

1A
281

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



Facultad de Estudios Superiores
"CUAUTITLAN"

"ASPECTOS IMPORTANTES DE LA
POLIMERIZACION EN EMULSION"

FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
JORGE ALONSO VANEGAS
ANGEL RUGERIO MENDEZ

Director de Tesis: Dr. Rafael Herrera Nájera



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

- CAPITULO I.- INTRODUCCION.
- CAPITULO II.- OBJETIVOS.
- CAPITULO III.- ANTECEDENTES HISTORICOS.
- A.- HULE NATURAL
 - B.- OTRAS FUENTES NATURALES
 - C.- OBTENCION DEL LATEX DEL "HEVEA BRASILIENS"
 - D.- HULE SINTETICO
 - E.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL HULE NATURAL
 - F.- VULCANIZACION
 - G.- APLICACIONES DEL HULE Y
CRONOLOGIA DE LOS POLIMEROS
 - H.- BIBLIOGRAFIA
- CAPITULO IV.- LA INDUSTRIA PETROQUIMICA COMO FACTOR ECONOMICO
EN LA PRODUCCION DE HULE
- A.- INDUSTRIA PETROQUIMICA
 - IMPORTANCIA DE LOS PETROQUIMICOS
 - FACTOR ECONOMICO
 - MERCADO
 - B.- LA INDUSTRIA PETROQUIMICA EN MEXICO
 - C.- IMPORTANCIA DEL BUTADIENO
 - EL BUTADIENO Y SUS PERSPECTIVAS EN MEXICO
 - USOS DEL BUTADIENO
 - D.- BIBLIOGRAFIA

- CAPITULO V.- EL MERCADO DEL HULE
- A.- MERCADO HULERO MUNDIAL
 - HULE NATURAL
 - HULE SINTETICO
 - B.- MERCADO HULERO NACIONAL
 - HULE NATURAL
 - HULE SINTETICO
 - C.- BIBLIOGRAFIA

- CAPITULO VI.- POLIMERIZACION
- A.- POLIMERIZACION POR ADICION
 - INICIACION
 - PROPAGACION
 - TERMINACION
 - CARACTERISTICAS
 - COPOLIMERIZACION
 - B.- POLIMERIZACION POR CONDENSACION
 - C.- CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS POR SU CONFIGURACION
 - ENLACES
 - CONFIGURACION "CIS-TRANS"
 - CONFIGURACIONES ESTEREOQUIMICAS
 - D.- PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS
 - QUIMICAS
 - FISICAS
 - E.- CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS SEGUN SU ESTRUCTURA
 - FIBRAS
 - ELASTOMEROS
 - PLASTICOS

- F.- POLIMERIZACION DE ADICION POR RADICALES
 - EMULSION
 - SUSPENSION
 - EN MASA
 - SOLUCION
- G.- BIBLIOGRAFIA

CAPITULO VII.- POLIMERIZACION EN EMULSION

- A.- INTRODUCCION
- B.- CLASIFICACION DE SISTEMAS DE POLIMERIZACION EN EMULSION
- C.- TEORIAS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION
 - INTRODUCCION
 - HARKINS
 - SMITH-EWART
- D.- CINETICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION
 - HOMOPOLIMERIZACION
 - COPOLIMERIZACION
- E.- REACTORES
- F.- FACTORES QUE AFECTAN A LA REACCION Y AL PRODUCTO
- G.- VENTAJAS Y DESVENTAJAS
- H.- BIBLIOGRAFIA

CAPITULO VIII.- ELASTOMEROS: PROPIEDADES Y APLICACIONES

- A.- DEFINICION
- B.- CLASIFICACION
- C.- PROCESOS DE FABRICACION
- D.- HULE NATURAL

- E.- HULE POLIISOPRENO
- F.- HULE ESTIRENO-BUTADIENO
- G.- HULE ACRILONITRILO-BUTADIENO
- H.- HULE POLIBUTADIENO
- I.- HULE BUTILO
- J.- HULE ETILENO-PROPILENO
- K.- HYPALON
- L.- NEOPRENO
- M.- HULE POLIACRILICO
- N.- BIBLIOGRAFIA

CAPITULO IX.- APENDICE

CAPITULO X.- CONCLUSIONES

C A P I T U L O I

INTRODUCCION.-

Moléculas sintéticas relativamente grandes, llamadas polímeros, han revolucionado la tecnología mundial, generando grandes cambios en varios tipos de industrias que han evolucionado en forma paralela al desarrollo de polímeros, por ejemplo, alimentación, vestido, habitación, viajes, comunicación, deportes, salud y educación.

La aptitud de los químicos para diseñar y sintetizar polímeros, ha permitido disponer de una gran cantidad de nuevos productos con cualidades que no se obtienen directamente a partir de materiales naturales.

Todo ser viviente, animal o planta está constituido de moléculas poliméricas. La naturaleza ha venido produciendo polímeros biológicamente vivos desde los orígenes de la vida sobre el planeta. Existen moléculas "gigantes" naturales como proteínas, ácidos polinucleicos, polisacáridos (almidón y celulosa).

Por otro lado, el hombre ha sido capaz de sintetizar algunas moléculas gigantes o polímeros partiendo de pequeñas unidades llamadas monómeros.

Dos de las principales propiedades de los polímeros sintéticos que conviene destacar son: su gran peso molecular y su estructura, en forma de cadenas lineales y/o ramificadas.

La importancia de la síntesis de polímeros es tal que se ha desarrollado toda una industria, enorme y compleja, de materiales sintéticos, que a su vez desempeña un papel muy importante en la vida contemporánea.

En seguida se mencionan algunas industrias en las cuales los polímeros juegan un papel vital:

- a.- Hulera
- b.- Plásticos
- c.- Fibras
- d.- Recubrimientos
- e.- Adhesivos

La presencia de los polímeros en la vida diaria es evidente, desde la cirugía (órganos sintéticos), viajes espaciales y aeronáutica (materiales plásticos ligeros), los hogares (celulosa de madera, pinturas plásticas), el vestido (rayones, poliésteres, nylons), los medios de locomoción terrestre (llantas, bandas de hule), calzado (suelas, tacones), deportes (balones, raquetas), etc.; que requieren para satisfacer sus necesidades, de materiales poliméricos sintéticos o naturales. Por lo tanto, es conveniente estar informado de aspectos importantes de los polímeros, tales como su diseño, síntesis y usos.

Por lo que se refiere a los polímeros llamados hule, se le conoce como hule natural y hule sintético; se les encuentra en las más diversas formas: neumáticos, bandas, suelas, tacones, mangueras, pinturas, empaques, guantes, juntas, rodillos para impresión, adhesivos, chupones para bebé, etc. Su mayor consumo está concentrado en las industrias llanteras y de partes automotríces, con casi un 80 % de la producción mundial.

La producción y uso final del hule, natural y sintético, a nivel mundial se ve afectada por la tendencia de las industrias mencionadas y otros factores tales como:

- Crisis petrolera (1982)
- Variación de precios en materias primas (butadieno, estireno, etc.)
- Bajo aprovechamiento de capacidades instaladas (sobrecapacidad)
- Falta de financiamiento para nuevas plantaciones y renovación de las actuales (hule natural).
- Políticas internas en cada país (deuda externa, reducción de consumos internos, impuestos, etc.).

- Desarrollo de especialidades (hules uretanos, terpolímeros etileno-propileno o EPDM, etc.).

El mercado hulero, que tuvo su apogeo durante la década de los setentas y que disminuyó momentáneamente, por los problemas antes citados, lo puede volver a recuperar cuando el mercado se haya estabilizado y sus aplicaciones se hayan definido mejor.

En este trabajo se presentan algunos aspectos importantes de la síntesis de polímeros en emulsión, el cual es un método de síntesis muy -- utilizado tanto a nivel laboratorio como industrial, en la preparación de los hules primarios, indispensables hasta el momento en la industria llantera y del calzado.

Este método de síntesis de polímeros presenta algunas ventajas, como son las siguientes:

- a.- Polimerización de productos de alto peso molecular a velocidades de reacción relativamente grandes.
- b.- Bajas viscosidades a altas conversiones durante la síntesis.
- c.- Utilización de agua como fase continua, lo que permite un excelente control de la transferencia de calor generado por la reacción, así como la economía que ello implica.
- d.- El producto obtenido, tiene aplicación tanto en forma de látex -- (polímero en emulsión), como en el enlatizado de cuerdas para llantas; y en forma seca o sólida, como en la manufactura de suelas y tacones. No obstante la importancia de este proceso, la información que se tiene en nuestra Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FESC) al -- respecto, es prácticamente nula. De ahí que sea nuestra intención proporcionar a nuestros compañeros un documento que resuma algunos de -- los aspectos más importantes de la producción de polímeros en emul-- sión, tanto a nivel laboratorio como industrial.

Es conveniente aclarar, que no se pretende que la presente recopilación sea exhaustiva entre otras razones porque: 1) el material publicado es aparentemente muy extenso, sin embargo, la cantidad de mate--

rial esencial es relativamente escaso, o de plano no es publicado por razones de confidencialidad, y muchas veces hay que extraer la información "entre líneas"; ii) el tiempo razonable para llevar a cabo un trabajo de tesis, es relativamente corto y continuamente está apareciendo información, aunque muy vaga y dispersa, como antes se mencionó; y iii) un aspecto importante que mucho explica el hecho de que pocos estudiantes se graduen, es que, la elaboración total de la tesis, en la gran mayoría de los casos debe hacerse con los recursos del estudiante.

C A P I T U L O I I

OBJETIVOS.-

Este trabajo presenta un resumen ordenado de los aspectos más importantes de la polimerización en emulsión, dirigido especialmente a los estudiantes de las diferentes ramas de la química (ingenieros, farmacéuticos, químicos, etc.).

Específicamente se revisan brevemente algunos aspectos históricos y - más extensamente las características del producto, el papel de reactivos y aditivos, los métodos de síntesis a nivel laboratorio e industrial, y algunas explicaciones fundamentales del proceso de polimerización en emulsión, tales como mecanismos de reacción, cinética, tipos de reactores, etc. También se incluyen algunos datos estadísticos relacionados con el mercado hulero mundial y nacional.

En el Capítulo IX, se proporciona un apéndice de términos técnicos para la mejor comprensión del presente trabajo.

En general, se procura proporcionar un apoyo bibliográfico básico y - especializado a las personas interesadas en los productos que se pueden obtener vía polimerización en emulsión.

C A P I T U L O I I I

ANTECEDENTES HISTORICOS.-

A).- Hule natural.

El origen del hule se remonta aproximadamente a unos 1300 años de nuestra era, ubicándose dentro de la cultura Olmeca o "gente del país - del hule". La palabra olmeca deriva del vocablo maya "uol" que significa redondo o pelota.

La cultura olmeca descubrió el látex y le dió uso en la elaboración - de pelotas para el conocido "juego de pelota", además de usos religiosos y medicinales. Esta práctica se extendió a las culturas de Meso-- América: Teotihuacán, Tula, Bonampak y Tenochtitlán.

Cristobal Colón, en 1492, presenció un juego de pelotas muy elásticas que todo parecía indicar eran de hule natural. Posteriormente, Hernán Cortés lo conoce en Tenochtitlán; pudo observar que era usado tanto - en el juego de pelota como para impermeabilizar sus ropas.

La materia con que estaban hechas las pelotas era el hule, el cual to maba su nombre de la palabra nahoa "ulli", que quiere decir suave, y - que a la vez designa el árbol y el látex que se extrae de él.

Durante la colonia y la etapa posterior a la independencia, el hule - tiene aplicación en tres sectores: botánica, medicina y usos genera-- les. Además de pelotas, se utiliza para suplir a la cera en la fabri-- cación de capas, botas y sombreros impermeables, así como, de objetos médico-quirúrgicos como tubos, sondas, etc., y en el aspecto alimenticio se utilizaba en forma de chicle.

Con el descubrimiento de la vulcanización, por Charles Goodyear en -- 1839, la utilización del hule se incrementó, provocando un gran inter-- rés por el desarrollo de plantaciones.

México, fué el pionero en el cultivo y plantaciones del hule natural-

a nivel industrial, este desarrollo se inicia en 1867, mucho antes -- que se cultivara en Brasil, la India y Ceilán, constituyendo una fuente importante de ingresos al país.

Se sabe que la Secretaria de Fomento, interesada en el cultivo del hule, contrató la siembra de 15 millones de árboles en terrenos de la costa de Oaxaca. En 1899, a iniciativa del presidente de Estados Unidos, el Sr. McKinley, fueron estimuladas fuertes inversiones extranjeras en nuestro país para el desarrollo de las plantaciones.

Inclusive, la hacienda de Zacualpa, en Soconusco, llegó a ser la más grande plantación de hule en el mundo.

Para 1910, la inversión en la siembra de "castilla elástica", nombre que se dió al árbol de hule que crecía en las regiones de Veracruz, Tabasco y Oaxaca, rebasaba los 15 millones de dólares. La preferencia del hule extraído del "hevea brasiliensis", la revolución mexicana y -- las extensas plantaciones del árbol brasileño en países extranjeros, -- provocaron el abandono de las plantaciones en nuestro país.

En 1941, el Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas (INIA), -- desarrolló plantaciones del árbol de hevea en el Palmar, Veracruz.

Durante 1961, se crea el Programa Nacional de Producción de Hule, por parte del Instituto Mexicano del Café (INMECAFE), el cual fracasó -- principalmente por utilizar regiones cafetaleras en el cultivo del hule y por falta de mano de obra calificada; hasta 1977, no hubo gran interés por el desarrollo del hule a pesar del incremento en usos industriales. La figura A.1. muestra un esquema de las regiones huleras existentes en México en 1970.

En abril de 1978, por decreto presidencial, se crea el Fideicomiso -- del Hule (FIDHULE), con el objeto de desarrollar la investigación, -- cultivo y comercialización del hule natural y así reducir las importaciones. La figura A.2. muestra un esquema de la interrelación que -- se pretendía tener entre los grupos productores, de financiamiento, -- procesamiento y consumidores.

Figura A.1.

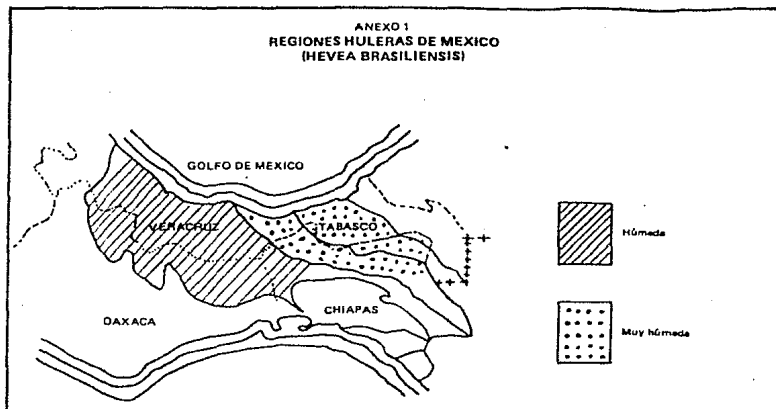
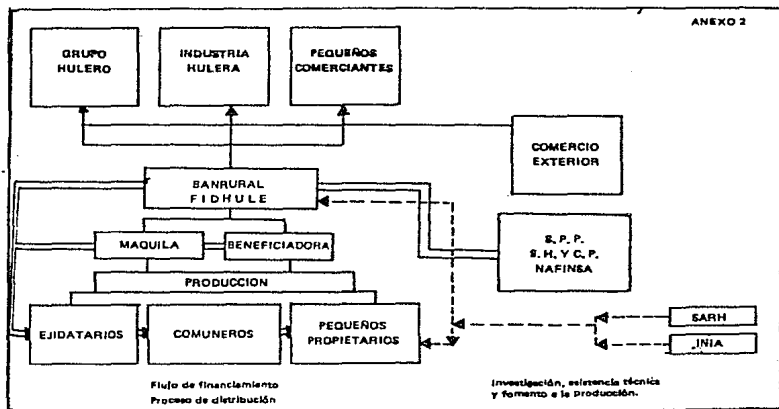


Figura A.2.



Hasta la fecha, los problemas socioeconómicos, la falta de inversionistas y la poca visión gubernamental y privada para procesar y comercializar el hule natural, ha arrojado resultados sumamente pobres como se observa en la siguiente tabla:

<u>Tabla A.1.</u>			
<u>Obtención de hule del árbol de Hevea</u>			
<u>Año</u>	<u>Area sembrada</u> ^(a)	<u>Producción de coágulo</u> ^(b)	<u>Hule seco</u> ^(b)
1978	1,036	No se explotó (por cultivar café).	- 0 -
1979	2,803	7.4	3.3
1980	4,216 (2,917)	7.7	3.5
1981	6,480 (2,955)	7.8	3.8
1982	9,576 (3,201)	8.4	3.8

(a)= Hectáreas (b)= Millones de kg.
()= Hectáreas que se explotaron solamente.

