su suavidad , flexibilidad y elongación aun cuando baja su resistencia a la tensión. Asi se puede ajustar la viscosidad del producto fundido a las necesidades de proceso.

Por su compatibilidad los plastificantes pueden dividirse en: *Primarios* y *Secundarios*. Los primeros incluyen a los más compatibles, mientras que los *Secundarios*, -de menor compatibilidad, son normalmente usados en combinación con otros, no como plastificantes únicos. Y las razones de su empleo son principalmente económicas.

Los plastificantes de bajo peso molecular como los ésteres formados a partir de los ácidos ftálicos, adípicos, fosfóricos y sebáceos son conocidos como *Plastificantes Monoméricos*. A los de alto peso molecular y con repetidas unidades moleculares se les conoce como *Poliméricos*. Estos provienen usualmente de ácidos difuncionales adípicos, azelaicos y sebáceos, así como de los glicoles propilénicos y butilénicos.

El más comunmente usado es el **DOP**, ftalato de di-2-dietil-exilo, también conocido como Ftalato de dioctilo. Los ésteres de adipatos, azelatos y sebacatos, se usan para mejorar la flexibilidad a baja temperatura, sin embargo se deben usar en combinación con ftalatos ya que es relativamente alto su costo e indeseable su nivel de volatilidad. Los ésteres del ácido fosfórico, como el fosfato de tricresilo son usados como retardadores de la flama, desafortunadamente tienen baja estabilidad al calor y son sustancias algo caras. El aceite de soya epoxidado, el aceite de linaza y los estearatos epoxidados, no solo plastifican el PVC, sino que ayudan a la estabilización térmica. Su limitación es que no son muy compatibles con el PVC por lo que hay que combinar con otros para evitar que se presente el "sudado" o "sangrado". Sin embargo a pesar de esto su empleo es muy común por las características que imparte.

Estabilizadores como muchos otros polímeros el PVC, bajo los efectos de la temperatura y la luz sufre una activación en su cadena, que en este caso, produce una liberación de átomos de Cl^- e H^+ dando lugar a HCl. Para detener este efecto y estabilizar el polímero de PVC, se incorporan sales metálicas o jabones que reaccionen con el HCl liberado para formar sales cloradas.

Primero se usaron sales de plomo de ácidos débiles. Ahora se usan sales de Bario y de Cadmio de varios ácidos orgánicos para proveer de una razonable estabilidad a largo plazo. Combinaciones de compuestos de Ca-Ba-Zn son usados por dar un buen efecto sinérgico. Para empleo en aplicaciones no tóxicas se usan sales de calcio y de Zinc. Compuestos *Organo-niquelados*, son empleados para procesos severos con alta claridad, así como el caso de productos cercanos a alimentos.

Resumiendo, los compuestos de PVC usan un balance de 3 aditivos:

1. Un aceptor de un jabón metálico ácido.
2. Un quelante, organo-fosfito.
3. Una resina epoxidada o Aceite.

Finalmente también se emplean protectores de la luz ultravioleta como son las benzofenonas y benzotriazoles, aunque su uso es reducido por su costo.

Cargas su objetivo básico es impartir mayor dureza y opacidad a los compuestos, además de reducir costos. Otras ventajas que pueden darnos en aplicaciones directas son: mejorar las propiedades eléctricas, resistencia a la luz ultravioleta y al desgarre.

Durante el procesado reducen la elasticidad del flujo fundido, mejoran la estabilidad dimensional de el producto terminado. Cabe mencionar que el Negro de Humo o Negro de Carbono, útil para refuerzo de los elastómeros, no tiene gran efecto en el PVC, ya que solo puede incorporar pequeñas cantidades, sin perder notoriamente sus propiedades físicas, como la tensión y la elongación a la ruptura.

A continuación se presenta una breve clasificación:

INORGANICOS		ORGANICOS
Arcillas	Talco	Negro de Humo
Micas	Tierra de Diatomáceas	"Wood Flour"
Asbestos	Oxido de Antimonio	(harina de madera)
TiO ₂	Carbonato de Calcio	

Las cargas más comunes son los carbonatos y las arcillas tratadas con un tamaño promedio de partícula de 3 micras.

Colorantes: Aunado al efecto de colorear, un pigmento también tiene que ser considerado por su costo, temperatura de procesado y otros requerimientos de servicio. Usualmente los pigmentos seleccionados no son solubles en el polímero pero de fácil dispersión. Esto debido a que se ha observado que las tintas solubles tienden a facilitar la migración y la aparición de fracturas, además de ser deficiente su estabilidad al calor y a la luz. En seguida se presenta una breve *Clasificación de Colorantes* :

<i>Inorgánicos</i>	<i>Orgánicos</i>
Oxido de Titanio	Ftalocianinas
Oxido de Cromo	Benzidinas
Molibdato Naranja	Quinacridonas
Azul Ultramarino	Rojos Oxinaftoicos

Los colorantes orgánicos se caracterizan por dar un buen brillo y transparencia. Presentan bajo peso específico y alta fuerza de tinción. Sin embargo su desventaja son sus costos y su pobre estabilidad frente al calor comparada con los inorgánicos.

Lubricantes: Se usan principalmente para disminuir la adhesividad de la masa plástica durante el procesado, y consiguientemente para disminuir la fricción interna conforme fluye el producto.

Con esto se obtiene mayor eficiencia en las operaciones de calandrado y extruido. Con un 1% es suficiente cantidad de lubricante para estos efectos ya que una mayor cantidad puede causar hinchamiento y/o exudados.

Ejemplo de estos son: El ácido esteárico y otros estearatos metálicos son los más comunes. también se usan ceras, aceites, polietilenos de bajo peso molecular y silicones.

Modificadores: se trata de polímeros compatibles al PVC, cuyos efectos ayuden a alguna propiedad, ya sea como "Ayuda de proceso" el mejorar el flujo fundido; o mejorando la resistencia al impacto se les llama "Modificadores de Impacto".

Ejemplo de Ayudas de proceso son los polímeros acrílicos, resinas estireno acrilonitrilo y el polietileno clorado, que también sirven como Modificadores de impacto; así como las resinas acrilonitrilo-butadieno-estireno, y otros polímeros injertados.

Normalmente estos polímeros también incrementan los costos del producto.

Capítulo 6

MEZCLAS POLIMERICAS § 14

6.1 Antecedentes

Por definición, cualquier mezcla física de dos o más polímeros diferentes, que no se lleguen a unir por enlaces covalentes es una mezcla polimérica (Polyblend), o como le llaman por hacer una comparación con los metales: **aleaciones poliméricas**.

La idea de mezclar los polímeros no es reciente, la industria del hule la ha usado desde hace décadas. En años recientes ha resurgido el interés, principalmente a causa de la demanda de los plásticos de ingeniería, así como de los elastómeros y fibras especiales. Esto conlleva importantes razones económicas, ya que el desarrollo de un nuevo polímero para cumplir ciertas necesidades específicas es una empresa costosa. Mientras que la simple mezcla de dos o más polímeros representa una gran ventaja a este respecto.

Realmente la mayoría de los polímeros no son compatibles, lo que sucede es que durante el mezclado, los componentes se separan en forma de fases discretas.

No obstante, el objetivo de los central de los desarrollos son las mezclas completamente miscibles. La diferencia entre las anteriores se manifiesta sencillamente por su apariencia, los polímeros que son miscibles dan lugar a polímeros claros o translúcidos, mientras que los otros son opacos; o bien, en otras propiedades, tales como la temperatura de transición vítrea (T_g), para mezclas miscibles muestra un valor intermedio entre las de los componentes por separado, mientras que las de las mezclas no miscibles presentan valores de los polímeros tomados independientemente.

Aún cuando la inmiscibilidad no es un factor limitante para la producción de mezclas comercialmente útiles, las mezclas poliméricas homogéneas son más convenientes ya que se pueden predecir sus características de procesabilidad, además de que en el caso de llevar aditivos no habrá problemas de migración de una fase a otra.

Otro aspecto es que las propiedades físicas y/o mecánicas reflejarán un promedio de las características de cada componente. Se han desarrollado un buen número de tecnologías para la preparación de mezclas de polímeros, también llamadas "polylends".

6.2 Listado de los diferentes tipos de Mezclas Poliméricas

• MEZCLAS MECANICAS

Los polímeros amorfos son mezclados a temperaturas por encima de la T_g y los semicristalinos por encima de temp. de fusión.

• MEZCLAS MECANICO-QUIMICAS

Los polímeros son mezclados a velocidades de corte lo suficientemente altas para causar degradación. Se generan radicales libres que se combinan para formar mezclas complejas, que incluyen componentes en bloques e injertados.

• MEZCLAS EN SOLUCION DILUIDA

Los polímeros se disuelven en un solvente común, el cual posteriormente se remueve.

• MEZCLAS DE LATICES

Se mezclan los polímeros que se encuentran en forma de finas dispersiones en agua y finalmente se coagulan.

• MEZCLAS QUIMICAS:

- Redes Interpenetradas del polímero I P N

Un polímero entrecruzado es henchido con un monómero diferente, entonces este es polimerizado y se promueve su entrecruzamiento.

- Red Semi-interpenetrada Semi-I P N o Pseudo I P N

Un monómero polifuncional es mezclado con un polímero termoplástico, entonces el monómero es polimerizado para formar una red

-Red polimérica de Interpenetración Simultánea S I N

Se mezclan monómeros diferentes, se homopolimerizan, y se entrecruzan simultáneamente pero sin ningún mecanismo de interacción.

.-Red Elástica Interpenetrada I E N

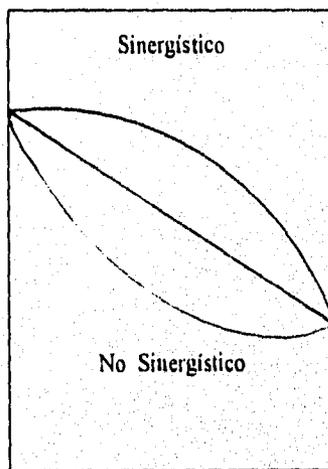
Una mezcla de latices es inducida al entrecruzamiento después de coagularla.