El primer hule que se vió en Europa, fué probablemente llevado desde América por Cristobal Colón, en 1496. No fué sino hasta el siglo - XVIII, que se despertó la curiosidad por el hule cuando se descubrió que podía borrar trazos de lápiz.

Joseph Priestley le dió el nombre inglés de "rubber" (goma de borrar) y creyendo que se había descubierto en el Indostán se le dió en nombre de "borrador de la India".

En aquel tiempo no se le dió mayor importancia, fué hasta que el francés Charles de la Condamine, en 1731, observó a los indígenas del ama zonas usar el "caoutchouc" en la fabricación de prendas impermeables, botellas, botas y zapatos "moldeados". Esto era más que una simple di versión.

Poco después, en Europa, se intentó impermeabilizar el calzado y la - ropa pero se tenía la limitante de que dicho material se derretía con el calor.

El proceso de vulcanización del hule, descubierto en 1839, propició - un cambio rápido que dió origen a la industria hulera. Y provocó una - demanda de hule mayor a la producción proveniente de la zona amazóni - ca, área preferida por los europeos.

En 1875, Henry Wickham, por orden del gobierno inglés contrabandea -- 70,000 semillas de "hevea brasiliens", las cuales son sembradas en el territorio de Ceilán, comenzando así las grandes plantaciones de hule natural en el lejano Oriente.

Actualmente, dichas plantaciones del lejano Oriente siguen siendo los principales productores y abastecedores de hule natural a nivel mun-- dial.

B).- Otras fuentes naturales.

El hule también se ha obtenido de otros vegetales como son:

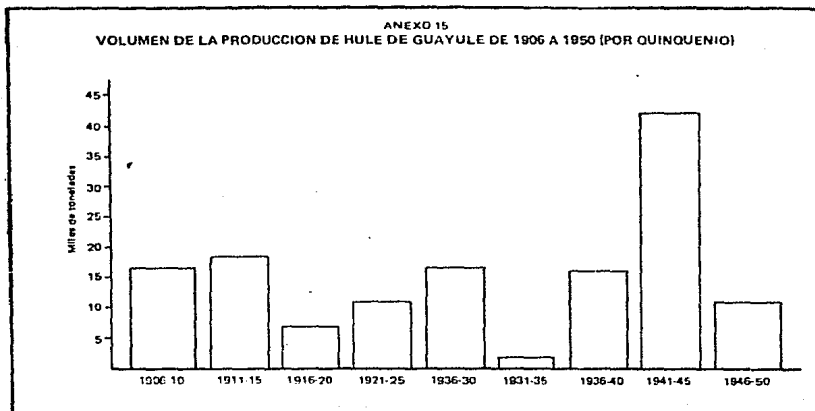
1.- El guayule (*parthenium argentatum*), arbusto originario del norte - de México. La especie silvestre produce de 8 a 10 % de hule en base - seca, mientras que el arbusto cultivado da un rendimiento de hasta - 22 % de hule.

La primera empresa industrial de guayule se estableció en 1904 en To - rreón, Coahuila, industrializando dicho vegetal para los mercados -- europeos. Se exportó a los Estados Unidos desde 1942 (segunda guerra - mundial), sin embargo, las grandes plantaciones de California, sembra - das con plantas de contrabando, desplazó el cultivo en México.

También fué determinante el agotamiento del guayule por la intensa explotación a que fué sometido sin ser regenerado adecuadamente. La figura B.1. muestra el volumen de producción del guayule entre 1906 y 1950.

No fue sino hasta 1973 que el programa Conaza-Conacyt (Comisión Nacional de Zonas Áridas y Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología), resurge las perspectivas del hule obtenido del guayule, sin embargo, no ha tenido éxito debido a problemas socioeconómicos.

Figura B.1.



2.- El chicle natural o goma de mascar, que se extrae en mínimas proporciones del árbol mexicano "castilla elastica" y algunos de la América Central como el llamado "chicozapote" (Achrasapota), es otra -- fuente de hule natural.

Cabe mencionar que el "mascar chicle" es una costumbre mexicana practicada por los pueblos indígenas desde antes de la conquista. Sin embargo, actualmente por razones económicas, las gomas de mascar son obtenidas en su totalidad, practicamente, como hules sintéticos.

3.- En Rusia, el hule se extrae en pequeñisimas proporciones del "koksags" o diente de león, y en los países orientales del "ficus elastica".

4.- El hule natural, se extrae principalmente de algunas especies tropicales como el "hevea brasiliens" (árbol del caucho de pará), originario de las selvas del rio Amazonas, denominado también como "cauchuc" que quiere decir "árbol llorón". Actualmente se cultiva en extensas plantaciones en Ceilán, Peninsula Malaya, India y Holandasas, -- entre otros países.

De todos los vegetales mencionados el más productivo es el árbol del Amazonas.

C).- Obtención del látex del "hevea brasiliens".

El hule natural o caucho es la parte gomosa del látex que se encuentra entre la corteza y la parte leñosa del tronco de los árboles productores. Es un líquido espeso, enteramente diferente de la savia que recorre la parte interna del vegetal.

El látex, es una emulsión, como la leche; está constituido por partículas gomosas suspendidas en un fluido acuoso; formando una capa similar a las de las partículas grasas de la leche (nata), después de hervir.

La tarea de recolección se efectua haciendo dos cortes muy próximos --

uno del otro, paralelos y oblicuos, en la corteza del árbol; arrancando la delgada capa de corteza comprendida entre éstos y teniendo cuidado de no herir la parte leñosa del tronco. La figura C.1. muestra las rutas alternas que se tienen para el procesamiento del hule natural.

Los árboles tratados adecuadamente producen látex por espacio de 30 años, esto debe tomarse en cuenta para establecer la política adecuada en la renovación del árbol. Cada árbol puede proporcionar, en los períodos de corte, de 4 a 10 kg. de látex, que a su vez proporcionan un 35 % de hule.

Esta productividad baja, en relación con la producción de hule sintético, explica el bajo uso del hule natural.

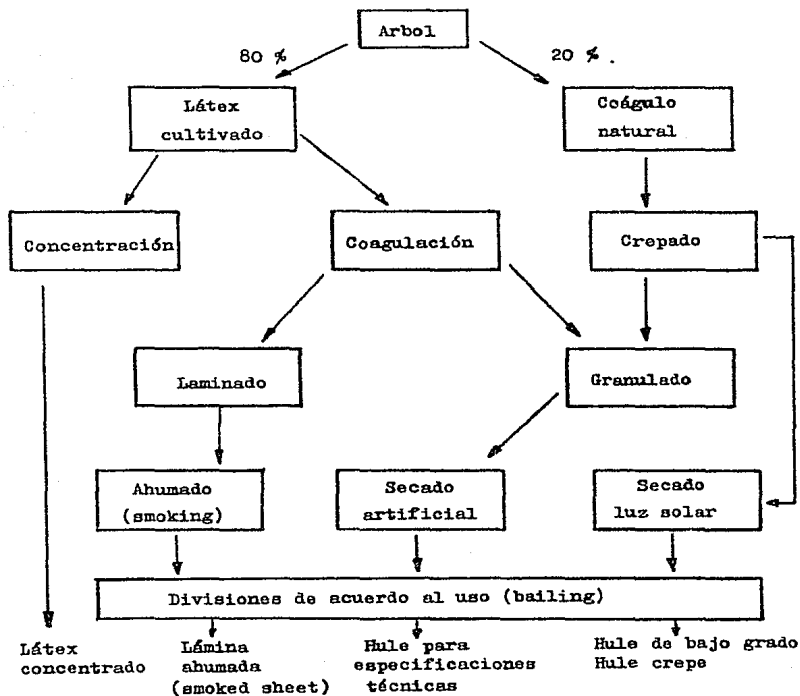
La tabla C.1. muestra la composición promedio del hule natural.

<u>Tabla C.1.</u>	
<u>Composición promedio del látex natural</u>	
<u>Sustancia</u>	<u>% en peso</u>
Agua	52-56
Hule	32-41
Proteínas	2-3
Sustancias minerales	0.2-0.4
Azúcar	0.3-0.4
Aceites	indicios

Recordando que el hule se haya en suspensión en finas partículas, - de 1 a 2 micras, estabilizadas por una proteína.

Figura C.1.

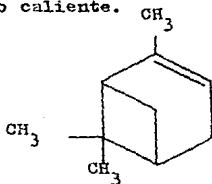
Rutas alternativas para el proceso del hule natural



D).- Hule sintético.

Durante el período transcurrido desde que el hule dejó de ser una simple curiosidad hasta llegar a ser considerado un material industrialmente importante y versátil, los químicos se preguntaban: ¿de qué se componía la molécula o moléculas del hule?, ¿cual era su estructura?, ¿como se relacionaba su estructura con sus características físicas?, etc. Si bien Paraday, Dalton y algunos otros investigadores habían prestado atención a estas preguntas, la primera teoría importante sobre la química del hule, se debe a Greville Williams, el cual en 1860 destilando látex encuentra que contiene isopreno (2-metil-1,3-butadieno). En 1879, Gustave Bouchardat polimeriza el isopreno con ácido clorhídrico, produciendo un material parecido al hule natural. Durante 1882, el químico inglés William Tilden trabaja sobre la estructura química del isopreno, concluyendo que el hule está constituido por grandes -- cantidades de isopreno.

En 1884, fabrica isopreno haciendo pasar vapores de trementina o aguarrás (aceite esencial de los árboles de la familia de las coníferas), por un tubo caliente.

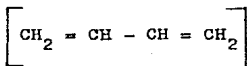


Molécula de trementina
(compuesto terpénico)

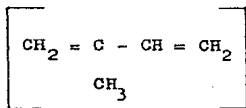
α - pineno

Los trabajos de los científicos rusos Lebedev, Ostromislensky y Kondakow, entre 1900 y 1915, logran la polimerización del monómero de isopreno; con una estereoquímica del poliisopreno que es una mezcla de -- configuraciones cis y trans, lo que le da propiedades inferiores a -- las exhibidas por el hule natural, que tiene una configuración cis de casi 100 %.

En 1910, S. V. Lebedev, el químico ruso, parte de un material más simple y con un parentesco muy lejano al del hule natural, se trata del-butadieno (diene conjugado), el cual es un gas incoloro a condiciones normales y es un derivado del petróleo; su estructura molecular es parecida a la del isopreno pero sin el grupo metilo característico de éste.



Butadieno
(1,3-butadieno)



Isopreno
(2-metil-1,3-butadieno)

Lebedev polimeriza con éxito el butadieno, aunque el producto obtenido no es capaz de sustituir al hule. Sin embargo, este intento se considera como un paso trascendental en el uso de sustancias más simples para la síntesis de hules sintéticos.

Durante 1928, los alemanes logran sintetizar el primer hule conocido como "Buna-S" debido a su composición de butadieno, estireno y sodio, el cual resultó económico en el reemplazo del hule natural en la fabricación de neumáticos. Los científicos alemanes de I.G. Farben, en 1930, en previsión de un posible bloqueo en el abastecimiento de hule natural, sintetizan un hule por la copolimerización (unión de dos o más monómeros diferentes), utilizando una emulsión de estireno-butadieno en agua.

Julius A. Nieuwland, investigador de la universidad de Notre Dame, en 1925 logra sintetizar un polímero partiendo de tres moléculas de acetileno, esto se convierte en un prometedor punto de partida para posteriores síntesis. Usando este polímero como base, los químicos de Dupont producen un acetileno de dos moléculas, que al ser tratado

podían moverse camiones, aviones y tanques; se paralizaría la maquinaria minera y agrícola así como la transportación interna, por lo que se requiere la fabricación inmediata de un sustituto sintético del hule natural. Para facilitar dicha síntesis, el primer paso fue liberar las patentes del buna-s de las compañías alemanas establecidas en Estados Unidos; el segundo fue la creación de una nueva industria, enorme y compleja, para contar con el butadieno y estireno - necesario en la fabricación del "GR-S" (government rubber styrene), nombre norteamericano de guerra, dado al buna-s.

La tabla D.1. muestra la composición promedio del GR-S:

Tabla D.1.

GR-S producido a nivel industrial, vía emulsión en 1943

<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	75.0
Estireno	25.0
Agua	180.0
Jabón	5.0
n-dodecil-mercaptano	0.50
Persulfato de potasio	0.30
Temperatura	50.0 °C

Como el butadieno y el estireno se obtienen tanto del petróleo como del alcohol, se decidió utilizar la producción de granos, patatas, - mieles y demás carbohidratos para producir alcohol en la fabricación del hule sintético y así no hacer uso del petróleo, tan necesario - en otras áreas.

Después de la guerra todos los conocimientos acumulados aceleraron tanto el desarrollo como la producción de polímeros, latices y hules sintéticos.

Karl Ziegler y Guilio Natta, premio nobel en 1954, descubren y utilizan los catalizadores estereoespecíficos, obteniéndose dos ventajas importantes en la polimerización por radicales libres, como son:

- 1.- Producción de polímeros lineales, o sea, alineados en tres dimensiones, repetidos regularmente, rectos y horizontales.
- 2.- Control estereoquímico de las moléculas: configuración cis o trans.

Dichos catalizadores son compuestos complejos de halogenuros de metales de transición y compuestos organometálicos, por ejemplo, el trietilaluminio tricloruro de titanio. Gracias a este descubrimiento, en 1955, se produce el verdadero hule natural sintético o "cis-poliisopreno de alta calidad".

Desde entonces se han desarrollado múltiples hules sintéticos, tanto de uso generalizado como especializado.

Los hules sintéticos más comunes a nivel mundial, se muestran en la tabla D.2.

Tabla D.2.

Hules sintéticos más comunes

<u>Siglas en inglés</u>	<u>Nombre</u>
NR	Hule natural
SBR	Hule estireno-butadieno
IIR	Hule isobuteno-isopreno (Hule butilo)
BR	Hule butadieno
IR	Hule isopreno (Hule natural - sintético)
CR	Hule cloropreno
NBR	Hule acrilonitrilo-butadieno (Hule nitrilo)
EPDM	Terpolímero etileno-propileno
Q	Hules silicón
CIIR	Hule cloro-butilo

El uso de hules sintéticos en nuestro país, se inicia en 1924, al entrar en operación la primera empresa llantera: la General Popo. En 1963, se comienza a producir negro de humo (carbon black), reforzante del hule, por Negromex, S.A. en su planta de Salamanca, Gto. La síntesis y producción de elastómeros sintéticos comienza en 1965, a través de Adhesivos Resistol, S.A., hoy Industriss Resistol S.A.-de C.V.

En 1967, Hules Mexicanos, S.A., inicia la producción de hules sintéticos sólidos en Altamira, Tamps. Cabe mencionar que sus procesos de fabricación, son por medio de la polimerización en emulsión.

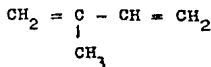
Durante 1968, Negromex, S.A. comienza la producción de hules estereoespecíficos de polibutadieno y estireno-butadieno (SBR).

E).- Estructura y propiedades del hule natural.

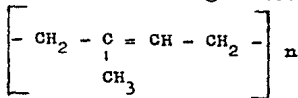
El constituyente básico del hule natural fue descubierto en 1860 por Greville Williams, lo hizo sometiendo el hule a una destilación destructiva; obtuvo un destilado formado por isopreno (2metil, 1-3 butadieno), también considerado como un dieno conjugado, donde un doble enlace alterna con uno simple, y como un múltiplo de adición -- 1,4 cis.

El hecho de que sea un polímero insaturado, explica su alteración con el tiempo, por la reactividad de las dobles ligaduras; las cuáles, por otro lado, son de gran importancia porque permiten la formación de puentes de azufre, lo cual se aprovecha para vulcanizar el hule.

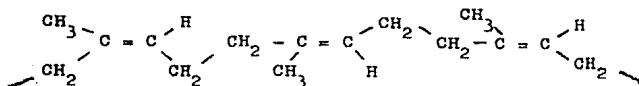
Las principales estructuras del hule natural son las siguientes:



Isopreno

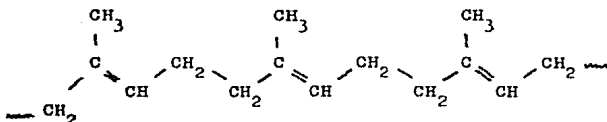


Cis-poliisopreno
Hule natural



Configuración cis- del hule natural

El isómero geométrico (estereoisómero) completamente trans 1,4, se encuentra en forma natural y es obtenido de algunas plantas como la "isomandra gutta" de las Indias Orientales y se le conoce como guta percha.



Configuración trans- de la gutapercha

El hule natural, es un producto blando, elástico, más ligero que el agua (densidad= 0.93 g/l), impermeable, soluble en éter, sulfuro de carbono, benceno, aceites vegetales, esenciales y petróleo e insoluble en alcohol. No resiste variaciones de temperatura: a 0°C se hace duro y quebradizo, a 30°C se ablanda y a 50°C se hace pegajoso. De hecho, el calor degrada al hule natural, rompiéndolo en unidades de isopreno cuando dicho calentamiento se lleva a cabo en ausencia de aire. Se le debe almacenar en lugares secos y oscuros, ya que la luz solar (luz ultravioleta), el oxígeno y ozono lo agrietan, además de que es capaz de absorber agua (humedad del ambiente). Estas propiedades obviamente limitan sus aplicaciones.

Las tablas E.1. y F.2., muestran algunas propiedades físicas y de algunos otros componentes del hule natural.

En cuanto al tamaño de sus moléculas, el hule contiene de 1000 a — 5000 unidades de isopreno y posee una estructura irregular (molécula

Tabla E.1.

Algunas propiedades físicas del hule natural

Densidad	0.93 g/l.
Índice de refracción (20°C)	1.52
Coefficiente de expansión	0.00062 /°C.
Densidad de energía cohesiva	63.7 cal/ c.c.
Calor de combustión	10,700 cal/ gr.
Conductividad térmica	0.00032 cal/seg cm ² °C.
Constante dieléctrica	2.37
Resistencia dieléctrica	1,000 volts/ mil.
Resistividad	10 ohms/ c.c.

Tabla E.2.

Concentración relativa de otros constituyentes

en el látex natural

<u>Componentes</u>	<u>% en peso de látex</u>
Proteínas	0.8
Acidos grasos	0.5
Sales inorgánicas (amonio, carbonato de potasio y fosfato).	0.2
Sales de ácidos carboxílicos solubles en agua (acetato, citrato).	0.3
Aminoácidos y polipéptidos	0.2
Esteroles y estereocósteres	0.5
Colina (choline)	0.1
Glicero fosfato	0.1

las al azar) como si fuera un "espagueti", lo cual le proporciona una elasticidad característica, y a la vez, lo diferencia de los materiales plásticos ya que éstos poseen una estructura molecular lineal o ramificada y a la vez ordenada, lo que los hace rígidos. El hule natural, se puede estirar hasta un 900 % de su longitud sin variar su densidad. La elasticidad tiene características estructurales claves. Cuando un polímero tiene unidades que se repiten en forma regular, el polímero puede compactarse por medio de las fuerzas de Van Der Waals, en una forma semejante a la de los cristales, o sea que al alinearse sus moléculas pierden su elasticidad y toma las propiedades de un sólido cristalino. Esta clase de polímeros son -- llamados "elastómeros", y son más o menos cristalinos y tienden a -- convertirse en sólidos duros, como si fueran un metal, adquiriendo dureza y rigidez.

Esta transición reversible ocurre en cada una de las vueltas que da una llanta, ya que al girar, en un momento dado se asemeja a los sólidos y en otros, recupera su estado amorfo y elástico, que es una propiedad sumamente deseable para absorber los golpes del camino. La capacidad de cambiar tan rápidamente del estado amorfo al cristalino y viceversa es lo que hace a los hules y elastómeros y en general sean tan útiles y valiosos.

F).- Vulcanización.

En 1839, Charles Goodyear descubre el principio básico de la vulcanización o "curado" (cure), al calentar hule crudo con azufre.

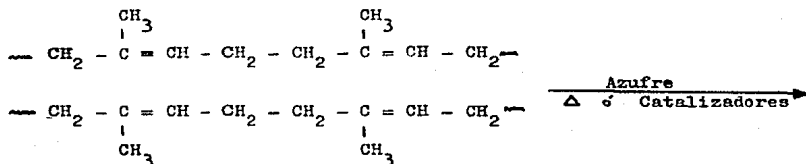
Actualmente, la vulcanización se lleva a cabo con agentes de reacción como trinitrobenzeno, cloruro de azufre, peróxido de dicumilo (peróxido de isopropilbenzeno), etc.

La vulcanización, del hule natural o sintético, ha permitido su -- aplicación en infinidad de productos moldeados, ya que dicho tratamiento convierte al hule en material no-plástico, dándole la propie

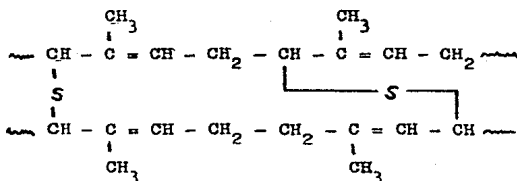
dad de mantener su forma después del proceso de moldeado, lo cual no sucede con los hules sin vulcanizar.

El proceso de vulcanización del hule, implica la adición de moléculas de azufre a los dobles enlaces de las moléculas que componen el hule, y a los hidrógenos alílicos, o sea, a las moléculas de hidrógeno de cualquier carbono saturado adyacente a un doble enlace, produciendo enlaces transversales o cruzados (cross-link) entre las cadenas del polímero.

A continuación se muestra la adición de azufre a la cadena polimerica del hule:



Hule natural



Hule vulcanizado

Los enlaces transversales dan al polímero del hule su elasticidad característica. También, es conveniente que los elástomeros posean cadenas flexibles con cantidades variables de enlaces transversales

para mejorar las propiedades de resistencia y firmeza, eliminando - el carácter pegajoso del hule sin vulcanizar.

El proceso de vulcanización en frío, se logra por medio de cloruro de azufre disuelto en sulfuro de carbono, benceno, éter, tetracloruro de carbono, etc.

Cuando la proporción de azufre, durante la vulcanización del hule, - se encuentra en el rango de 30 a 50 % en peso, se obtiene un producto duro y no-elástico llamado Ebonita (hard rubber); sus características son totalmente diferentes a las mostradas por los elastómeros por lo que no se considera dentro de éstos.

La adición de azufre, al hule, no basta para darle características específicas, por lo que se requiere de algunos otros componentes conocidos como químicos para hule, y que de acuerdo a su uso se clasifican en:

a.- Aceleradores.

Reducen la proporción de azufre y el tiempo de vulcanización.

b.- Antioxidantes y antiozonantes.

Protegen al hule contra el ataque químico del oxígeno y ozono atmosféricos y previenen la degradación del polímero.

c.- Reforzantes.

Mejoran la calidad del hule, aumentado las propiedades de dureza, - coloración, resistencia a la tensión y a la abrasión.

d.- Plasticidas.

Reducen la viscosidad del hule facilitando su manufactura. Se utilizan en el ablandamiento de hules crudos con alto peso molecular.

e.- Esponjantes.

Los esponjantes (blowing agents), se utilizan en la producción de - gas, por acción química y/o térmica, para manufacturar artículos con "huecos" o "celulares", como el hule espuma.

G).- Aplicaciones del hule.

El hule, natural o sintético, presenta gran variedad de aplicaciones debido a la facilidad en su manejo.

En 1823, el escocés Charles Macintosh, crea la tela impermeable, al disolver en "nafta" el hule y "emparedandolo" entre dos capas de tela, comenzando así las aplicaciones del hule con fines comerciales. Robert Thomson, 1845, crea la llanta neumática, utilizando hule como materia prima; posteriormente, los hermanos Andre y Edouard Michelin la mejoran, alcanzando un gran éxito en la era del automóvil. En 1892, el norteamericano Tomas Adams, comercializa el hule natural como "goma de parafina para mascar", y en 1896, William Wrigley lo endulza, perfuma y confita, vendiéndolo en forma de pastillas y tabletas para mascar, naciendo así la gran industria de los chicles.

El hule natural no compete con el sintético en aplicaciones y usos-específicos, pero cuando se requiere un hule con propiedades generales, el hule natural no tiene sustituto. Actualmente, pocos productos se fabrican con hule natural, la mayoría son formulaciones de hules sintéticos con características bien definidas, lo cual permite procesar el hule de múltiples maneras: esreado, aglutinado, laminado, moldeado, extruido, endurecido y pulido como la ebonita, etc.

El hule recuperado (reclaimed rubber), se obtiene principalmente de las cubiertas de llantas, eliminando la celulosa de las cuerdas y el azufre libre por medios alcalinos; se revulcaniza y se obtiene un hule menos elástico debido a la degradación del polímero. Este tipo de hule, combinado con hule natural o sintético sin reprocesar, es materia prima esencial en la industria manufacturera de artículos huleros.

La posibilidad que ofrecen los elastómeros sintéticos, tanto en propiedades como en aplicaciones, ha revolucionado a la mayoría de los sectores industriales, creando a su vez múltiples manufactureras de

artículos huleros de uso final. La tabla G.1., muestra algunos sectores industriales y los productos de hule que producen y/o utilizan. También, se incluye, en la tabla G.2., una selección cronológica de la ciencia y tecnología de los polímeros.

Tabla G.1.

<u>Sector industrial</u>	<u>Productos</u>
Llantero	Llantas y cámaras para automóviles, camiones, tractores, bicicletas, etc.
Automotriz	Bandas, frenos, empaques, mangueras, juntas, sellos, forros, etc.
Construcción e ingeniería	Recubrimiento para equipo químico y petrolero, lozetas, soportes, pinturas, adhesivos, sellantes, mangueras, aislamientos contra ruido y vibración, etc.
Eléctrico	Aislamientos para cables y alambres, conductores de hule, etc.
Calzado	Cuero sintético, suelas, tacones, etc.
Textil	Tratamiento e impermeabilización de telas, recubrimientos para bases de alfombras, adhesivos, etc.
Papelera	Tratamiento del papel, rodillos para impresión, tintas, etc.
Farmacéutica y alimenticia	Guantes y tubos quirúrgicos, chupones para bebé, gomas de mascar, etc.

Tabla G.2.

Cronología de la ciencia y tecnología de los polímeros

- 1770 Priestley da al hule su nombre en inglés (rubber).
- 1806 Gough en Inglaterra, experimenta con la elasticidad del hule.
- 1838 Regnault, en Francia, polimeriza el cloruro de vinilideno por medio de la luz solar.
- 1839 Vulcanización del hule natural por Goodyear (E.E.U.U.) y por MacIntosh y Hancock (Inglaterra).
- 1859 Joule, en Inglaterra, demuestra los principios termodinámicos de la elasticidad del hule.
- 1860 Aislamiento del isopreno a partir de la pirólisis del hule natural. Moldeo de los plásticos naturales como laca y gutapercha.
- 1863 Caventon, prepara butadieno a partir de la pirólisis del alcohol amílico.
- 1868 Hyatt, en Estados Unidos, moldea artículos de nitrato de celulosa (celuloide).
- 1884 Tilden, logra sintetizar el isopreno a partir de trementina. Emil Fischer, en Alemania, establece las fórmulas de varios azúcares y proteínas (1884-1919).
- 1891 Chardonnet, en Francia, regenera la celulosa por medio de su propio nitrato.
- 1893 a 1898 Cross, Bevan, Beadle y Stearn, en Inglaterra, producen las fibras de rayón viscosa.
- 1907 Resinas fenol-formaldehído, Baekeland (E.E.U.U.).
- 1910 Primera planta de rayón en los E.E.U.U.
- 1912 Primera patente de polimerización en emulsión (Alemania), isopreno en solución de albúmina de huevo.

Cronología de la ciencia y tecnología de los polímeros

- 1a. Guerra Mundial Soluciones de acetato de celulosa ("dope") para aeroplanos. Madera contrachapada y construcción de los fuselajes de aviones con tela.
- 1920 Lacas para automóviles a partir de nitrato de celulosa. Staudinger, en Alemania, avanza en la hipótesis macromolecular.
- 1924 Fibras de acetato de celulosa.
- 1926 Resinas alquidísticas para recubrimientos a partir de aceites secantes.
- 1927 Cloruro de polivinilo. Plásticos de acetato de celulosa.
- 1928 Meyer y Mark, en Alemania, miden los tamaños de la unidad cristalina en la celulosa y el hule.
- 1929 Carothers, en Estados Unidos, sintetiza y caracteriza los polímeros de condensación. Hules polisulfuro (thickol). Resinas urea-formaldehído.
- 1930 Kuhn, Guth y Mark, en Alemania, derivan modelos matemáticos para explicar la configuración de los polímeros, así como, la teoría de la elasticidad del hule.
- 1931 Plásticos de polimetil-metacrilato. Hule sintético neopreno (dupreno).
- 1933 En Alemania, se desarrolla un elastómero de butadieno-estireno (Buna-s).
- 1936 Acetato de polivinilo y polivinilbutiral para vidrios laminados de seguridad. Copolímero de acrilonitrilo-butadieno (buna-n).
- 1937 Poliestireno.
- 1938 Fibras de nylon 66.
- 1939 Formulación de mercaptano-persulfato para copolímeros de butadieno-estireno. Resinas de melanina-formaldehído. Cloruro de polivinilideno.

Cronología de la ciencia y tecnología de los polímeros

- 1940 Hule butilo (E.E.U.U.).
- 1941 Producción de polietileno (Inglaterra).
- 1942 Poliésteres no-saturados para laminados. Se inicia la producción de hule estireno-butadieno (GR-S) en los Estados Unidos.
- 2a. Guerra Mundial Dispersión de la luz de las soluciones poliméricas por Debye. Viscosidad de las soluciones poliméricas por Flory. Teoría de la polimerización en emulsión por Harkins. Esfuerzos normales en el flujo de los polímeros por Weissenberg. Silicones, resinas de fluorocarbono y poliuretanos (Alemania). Pinturas con base de látex estireno-butadieno (E.E.U.U.).
- 1946 Elastómeros de poliuretano.
- 1947 Resinas epóxicas. Producción de hule "en frío" (E.E.U.U.)
- 1948 Polímeros ABS. Fibras acrílicas.
- 1950 Fibras poliéster.
- 1951 Inicio de la producción de hule óleo-extendido (E.E.U.U.)
- 1952 Polimerización por complejos de coordinación por Ziegler. Estereoquímica de los polímeros por Natta. Polímeros vivos y policondensación por Swarc.
- 1954 Espumas de poliuretano (E.E.U.U.).
- 1955 Ecuación de Williams-Landel-Ferry para la sobreposición de tiempo-temperatura de las propiedades mecánicas de los polímeros. Síntesis del cis-poliisopreno (hule natural - sintético).
- 1956 Polietileno lineal y acetales (polioximetileno).
- 1957 Caracterización de cristales unitarios de polietileno por Keller y Till. Polipropileno, policarbonatos.

Cronología de la ciencia y tecnología de los polímeros

- 1959 Poliéster clorado.
- 1960 y siguientes Aplicación de la resonancia magnética nuclear al análisis de la estructura de los polímeros. Reómetro ortogonal por Maxwell. Análisis por cromatografía de permeación en gel para determinar la distribución de pesos moleculares, por Moore. Calorimetría de barrido diferencial. Polibenzimidazoles por Marvel. Análisis-torcional por Gilham.
Hule etileno-propileno. Fibras "Spandex". Resinas fenólicas y poliimídicas. Polisulfonas. Oxido de polifenileno. Adhesivos de cianocrilato. Poliimidas y poli-amidas aromáticas. Agentes de acoplamiento de silano.
- 1970 y siguientes Traslape de redes. Cromatografía líquido-líquido de alta resolución. Polibuteno isotáctico. Polibutiltereftalato. Elastómeros termoplásticos basados en copoliésteres. Hule poli-isoborneno. Sulfuro de polifenileno.

H).- Bibliografía Capítulo III.

- 1.- Dádivas de México al mundo
Heriberto García Rivas
Ediciones de Excelsior, 1965.
- 2.- Moléculas gigantes 2a. edición
Herman F. Mark
Colección Time Life, México, 1981.
- 3.- Chemicals in everyday life
Raymond B. Seymour
Journal of chemical education Vol. 64 No. 1, 1987.
- 4.- Characterization of natural rubber for greater consistency
Sekaran Naír
Rubber world, Julio 1988.
- 5.- The Vanderbilt Rubber Handbook
R.T. Vanderbilt Company Inc., 1978.
- 6.- Econotecnia agrícola: El hule natural en México
Antonio García Tani
Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos y Fideicomiso
del hule. Vol. VI, mayo 1982.
- 7.- Enciclopedia de la ciencia y de la técnica
Ediciones Danae, Barcelona, España. 1976.
- 8.- The changing shape of the rubber market
Chemical Week, abril 1988.
- 9.- Química Orgánica
Andrew Streitwieser Jr.
Nva. Editorial Interamericana, México 1981.