En el caso de una mezcla binaria homogénea, se puede cuantificar una propiedad particular P , usando una relación semi-empírica como la siguiente:

$$P = P_1\Phi_1 + P_2\Phi_2 + I\Phi_1\Phi_2$$

Aquí Φ representa la fracción en volumen de la muestra y la I es un término de interacción, que puede ser negativo, positivo, o valer cero. En el caso de las propiedades sean estrictamente aditivas $I=0$. Si la I es positiva la propiedad en cuestión es mejor que el promedio en peso, entonces podremos denominar a esta mezcla como "sinérgica". En el caso opuesto, cuando I es negativa, y la propiedad no es mejor que el promedio, se denomina al producto "no-sinérgico".

Estos conceptos se pueden apreciar en la gráfica que representa el valor de la propiedad contra su concentración. Al parecer son atracciones dipolo-dipolo, las responsables de las uniones entre los componentes de los polímeros; y las que dan lugar a los comportamientos sinérgicos o no-sinérgicos de las mezclas poliméricas. Así mismo la morfología puede tener un importante efecto en las mezclas poliméricas.



Concentración Φ

Por ejemplo, la combinación de polietileno de baja densidad (LDPE), con un hule etileno-propileno-dieno (EPDM), muestra buenos efectos en la resistencia tensil, cuando este último está cristalizado parcialmente. Sin embargo, cuando el EPDM se encuentra en estado amorfo el efecto neto es "no-sinérgico".

La estereoquímica también es importante, ya que mientras el poli-(metacrilato de metilo) sindiotáctico es miscible con el PVC hasta ciertas concentraciones; el polímero en forma isotáctica es totalmente inmiscible sobre cualquier nivel de composición.

El principal problema a enfrentar para el desarrollo de las mezclas o "poliblend", es el predecir la miscibilidad. Un criterio importante para esto es considerar las diferencias en *momento dipolo* y sus interacciones.

La predicción de propiedades para las mezclas no miscibles, es mucho más complicada. Los intentos para determinar relaciones aditivas son difíciles por las variaciones morfológicas, que suceden por efecto de las condiciones de proceso.

Normalmente uno de los polímeros constituye la fase continua, el cual influye principalmente en las propiedades del producto, y el otro es la fase dispersa, en formas de fibrillas, laminillas, esferas, etc. Por ejemplo, el producto de una mezcla 50:50 de poliestireno-butadieno será dura cuando el poliestireno sea la fase continua, y suave cuando ocupe la fase dispersa. De igual forma una mezcla de polímeros puede llevar ambos componentes dispersos como fases continuas.

El principal problema con las muestras inmiscibles es la pobre atracción entre las zonas limítrofes de las fases, lo que puede dar lugar a una separación de estas, al aplicarle algún esfuerzo.

Para mejorar la compatibilidad entre las fases inmiscibles, se han desarrollado procedimientos ingeniosos, un ejemplo de estos son las redes interpenetradas mencionadas anteriormente.

En estos casos los polímeros son unidos por medio de redes tridimensionales profusamente dispersas, lo que da lugar a un fenómeno denominado como "Enlazamiento Topológico".

Tales mezclas aún muestran separación de fases, pero en forma de microdominios, que pueden variar en tamaños de acuerdo al grado de inmiscibilidad.

Otra tentativa es la incorporación de "compatibilizadores" a la mezcla, con el fin de mejorar la adhesión entre las fases. Por ejemplo, consideremos la mezcla de dos homopolímeros (A) y (B). Si agregamos un copolímero de A Y B en bloque a la mezcla, las afinidades naturales de los bloques por sus homopolímeros, servirán para localizar sus copolímeros en las zonas limitantes entre las fases y las ayudará a mantenerse unidas. La desventaja de este sistema es que normalmente los copolímeros en bloque son de alto costo. Por otra parte no todas las mezclas inmiscibles necesitan un agente interfacial. Algunos tipos comerciales de polipropileno de alto impacto, consisten de mezclas inmiscibles de polipropileno con un copolímero etileno-propileno, el cual mantiene un aceptable enlazamiento por la afinidad natural del homopolímero sobre los segmentos de polipropileno del copolímero.

Hasta ahora el intento más exitoso para compatibilizar mezclas de polímeros, desde un punto de vista comercial, es la generación de copolímeros *Injertados "in situ"*, con lo que se logra una mejora en el enlazamiento de fases inmiscibles. Un ejemplo de esto son los polímeros ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), usados como plásticos de ingeniería. Aún cuando el número de injertos que se logran es bajo, es suficiente para proveer la adhesión interfacial necesaria.

En las mezclas inmiscibles el aspecto de mayor importancia lo reviste el mantener un adecuado control de la fase morfológica. Ya que no obstante que tengan sus desventajas, tienen una mayor aceptación que las mezclas miscibles, basta mencionar que incluyen tanto a las fibras como a los plásticos de ingeniería.

Capitulo 7

PROCESO INDUSTRIAL

Una vez determinada la proporción del combinado NBR/PVC, la manufactura del producto y su calidad, se definen virtualmente partir de la selección de las características apropiadas del hule nitrilo, la resina de PVC y de los aditivos que se utilicen.

En cuanto al elástomero las propiedades a considerar en la selección son: la viscosidad Mooney y el contenido de acrilonitrilo. El valor recomendable para la viscosidad se fija en función de considerar un punto de equilibrio entre la procesabilidad y la resistencia a la dispersión. Esto es, que si la viscosidad es alta, su procesabilidad es baja y se logra una más fácil dispersión, mientras que una baja viscosidad ayuda a la procesabilidad, pero ocasiona una baja dispersión del PVC. Después de algunas pruebas físicas en laboratorio, se encontró que el valor que satisface este punto es una viscosidad Mooney media, 47 (ML 1+4, 100 °C).

Otro aspecto a considerar es el contenido de acrilonitrilo, ya que debe ser tal que equilibre la facilidad para la completa dispersión de PVC y la habilidad para retener sus propiedades a bajas temperaturas: ya que a menor contenido de acrilonitrilo mejora la dispersión del PVC, pero se empobrecen sus propiedades a bajas temperaturas.

El valor seleccionado para tal efecto es un contenido medio 34-38 % en peso de ACN, en combinación con el polibutadieno. En este caso se usa el tipo comercial con 34%.

Para la selección de la resina de polivinilo PVC se considero su viscosidad y tipo de fabricación, ya que se llevo a la conclusión experimental de que se obtenian mejores resultados con resinas polimerizadas en suspensión y de peso molecular medio-alto.

Dentro de las marcas comerciales empleadas están : PRIMEX P-225-2 y VYNICEL 103-EPF-76 de CYDSA.

Los aditivos que se emplean comprenden estabilizadores, que protegen el PVC contra la degradación y los plastificantes que facilitan el proceso de incorporación de todos los aditivos y finalmente la homogeneización del producto.

Dentro de los estabilizadores utilizados están el MX-7500 a base de Bario y Cadmio y un fosfito quelante. En cuanto a plastificantes se usa una mezcla de aceite de soya epoxidado y de Ftalato de dioctilo (DOP).

El proceso para obtener la mezcla de NBR/PVC por coprecipitación, fue un desarrollo interno, por lo que HULES MEXICANOS es propietaria de de la patente de ésta tecnología.

7.1 Proceso de Producción

A continuación se hace una descripción del proceso que realiza HUMEX para la producción de la mezcla polimérica NBR-PVC:

I. Fabricación del Látex.

El látex de acrilonitrilo-butadieno o látex de NBR, se obtiene de la reacción de copolimerización efectuada en un proceso intermitente por lotes en una emulsión acuosa a una temperatura cercana a los 13° C. El proceso se representa en el esquema # 7.1 descrito según los siguientes pasos:

A) Recepción y Almacenamiento de Monómeros:

· Acrilonitrilo (A C N)

El ACN "fresco" se recibe de ferrotanques o auto tanques en forma líquida, con una pureza mínima de 99 %. Este contiene un inhibidor (p-metoxifenol), para evitar la polimerización espontánea durante su manejo.

El ACN se almacena en tanques a presión (tipo salchicha) con atmósfera inerte de nitrógeno y a baja temperatura, de donde se bombea directamente a los reactores de polimerización.

· Butadieno (B D)

Parte del butadieno fresco se recibe en la planta de Humex por un ducto que viene como producto directamente de la refinería de Cd. Madero, o bien de sus esferas donde se recibe el Butadieno importado que llega en buques tanque.

Al llegar a la planta es almacenado a presión en esferas de acero inoxidable y a baja temperatura. Este monómero viene con 98.9 % de pureza mínimo y contiene un inhibidor (tertbutil-catecol) para inhibir la polimerización espontánea.

Las cargas de butadieno para los reactores (BD de la cadena), son una mezcla de butadieno fresco y el recuperado de la elaboración del hule estireno-butadieno y del mismo NBR, el cual lleva una pureza entre 92 y 96%, al cual previo a la entrada al reactor es lavado con sosa y agua en una torre de despunte, para eliminar el inhibidor y algunos residuos del recuperado.

B) Preparación de Soluciones.