- 10.- Rubber Technology
Maurice Morton
Van Nostrand Reinhold, Nueva York 1973.
- 11.- El hule en México
F. Martínez Cortés, C. Viesca Treviño y H. Flores Olvera
Industrias Negromex, S.A. de C.V. México, 1986.
Edición no comercial.
- 12.- "High Polymers" Vol. IX (Emulsion polymerization)
Bovey, Kolthoff y Medalia
Interscience, 1965.
- 13.- Chemical process industries (Sheve's)
Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1984.
- 14.- Industrial chemistry (Riegel's handbook)
John Wiley and Sons, Inc. 1967.
- 15.- Polymer Handbook Second Edition
J. Brandrup and E. H. Immergut
Interscience, 1975.
- 16.- Organic Chemistry
T. W. Graham Solomons
John Wiley and Sons, Inc. 1978.
- 17.- Encyclopedia of chemical technology Third edition
Kirk - Othmer
John Wiley and Sons, Inc. 1982

18.- Química Orgánica

R. T. Morrison y R. N. Boyd
Fondo Educativo Interamericano, 1976.

19.- Estudio estadístico del hule en México

División de planeación y tecnología
División hules sintéticos
Industrias Negromex, S.A. de C.V.
México, 1981.

20.- Principios de sistemas de polímeros

Ferdinand Rodriguez
Editorial El Manual Moderno, México, 1984.

LA INDUSTRIA PETROQUIMICA COMO FACTOR ECONOMICO EN LA PRODUCCION DEL HULE.

A).- Industria petroquímica.

La industria petroquímica, es un factor clave dentro del desarrollo tecnológico y económico de cualquier país, ya que sus productos se consumen en la mayoría de los sectores industriales y económicos, - desde un compuesto sencillo hasta el más especializado.

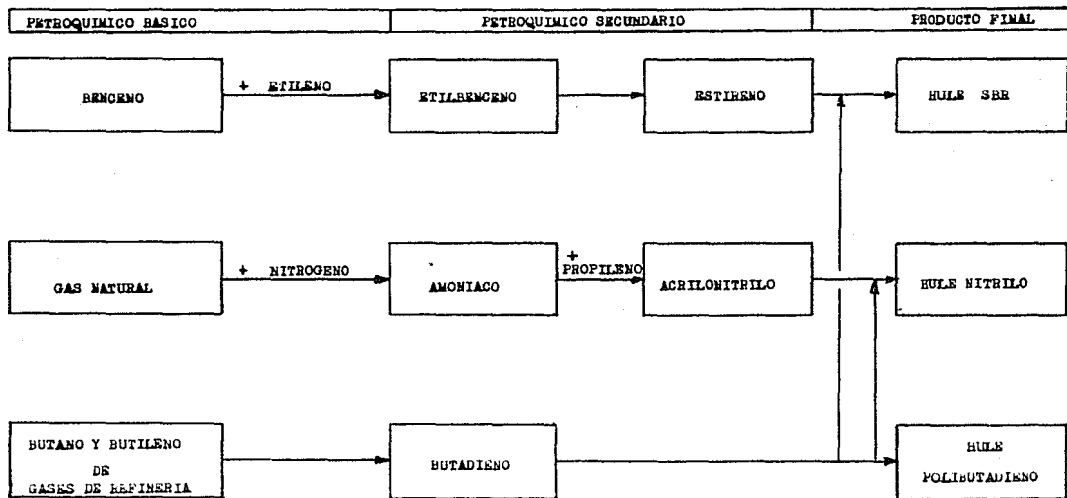
El petróleo y el gas natural, representan las fuentes primarias de hidrocarburos que abastecen, principalmente, a la industria química, con compuestos tales como: metanol, olefinas y aromáticos; con éstos se construyen las distintas cadenas de transformación que dan lugar a productos petroquímicos intermedios o secundarios, que a su vez - sirven de materia prima en la elaboración de diversos compuestos químicos más complejos como resinas, fibras, plásticos, elastómeros, - adhesivos, etc.

La figura A.1., muestra la relación entre petroquímicos básicos y el producto final.

Los países industrializados como Estados Unidos, Japón, Rusia y los países de Europa Occidental, han concentrado históricamente la oferta mundial de los productos petroquímicos, además de ser los mayores demandantes de los mismos. En consecuencia, cuentan con los mejores adelantos tecnológicos, así como, las más complejas y sofisticadas-estructuras de comercialización y distribución, a nivel interno, sectorial y mundial.

C U A D R O A.1.

CADENAS PRODUCTIVAS DE PETROQUIMICOS BASICOS



En cuanto a los países en vías de desarrollo, éstos han disminuido su dependencia de los industrializados. Por ejemplo, México y los países del Medio Oriente, concentran las reservas más importantes de petróleo, lo que representa a mediano plazo, una fuente de materia prima para el desarrollo de nuevos productos y para la manufactura de los actuales. Esto mismo, a provocado un gran desarrollo en la ingeniería y construcción de plantas, lo que ha permitido a éstos países satisfacer en forma parcial su demanda interna, representando el primer paso para lograr la autosuficiencia y una mayor participación en el mercado internacional de los petroquímicos. Otro factor que se debe aprovechar, es la baja competitividad de los países industrializados en los mercados mundiales, debido a las distorsiones en la oferta, demanda y precios de los petroquímicos, a nivel mundial.

Actualmente, los países industrializados están desarrollando y comercializando productos terminados de alto grado tecnológico, en una selección exhaustiva del mercado mundial de los petroquímicos, dejando la producción de productos comunes (commodities) a los países poco desarrollados.

A.1. Importancia de los petroquímicos.

La sustitución de productos derivados de compuestos petroquímicos sobre los naturales, en la manufactura de productos de uso final depende de una "demanda elástica", que presenta las siguientes características:

- Introducción del producto al mercado.
- Aceptación del producto.
- Un rápido crecimiento.
- Punto de estabilización, donde la demanda va a la par o a un ritmo menor de crecimiento de acuerdo a la actividad económica.

Lo anterior se logra siempre y cuando no exista en el mercado algún

nuevo producto, con mejores características y precio competitivo, - lo que provoca la etapa de obsolescencia y decadencia del anterior - producto. Por ejemplo, la introducción de PVC (cloruro de polivinilo) en el mercado de tuberías ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno). El potencial de sustitución de productos derivados de compuestos petroquímicos sobre los naturales ha sido posible por el reducido precio de la materia prima y a la sofisticada tecnología utilizada, lo que reditua en estructuras de costos de competencia superiores a las obtenidas en la manufactura de productos con materias primas naturales, ya que, los derivados sintéticos poseen mejores propiedades que los naturales.

Aunque en la crisis petrolera de 1973, al aumentar el precio de los petroquímicos, los hules y fibras sintéticos perdieron terreno frente a los productos naturales. La crisis petrolera de 1980-1982, trajo como consecuencia la sobrecapacidad en los países industrializados, disminuyendo la demanda de petroquímicos, lo que provocó a su vez cierres temporales, aplazamiento de proyectos, cierre total de plantas obsoletas y un desempleo masivo, tanto en la industria petroquímica como en la química.

A.2. Factor económico.

La industria petroquímica es el sector más concentrado de cualquier economía. Dentro del esquema de los países en vías de desarrollo, un reducido número de empresas, casi siempre pertenecientes al sector gubernamental, controlan la producción y distribución de petroquímicos básicos, intermedios y finales, lo que impide el desarrollo y competitividad internos del sector manufacturero al verse restringido en precios y abastecimiento de materia prima, y la reducción en los márgenes de utilidad de los productores de artículos de uso general. Esto trae como consecuencia, que el desarrollo de nuevos productos-

y la instalación de plantas industriales, se den solo en aquellos - países en vías de desarrollo que cuenten con disponibilidad de materia prima y un mercado interno protegido y, que son las únicas ventajas que tienen para competir en el mercado internacional, aún en períodos de sobreoferta.

Los programas de expansión de México y países del Medio Oriente, representan serias preocupaciones para los países industrializados, -- por la competencia que en un futuro cercano pueden presentar en el - mercado internacional, sobre todo por la disponibilidad que tienen - en la fabricación de aquellos productos que dependen del etileno y - butadieno, por ejemplo, el sector hulero.

A.3. Mercado.

Los cambios tecnológicos, producidos en las industrias manufacture-- ras, consumidoras de productos petroquímicos secundarios y finales, -- generan demandas que se pueden considerar diferentes en términos cualitativos y que tienen un impacto en las relaciones comerciales y de dependencia entre las distintas zonas productoras de petroquímicos. Los productos finales de uso general, como los hules estireno-butadieno (SBR), los polibutadieno (PB), los acrilonitrilo-butadieno, -- etc, son producidos cerca de las fuentes de abastecimiento de petroquímicos. Sin embargo, la industria automotriz, electrónica y electrodoméstica, por su preferencia a la sofisticación tecnológica, buscan los artículos con mayor desarrollo industrial. Por lo que, los países en vías de desarrollo deben incrementar y mejorar su actual - desarrollo tecnológico y comercial para lograr su autosuficiencia, -- de lo contrario, corren el riesgo de ser siempre dependientes de los países industrializados.

Algunos productos, como los hules y plásticos de uso general, están-

perdiendo sus respectivos mercados, ya que, son sustituidos por hules especiales y plásticos de ingeniería, además de que no basta un precio bajo para ser competitivo. Estos materiales y algunas fibras especiales, actualmente se producen con tecnologías que son propiedad de los grandes consorcios químicos internacionales, en plantas industriales localizadas en las zonas de mayor grado de industrialización y son consideradas como activos con valor estratégico para el mediano y largo plazo.

B).- La industria petroquímica en México.

La industria petroquímica mexicana ha quedado enmarcada dentro de los países en vías de desarrollo, mencionados en los incisos anteriores.

En este inciso, se presentan básicamente datos estadísticos de la situación actual de la industria petroquímica en nuestro país.

La industria petroquímica secundaria, en el año de 1987 vió reducida su producción, al pasar de 6,894 miles de toneladas en 1986 a 6,751 miles de toneladas, mostrando una variación negativa de 2.1 %. Las exportaciones de petroquímicos en 1987 fueron de 898 miles de toneladas, lo que representó un ingreso de divisas por 597 millones de dólares, superior al año 1986 en un 14.8 %.

En 1987, las importaciones alcanzaron un volumen de 435 miles de toneladas, superior en 1.3 % a 1986 donde se alcanzó un volumen de 430 miles de toneladas.

Los cuadros B.1. y B.2., muestran los principales productos derivados de compuestos petroquímicos, exportados e importados.

Cabe hacer notar la participación del hule sintético con el 6.33 % del total de las exportaciones en 1987 y con un 2 % de las importaciones, correspondientes al hule butilo y neopreno.

Por otra parte, los cuadros B.3. y B.4. muestran la producción y proyectos de expansión y las exportaciones e importaciones respectivamente, de petroquímicos básicos utilizados en la elaboración de los hules de mayor demanda en México.

Cuadro B.1.

Principales productos de exportación

<u>Producto</u>	<u>Toneladas</u>	<u>Millones de dólares</u>
Acetato de vinilo	22,934	11.8
Acido acético	23,894	7.5
Acido tereftálico	131,607	64.9
Etilenglicoles	13,129	4.4
Fibra acrílica	25,870	38.0
Fibra poliéster	38,461	51.7
Hule estireno-butadieno y otros	56,881	47.1
Negro de humo	37,050	11.2
Policloruro de vinilo	137,212	70.4
Tereftalato de dimetilo	114,566	58.8
Urea	78,200	6.9
Otros	218,196	224.2
T o t a l	<u>898,000</u>	<u>597.0</u>

Quadro B.2.

Principales productos petroquímicos de importación

<u>Producto</u>	<u>Toneladas</u>	<u>Millones de dólares</u>
Agentes tensoactivos	3,817	7.1
Caprolactama	2,897	2.8
Cianuro de sodio	3,918	4.3
Colorantes	1,957	2.9
Fosfato de amonio	83,000	4.5
Hule butilo	5,938	9.7
Hule neopreno	3,178	7.0
Metionina	5,804	13.0
Nitrato de amonio	90,000	7.2
Pentaeritritol	3,803	3.8
Toluendiamina	3,888	4.8
Otros productos	226,800	171.3
T o t a l	435,000 =====	238.40 =====

C U A D R O B.3.

PRODUCCION DE PETROQUIMICOS BASICOS Y PROYECTOS

DE EXPANSION

PRODUCTO	PRODUCCION (Tons.)		CAPACIDAD NOMINAL INSTALADA (Tons./año)	PROYECTOS DE EXPANSION
	1986	1987		
BUTADIENO	17,948	21,168	55,000 PLANTA EN Cd. MADERO, TAMPS.	100,000 (tons./año) PLANTA DE MORELOS, VER. ETAPA DE INGENIERIA
ESTIRENO	69,448	121,129	30,000 PLANTA EN Cd. MADERO, TAMPS.	225,000 (tons./año) PROYECTO SUSPENDIDO TEMPORALMENTE
ACRILONITRILLO	53,637	57,770	24,000 COSOLOACAQUE, VER. 50,000 TULA, HDG.	50,000 (tons./año) MORELOS, VER. ETAPA DE CONSTRUCCION. 50,000 (tons./año) SAN MARTIN TEXME- LUCAN, PUE. ETAPA DE CONSTRUCCION.

CUADRO B.1.

EXPORTACIONES E IMPORTACIONES DE LOS PRINCIPALES PRODUCTOS

PETROQUIMICOS BASICOS PARA LA ELABORACION DE HULES

PRODUCTO	FRACCION ARANCELARIA	EXPORTACION				IMPORTACION			
		1986		1987		1986		1987	
		(Tons)	(Mls. Dls.)	(Tons)	(Mls. Dls.)	(Tons)	(Mls. Dls.)	(Tons)	(Mls. Dls.)
BUTADIENO	2901-A-0004	68.4	193.6	---	----	106129	26865	53815	16286
ESTIRENO	2901-B-0002	3.8	2.6	25.6	78.1	86653	35565	53396	50868
ACRILONITRILO	2927-A-0003	---	---	----	----	55414	29895	66599	41006

Al analizar los cuadros anteriores, se concluye lo siguiente:

1.- Petróleos Mexicanos (PEMEX), empresa gubernamental, es la única productora y distribidora de petroquímicos básicos y secundarios.

2.- PEMEX, maneja bajos aprovechamientos de la capacidad instalada, implicando la importación de productos petroquímicos, por no ser cubierta la demanda interna, con la consecuente derrama económica al exterior.

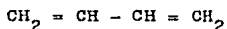
3.- Problemas de operación y de tipo socioeconómico, impiden a PEMEX responder a las necesidades de abastecimiento y calidad de materia-prima a la industria nacional.

4.- Los proyectos para incrementar la capacidad instalada se han visto suspendidos en varias ocasiones, por problemas socioeconómicos y ecológicos principalmente.

Por otro lado, PEMEX en agosto de 1987 anunció la liberación de algunos petroquímicos que son elaborados única y exclusivamente por dicha paraestatal, lo cual representa una buena perspectiva para los particulares ya que podrán elaborar sus propios petroquímicos y con esto cubrir al menos en parte las necesidades de dichos productos.

C).- Importancia del butadieno.

El butadieno es la principal diolefina y el químico industrial de cuatro carbonos más utilizado en la industria de los polímeros. Su fórmula y estructura químicas son las siguientes:



El cuadro C.1., muestra algunos de los productos derivados del butadieno.

El 80 % de la producción mundial de butadieno está destinada a la producción del hule sintético, donde el mayor consumo lo representa el hule estireno-butadieno (SBR).

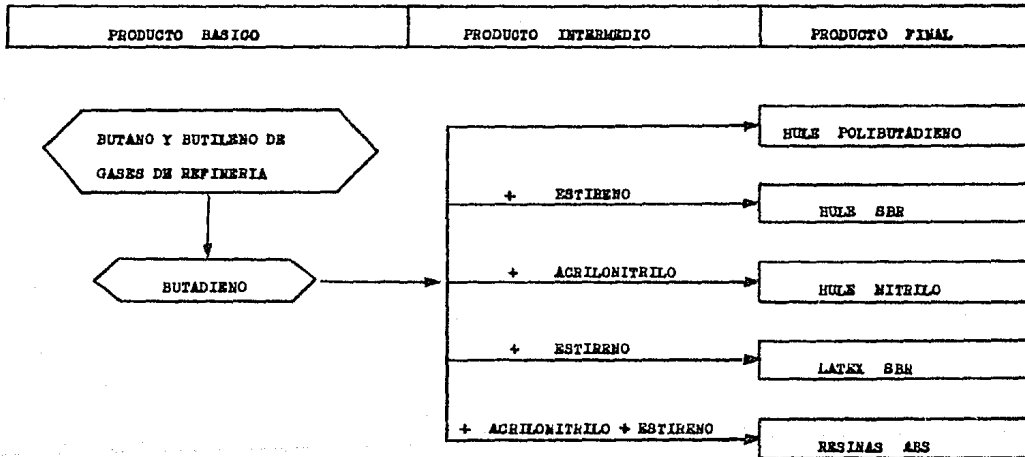
A nivel mundial, el butadieno creció 4 % durante el período 1975 -- 1983, se ha estimado un 4.4 % de crecimiento para el período 1983 - 1990, y un 2.9 % para 1990-1995, siempre y cuando conserve su posición en el mercado mundial y no se vea desplazado por los hules sintéticos a base de poliuretanos en la industria automotriz y llanteras.