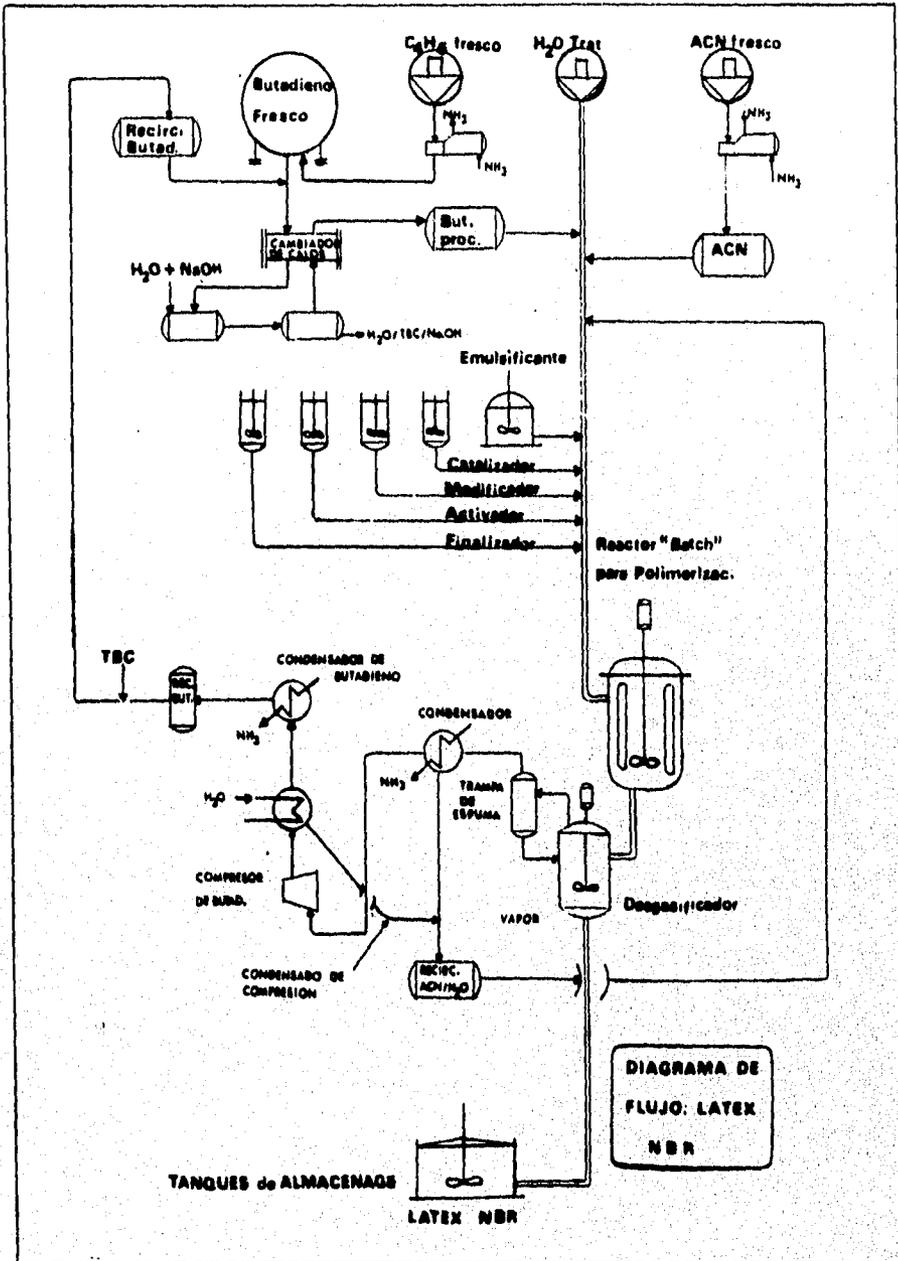
b.1) Emulsificante.

Para la copolimerización del acrilonitrilo con el butadieno, se usa como emulsificante una mezcla de sales alkil-naftalénicas del ácido dodecibencensulfónico preparadas en un tanque con agitación mecánica. al que se le agregan además hidrosulfito de sodio como emulsificante, sosa, Kalex (sal tetrasódica del E.D.T.A.) y otros reactivos en menor proporción y el agua suavizada caliente. La emulsión se analiza para controlar el pH, el contenido de sólidos y de hidrosulfito de sodio.

b.2) Activador.

Esta solución se prepara en un tanque donde se disuelven el sulfato ferroso, la sal tetrasódica del E.D.T.A (agente secuestrante), sulfoxilato de sodio (activador), y otros reactivos en agua suavizada, con ayuda de agitación mecánica.

El juntar el activador con el catalizador, forma un sistema de oxidación reducción (REDOX), el cual genera los radicales libres que inician la reacción.



b.3) Catalizador.

Este reactivo es un peróxido orgánico, recibido en tambores con 55 % de pureza, los cuales son vaciados a un tanque retenedor que esta colocado sobre una báscula.

b.4) Modificador.

Se trata de un alquil-mercaptano, que se adiciona directamente a los reactores. Su función es la de controlar el tamaño y peso molecular de las cadenas del polímero.

b.5) Finalizador.

Es una solución de thio-stop, nitrito de sodio y la dietil hidroxil amina DEHA, que se prepara y se mantiene a temperatura ambiente en su tanque de retención. Su finalidad es bloquear los radicales libres y terminar la reacción.

C.) Reacción de Polimerización

La copolimerización del ACN con BD se efectúa actualmente en México en un proceso intermitente por lotes en reactores aislados, a los cuales se alimentan los reactivos de cada carga en forma ordenada, manteniendo una agitación continua y condiciones constantes de presión y temperatura.

Inicialmente se cargan los monómeros, el butadieno y el ACN fresco, en seguida se carga el ACN recuperado con agua condensada procedente del área de recuperación, junto con el agua fría tratada, se adiciona el modificador, el emulsificante y el catalizador. Se arranca el agitador, se adiciona el agua suavizada y se controla la temperatura a 13°C. Se alimenta el activador cuando da inicio la reacción, la cual llega hasta el 90 % de conversión en 12 hrs. aproximadamente. Durante la reacción se va monitoreando la conversión, el acrilonitrilo reaccionado y la viscosidad Mooney del material coagulado.

Cuando se alcanza el valor meta en los parámetros mencionados sobre el lapso de residencia programado, se agrega el finalizador.

El control de temperatura de la reacción de polimerización, se efectúa a través de un sistema de expansión de amoníaco líquido, dentro de placas de enfriamiento colocadas dentro de los reactores.

D) Recuperación de Monómeros

d.1) Desgasificación y despunte de látex.

Una vez terminada la reacción, el látex producido, que contiene butadieno y acrilonitrilo sin reaccionar, se transfiere por gravedad a los llamados "despuntadores", donde se inyecta vapor de baja presión, para evaporar primeramente el butadieno; y posteriormente se aplica vacío (unas 180 mmHg), para separar el ACN.

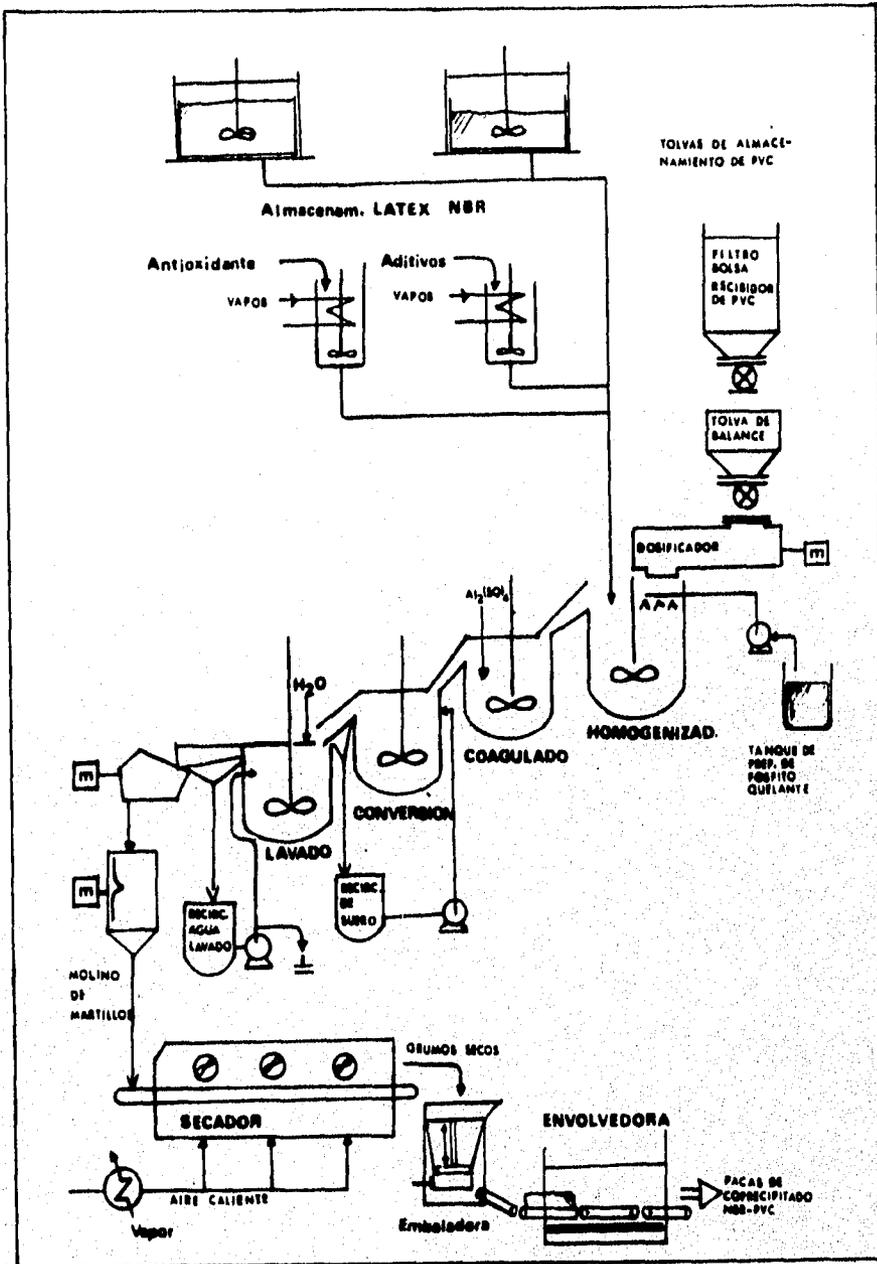
d.2) Sistema de condensación de vapores de butadieno y ACN.

El butadieno vaporizado durante la operación de despunte, sale por la parte superior de los recipientes, pasando por un tanque removedor de espuma hasta un condensador a vacío, enfriado con amoníaco y después a un separador líquido-vapor, en los cuales se condensan y colectan pequeños volúmenes de butadieno y vapor de agua.

Los vapores de butadieno se comprimen y se envían a almacenamiento como butadieno recirculado.

El ACN y vapor de agua, despuntados durante la operación a vacío, pasan de manera similar al removedor de espuma, al condensador y al separador; de donde el condensado de vapores de agua y ACN, se colecta y se bombea a un tanque de almacenamiento.