La comercialización internacional del butadieno es de gran importancia, ya que, las exportaciones representan un 15 % de la producción mundial, destacándose Europa Occidental como el principal oferente, con el 82 % de las exportaciones mundiales. Las regiones más deficitarias de este petroquímico son Norteamérica y México, las cuales en conjunto captan el 89 % de las importaciones mundiales.

No hay que olvidar que el comportamiento del mercado del butadieno depende, casi en su totalidad, del comportamiento del hule SBR. Si el precio del hule SBR se incrementa, el precio del butadieno también se incrementa, sin importar su posición contra materiales de competencia; y tomando en cuenta que dicho fenómeno se puede invertir.

C U A D R O C.1.

PRINCIPALES PRODUCTOS DERIVADOS DEL BUTADIENO



Comercialmente, existen dos tipos de butadieno, de acuerdo al proceso de manufactura:

1.- Butadieno de alto contenido (99.5 %), con bajo contenido de compuestos acetilénicos. Se utiliza en la polimerización en solución de hules polibutadieno estereoespecíficos.

2.- Butadieno de bajo grado. Se usa en la polimerización en emulsión para obtener hule SBR y en casos donde no se requieran rigurosas formas estereoespecíficas.

La tabla C.1., muestra las características del butadieno comercial.

C.1. El butadieno y sus perspectivas en México.

El bajo nivel de aprovechamiento de la capacidad instalada de butadieno en nuestro país, no ha permitido reducir el alto nivel de importaciones que son requeridas para satisfacer la demanda del mercado interno y la fabricación de productos de butadieno.

La capacidad instalada de butadieno es actualmente de 55 mtpa (miles de toneladas por año) y su aprovechamiento es de solo un 38 %. Según FEMEX, el bajo aprovechamiento de la capacidad instalada, se debe a problemas en el suministro de materia prima a la planta de Cd. Madero, Tamps. (5).

Para el período 1990-1995 se tiene planeado incrementar la capacidad de butadieno hasta 155 mtpa., contribuyendo con esto a la reducción de importaciones. Así mismo, será necesario incrementar el nivel de productividad de la capacidad instalada existente para satisfacer la demanda de butadieno, derivada de la realización de proyectos para la fabricación de productos como resinas ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y hules polibutadieno, nitrilo y SBR.

Tabla C.1.

Calidades típicas para el uso del butadieno comercial

<u>Impurezas (ppm máximas)</u>	<u>Grado A</u>	<u>Grado B</u>
Hidrocarburos C ₃	300	300
Butenos	400	1000
Hidrocarburos C ₅	2000	1000
Propadieno	25-50	20
1,2 butadieno	50-100	10
Metil acetileno	- 0 -	- 0 -
Etil acetileno	100-200	15
Dimero (4,vinilciclohexeno-1)	1000-2000	500-1000
Peróxidos como H ₂ O ₂	10	5
Carbonilos y acetaldehído	100	25
Azufre	10	2
Amoniaco	5	5
Residuos no volátiles	2000	500
Inhibidor p-terbutilcatenol (TBC)	200	100
Oxígeno en espacio vapor (%)	0.2	0.2

Grado A = polimerización en emulsión.

Grado B = polimerización en solución.

En 1987, se tuvo que importar el 77 % de la demanda total nacional, utilizandose el 38 % para la transformación de productos derivados los cuales fueron exportados. Para el período 1990-1995 se espera - que las importaciones representen el 31 % y el 25 % del consumo total en dichos años.

Es importante tener presente a otros petroquímicos secundarios como el estireno y acrilonitrilo, ya que son monómeros básicos en la copolimerización para la obtención de hules sintéticos.

C.2. Usos del butadieno.

El butadieno es el componente básico en la producción de hules sintéticos, siendo el SBR su mayor consumidor.

Algunos de los usos químicos más importantes del butadieno, los encontramos en:

- Polimerización del butadieno, en solución, con catalizadores estereoespecíficos.
- Interviene como monómero en la producción del hule nitrilo (NBR).
- Como monómero de 2-clorobutadieno se polimeriza para obtener hule cloropreno (CR).
- Preparación de latices con butadieno y otros monómeros, principalmente latices estireno-butadieno y acrilonitrilo-butadieno.

Otros usos importantes del butadieno en sectores no-huleros son:

- En el campo de los plásticos con la resina ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y la resina MBS (metilmetacrilato-butadieno-estireno).
- En la producción de poliestireno de alto impacto, al cual se le agrega de 5 a 10 % de látex polibutadieno o SBR.
- En la elaboración de adiponitrilo y hexametildiamina, intermedios en la producción de nylon 66.

- En la producción de polímeros y copolímeros de butadieno para --
usos en alimentos y bebidas, así como, pulidores instantáneos con
tenidos en ceras para pisos y automóviles.

Las aplicaciones anteriores son un factor importante en el desa--
rrollo del mercado del butadieno.

La tabla C.2., muestra el porcentaje de butadieno de acuerdo al -
uso.

Tabla C.2.

Selección de usos para el butadieno

<u>Usos</u>	<u>%</u>
Hule estireno-butadieno	54.1
Hule polibutadieno	19.5
Hule cloropreno	8.4
Hule nitrilo	3.6
Nylon y químicos	7.5
Resina ABS y plásticos	3.0
Otros	3.9

D).- Bibliografía capítulo IV.

- 1.- Encyclopedia of chemical processing and desing
John J. McKetta
Marcel Dekker, Inc., 1984.
- 2.- Desarrollo histórico y análisis de la situación actual de la industria petroquímica en México. (1984).
Comisión Petroquímica Mexicana, 1985
Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal (SEMIP).
- 3.- Tendencias y perspectivas de los elastómeros
Comisión petroquímica Mexicana
SEMIP, 1987.
- 4.- Petroquímica 1987.
SEMIP, 1988.
- 5.- Memoria de labores de PEMEX 1987
Petróleos Mexicanos, 1988.
- 6.- Datos de exportación e importación de petroquímicos (fuente directa).
Sector de transacciones internacionales
Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (SECOFI).
- 7.- Revista: Dimensión hulera 4o. trimestre 1986.
Organo informativo de la Cámara Nacional de la Industria Hulera.

C A P I T U L O V

A).- MERCADO HULERO MUNDIAL.

A.1. Hule natural.

El hule natural aún juega un papel relevante en el mercado mundial - de los elástomeros, debido a sus propiedades físicas, a su carácter de materia prima renovable, así como, su facilidad de proceso; todo esto lo coloca como el segundo producto de mayor consumo dentro del mercado hulero, no obstante el fuerte dominio de los hules sintéticos y sus especialidades.

Su principal aplicación se encuentra en la fabricación de llantas, -- sector que casi consume el 80 % de la producción mundial.

El hule natural se cotiza en los mercados internacionales mediante - un sistema similar a los de productos de consumo, como el café y el cacao, donde los precios se fijan de acuerdo a la oferta y la demanda.

Cuadro A.1.1

Estructura del consumo de hule natural a nivel mundial

<u>Producto</u>	<u>%</u>
Llantas para autobuses y camiones	44.0
Llantas para automóviles	29.0
Otras llantas	5.0
Productos de látex	7.0
Aplicaciones automotrices	3.0
Otras aplicaciones	12.0

El 85 % del hule natural que se consume a nivel mundial proviene del Lejano Oriente. El cuadro A.1.2., muestra a los principales países - exportadores de hule natural.

Cuadro A.1.2.

Principales exportadores de hule natural

<u>País</u>	<u>% de contribución</u>
Singapur	38.0
Malasia	20.0
Indonesia	14.0
Estados Unidos	11.0
Guatemala	7.0
Sri Lanka	6.0
Reino Unido	1.0
Rumania	0.5
India	0.5
Nueva Zelandia	0.5
Liberia	0.4
Japón	0.4
Otros	0.7

Con respecto al látex natural, el cual es más complicado en su transporte y almacenamiento, que el hule natural sólido, ya que se requiere de recipientes de acero inoxidable, vidrio o porcelana, hace que este producto se cotice muy caro, por lo que se le considera como -- una especialidad a nivel internacional. Los principales proveedores se enlistan en el cuadro A.1.3.

Cuadro A.1.3.

Principales proveedores de látex natural

<u>País</u>	<u>% de contribución</u>
Estados Unidos	50.0
Malasia	26.0
Guatemala	8.0
Singapur	7.5
Reino Unido	4.0
Liberia	3.5
Otros	1.0

El mejoramiento en la síntesis de hule sintético permite esperar, - por parte del hule natural, un descenso en la participación total - del mercado mundial, pasando del 31 % en el período 1980-1985 a un 28 % para el período 1990-1995 como se muestra en el cuadro A.1.4.

Cuadro A.1.4.

<u>Miles de toneladas</u>	<u>Período 1980-1985</u>	<u>% del total</u>	<u>Período 1990-1995</u>	<u>% del total</u>
Hule natural	3,786	31.0	5,000	28.0
Hule sintético	8,395	69.0	12,775	72.0
Total	<u>12,181</u>		<u>17,775</u>	

A.2. Hule sintético.

El mercado mundial del hule sintético es considerado uno de los más fragmentados y especializados, donde el hule estireno-butadieno (SBR) es el mayor del mercado total. Este mercado puede dividirse en dos grandes sectores: la industria automotriz y las especialidades.

Los hules primarios o de uso general, conocidos como "commodities", involucran a los hules estireno-butadieno y polibutadienos y representan el mayor volumen de producción; los demás copolímeros están clasificados como especialidades y tienen bajos volúmenes de producción.

Es difícil dar un pronóstico preciso del futuro de los hules sintéticos, debido a los múltiples usos finales a que se les destina y al impredecible y creciente mercado de las especialidades.

Más del 70 % de la producción mundial se destina a la manufactura de llantas y partes automotrices, sin embargo, los hules utilizados en esta industria como los estireno-butadieno, polibutadienos, nitrilos, isopreno y hule natural, se les pronostica un lento crecimiento, debido principalmente al aumento en el precio del petróleo y petroquímicos, a la tendencia de fabricar automóviles compactos y con llantas de mayor duración (llantas radiales), a la introducción de las especialidades en el mercado automotriz, a la sobrecapacidad de producción de los países industrializados y los constantes cambios políticos a nivel regional. Esto a su vez ha causado que las empresas manufactureras de artículos automotrices y de otros productos de uso final, vean reducidas tanto su producción como sus ventas; lo cual los está llevando a la selección exhaustiva y especializada del hule sintético y a encontrar nuevas aplicaciones para poder mantenerse en el mercado. Los elastómeros están ampliando su aplicabilidad hacia otras áreas como en la construcción, en forma de adhesivos, como sellantes y aislantes, etc., sin embargo, su futuro depende totalmente del comportamiento de dichas industrias, observándose una perspectiva de crecimiento de los elastómeros relativamente pequeña.

Dentro de las especialidades, el producto que tiene mayor futuro es el hule etileno-propileno (EPDM); se está utilizando como aislante y recubrimiento de cables y alambres, en la fabricación de mangueras, sellos, empaques y algunas nuevas aplicaciones.

Para el EPDM, se pronostica un crecimiento anual del 6.7 %, pasando de 379,000 tons. en 1985 a 500,000 tons. en 1990.

En general, se espera un ligero incremento en las demandas y consumos de hules sintéticos, principalmente por los países en vías de desarrollo, donde la demanda es mayor a la oferta y consecuentemente sus mercados internos se ven insaturados.

Los países industrializados y los de economía centralizada (Bloque socialista, U.R.S.S. y China) debido a su capacidad se espera que mantengan sus consumos.

En los cuadros A.2.1. al A.2.5, se muestran algunos aspectos generales del mercado mundial de los hules sintéticos.

Cuadro A.2.1.

Demanda mundial del hule
(Miles de toneladas métricas)

	<u>1 9 8 4</u>	<u>1 9 8 9</u>	<u>1 9 9 5</u>	<u>%*</u>
Natural	4,278.2	4,929.0	5,830.0	2.9
Sintético	8,858.7	10,135.0	11,970.0	2.7
Area llantera	5,921.5	6,214.0	6,696.0	1.3
Otras áreas	7,315.4	8,850.0	11,104.0	3.9
Total	<u>26,373.8</u>	<u>30,128.0</u>	<u>35,600.0</u>	<u>2.8</u>

* Crecimiento anual.

Cuadro A.2.1.

Demanda mundial de hule por país

(Miles de toneladas métricas)

	<u>1 9 8 4</u>	<u>1 9 8 9</u>	<u>1 9 9 5</u>	<u>%</u> [*]
Estados Unidos	2,811.8	2,995.0	3,290.0	1.3
U.R.S.S.	2,156.0	2,445.0	2,760.0	2.6
Japón	1,440.0	1,620.0	1,880.0	2.4
Alemania Occd.	588.0	635.0	685.0	1.6
Total	<u>6,692.8</u>	<u>7,695.0</u>	<u>8,615.0</u>	<u>-0-</u>

* Crecimiento anual.

CUADRO A.2.2

CAPACIDAD INSTALADA A NIVEL MUNDIAL (1983)

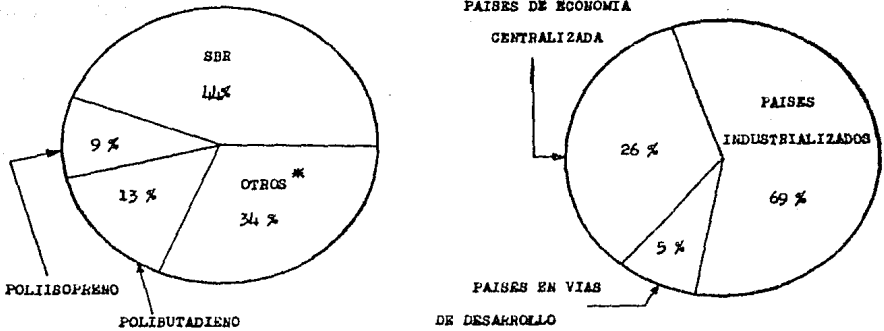
DE ELASTOMEROS

TONS. METRICAS	*					
	NORTEAMERICA	LATINOAMERICA	EUROPA OCCIDENTAL	ASIA Y OCEANIA INCLUYE JAPON	AFRICA	PAISES ECONOMIA CENTRALIZADA
SBR EN EMULSION	1,056,700	312,500	916,650	887,000	40,000	1,422,000
SBR EN SOLUCION	120,000	46,000	254,000	82,000	18,000	-- 0 --
LATEX SBR	67,500	28,100	182,500	120,500	8,000	130,000
POLIBUTADIENO	476,100	85,000	407,500	353,000	18,000	230,000
POLIISOPRENO	80,000	15,000	75,000	100,000	50,000	715,000
EPDM	243,500	-- 0 --	190,000	85,000	-- 0 --	-- 0 --
BUTILO	339,000	-- 0 --	184,000	65,000	-- 0 --	110,000
POLICLOROPRENO	215,000	-- 0 --	133,000	100,000	-- 0 --	125,000
NITRILO	100,000	11,000	126,000	75,000	2,000	88,000
LATEX NITRILO	41,000	2,000	55,000	19,000	-- 0 --	-- 0 --
OTROS	360,200	11,400	462,350	51,500	10,000	233,000
T O T A L	3,099,000	511,000	3,016,000	1,938,000	116,000	3,053,000

* PAISES DEL BLOQUE SOCIALISTA, INCLUYENDO A LA U.R.S.S. y CHINA.