Esquema 7.2



E) Almacenamiento y Mezclado de Látex

El látex despuntado se transfiere a los tanques de almacenamiento. Estos tanques están equipados con agitador tipo turbina, de manera que se van mezclando los látices procedentes de diferentes lotes. Una vez que este látex final es evaluado para determinar que está dentro de las especificaciones necesarias se empleará para la fabricación de las mezclas de NBR/PVC.

7.2 Mezclado del Látex de Acrilonitrilo-Butadieno con el PVC.

Esta parte del proceso tiene una operación continua. Diseñada para una capacidad de producción de Aproximadamente 1500 toneladas por año (incluye a ambos tipos de producto N-870 y N-850), en cuanto a la capacidad diaria puede llegar a 80 toneladas.

- El proceso se representa en el esquema 2.

1) Recepción y manejo de ingredientes:

RESINA DE PVC

Se recibe en bolsas de polipropileno de 1 tonelada de capacidad, que se descargan a tolvas equipadas con válvula y charola para descarga por succión. La tolva está conectada a un sistema neumático para el transporte del PVC a un filtro bolsa receptor de polvos, el cual opera con un ciclo de sacudido periódico; el filtro tiene en su parte inferior una válvula rotatoria, la cual transfiere el PVC a una tolva de balance, la cual a través de otra válvula rotatoria dosifica el PVC al tanque homogeneizador.

LÁTEX DE NBR.

Este látex procedente de los tanques de almacenamiento y mezclado, se bombea hacia la estación de medición de la línea de terminado; posteriormente se inyectan y mezclan en la

línea el antioxidante y los aditivos. Finalmente esta mezcla se descarga en el homogeneizador.

ANTIOXIDANTE

El antioxidante usado es un Bisfenol alquilado, tiene el nombre comercial de Naugawhite, el cual por su alta viscosidad se calienta con vapor y se inyecta por medio de bombas dosificadoras a la línea del látex.

ADITIVOS (Plastificante y Estabilizador)

Los aditivos consisten en: Estabilizador Ba-Cd., y plastificantes aceite de soya epoxidado y dioctil ftalato, los cuales son mezclados en un tanque enchaquetado (con vapor) mediante agitación mecánica. La mezcla se transfiere a un tanque retenedor, de donde succionan las bombas dosificadoras para inyectarlo directamente en la línea del látex.

QUELANTE

El fosfito quelante es un estabilizador para el PVC contra la acción de la luz y la temperatura, que no puede ser mezclado con los otros aditivos porque reacciona con ellos; por tal requiere de un sistema de dosificación por separado para alimentarse al tanque homogeneizador.

2) Tanque homogeneizador

Es un tanque equipado con agitador mecánico de alta velocidad, al que se descargan por medio de bombas dosificadoras el PVC, el látex de NBR con antioxidante, los aditivos y se esprea el agente quelante. Durante su operación se homogeniza la mezcla logrando la dispersión del PVC en el NBR; la emulsión resultante se desborda y se transfiere al tanque de coagulación.

3) Coagulación, lavado y decantado.

La coagulación se efectúa en un tanque con agitación continua, se alimenta la emulsión proveniente del homogeneizador y se adiciona una solución de sulfato de aluminio y etilen amina, con lo que se logra el cremado, la conversión del jabón y la formación o precipitación de los grumos, los cuales están formados por la mezcla NBR/PVC con sus aditivos. La mezcla de grumos y suero se desborda por gravedad hacia una malla vibratoria. El suero escurre a un tanque de retención, en tanto que los grumos pasan al tanque de lavado, donde las sales solubles adheridas a los grumos se remueven por medio de agua suavizada. La mezcla de grumos y suero (agua resultante del coagulado) se desborda a otra malla vibratoria, donde el agua escurre a un tanque de recuperación. Los grumos por su parte son conducidos hacia el extrusor, donde se exprimen y se obtienen grandes aglomerados de hule (NBR/PVC).

Estos se transfieren por medio de un transportador de gusano hasta el molino de martillos, en el cual se rompen los grandes aglomerados en pequeños grumos, que se distribuyen y transportan en la malla que los introduce al secador.

4) Secado, embalado y almacenamiento.

El secador es un túnel metálico, donde una corriente de aire calentado previamente con vapor de baja presión, fluye a través de la unidad con cierta recirculación y a una temperatura controlada para remover la humedad de los grumos.

Los grumos secos a la salida del secador se alimentan a una tolva con control de peso, la que deja caer solo una cantidad determinada hacia la embaladora, donde una prensa hidráulica forma pacas del producto con un peso de 33 kgs. aproximadamente.

Finalmente, las pacas se envuelven o se meten en bolsas de polietileno negro, y se sellan para aislar el material de la luz y la humedad.

Hasta aquí, se tienen pacas de hule "coprecipitado" de un color blanco-cremoso, en el cual existe una unión física de los polímeros sin la debida homogenización.

7.3 Homogenización Mecánica

Fase de Homogenización o "FLUXADO"

El proceso denominado "fluxado" es un proceso en cual el PVC, disperso y ocluido en el NBR, se funde y se incorpora a la estructura del hule, por efecto de trabajo mecánico y temperatura; formando un producto homogéneo, de mejores propiedades respecto al material sin fluxar.

La operación se efectua en un mezclador interno llamado BANBURY. El proceso de fluxado se presenta en el esquema No 7.3 y consiste en los siguientes pasos:

i) Transporte y preparación de cargas.

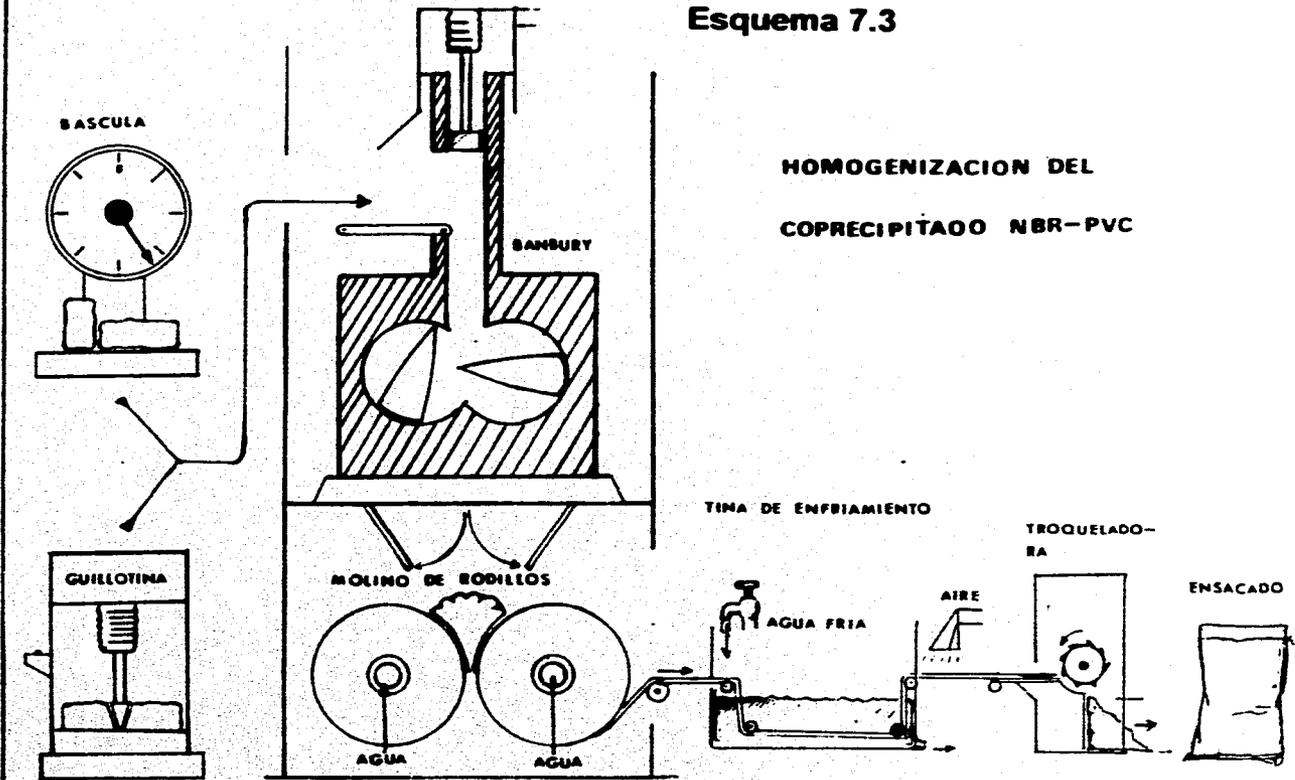
Se sacan las pacas de material de las bolsas negras de polietileno y se preparan las "cargas" de llenado acuerdo a la capacidad de la cámara del Banbury.

Normalmente se aplica un factor de llenado de 0.9 para equipos con buena eficiencia de trabajo (generalmente por tratarse de equipos viejos hay que hacer ajustes, especialmente si no hay sistemas de enfriamiento para la cámara .

Una ves determinado este dato se precisa el peso de la carga, cortando las pacas con una guillotina hidráulica.

Esquema 7.3

HOMOGENIZACION DEL
COPRECIPITADO NBR-PVC



ii) Trabajo en Banbury y Molino de rodillos.

En función de las condiciones en los equipos hasta ahora empleados, se manejan los siguientes factores : en Banburys de buena eficiencia , se fijan ciclos de trabajo, con los que busca llegar a la temperatura deseada de descarga sin rebasarla, esto es entre 155 a 160°C, en un máximo de 6 minutos, de lo contrario se producirá la degradación y hasta el quemado del material al exceder cualquiera de estas limitaciones.

Del Banbury , el hule homogeneizado cae hacia el molino de rodillos, donde el material se lamina y se busca disminuir rápidamente su temperatura por medio del embandamiento ayudado por el flujo interno de agua de enfriamiento de los rodillos.

Es importante mencionar que el material durante el *embandado* cambia paulatinamente su apariencia, de un color lechoso beige claro (como la paca) a un color miel translúcido, debido al compactamiento y a la liberación del aire atrapado en forma de diminutas burbujas. La lamina que se saca del rodillo por medio de cuchillas sobre el tambor, debe tener entre 80 y 90 °C máximo; se envía entonces como tira continua, del molino, al tanque de enfriamiento donde se hace circular en forma continua.

iii) Tina de enfriamiento, enpacado.