C U A D R O A.2.3

DISTRIBUCION DE LA CAPACIDAD INSTALADA MUNDIAL DE ELASTOMEROS (1983)



CAPACIDAD TOTAL 11,763,000 TONELADAS

* EN "OTROS", SE INCLUYEN LOS HULES DE BAJA PRODUCCION O ESPECIALIDADES

CUADRO - A.2.4

CRECIMIENTO HISTORICO Y PRONOSTICADO DE ELASTOMEROS POR REGIONES (%)

PAISES INDUSTRIALIZADOS	PERIODO 1975/1980	PERIODO 1980/1983	PERIODO 1983/1990	PERIODO 1990/1995
HULE SBR	2.1	(3.3)	2.0	1.6
HULE POLIBUTADIENO	1.5	0.1	2.5	2.3
OTROS HULES	4.0	(0.8)	2.5	2.3
PAISES DE ECONOMIA CENTRALIZADA				
HULE SBR	3.6	(9.6)	2.0	1.7
HULE POLIBUTADIENO	3.8	3.4	3.2	2.7
OTROS HULES	6.9	4.2	3.7	3.5
PAISES EN VIAS DE DESARROLLO				
HULE SBR	5.8	0.3	7.1	6.5
HULE POLIBUTADIENO	10.6	1.7	7.9	6.4
OTROS HULES	17.4	4.2	5.4	5.2
TOTAL MUNDIAL				
HULE SBR	3.0	(4.8)	2.9	2.7
HULE POLIBUTADIENO	2.9	0.9	3.5	3.2
OTROS HULES	6.6	1.5	3.5	3.3

() = DISMINUCION

C U A D R O A.2.5

EVOLUCION Y PRONOSTICO DEL CONSUMO MUNDIAL DE ELASTOMEROS POR ZONAS

(MILES DE TONELADAS)

PAISES INDUSTRIALIZADOS	1975	1980	1983	1990	1995
HULE SBR	2,350	2,600	2,358	2,781	3,095
HULE POLIBUTADIENO	702	758	759	925	1,056
OTROS HULES	1,521	1,900	1,982	2,385	2,680
PAISES DE ECONOMIA CENTRALIZADA					
HULE SBR	1,360	1,526	1,138	1,312	1,531
HULE POLIBUTADIENO	150	189	211	290	304
OTROS HULES	613	988	1,014	1,388	1,617
PAISES EN VIAS DE DESARROLLO					
HULE SBR	195	406	419	676	822
HULE POLIBUTADIENO	57	104	111	163	254
OTROS HULES	80	164	200	288	479
TOTAL MUNDIAL					
HULE SBR	3,905	4,532	3,915	4,769	5,448
HULE POLIBUTADIENO	909	1,051	1,081	1,378	1,614
OTROS HULES	2,214	3,052	3,196	4,061	4,776

Resulta sumamente difícil, debido a los problemas anteriormente mencionados, hacer pronósticos precisos del comportamiento del mercado de los elásticos, aunque si puede considerarse que, al menos, se mantendrá la demanda por algunos años.

Para que el hule sintético pueda recuperar el nivel que tuvo en la década de los setentas, se requiere una definición de las tendencias de los elásticos y la estabilidad de su mercado en general. Su futuro mercado depende en gran medida del comportamiento de la industria automotriz y de la construcción.

El desarrollo científico y tecnológico pueden contribuir al hecho anterior; un buen control de la estructura química de los polímeros, - podría conducir a aplicaciones específicas en los campos de la Biología y la Medicina abriendo una gran área de aplicación a los mismos. La única globalización posible, es que, la industria de los polímeros y la de los elásticos en particular, continuará creciendo con mayor rapidez que la economía en general, ya que cada vez es mayor la dependencia de materiales sintéticos.

B).- MERCADO HULERO NACIONAL.

La industria hulera nacional engloba en su conjunto a tres grandes grupos:

- i.- Sector productor de elásticos.
- ii.- Sector manufacturero de hules para uso final.
- iii.- Industria de los químicos para hule (hulequímicos).

Se entiende por industria de elásticos al conjunto de empresas y/o actividades que transforman productos petroquímicos y vegetales en hule y látex.

El sector manufacturero comprende a todas las empresas dedicadas a la fabricación de productos terminados de hule, destacándose las industrias llantera, zapatera, y de partes industriales y automotrices.

Los grupos anteriores se complementan con un tercero: la industria de los hulequímicos, los cuáles son indispensables dentro del proceso económico, productivo y social, ya que son de uso común y generalizado en la industria huletera y de los polímeros en general.

B.1.- Hule Natural.

La historia del hule natural muestra que nuestro país fué el primero en descubrir y utilizar el hule en la manufactura de productos de uso final y ha sido un pionero en las grandes plantaciones para el cultivo e industrialización del hule. (*).

Sin embargo, actualmente no se llega a cubrir siquiera la demanda interna, teniéndose que importar el déficit con la consecuente merma en nuestra economía interna.

Por lo que respecta al consumo de látex natural (comercializado al 60 % en concentración) éste es importado en su totalidad, como se muestra en el cuadro B.1.1.

Cuadro B.1.1.

Importación de hule y látex naturales

<u>Toneladas</u>	<u>1982</u>	<u>1983</u>	<u>1984</u>	<u>1985</u>	<u>1986</u>	<u>1987</u>
Hule	41,394	37,287	44,052	54,350	48,488	54,722
Látex	8,904	8,496	8,000	8,911	9,182	9,418

(*) Conclusiones obtenidas de la bibliografía utilizada en los capítulos III y V.

El Fideicomiso del Hule, FIDHULE, que inició operaciones en -- 1978, hasta la fecha no ha respondido a las perspectivas de cultivo y comercialización del hule natural proveniente de las -- plantaciones de Hevea y Guayule, por diversos factores como los siguientes:

- i.- Altos costos de producción; que varían de región a región.
- ii.- Condiciones climatológicas irregulares y características particulares de las plantaciones; por ejemplo, el cultivo de Hevea es totalmente de temporal, a 500-900 mt. sobre el nivel del mar, en suelos profundos y con una precipitación pluvial de 1800 mm. Cabe mencionar que la mayor parte de los cultivos actuales se encuentran en zonas cafetaleras. Con respecto al Guayule, la mayor parte se encuentra en forma silvestre, por lo regular en lugares topográficos de difícil acceso y en forma muy dispersa, lo cual se traduce en rendimientos bajos.
- iii.- Falta de mano de obra calificada, y deficiencia en los -- instrumentos y maquinaria de trabajo.
- iv.- Factores socioeconómicos difíciles de controlar ó predecir, como la inflación, deuda externa, variación de precios en el mercado internacional, asociados con los incrementos en los precios del petróleo, etc.
- v.- El FIDHULE al ser una paraestatal, depende del apoyo y toma de decisiones gubernamentales, que cambian de sexenio a sexenio; por lo que no se tiene continuidad en los programas establecidos y necesarios.
- vi.- Falta de garantías en los precios, lo que impide la modernización de las plantaciones y la inversión en nuevas y mejores plantaciones.

El FIDHULE comercializa actualmente dos tipos de hule natural:
 a) el Estandar Mexicano y el b) Crepé, algunos de cuyas caracte_rísticas y usos se mencionan a continuación:

Hule Granulado ó Estandar Mexicano

<u>Grado Comercial</u>	<u>Características</u>
HM-10	- Hule de alta calidad
HM-20	- Secado por medios arti-ficiales.
HM-30	- Protegido del medio ambiente (húmedad) por en-volturas de polietileno
HM-40	- Presentación en el mer-cado en pacas de 25 kg.
HM-50	

Hule Crepé

<u>Grado Comercial</u>	<u>Características</u>
Ambar-2	- Hule de mediana calidad
Ambar-3	- Secado por medios natu- rales (luz solar).
Ambar-4	- Producto completamente- seco y sin problemas an- bientales.
Ambar-5	- Presentación al mercado en pacas de 50 kg.

Los usos principales a que es destinado el hule natural son los siguientes:

Usos del Hule Natural

<u>Producto</u>	<u>%</u>
Llantas y productos conexos	75.5
Artículos mecánicos	15.0
Calzado	5.6
Adhesivos	1.7
Otros Usos	2.2

Los principales sectores importadores de hule natural son:

Importadores de Hule Natural

<u>Sector</u>	<u>%</u>
Industria llantera	79.0
Fabricantes de artículos mecánicos	8.0
Fábricas de calzado	5.6
Compañías distribuidoras	7.0

En conclusión, la producción económicamente sana de hule y látex na tu ra le s, es un área de oportunidad que es preciso aprovechar.

Es totalmente inadmisibile que un país como el nuestro, con todos -- los recursos naturales y humanos, no sea capaz de satisfacer su pro pi a d e m a n d a de hule y látex naturales.

B.2. Hule sintético.

La aparición continua de nuevos productos de origen sintético en -- los mercados de mayor consumo, es un reflejo de la tendencia cre ci e n te a sustituir a los materiales de origen natural.

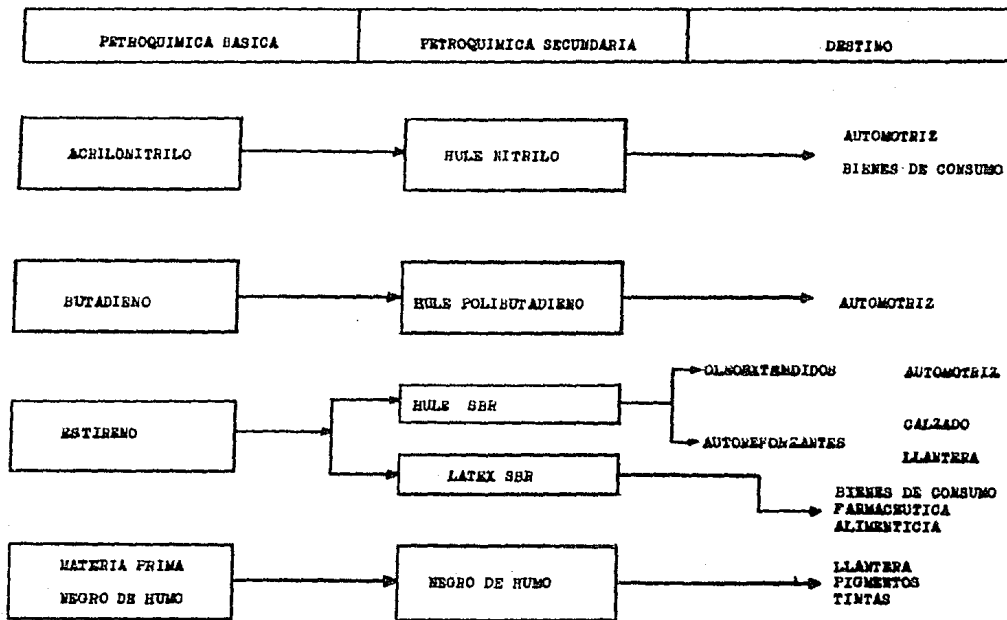
Como hemos podido observar, México, no es un productor importante -- de hule natural, y se ha optado por desarrollar la producción de di ve rs os hules sintéticos, desarrollo que inició en 1965 por Adhesi-- vos Resistol S.A., con la producción de látex estireno-butadieno -- (6).

Los hules sintéticos y negro de humo provienen en un 70 % de produc-- tos petroquímicos como butadieno, estireno, acrilonitrilo y materia prima de negro de humo (feedstok); y se destinan principalmente a -- las industrias automotriz, del calzado y de manufacturas en general. Es importante señalar, que hasta el momento, la tecnología empleada en la producción de dichos hules, es en su mayoría de origen extr an je ro. En México, la industria de los hules sintéticos y negro de hu-- mo se encuentra concentrada principalmente en las empresas: Indus-- trias Resistol S.A., Industrias Negro de Humo, S.A. de C.V., Hules-- Mexicanos, S.A. e Industrias Negromex, S.A. de C.V.

La integración y el comportamiento de la industria nacional de los-- elásticos, se muestra en los cuadros B.2.1. al B.2.9. :

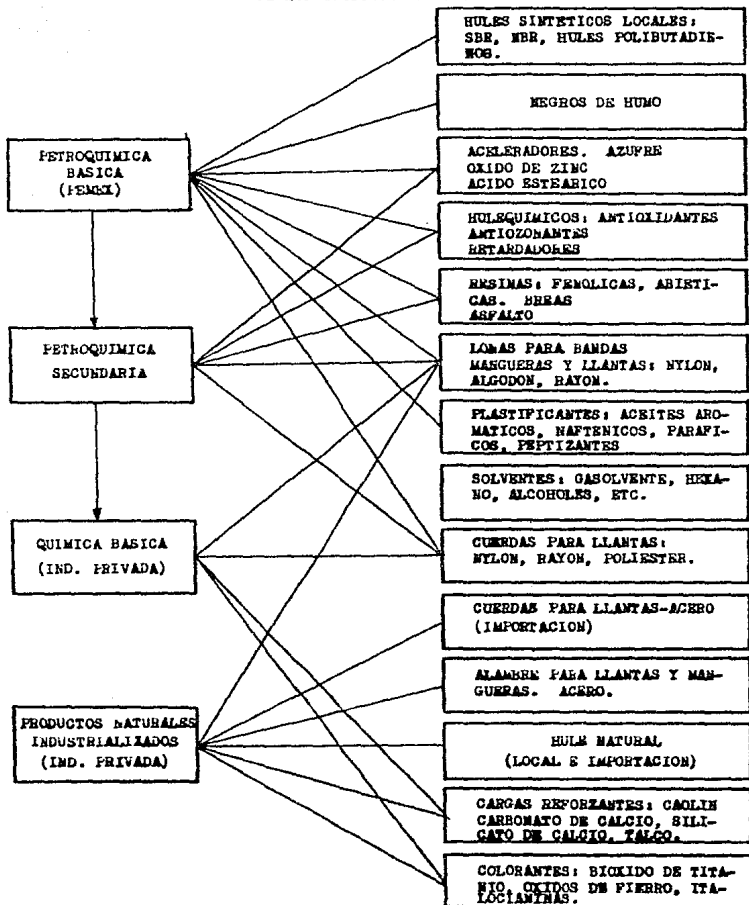
CUADRO B-2.1

INTEGRACION DE ELASTOMEROS Y NEGRO DE HUMO



C U A D R O H-2.2

ORIGEN INDUSTRIAL DE LAS MATERIAS PRIMAS
DE LOS PRODUCTOS DE HULE



C U A D R O B.2.3

EMPRESAS PRODUCTORAS DE ELASTOMEROS Y NEGRO DE HUMO (1987)

EMPRESA	LOCALIZACION	PRODUCTO	PROCESO DE POLIMERIZACION	CAPACIDAD INSTALADA (TONS)
HULES MEXICANOS, S.A.	ALTAMIRA, TAMPS.	HULE SBR	EN EMULSION	65,000
	"	LATEX SBR	"	8,100
	"	HULE NITRIL0	"	3,000
	"	NEGRO DE HUMO	"	96,000
INDUSTRIAS NEGROMEX, S.A. de C.V.	SALAMANCA, GTO.	HULE POLIBUTADIENO	EN SOLUCION	19,000
	"	HULE SBR	"	20,000
	"	NEGRO DE HUMO	-- 0 --	70,000
	ALTAMIRA, TAMPS.	HULE SBR	EN SOLUCION	25,000
	"	HULE POLIBUTADIENO	"	25,000
INDUSTRIAS RESISTOL,	LERMA, EDO. MEX.	LATEX SBR	EN EMULSION	8,800
TOTAL CAPACIDAD INSTALADA				339,900

C U A D R O B.2.4

CAPACIDAD INSTALADA POR TIPO DE HULE

(TONELADAS)

<u>PRODUCTO</u>	<u>1 9 8 2</u>	<u>1 9 8 3</u>	<u>1 9 8 4</u>	<u>1 9 8 5</u>	<u>1 9 8 6</u>	<u>1 9 8 7</u>
HULE SBR	101,000	101,000	101,000	101,000	105,000	110,000
LATEX SBR	6,900	16,900	16,900	16,900	16,900	16,900
POLIBUTADIENO	40,000	40,000	40,000	40,000	44,000	44,000
HULE NITRILO	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
NEGRO DE HUMO	166,000	166,000	166,000	166,000	166,000	166,000
T O T A L	316,900	326,900	326,900	326,900	334,900	339,900

C U A D R O B.2.5

PRODUCCION POR TIPO DE HULE

(TONELADAS)

<u>PRODUCTO</u>	<u>1 9 8 2</u>	<u>1 9 8 3</u>	<u>1 9 8 4</u>	<u>1 9 8 5</u>	<u>1 9 8 6</u>	<u>1 9 8 7</u>
HULE SBR	70,828	89,494	98,167	101,847	86,866	109,450
LATEX SBR	6,451	6,878	6,205	6,533	6,536	7,113
POLIBUTADIENO	26,214	29,856	39,086	41,040	38,843	38,006
HULE NITRILO	1,659	2,629	2,196	2,769	4,505	2,050
NEGRO DE HUMO	81,282	85,744	100,453	116,494	108,999	123,212
T O T A L	186,434	214,601	246,107	268,683	245,749	279,831