El material laminado en el molino de rodillos que ya presenta uniformidad en su apariencia, se pasa una tina de agua , para reducir aún más su temperatura. Este paso es muy importante porque éste producto libera el calor muy lentamente y si se estibase o si se manda al desmenuzado en estas condiciones, se favorecerá el oscurecimiento del material , lo cual aún cuando no afecta senciblemente sus propiedades, le da mala apariencia. Una vez que ha llegado hasta los 40 °C aproximadamente, se elimina el agua por soplado de aire sobre las laminas, o dejando escurrir hasta sequedad. Cabe mencionar que el paso por el agua no afecta el producto por su gran estabilidad y permeabilidad.

Posteriormente se pasan las tiras o la tira continua (dependiendo del sistema) a una troqueladora a fin de que el material sea cortado en pequeños trozos según se requiera. Es importante mencionar que se da este acabado del material, con objeto de evitar problemas de adhesión con lo que se obtiene una mayor facilidad de procesamiento. Finalmente el material se empaqueta en bolsas negras de polietileno de 25 kg. de capacidad.

7.4 Especificaciones de las principales MATERIAS PRIMAS:

A continuación se muestra una breve descripción de los requerimientos para las principales materias primas involucradas en el proceso.

_ Butadieno

Gas incoloro e inodoro, se almacena y se utiliza líquido menos de 5 °C, y a mayor presión que la atmosférica, durante su almacenamiento se estabiliza con p-terbutil catecol.

Formula $--- (H_2C = CH - CH = CH_2)_n ---$; 1,3 Butadieno

Pureza mínima = 99.6 %

_ Acrilonitrilo.

Líquido incoloro, cristalino, combustible y muy tóxico, se debe almacenar en atmósfera inerte, porque las mezclas con oxígeno son muy explosivas.

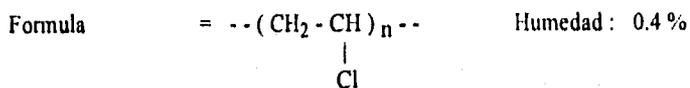
Formula = $HC = CH - CN$; Cianuro de Vinilo

Pureza mínima = 99.0 %

_ P.V.C. (Policloruro de Vinilo)

_ P.V.C. (Policloruro de Vinilo)

Homopolímero del cloruro de vinilo (cloroeteno), con comportamiento termoplástico, presentación: polvo blanco polimerizado en suspensión, peso molec. promedio: medio-alto (K_65)



Pureza mínima = 99.0 % Peso Especifico : 1.39 a 1.41

Cenizas = 0.25 % máx.

7.5 Especificaciones de Producto Terminado

A continuación se presentan las propiedades evaluadas en producto terminado para propósitos comerciales, la cuales se refieren a el material homogeneizado y sin realizar un compuesto patrón. Aún cuando también se le puede evaluar en un compuesto estandar como el que presenta la ASTM para el hule Nitrilo (D- 3187).

NBR/PVC Proporc:	N-850 50:50	N-870 70:30	N3447 100: 0
Viscosidad Mooney (1+4', 100 °C) <i>Rotor:</i>	55-65 <i>MS</i>	73 - 85 <i>ML</i>	44 - 52 <i>ML</i>
Cont. PVC(% Peso)	45 a 52	25 a 32	- 0 -
Cenizas (% peso máx)	1.2	1.0	0.75
Peso Especifico	1.13 a 1.15	1.07 a 1.09	0.98
Tipo de Antioxidante	No manchanie	No manch.	No manch.
Humedad (% peso máx)	0.4	0.4	0.7

Apariencia del Producto Terminado:

A la salida del molino se obtiene una banda translúcida de color beige claro, la cual oscurece un poco y se torna mas opaca conforme se enfría. De tal que finalmente queda una banda plástica (poco elástica) de color miel, de baja adhesividad; lo que marca una gran diferencia con respecto a una banda del hule crudo la cual presenta una buena adhesividad y elasticidad.

El producto después es cortado en pequeños trozos (a manera de pellets) para facilitar su empleo, especialmente para aplicaciones como modificador de plásticos, ya que para el medio Hulero no es necesaria esta presentación, pues se pueden usar pedazos de la banda tanto en Bambury como en molino, ya que con el trabajo mecanico desarrolla fácilmente calor y reblandece, dando lugar a una buena adhesión .

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Capítulo 8

CARACTERÍSTICAS DE LAS MEZCLAS DE HULE NITRILLO CON PVC (50:50 % y 70:30 %)

8.1 Características

Las propiedades o características de los polímeros combinados de hule nitrilo con PVC, dependen tanto de las características de cada uno por separado, como de la proporción en el producto final. En el caso de las mezclas disponibles actualmente en México, solo son dos y están clasificadas por el contenido de resina de policloruro de vinilo, ya que ambas tienen como base el mismo elástomero de contenido medio de acrilonitrilo. Su nombre comercial es HUMEX N-850 y N-870, en los cuales hay una proporción de hule nitrilo : PVC de 50:50 % y 70:30 % respectivamente. Esto es, que se trata de combinaciones cuya principal aplicación en México esta enfocada al área de los hules vulcanizables, no obstante sí es posible su aplicación en otras áreas. El problema para tal empleo radica en la en la presentación del producto, ya que aun cuando ya se ha fabricado en pellets, lo más adecuado para su aplicación para la industria plástica, es en forma de polvo, lo que se logra por medio de la adición de cargas antiadherentes.

Para tener una imagen más clara de las características de la mezcla polimérica, se enlista a continuación un comparativo de las ventajas que se obtienen con respecto a los compuestos de hule nitrilo convencional.

1. Se obtiene una mejor resistencia al ozono e intemperie, con poca o ninguna adición de agentes protectores.
2. Se obtiene una mayor resistencia a la flama.
3. Mayor resistencia al aceite y fluidos aromáticos.
4. Mayor resistencia al calor.
5. Mayor resistencia a la abrasión.
6. Mayor resistencia al desgarre.

Así mismo, al comparar con compuestos de hule policloropreno convencional se encuentran las siguientes ventajas:

1. Mejoras en costos por su mayor aceptación de cargas y plastificantes.
2. Mucho mayor facilidad de procesado, lo que redundará notoriamente en el aspecto económico.
3. Mayor resistencia al calor y a los aceites.
4. Mejor comportamiento frente a la exposición a ozono.
5. Mayor resistencia a la humedad.
6. Mayor resistencia a fluidos aromáticos.
7. Mayor resistencia a la abrasión y al desgarre.

No obstante, también debe mencionarse que a la par de todas estas ventajas para el NBR/PVC, este producto no tiene las características de elasticidad y resiliencia en compuesto, que llegan a dar los policloroprenos convencionales. Por lo que se emplean combinaciones con hule natural u otros polímeros para compensar este aspecto.

8.2 Procesabilidad

Un aspecto muy importante en la selección de un elastómero, además de sus propiedades finales, es su comportamiento durante las operaciones de preparación para la elaboración del producto terminado. Este aspecto es denominado *Procesabilidad*. Los elastómeros NBR/PVC, presentan la ventaja de poder emplearse en equipos de proceso convencionales, sin infringirles grandes cargas de trabajo (como sucede con el hule natural y el policloropreno), ya sea en el mezclado, extruido o calandrado.

En el caso del mezclado, este puede realizarse por medio de cualquiera de los siguientes procesos típicos:

En el mezclador interno o Banbury, se puede efectuar el trabajo en una o dos "etapas".

En el primer caso hay que seleccionar los ingredientes y un nivel apropiado de cargas , ya que hay que considerar el hecho de que los hules nitrilo (y NBR/PVC), también generan una buena cantidad de calor durante su "masticado".

De efectuarse el mezclado completo de todos los ingredientes en un solo paso, sin considerar esto, se puede dar lugar a una "prevulcanización"; por haberse llegado a una temperatura que comience prematuramente la vulcanización , y/o a una mala dispersión de los hulequímicos o las cargas, por tratar de preverlo. Esto se manifiesta como grumos en la lámina, heterogeneidad en su densidad, y menores propiedades físicas en producto terminado, con respecto a las esperadas.

Para evitar esto, se deben emplear sistemas de control de temperatura, o bien efectuar el mezclado en dos pasos, que es lo más comúnmente usado. Este proceso consiste del mezclado de los polímeros, cargas, plastificantes, antioxidantes y en muchos casos el azufre, en una primera etapa; que es cuando se genera la mayor parte del calor.

Entonces se descarga el producto, se lamina en el molino y se deja enfriar. Posteriormente la banda (lámina) ya atemperada y con "reposo" (que además permite un favorable ordenamiento de cadenas), se vuelve a cargar al mezclador interno y entonces se le agregan los aceleradores, activadores y vulcanizantes.

Este proceso es ventajoso porque logra una mejor dispersión, y mejores propiedades en los productos finales.

Existe otro tipo de mezclado denominado "Invertido o Sandwich", en el cual, al principio se mezclan bien los plastificantes, las cargas y el antioxidante, y después se agrega él, o los polímeros.

Dependiendo de la susceptibilidad de los aceleradores y vulcanizantes, estos se agregaran al principio con las cargas, - o al final -, después de lograr una buena incorporación de las cargas a los polimeros. Este tipo de proceso es eficiente cuando se usan grandes cantidades de plastificantes y cargas.

También se pueden elaborar compuestos de NBR/PVC en molino de rodillos, ya que el polímero hace "banda" fácilmente y no da problemas para la incorporación de ingredientes más allá de la necesaria habilidad para incorporar los polvos sin dejar que ocurran continuos derrames a la charola, ya que presenta un buen nivel de aceptación de cargas. Por esta razón, también es recomendable cuando un compuesto se ha formulado para una rápida vulcanización, ya que existen tendencias de "prevulcanización" al mezclar en banbury.

Es importante mencionar que cuando se tenga que emplear azufre, se recomienda que sea del tipo denominado de "*superficie tratada*", y adicarlo desde el principio, cualquiera que sea el proceso que se quiera aplicar.

Esto se debe a que la solubilidad de los diferentes tipos comerciales de azufre es menor en los nitrilos, que en otros tipos de hules. En estos casos, para evitar la prevulcanización, solo se requerirá agregar los activadores y aceleradores al final del mezclado.

En lo que corresponde a los procesos de extrusión o calandreado, los compuestos con NBR/PVC, presentan un muy buen comportamiento para su manejo, obteniéndose buenos tiempos de procesado, superficies tersas y con gran estabilidad dimensional; gracias en buena parte a su componente plástico (PVC). Esto significa que no tienen tendencia al hinchamiento, ni a la retracción; cualidades muy apreciadas en los perfiles extruidos.

CAPITULO 9

USOS Y APLICACIONES

9.1 Aplicaciones

Dadas las características antes mencionadas, este tipo de mezclas NBR/PVC se emplean principalmente para los siguientes usos:

- Aislamiento para cables y alambres (cubiertas).
- Mangueras automotrices, cubierta de mangueras .
- Artículos Mecánicos, como sellos, empaques, O'rings, etc.
- Suelas industriales, deportivas, tacones.
- Rodillos completos o cubiertas, para sistemas de impresión con tintas.
- Bandas transportadoras, bandas para transmisión de potencia.
- Aislamientos térmicos.

9.2 Diseño de Compuestos.

Virtualmente todos los compuestos de hule se diseñan para cumplir especificaciones, que pueden ser sencillas o muy complejas, dependiendo de su aplicación o su uso final.

Como punto de referencia podemos mencionar que prácticamente todos los materiales usados para formular hules nitrilo (NBR), son compatibles con las mezclas NBR/PVC.

A fin de profundizar en este aspecto a continuación se describe el efecto de los diferentes tipos de ingredientes en una formulación:

Plastificantes :

Los plastificantes tienen como función principal, mejorar la procesabilidad de los compuestos, así como influir en algunas de sus propiedades, según el servicio que se requiera. Sin embargo la alta resistencia a los aceites de las mezclas NBR/PVC es una importante limitación para la selección de el tipo de plastificantes o "ablandadores".

Los más recomendables a seleccionar son algunos aceites aromáticos (compatibles en poca cantidad), aceites derivados polares y algunos del tipo éster.

La compatibilidad de los plastificantes del tipo éster, depende dos factores: de su tipo y del contenido de acrilonitrilo en la mezcla. Ya que el grado de compatibilidad disminuye conforme este último aumenta.

Entre los plastificantes de uso más común para los hules nitrilo y las mezclas NBR/PVC, se puede mencionar el Ftalato de dibutilo (DBP), el ftalato de dioctilo(DOP) y el aceite de Soya epóxidado, en proporción media de 15 p.c.h.

Por ejemplo, para la aplicación en compuestos que van a someterse a bajas temperaturas (-30°C), los mejores resultados se obtienen con una combinación de dos o tres plastificantes del tipo éster. Para compuestos claros con buena resistencia al color se recomienda incluir 25 partes de Sebacato de Dioctilo.

En algunos casos se hace necesario mezclar los plastificantes del tipo éster con las resinas de Cumarona-Indeno, para obtener un balance entre la flexibilidad a baja temperatura y la no extractabilidad. (característica cuya ausencia se manifiesta con el tiempo, como una resequedad en la superficie del producto).

Para aplicaciones donde la resistencia al calor es el principal requisito, son recomendables plastificantes del tipo poliéster y las resinas Cumarona-Indeno. Estas últimas también favorecen la pegajosidad en crudo de los compuestos, junto con otras como las resinas fenólicas, el DBP y DBS (dibutil sebacato).

Cargas:

Debido al PVC en la mezcla de estos hules combinados, se puede lograr una alta resistencia a la tensión sin la necesidad de cargas, por lo que al incorporarle cargas reforzantes se pueden obtener compuestos con una resistencia extremadamente alta.

En la formulación de los hules NBR/PVC, también pueden usarse todas las cargas convencionales que se emplean con otros hules. Entre éstos el Negro de Humo o Negro de Carbono, producto de la combustión controlada de los residuos pesados de la destilación de las gasolinas, se emplea como la carga reforzante primordial para la industria hulera, que no requiere de la elaboración de productos de color. Ya que por su fuerte carácter de tinción, fácilmente cubre cualquier color dando lugar a un compuesto negro. No obstante su capacidad de reforzamiento es muy superior (sin importar el grado), comparada con cualquier otra carga comercial.

Dentro de las cargas blancas, las más importantes son las silicas tratadas, "tierras de diatomáceas", silicatos de aluminio (como el caolín duro). Ya que son de las pocas que confieren cierto carácter reforzante y endurecedor a los compuestos. No obstante en el caso de las silicas tratadas no deben emplearse en aplicaciones que requieran una buena resistencia a la humedad, por su marcada tendencia a retenerla.

En general el resto de las cargas blancas como los carbonatos, el caolín suave, el bióxido de titanio, etc., son denominadas como "Inertes", es decir, que no ayudan a mejorar las propiedades físicas de un producto, su inclusión solo tiene como motivo el abaratamiento del compuesto a través de lograr un mayor volumen de material.

Es importante mencionar que la selección de estos ingredientes redundara en el decremento de las propiedades del compuesto elaborado. En el caso particular de la mezcla nitrilo/PVC, tiene la ventaja de lograr mantener buenos niveles de resistencia a la tensión aún con la inclusión de cargas inertes.

Agentes Vulcanizantes :

Para la vulcanización de los hules NBR/PVC, también se pueden aplicar cualquiera de los sistemas convencionales ya establecidos, esto es, con Azufre, por: Donadores de azufre, o bien por Peróxidos.

Los sistemas a base de *Azufre* están basados en la inclusión de cuando menos 0.5 partes de azufre por cien de hule, a demás de uno o varios aceleradores.

Los sistemas de *Donadores* de azufre son aquellos que contienen una mínima cantidad, o nada de azufre elemental. Se aplican cuando se requiere altos niveles de resistencia al calor y baja deformación permanente. La velocidad de vulcanización puede variarse de acuerdo a la selección de un acelerador secundario y la cantidad del donador.

El sistema de vulcanización con peróxido, es el más recomendable para cumplir con especificaciones muy estrictas, especialmente la temperatura de servicio (hasta 150°C). El sistema de vulcanización con *Peróxidos* elimina el uso de aceleradores, sin embargo su empleo es más delicado, ya que requiere que en su formulación no se integren sustancias (cargas, plastificantes y/o antioxidantes) de carácter ácido, ni humedad. Ya que esto causa la inhibición del vulcanizante.

Agentes Protectores:

Aún cuando los compuestos de NBR/PVC presentan cierta resistencia natural a la oxidación, al Ozono y a la flama; esta puede aumentarse por medio de la adición de agentes protectores, como son las mezclas de fosfatos aril-alkilatados o del tipo fenólico (fenóles estirenados), o algunos ditiocarbamátos para proteger contra la oxidación y/o el ozono.

O bién, empleando trióxido de antimonio con cera clorada para aumentar la resistencia a la combustión por la flama.

9.3 FORMULACIONES para Diversas Aplicaciones

A continuación se presentan formulaciones típicas a base de las mezclas NBR/PVC para su aplicación en los principales sectores de la industria huleira. En cada caso se describirán los aspectos más importantes sobre el diseño del compuesto y sus resultados.

1- FORMULACION DE RECUBRIMIENTO PARA CABLE DE USO RUDO Y DE COLOR CLARO.

<u>INGREDIENTES</u>	<u>P.C.H.</u>
N-850 (NBR/PVC 50:50)	100
OXIDO DE ZINC	2.5
AZUFRE INSOLUBLE	0.15
SILPREC U-21	20.0
CARBONATO DE CALCIO	45.0
DIETILEN GLICOL	3.0
TRIOXIDO DE ANTIMONIO	3.0
DIOXIDO DE TITANIO	3.0
TRICRESIL FOSFATO	25.0
INOX EF	3.0
ACIDO ESTEARICO	1.0
M B T S	2.0
T E T D	1.0
T M T M	1.0
<hr/>	
TOTAL	206.65

NOTAS RELATIVAS AL DISEÑO DEL COMPUESTO:

1. ELASTOMERO: N-850, buena resistencia al intemperismo, a la abrasión y a la flama.
2. CARGA : La combinación de silica precipitada y carbonato de calcio proporciona buenas propiedades físicas a bajo costo.
3. PLASTIFICANTE: El tricresil fosfato es un plastificante poco "extraíble", esto significa que le dará buena resistencia al producto en cuanto a "resecarse" por efecto del intemperismo. El trióxido de Antimonio proporciona resistencia a la flama.

4. **ANTIOXIDANTE:** El INOX EF, es del tipo no manchante y para uso general. Su composición es a base de fenóles estirenados.
5. **ACTIVADORES:** Ácido esteárico y Oxido de zinc. (Son los más usados en la industria Hulera, por su disponibilidad, y eficiente comportamiento).
6. **SISTEMA DE VULCANIZACION:** A base de donadores de azufre, la combinación de MBTS (Disulfuro de dibenzotiazilo), TETD (Disulfuro de Tetraetilen Tiuram) y TMTM (Monosulfuro de Tetraetilen Tiuram), en estas proporciones dan lugar a una velocidad de vulcanización moderada, teniendo como ventaja una buena resistencia al envejecimiento por calor.

PROPIEDADES EN COMPUESTO: VULCANIZADO: 9 MIN. A 166° C.