C U A D R O B.2.8

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES A NIVEL NACIONAL

DE ELASTOMEROS SINTETICOS

PRODUCTO (TONS)	1 9 8 2		1 9 8 3		1 9 8 4		1 9 8 5		1 9 8 6		1 9 8 7	
	IMP.	EXP.	IMP.	EXP.	IMP.	EXP.	IMP.	EXP.	IMP.	EXP.	IMP.	EXP.
HULE SBR	161	10,893	126	23,786	336	38,886	1,224	24,458	1,097	35,870	1,904	52,731
LATEX SBR	3,753	540	249	438	1,030	560	806	402	588	646	915	1,064
POLIBUTADIENO	1,254	3,076	750	7,866	951	12,683	1,443	11,887	2,196	18,430	4,989	17,800
HULE NITRIL0	26	248	11	760	19	1,337	36	770	179	1,886	256	1,652
NEGHO DE HUMO	4,689	10,117	1,557	15,356	1,268	38,009	4,422	39,662	3,362	37,050	1,340	61,672

C U A D R O B.2.9

IMPORTACIONES DE HULE Y LATEX SINTETICOS QUE NO SE FABRICAN EN MEXICO

<u>PRODUCTO</u>	<u>1 9 8 2</u>	<u>1 9 8 3</u>	<u>1 9 8 4</u>	<u>1 9 8 5</u>	<u>1 9 8 6</u>	<u>1 9 8 7</u>
CLOROPRENO (LATEX)	761	552	841	595	478	303
CLOROPRENO (SOLIDO)	3,187	2,952	3,149	3,620	3,222	3,549
HULE BUTILO (SOLIDO)	7,525	6,811	9,184	9,482	5,928	7,692
POLIBUTADIENO (LATEX)	----	----	----	----	----	----
HULE NITRILO (LATEX)	158	109	165	337	196	201
POLIISOPRENO (LATEX)	----	----	----	----	----	----
POLIISOPRENO (SOLIDO)	386	225	346	423	391	426

C U A D R O B.2.10

PARTICIPACION RELATIVA DEL CONSUMO DE HULES Y LATEX NATURALES VS. SINTETICOS A NIVEL NACIONAL

<u>TONELADAS</u>	<u>1 9 8 2</u>	<u>1 9 8 3</u>	<u>1 9 8 4</u>	<u>1 9 8 5</u>	<u>1 9 8 6</u>	<u>1 9 8 7</u>
HULE NATURAL	50,897	45,782	52,052	63,261	57,670	64,140
% PARTICIPACION	31.8	29.7	32.2	32.0	37.7	37.9
HULE SINTETICO	109,178	108,806	109,740	134,811	95,496	105,056
% PARTICIPACION	68.2	70.3	67.8	68.0	62.3	62.1

Con respecto a los hulequímicos, brevemente mencionaremos que hasta 1987, se tenía una capacidad instalada de 7,500 tons. con una producción de 5,300 tons. y un 71 % de aprovechamiento; importando 1,210 tons. y exportando 1,528 tons.

De los cuadros anteriores se puede deducir que, la Industria Nacional de los Elásticos, a pesar de ser una rama industrial estratégica para nuestra economía presenta una serie de deficiencias:

- i.- Bajo aprovechamiento de la capacidad instalada (cuadros B.2.4 y B.2.5.)
- ii.- Baja calidad de los productos para obtener una mayor competitividad en los mercados internos y externos (cuadros B.2.6 y B.2.8).
- iii.- Falta de interés y atención a la investigación nacional en el desarrollo de nuevos productos y mejoramiento de los actuales (cuadros B.2.9 y B.2.10).
- iv.- Maquinaria de producción y métodos de trabajo obsoletos y/o deficientes (cuadros B.2.4., B.2.5 y B.2.6).
- v.- Deficiencia en la producción por la disponibilidad y surtimiento de materias primas a los fabricantes de hule, por parte de Petróleos Mexicanos (cuadros B.2.1 y B.2.2).
- vi.- Disminución de las ventas por la contracción de los mercados internos y externos.
- vii.- Falta de diversificación de los elásticos, en función del desarrollo tecnológico (cuadro B.2.9).
- viii.- Factores de tipo socioeconómico, difíciles de predecir como son huelgas, alza en los impuestos, deudas internas y externas, etc.

En relación con el hule sintético se puede concluir que, la rama industrial de los elásticos es deficitaria; no como han afirmado, tanto el sector privado como el gobierno, en el sentido de que dicha rama está avanzando. Baste decir, por principio de cuentas, que

la tecnología utilizada es en su mayoría de origen extranjero, originando con ello una dependencia muy costosa en diversos sectores.

La industria petroquímica en general, y la industria de los elásticos en particular, influyen en gran medida a nuestro crecimiento económico y social, en razón de su impacto en ramas industriales -- tan diversas como: la llantera, la automotriz, las de bienes de consumo, esto se debe, entre otros factores, a la exigencia que se hace a sus productos para satisfacer requerimientos cada vez más diversos y complejos.

Otro fenómeno que se debe tomar muy en cuenta en nuestro país, es la necesidad que se tiene de lograr una descentralización del desarrollo industrial, para ubicar a los centros de producción cerca de los mercados que se pretenden abastecer, propiciando a la vez:

- emigración de centros industriales.
- incremento en la participación de mercados internos y externos.
- generación de industrias manufactureras a su alrededor y por consecuencia incremento de empleos.

Para un país en vías de desarrollo como México, resulta imprescindible introducir políticas que racionalicen sus recursos y sus medios productivos, para disminuir su dependencia económica y tecnológica, respecto a los países industrializados.

Sería conveniente que los sectores gubernamental y privado, lleven a cabo programas de desarrollo para impulsar e independizar la industria de los elásticos; de lo contrario, se corre el riesgo de rezagarse cada vez más con relación a los países de alto nivel industrial, los cuales marcan la dinámica en la competencia internacional de los hules, su fabricación y sus aplicaciones.

C).- BIBLIOGRAFIA CAPITULO V

- 1.- The Changing Shape of the Rubber Market
Chemical Week April 20, 1988.
- 2.- Synthetic Rubber 1983
International Institute of Synthetic Rubber Producers
(IISRP).
- 3.- Rubber World
Años: 1983, 1987 y 1988.
- 4.- Evolución y Tendencia del Mercado Mundial de la Industria
Petroquímica y sus Derivados.
Comisión Petroquímica, 1985
Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal
(SEMIP).
- 5.- Petroquímica 1987
Comisión Petroquímica SEMIP, 1988.
- 6.- Desarrollo Histórico y Análisis de la Situación Actual de -
la Industria Petroquímica en México.
Comisión Petroquímica SEMIP, 1984.
- 7.- Industria Petroquímica: Análisis y Expectativas
Secretaría de Programación y Presupuesto, 1981.
- 8.- Anuario y Memoria de Labores de la Industria Química 1987
Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ), 1988.
- 9.- Memoria de Labores de Pemex 1987
Pétroleos Mexicanos, 1988.

- 10.- Estudios Estadísticos de los Hules en México
Industrias Negromex, S.A. de C.V.
División Hules Sintéticos, 1981.
- 11.- Encuesta Industrial Mensual, Febrero 1986
Instituto Nacional Estadística, Geografía e Informática
(INEGI); S.P.P.
- 12.- Dimensión Hulera (Organo Informativo)
Cámara Nacional de la Industria Hulera
4to. Trimestre 1986 y 3er. Trimestre 1988.
- 13.- Econotecnia Agrícola: El Hule Natural en México
FIDHULE: Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos
Mayo 1982.

POLIMERIZACION.

Polimerización es la unión de pequeñas moléculas o unidades monoméricas para formar polímeros que son moléculas relativamente grandes. En términos generales, hay dos métodos para la preparación de polímeros sintéticos, los cuales se describen brevemente a continuación.

A).- Polimerización por Adición.

Dependiendo del autor, se conoce como: "Polimerización en cadena" - (chain-growth) (1) o "polimerización de propagación en cadena" (chain reaction polymerization) (1).

Los monómeros empleados normalmente en este tipo de polimerización, contienen un doble enlace entre carbonos ($-C=C-$), el cual participa en la polimerización por adición.

Como toda reacción de adición, el mecanismo de polimerización consiste en tres pasos:

a.- Iniciación.

En esta etapa se generan las "especies activas"; ya sea por -- i) descomposición térmica, ii) reacción química y/o iii) trabajo mecánico (agitación); las cuales pueden ser: radicales libres, cationes, aniones o complejos de coordinación, adicionándose al doble enlace ($C=C$) de los monómeros, iniciándose así la polimerización. La reacción ocurre de tal manera que la "especie activa" es regenerada en el seno de la reacción pero con un peso molecular "agregado", formándose en la primera unidad (repetitiva) que compone el -- inicio de la cadena polimérica. El número de especies activas es -- proporcional a la cantidad de iniciador formado.

b.- Propagación.

En dicha etapa, a las cadenas activas antes mencionadas se adicionan otros monómeros, al igual que en la etapa de iniciación. Esta secuencia se repite una y otra vez hasta que se agota el monómero. Por lo tanto, la longitud de las cadenas poliméricas (por ejemplo su peso molecular), depende de la cantidad de monómero disponible.

c.- Terminación.

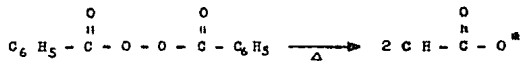
En esta etapa, la reacción de polimerización se completa; al unirse varios radicales en crecimiento se forma una sola cadena no activa. El consumo de un radical libre, va acompañado en cada paso, por la formación de una especie más grande, lo cual sucede hasta agotarse el monómero y/o los inhibidores ("destrucción" de centros activos). Bajo ciertas condiciones, la polimerización aniónica y de coordinación, pueden llevarse a cabo sin la etapa de terminación (destrucción de centros activos), generando los llamados polímeros activos o "vivos"; donde la polimerización se detiene al consumirse todo el monómero, sin embargo, la mezcla contiene polímeros activos los cuales son altamente reactivos.

Ver tablas A.1. a A.4.

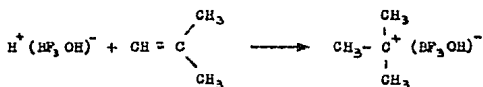
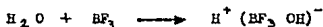
TABLA A.1.
INICIACION.

" POLIMERIZACION POR ADICION "

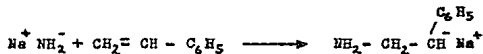
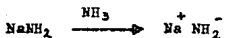
Radicales libres.



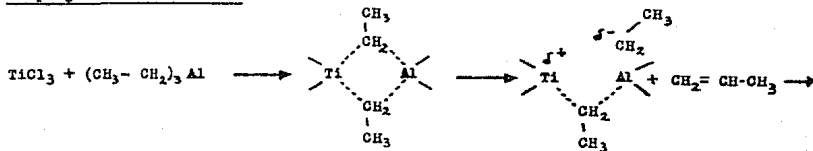
Catiónica.



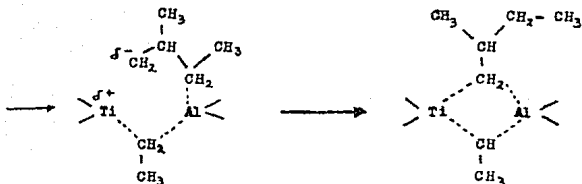
Aniónica.



Complejos de coordinación.

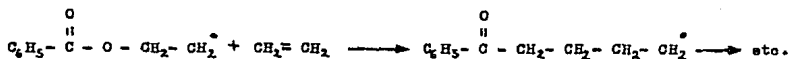


Precipitado (complejo)

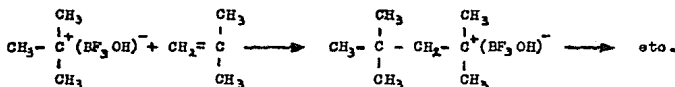


PROPAGACION.

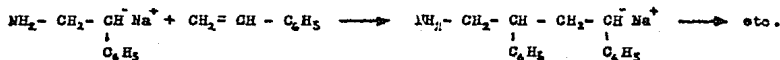
Radicales libres.



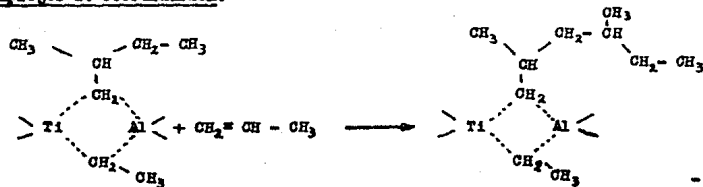
Catiónica.



Aniónica.

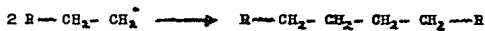


Complejos de coordinación.

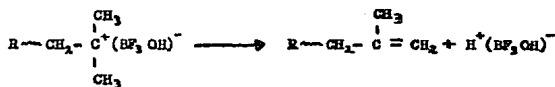


TERMINACION.

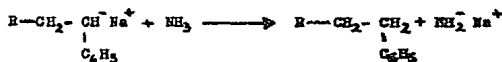
Radicales libres.



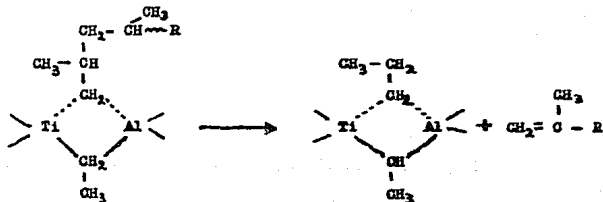
Catiónica.



Aniónica.



Complejos de coordinación.



T A B L A A.2.

POLIMEROS TÍPICOS PRODUCIDOS POR LA POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN

<u>NOMBRE QUÍMICO</u>	<u>MONOMERO</u>	<u>POLIMERO</u>	<u>APLICACIONES</u>
POLIETILENO	$n \text{ CH}_2 = \text{CH}_2$	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2- \right]_n$	ENSERES DOMESTICOS. PELICULAS
POLIPROPILENO	$n \text{ CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}- \right]_n$	PARTES AUTOMOTRICES. CUERDAS FIBRAS.
POLIESTIRENO	$n \text{ CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}- \right]_n$	EMPAQUES. AISLANTES.
CLORURO DE POLIVINILO (PVC)	$n \text{ CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}- \right]_n$	AISLAMIENTO PARA ALAMBRES Y CABLES. CUBIERTAS PARA PISOS.
ALCOHOL POLIVINILICO	$n \text{ CH}_2 = \underset{\text{OH}}{\text{CH}}$	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}}- \right]_n$	AGENTE ESPESANTE SOLUBLE EN AGUA.
POLITETRAFLUOROETILENO	$n \text{ CF}_2 = \text{CF}_2$	$\left[-\text{CF}_2 - \text{CF}_2- \right]_n$	TEFLONES (ANTIADHERENTES).
POLIMETACRILATO DE METILO	$n \text{ CH}_2 = \underset{\text{OCH}_3}{\text{C}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{matrix}$	$\left[-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{matrix} - \right]_n$	PARTES AUTOMOTRICES (CALAVERAS, CUARTOS, STOPS, ETC.)

T A B L A A.3.

INICIADORES PARA POLIMERIZACION POR ADICION

<u>RADICALES</u>	<u>CATIONICOS</u>	<u>ANIONICOS</u>	<u>COORDINACION</u>
1.- Peróxidos.	Protones (ácido de Lewis).	Alkalía orgánicos	Complejos de metales de transición.
2.- Asocmpuestos.	Carboaniones.	Bases de Lewis.	
3.- Sistemas Redox.	Iones oxonio.	Radiación de alta energía en medio no acuoso.	
4.- Radiación de alta energía.	Radiación de alta energía en medio no acuoso.		
5.- Fotoiniciación.			

INICIADORES PEROXIDOS

<u>ESTRUCTURA</u>	<u>RANGO DE TEMPERATURA PARA POLIMERIZACION (C)</u>
$KO - \overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}} - O - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}} - OH$	30 - 80
$C_6H_5 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - C_6H_5$	40 - 100
$CH - \overset{\overset{CH_3}{\mid}}{\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{C}} - O - O - H$	50 - 120
$CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{\mid}}{\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{C}} - O - O - \overset{\overset{CH_3}{\mid}}{\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{C}} - CH_3$	80 - 150
$H - O - O - H$	30 - 80

T A B L A A.4.

COPOLIMÉROS TÍPICOS PRODUCIDOS POR POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN

<u>NOMBRE</u>	<u>COMONOMEROS</u>	<u>APLICACIONES</u>
HULE SBR	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \text{ y } \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \end{array}$	LLANTAS. SUELAS PARA ZAPATOS.
RESINAS ABS	$\begin{array}{l} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN} \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \end{array}$	MATERIALES PLÁSTICOS PARA EL HOGAR.
ACRÍLICOS	$\begin{array}{l} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN} \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl} \end{array}$	INDUSTRIA DEL VESTIDO.
IONÓMÉROS	$\begin{array}{l} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \\ * \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	EMPAQUES.