_ DUREZA SHORE A-2 :	50°
_ DENSIDAD RELATIVA:	1.28
_ VISCOSIDAD MOONEY (ML 1+4' @ 100° C):	58
_ MODULO 300% ELONG.:	8.6 MPa
_ ESF. TENSION A LA RUPTURA:	10.4 MPa
_ ELONGACION ALA RUPTURA:	476 %
_ RESIST. DESGARRE (DADO "C"):	31.8 KN/m
_ DEFORMACION POR COMPRESION	10 %
PERMANENTE EN AIRE 168 Hr A 70°C.	
_ RESIST. A LA ABRASION (INDICE NBS)	165 %

<u>PROPIEDADES ENVEJECIDAS</u>	EN ACEITE	EN ACEITE	EN AIRE
	ASTM # 1	ASTM #3	70 Hr
	70 Hr, 100°C	70 Hr, 100°C	125°C

CAMBIO EN DUREZA (°)	+ 7	-6	+ 5
CAMBIO EN TENS. A LA R. (%)	-10	-15	+ 11.4
CAMB. ELONGAC. A LA R. (%)	-18.5	-23.7	-25.5
CAMBIO EN VOLUMEN (%)	+ 8	+ 11	-----

**RESISTENCIA AL OZONO: 40°C, 168 HR, 50 PPCM, 20% DE ESTIRAM. SIN
AGRIETAM.**

**2- FORMULACION DE RECUBRIMIENTO PARA CABLE DE USO
RUDO DE COLOR NEGRO.RESITENTE A LA FLAMA.**

<u>INGREDIENTES</u>	<u>P.C.H.</u>
N-850	100
OXIDO DE ZINC	3.5
AZUFRE INSOLUBLE	1.5
NEGRO DE HUMO N-660	30
CAOLIN DURO	30
TRICRESIL FOSFATO	10
CERA CLORADA	10
ANTIOX. B L E	3.0
ACIDO ESTEARICO	1.0
M B T S	1.5
T M T M	0.4

TOTAL	190.9

NOTAS RELATIVAS A DISEÑO DEL COMPUESTO:

- 1. ELASTOMERO:** N-850, da buena resistencia al intemperismo, a la abrasión y a la flama.
- 2. CARGA :** La combinación de negro de humo N660 y caolin duro, proporciona muy buenas propiedades físicas a bajo costo.
- 3. PLASTIFICANTE:** El tricresil fosfato es un plastificante poco "extractable". La cera clorada, además de ayudar a la procesabilidad del compuesto, proporciona resistencia a la flama.
- 4. ANTIOXIDANTE:** El B L E 25, (producto de la reacción de difenil amina y acetona), es un antioxidante de tipo general.
- 5. ACTIVADORES:** Ácido estearico y Oxido de zinc, reaccionan con los aceleradores y el azufre, para formar un complejo que aumenta la velocidad de vulcanización.
- 6. SISTEMA DE VULCANIZACION:** Es un sistema a base de azufre, que da lugar a una rápida velocidad de vulcanización, a bajo costo.

PROPIEDADES EN COMPUESTO VULCANIZADO: 4 MIN. A 166° C.

_ DUREZA SHORE A-2 :	80°
_ DENSIDAD RELATIVA:	1.29
_ VISCOSIDAD MOONEY (ML 1+4' @ 100° C):	67
_ MODULO 300% ELONG.:	18.5 MPa
_ ESF. TENSION A LA RUPTURA:	19.7 MPa
_ ELONGACION ALA RUPTURA:	438 %
_ RESIST. DESGARRE (DADO "C"):	36.5 KN/m
_ DEFORMACION POR COMPRESION PERMANENTE EN AIRE 168 Hr A 70°C.	10 %
_ RESIST. A LA ABRASION (INDICE NBS)	233 %

<u>PROPIEDADES ENVEJECIDAS:</u>	EN ACEITE ASTM # 1 70 Hr, 100°C	EN ACEITE ASTM #3 70 Hr, 100°C	EN AIRE 70 Hr 125°C
CAMBIO EN DUREZA (°)	+ 4	+ 2	+ 9
CAMBIO EN TENS. A LA R. (%)	- 7.6	+ 10	+ 14
CAMB. ELONGAC. A LA R. (%)	- 23	- 30	- 43
CAMBIO EN VOLUMEN (%)	- 0.2	+ 0.8	---

RESISTENCIA AL OZONO:

40°C, 168 HR, 50 PPCM, 20% DE ESTIRAM.

SIN AGRIETAMIENTO

3- FORMULACION PARA CUBIERTA DE BANDA TRANSPORTADORA

<u>INGREDIENTES</u>	<u>P.C.H.</u>
N-850	100
AZUFRE MICROCRISTALINO	1.0
OXIDO DE ZINC	3.5
ACIDO ESTEARICO	0.7
DIOXIDO DE TITANIO	18.7
CAOLIN DURO	84.0
DIETILEN GLICOL	1.4
TRIOXIDO DE ANTIMONIO	7.0
TRICRESIL FOSFATO	17.5
M B T S	2.0
T M T M	1.0
-----	-----
TOTAL	236.8

NOTAS RELATIVAS AL DISEÑO DEL COMPUESTO

1. **ELASTOMERO:** N-850, Se usa para lograr resistencia al intemperismo, ozono, combustibles, aceites y la abrasión.
2. **CARGA :** El Caolín duro provee de cierto reforzamiento a bajo costo, dióxido de titanio para que de un acabado blanco y el trióxido de antimonio, para aumentar la resistencia a la flama.
3. **PLASTIFICANTE:** El tricresil fosfato se usa para mejorar la procesabilidad y mejorar la resistencia a la flama.
4. **ANTIOXIDANTE:** La formulación no lo requiere Se puede emplear alguno que funcione como estabilizador para el PVC.
5. **ACTIVADORES:** Ácido esteárico y Oxido de zinc.
6. **SISTEMA DE VULCANIZACION:** Es un tipo estandar, con tiempo de seguridad para evitar el prevulcanizado, sin afectar una buena velocidad de curado, obteniéndose buenas propiedades en producto final.

PROPIEDADES EN COMPUESTO: VULCANIZADO: 5 Min. a 166° C. (330°F)

_ DUREZA SHORE A-2 :	81°
_ MODULO 300% ELONG.:	14.02 MPa
_ ESF. TENSION A LA RUPTURA:	14.81 MPa
_ ELONGACION ALA RUPTURA:	350 %
_ RESIST. DESGARRE (DADO "C"):	67.62 KN/m

<u>PROPIEDADES ENVEJECIDAS:</u>	EN FLUIDO	EN ACEITE	EN AIRE
	ASTM # B	ASTM #3	70 Hr
	70 Hr, T. Amb.	70 Hr, 100°C	125°C

Cambio en Dureza (°)	- 8	+ 2	+ 5
Cambio en Tens. a la R. (%)	-35	+ 9	+ 21
Cambio Elongación a la R. (%)	- 9	- 31	- 31
Cambio en Volúmen (%)	+ 10	+ 3	----

4- FORMULACION DE RECUBRIMIENTO PARA CAPUCHON DE BUJIA

<u>INGREDIENTES</u>	<u>P.C.H.</u>
N-870	100
OXIDO DE ZINC	3.0
ACIDO ESTEARICO	1.0
ACEITE DE SOYA EPOXIDADO	15
DIOCTIL FTALATO (DOP)	15
CAOLIN DURO	18
SILICATO DE MAGNESIO*	80
AZUFRE	0.3
M B T S	2.5
T M T D	1.5
NEGRO DE HUMO N-550	5.0
TRIOXIDO DE ANTIMONIO	6.0
ANTIOX. 2246	1.0
TOTAL	248.3

NOTAS RELATIVAS AL DISEÑO DEL COMPUESTO

1. ELASTOMERO: El N-870 provee la resistencia a los aceites, ozono, y a la temperatura.
2. CARGA : EL empleo de silicato de Magnesio (llamado comercialmente "Mistron Vapor" o, da las características dieléctricas requeridas, además de que al combinarse con el caolin duro mejora la resistencia a la abrasión. El N-550, sirve para dar color a la muestra.
3. PLASTIFICANTE: El DOP es un plastificante de uso general para NBR, y el aceite de soya mejora la resistencia al calor.
4. ANTIOXIDANTE: El 2246 (2,2 metilen-bis[4 metil 6 tertbutil fenol]), es un antioxidante muy eficiente que mejora la resistencia a altas temperaturas.

5. SISTEMA DE VULCANIZACION: Es un sistema bajo en azufre, con donadores para dar una buena resistencia al calor.

PROPIEDADES EN COMPUESTO VULCANIZADO: 7 MIN. A 166° C.

_ DUREZA SHORE A-2 :	74°
_ VISCOSIDAD MOONEY (ML 1+4' @ 100° C):	33.4
_ MODULO 300% ELONG.:	6.55 MPa
_ ESF. TENSION A LA RUPTURA:	6.97 MPa
_ ELONGACION ALA RUPTURA:	390 %
_ RESIST. DESGARRE (DADO "C"):	55.3 KN/m

PROPIEDADES ENVEJECIDAS:

EN AIRE
125° C
70 Hr.

EN ACEITE
ASTM #3
70 Hr. 100°C

CAMBIO EN DUREZA (°)	+ 6	+ 2
CAMBIO EN TENS. A LA R. (%)	+ 10	+ 14
CAMB. ELONGAC. A LA R. (%)	- 30.7	- 7.7
CAMBIO EN VOLUMEN (%)	----	+ 1.74

**5- FORMULACION PARA MANGUERA AUTOMOTRIZ RESISTENTE A
GASOLINAS Y ACEITES**

<u>INGREDIENTES</u>	<u>P.C.H.</u>
N-850	60
SBR 1502	40
OXIDO DE ZINC	3.0
ACIDO ESTEARICO	1.0
AZUFRE INSOLUBLE	0.2
ANTIOX. 2246	1.5
TRIOXIDO DE ANTIMONIO	5.0
CERA CLORADA	10
NEGRO DE HUMO N-660	90
TRICRESIL FOSFATO	15
CARBONATO DE CALCIO	40
4,4 DITIOMORFOLINA	1.5
T M T M	1.5

TOTAL	268.7

NOTAS RELATIVAS AL DISEÑO DEL COMPUESTO

- 1. ELASTOMEROS:** El N-850 provee la resistencia a los aceites y gasolinas, ozono e intemperismo. El SBR 1502 reduce el costo, mejora la resistencia a la flexión a bajas temperaturas.
- 2. CARGA:** La combinación de N-660 y carbonato de calcio, da un compuesto con buen refuerzo y buenas características de procesamiento. Además el empleo de bicarbonato reduce costos.
- 3. PLASTIFICANTE:** La mezcla del tricresil fosfato, trióxido de antimonio y cera clorada, da una buena resistencia a la flama, además de facilitar el procesamiento del hule.

4. **ANTIOXIDANTE:** El 2246 (2,2 metilen-bis[4 metil 6 tertbutil fenol]), confiere buena resistencia al compuesto frente al ataque por oxígeno a alta temperatura.

5. **SISTEMA DE VULCANIZACION:** Es un sistema bajo en azufre, con donadores para dar una buena resistencia al calor y baja deformación por compresión permanente.

6. **ACTIVADORES:** Ácido esteárico y Oxido de zinc.

PROPIEDADES EN COMPUESTO VULCANIZADO: 8 MIN. A 155° C.

_ DUREZA SHORE A-2 :	74°
_ DENSIDAD RELATIVA :	1.35
_ VISCOSIDAD MOONEY (ML 1+4' @ 100° C):	78.4
_ TENSION A LA RUPTURA:	13.9 MPa
_ ELONGACION ALA RUPTURA:	330 %
_ RESIST. DESGARRE (DADO "C"):	21.1 KN/m

PROPIEDADES ENVEJECIDAS:

	EN AIRE	EN ACEITE
	125° C	ASTM #3
	70 Hr.	70 Hr. 100°C
CAMBIO EN DUREZA (°)	+ 5	+ 20
CAMBIO EN TENS. A LA R. (%)	- 3	+ 25
CAMB. ELONGAC. A LA R. (%)	- 2	- 19
CAMBIO EN VOLUMEN (%)	----	+ 20

RESISTENCIA AL OZONO:

40°C, 72 HR, 50 PPCM.

SIN AGRIETAMIENTO

ENVEJECIDO EN GASOLINA:

48 HR. A 25°C

Cambio en Volúmen (%) = + 12 %

6- FORMULACION PARA SUELA DE ZAPATO DE FOOT- BALL

<u>INGREDIENTES</u>	<u>P.C.H.</u>
N 850	70
SBR 1509	30
OXIDO DE ZINC	5.0
ACIDO ESTEARICO	2.0
AZUFRE SUPERFINO	1.0
SILPREC U-23	14
CAOLIN DURO	40
DIETILEN GLICOL	3.0
D O P	11
ANTIOX. INOX EF *	4
M B T S	1.5
T M T M	1.5
TOTAL	178.6

NOTAS RELATIVAS AL DISEÑO DEL COMPUESTO:

1. ELASTOMEROS: la combinación de N-850/1509 provee la resistencia a la flexibilidad aunada a la de la abrasión.
2. CARGA : El empleo de caolín duro y Silprec U-21 (silica tratada), nos da un buen reforzamiento a bajo costo, considerando que no hay que emplear mucha carga, ya que para esta finalidad también contribuye el polímero.
3. PLASTIFICANTE: D O P para facilitar el procesamiento del hule.
4. ANTIOXIDANTE: El Inox ef (es un fenol estirenado) de uso general.

5. SISTEMA DE VULCANIZACION: Normal con azufre, para conseguir una rápida velocidad de vulcanización y buenas propiedades en producto terminado.

6. ACTIVADORES: Ácido esteárico y Oxido de zinc.

PROPIEDADES EN COMPUESTO: VULCANIZADO: 10 MIN. A 166° C.

_ DUREZA SHORE A-2 :	85°
_ DENSIDAD RELATIVA :	1.29
_ MODULO 300 % :	7.13 MPa
_ ESF. TENSION A LA RUPTURA:	9.54 MPa
_ ELONGACION ALA RUPTURA:	400 %
_ RESIST. DESGARRE (DADO "C"):	48.05 KN/m
_ INDICE DE ABRASION NBS (%)	88.9
_ FLEXION ROSS: DESARROLLO AL CORTE A LOS 100 000 CICLOS (%)	50

Apendice I

EVALUACION COMPARATIVA EN COMPUESTO

Las propiedades evaluadas en producto terminado para propósitos comerciales se toman directamente sobre el material homogeneizado y sin realizar un compuesto patrón.

Aún cuando también se le puede evaluar en un compuesto estandar como el que presenta la ASTM para el hule Nitrilo (D- 3187), o bien el propuesto en el manual de productos Krynac (1985) emitido por Polysar Ltd. (revisión NA-3):

Formula:

HULE.....	100
AZUFRE.....	2.5
OXIDO DE ZINC.....	5.0
ACIDO ESTEÁRICO....	1.0
M B T	1.5 (2-Mercaptobenzotiazol)

Propiedades En Polímero crudo:	N-850	Krynac 850 Contratipo
Viscosidad Mooney (1+4', 100 °C) <i>Rotor Ms.</i>	55-65	65*
Contenido PVC (% Peso)	45 a 52	50*
Cenizas (% peso máx)	1.2	0.8*
Peso Específico	1.13 a 1.15	1.15*
Tipo de Antioxidante	No manchante	No manch.
Humedad (% peso máx)	0.5	0.5
Tensión a la R. (MPa mín)	9.65	*NRM
Elongación a la R. (% mín)	350	*NRM
Visc. en compo.: (ML 1+4', 100 °C)	83	99

* Valor típico ; *NRM : Valor no reportado en manual

Propiedades	N-870	krynac 870
En Polímero crudo:		Contratipo

En Polímero crudo:		
Viscosidad Mooney (1+4', 100 °C) <i>Rotor ML:</i>	73 - 85	65*
Contenido PVC (% Peso)	45 a 52	50*
Cenizas (% peso máx)	1.0	0.8*
Peso Específico (Polím.)	1.13 a 1.15	1.15*
Tipo de Antioxidante	No manchante	No manch.
Humedad (% peso máx)	0.5	0.5
Tensión a la R. (MPa mín)	9.65	NRM*
Elongación a la R. (% mín)	350	NRM*
En compuesto*:		
Visc. en compo.: (ML 1+4', 100 °C)	83	99

* Valor típico; *NRM : Valor no reportado en manual.

BIBLIOGRAFIA:

- §1 **Maurice Morton. Rubber Technology** Cap1
Intl. Thomson Ed. Public. Inc. Reprint by Van Nostrand-Reinhold.
- §2 **Paul, Flory. "Principles of Polymer Chemistry"** Cap1-Pág 31,
Cornell University Press 1953 , 11ª impresión 1981
- §3 **Fred, Billmeyer. "Textbook of Polymer Science",** Cap 8
Pág 255-256 Wiley Interscience U.S.A 1967
- §4 **Odian, George. "Principles of Polymerization"** Cap 1-1
Jhon Wiley & Sons 1991, 3ª Impresión.
- §5 **Fred, Billmeyer. "Textbook of Polymer Science",** Cap 8-Pág 257
Wiley Interscience U.S.A 1967
- §6 **Fred, Billmeyer. "Textbook of Polymer Science",** Cap 9-Pág262
Wiley Interscience U.S.A 1967
- §7 **Odian, George. "Principles of Polymerization"** Cap 3
Pág198-202, Jhon Wiley & Sons 1991, 3ª Impresión.
- §8 **Paul, Flory. "Principles of Polymer Chemistry"** Cap4-Pág 178-216,
Cornell University Press 1953 , 11ª impresión 1981
- §9 **Fred, Billmeyer. "Textbook of Polymer Science",** Cap 11 Pág 334-351
Wiley Interscience U.S.A 1967
- §10 **Maurice Morton. Rubber Technology** Cap. 11 Pág 322-329
Intl. Thomson Ed. Public. Inc. Reprint by Van Nostrand-Reinhold.

- §11 R.T. VANDERBILT. Rubber Handbook 1968** Pág 99-113.
Editado por la Cía. del mismo nombre.
- §12 Maurice Morton. Rubber Technology** Cap. 20 Pág 534-553
Intl. Thomson Ed. Public. Inc. Reprint by Van Nostrand-Reinhold.
- §13 Encyclopedia of Polymer Science & Engineering**
2ª Edición, 1989, Jhon Wiley & Sons Inc. Vol 17, Págs 717-742
- §14 Malcolm Stevens. Polymer Chemistry.** Cap 3 Pág 100-104
Oxford University Press 1990

INDICE

1) INTRODUCCION

1.1	Antecedentes	1
1.2	Breve descripción del proyecto HUMEX	3
1.3	Características generales del producto	4

2) TIPOS DE POLIMERIZACION

2.1	Definición	5
2.2	Funcionalidad	6
2.3	Esquemas Cinéticos	7
2.4	Química de polimerización por Etapas	9
2.5	Polimerización en cadena	13
2.6	Polimerización en cadena sin Radicales	17

3) COPOLIMERIZACION

3.1	La Copolimerización	21
3.2	Esquema Cinético y Ec. Copolimerica	22
3.3	Cocientes de Reactividad de Monómeros	23
3.4	Tipos de Copolimerización	25
3.5	Velocidad de Copolimerización	26
3.6	Química de la Copolimerización	28
3.7	Copolimerización Iónica y Aniónica	29
3.8	Copolimerización en Reacciones por Etapas	30
3.9	Copolímeros en Bloque o Injertados	31

4) EL HULE NITRILO (NBR)

4.1	Introducción	33
4.2	Historia	34
4.3	Formación Química	35
4.4	Manufactura	35
4.5	Propiedades	36
4.6	Usos del Hule Acrilonitrilo-Butadieno	37
4.7	Formulación de Compuestos	38
4.8	Mezclado y Procesamiento	39

I N D I C E ...

4.9	Otros Desarrollos	40
5) EL CLORURO DE POLIVINILO		
5.1	Introducción	41
5.2	Elaboración del Cloruro de vinilo	42
5.3	Métodos de producción del PVC	43
5.4	Propiedades de polímero	49
5.5	Formulación de Resinas de PVC	53
6) MEZCLAS POLIMERICAS		
6.1	Antecedentes	58
6.2	Tipos de Mezclas Poliméricas	59
7) PROCESO DE PRODUCCION INDUSTRIAL		
7.1	Proceso de Producción	65
7.2	Mezclado de Látex de NBR con PVC	71
7.3	Homogenización	74
7.4	Especificación de Materias Primas	77
7.5	Especificaciones de Producto Terminado	78
8) CARACTERISTICAS DE LAS MEZCLAS DE EL HULE NITRILO CON PVC		
8.1	Características	80
8.2	Procesabilidad	81
9) USOS Y APLICACIONES		
9.1	Aplicaciones	84
9.2	Diseño de Compuestos	84
9.3	Formulaciones Típicas	88
α D	APENDICE	i
α D	BIBLIOGRAFIA	iii
α D	INDICE GENERAL	v