* (EL GRUPO ÁCIDO SE CONVIERTE EN)
(SAL METÁLICA EN EL POLÍMERO)

A.1).- Características de la polimerización por adición.

- 1.- Una vez iniciada la reacción, las cadenas de polímeros se forman rápidamente, esto es, 10^{-1} - 10^5 seg. típicamente.
- 2.- En general, la concentración de especies activas es relativamente baja. Por ejemplo: en la polimerización por radicales libres dicha concentración es de 10^{-8} M siendo la concentración de monómero de 10^4 M. En consecuencia la mezcla de polimerización consiste, principalmente, de la reciente formación del polímero y del monómero sin reaccionar.
- 3.- La conversión del doble enlace (C=C) en enlace sencillo (C-C) es un proceso exotérmico, por lo que se requiere un método de enfriamiento para controlar el grado de polimerización.
- 4.- Las reacciones de adición producen polímeros de alto peso molecular.
- 5.- Se pueden obtener polímeros que contengan cadenas secundarias -- (ramificaciones), uniéndose cadenas secundarias a la cadena principal (backbone). Por ejemplo: a veces los radicales libres sustituyen hidrógenos del polímero formado generando así nuevos radicales libres a lo largo de la cadena principal, con lo que se inician polimerizaciones secundarias.
- 6.- Los sistemas con entrecruzamientos o ramificaciones (cross-linked) son formados por la interconexión de cadenas primarias con cadenas secundarias. A veces, el crecimiento de ramificaciones de radicales libres termina por reacciones de acoplamiento con otras ramificaciones en crecimiento, formando una red.

A.2).- Copolimerización.

Dos o más monómeros diferentes son a menudo empleados en polimerización por adición para la producción de polímeros conteniendo monómeros diferentes, cada uno de los cuales le dan al copolímero resultante ciertas propiedades fisicoquímicas.

Tal proceso es conocido como copolimerización y el producto resultante es llamado copolímero.

Variando las condiciones de operación de la copolimerización y las cantidades de cada monómero, se pueden preparar una serie de copolímeros con propiedades considerablemente diferentes. El número de monómeros empleados, así como el número de materiales diferentes que se pueden preparar, se ha incrementado; por lo que no es de sorprendernos que la mayoría de polímeros sintéticos usados hoy en día sean copolímeros.

Los cuatro tipos de estructuras de copolímeros que se preparan con más frecuencia son los siguientes:

a.- Copolímeros al azar.

Los monómeros son distribuidos al azar a lo largo del polímero principal.

-A-A-B-B-B-A-A-B-A-B-B-B-A-A-B-A-

b.- Copolímeros alternados.

En este caso, los monómeros se repiten alternando sus posiciones a lo largo de la cadena.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

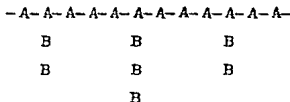
c.- Copolímeros en bloque.

Aquí los monómeros se repiten y son localizados en segmentos alternados.

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-

d.- Copolímeros ramificados.

Las ramificaciones contienen a un monómero repetido y están enlazados a la cadena principal, la cual contiene al otro monómero.



B). Polimerización por Condensación.

Este tipo de polimerización emplea, normalmente, dos monómeros difuncionales capaces de reaccionar de varias maneras. En ciertos casos, la formación de cadenas para el polímero es muy lenta, requiriendo a veces varias horas y en algunos casos hasta días para completar la polimerización.

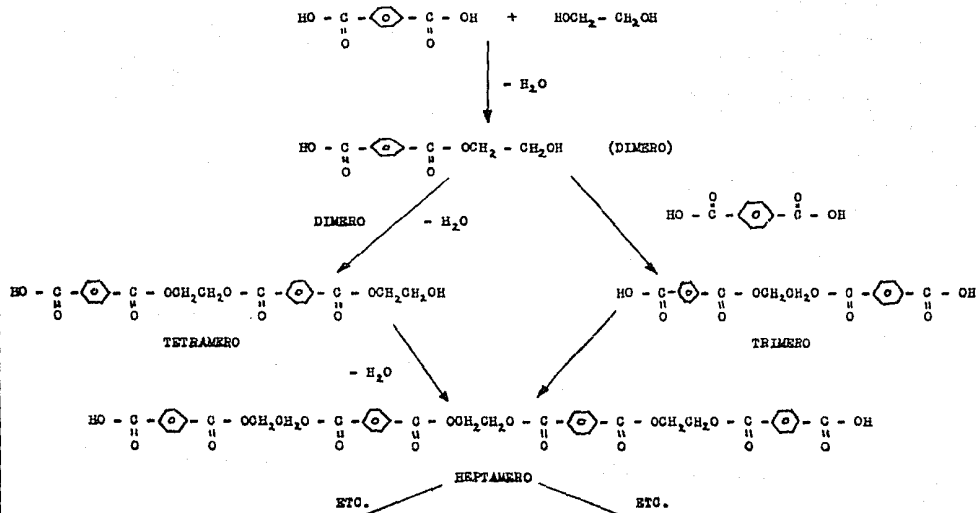
Por ejemplo: un diácido, puede reaccionar con un diol en presencia de un catalizador ácido, formando un poliéster; en este caso, el crecimiento de la cadena es iniciado por la reacción de uno de los grupos carboxilo del diácido con uno de los grupos hidroxilo del diol. Los grupos hidroxilo o carboxilo libres del dímero resultante, pueden entonces reaccionar con un grupo funcional apropiado, como puede ser otro monómero o dímero. Este proceso se repite hasta que todos los monómeros son convertidos en especies de bajo peso molecular, conocidos como dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. Estas moléculas son llamadas "Oligómeros", y son capaces de reaccionar posteriormente con otros grupos funcionales libres semejantes.

Cadenas de polímeros con pesos moleculares moderados se pueden obtener mediante este mecanismo, como se describe esquemáticamente en las tablas B.1. y B.2.

Los pesos moleculares elevados, característicos de la polimerización por adición, no se pueden alcanzar por este método de condensación,-

T A B L A B.1.

MECANISMO DE POLIMERIZACION POR CONDENSACION



T A B L A B.2.

POLIMEROS TIPICOS PRODUCIDOS POR POLIMERIZACION POR CONDENSACION

<u>NOMBRE</u>	<u>MONOMERO</u>	<u>APLICACIONES</u>
NYLON 66	$\left[\text{NH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_4 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 \right]$	FIRMAS TEXTILES PARA LA INDUSTRIA DEL VESTIDO. ENCORDADO PARA LLANTAS.
POLIESTER	$\left[\text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OCH}_2 - \text{CH}_3 \right]$	FIBRA TEXTIL PARA VESTIDO. ENCORDADO PARA LLANTAS.
POLIURETANO	$\left[\text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{R} \right]$	RECUBRIMIENTOS INDUSTRIALES Y PARA MADERA. MATERIAL PARA LA FABRICACION DE PISOS.
POLICARBONATOS	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]$	PARTES PARA MAQUINARIA, HERRAMIENTAS, ETC. CHUMACERAS. CAJAS.

debido al hecho de que al incrementarse el peso molecular, la concentración de los grupos funcionales libres, decrece rápidamente. Además, los grupos son unidos a los finales de la cadena y, por lo tanto, no son capaces de moverse por mucho tiempo libremente a través del medio viscoso de la reacción.

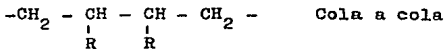
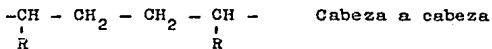
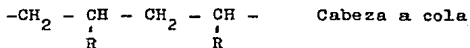
Puesto que la mayor parte de las reacciones químicas que se llevan a cabo tienen una energía de activación relativamente alta, la polimerización es frecuentemente efectuada a temperaturas relativamente altas (100-120 °C).

Otra diferencia con respecto a la polimerización por adición es que, en la polimerización por condensación no se puede llevar a cabo la ramificación o entrecruzamiento, a menos que se utilice un monómero con tres o más grupos funcionales.

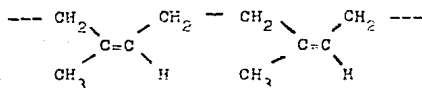
C).- Clasificación de los polímeros por su configuración.

La formación de las cadenas de monómeros o polimerización presenta muchas irregularidades estructurales, como las que se presentan a continuación:

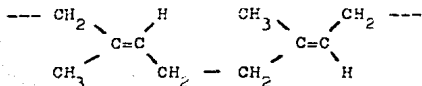
a.- Enlaces.



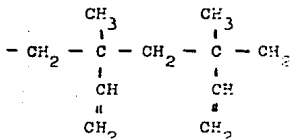
b.- Configuración "cis-trans"



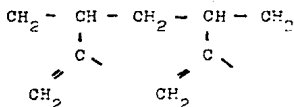
Hule Hevea
Adición de Isopreno
no 1,4 cis.



Gutapercha
Adición de Isopreno
no 1,4 trans.



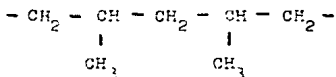
Adición 1,2



Adición 1,4

c.- Configuraciones Estereoquímicas

Tomando como ejemplo el polipropileno se tiene:

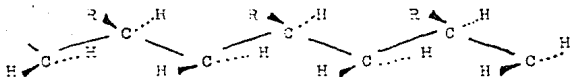


si se desarrolla la cadena del compuesto sobre un plano, respetando los ángulos de valencia del carbono, se puede observar --

que los grupos CH_3 pueden concentrarse de tres maneras:

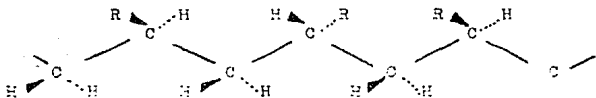
a.- Isotáctico

Aquí todos los grupos metilo se encuentran del mismo lado - lado del plano de la cadena principal.



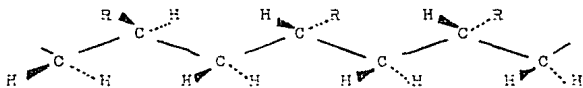
b.- Sindiotáctico

Esta disposición se encuentra cuando los grupos metilo alternan de un lado a otro.



c.- Atáctico

En dicha configuración, los grupos metilo son distribuidos sin orden.



Las configuraciones mencionadas, son de gran importancia en la polimerización por coordinación ó estereoselectiva ya que, permite el control estereoquímico del polímero y consecuentemente de las propiedades del producto final.

D).- Propiedades químicas y físicas de los polímeros.

D.1.- Químicas.

Las propiedades químicas de los polímeros, pueden ser similares a las de las moléculas cortas que los componen (monómeros). Un grupo funcional unido a la cadena del polímero, generalmente, reacciona por la misma vía que el monómero; por ejemplo: un grupo ácido puede esterificarse, un anillo aromático se sulfona y un hidrógeno alílico puede ser abstraído por radicales libres, esta es la razón de que dichos grupos terminales puedan reaccionar.

Sin embargo, también pueden ser diferentes; por ejemplo, debido a los efectos estéricos y a la capacidad hidrofóbica de los alrededores, el grupo éster, en el polimetacrilato de metilo, es considerado más resistente a la hidrólisis que el grupo éster en los propionatos de metilo.

Así mismo, la reactividad de los grupos funcionales terminales pueden incrementarse por la presencia de grupos vecinos apropiados; por ejemplo, el grado de transesterificación de grupos terminales feniléster, alrededor de los grupos terminales carboxilo, la reactividad es mayor que para el grupo análogo de fenil-acetatos.

D.2.- Físicas.

Todos conocemos que los polímeros muestran propiedades físicas características de los no-metales. Algunos son duros y sufren deformaciones permanentes, sin llegar a romperse; otros son rígidos y fuertes y/o blandos y flexibles, algunos más resisten fuertes impactos sin presentar rupturas.

Todas estas propiedades mecánicas, son peculiares de los polímeros y no lo son de los monómeros con que están formados. El comportamiento físico de los polímeros es debido a la gran cantidad de interaccio--

nes entre sus cadenas (ramificaciones); la magnitud de estas interacciones, depende de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares - del enlace, el peso molecular, la manera en que están distribuidas - las cadenas y la flexibilidad de éstas, por lo que, el tipo, la cantidad de interacciones y la estereoquímica, es característico de la composición y método de preparación (historia) de cada polímero.

E).- Clasificación de los polímeros según su estructura.

1.- Fibras.

Material largo, delgado como hilos, con gran resistencia a la tracción a lo largo de la fibra, con cadenas alineadas en la dirección - de la fibra y con gran fuerza en los enlaces químicos del polímero. Se pueden torcer para formar hilos o para ser agregados en materiales plásticos y darles mayor resistencia.

Algunas fibras naturales son: algodón, seda, lana, etc. Entre las - fibras sintéticas, nos encontramos a las poliamidas (nylons), poliésteres (dacrón), poliacrilonitrilos (orlón, acrilán), poliuretanos -- (spandex), etc.

2.- Elástomeros.

Polímeros de estructura desordenada en su forma original, pero cuando se estira, sus moléculas se extienden y alinean. No poseen grupos polares, por lo que no forman puentes de hidrógeno. Además, las largas cadenas del elástomero se conectan entre si por enlaces transversales ocasionales (vulcanización) y pueden ser suficientes para evitar el deslizamiento de moléculas, pero no tanto para privar a las - cadenas de cierta flexibilidad. El más importante de los elástomeros sintéticos, es sin duda, el SBR (hule estireno-butadieno), que ha -- desplazado en características al hule natural.

3.- Plásticos.

Según su estructura se clasifican en dos tipos:

a.- Lineales o ramificados.

Dentro de esta clasificación podemos encontrar al polietileno, plásticos vinílicos (PVC), plásticos acrílicos (lucite, plexiglás), poliestireno, etc. Estos materiales tienden a ablandarse por calentamiento, por lo que se les denomina "termoplásticos", ya que en dicho estado son susceptibles de moldearse y/o extruirse.

b.- Resinas (o plásticos de red espacial).

Las resinas poseen una estructura con muchos enlaces transversales, por lo que forman estructuras tridimensionales, aunque irregulares y rígidas como las resinas fenol-formaldehído (bakolita) o urea-formaldehído (plaskon, beetle). El calentamiento no las ablanda y puede incluso formar enlaces transversales adicionales, por lo que se endurecen más; a estos materiales se les denomina "termofijos" o termuros.

F).- Polimerización de adición por radicales.

Hay esencialmente cuatro métodos utilizados en la polimeración por radicales, los cuáles enumeramos a continuación:

a.- En Emulsión.

Este método, en el cual se enfoca el presente trabajo, es tratado con más detenimiento en párrafos siguientes. Sin embargo, cabe mencionar algunas diferencias entre la polimerización en emulsión y en suspensión:

1.- Los componentes esenciales en la emulsión son: monómero, agente-tensoactivo (emulsificador), iniciador y agua como medio dispersante.

2.- Se utilizan iniciadores solubles en medio acuoso, en vez de los solubles en monómero, por lo que la iniciación de la polimerización se lleva a cabo en el medio acuoso y no en el interior o superficie del monómero.

3.- Las emulsiones, generalmente están formadas por partículas pequeñas, de 0.05 a 5.0 μ m., en comparación con las suspensiones, que van de 10 a 1000 μ m. de diámetro.

4.- El control de la temperatura es más conveniente, porque el agua es un buen agente de transferencia de calor y la viscosidad del medio cambia muy poco con la conversión.

5.- El producto final es, generalmente, un látex estable o sea la emulsión del polímero en agua, más bien que una solución filtrable. Además, es posible la evaporación de dicho látex para obtener el polímero en forma sólida.

6.- La eliminación del monómero se puede lograr sin coagular el látex.

7.- Es difícil separar de las impurezas provenientes de los productos que facilitan la emulsión, del polímero (producto final).

b.- En suspensión.

En este método, el monómero se dispersa en un medio acuoso, en gotitas relativamente grandes (1 mm.), utilizando estabilizadores (alcohol polivinílico, óxidos de sales inorgánicas) para impedir el fenómeno de la coalescencia, o sea, el rompimiento de las gotas pequeñas para formar gotas de mayor tamaño, y un agente tensoactivo para regular su tamaño.

El iniciador es soluble en las gotas del monómero (al contrario de la emulsión, como se verá más adelante). La fase acuosa sirve de medio de transferencia de calor (disipación del calor de reacción). En

el curso de la polimerización, la dimensión de las gotitas iniciales de monómero no cambia, la viscosidad de las gotas crece hasta que se hacen sólidas y más o menos elásticas. El polímero final se obtiene en forma de "perlas", fáciles de lavar (pocas impurezas) y el agente tensoactivo es eliminado con electrolitos fuertes o simple filtración.

Por este método se preparan diversos polímeros como el poliestireno y el cloruro de polivinilo (PVC).

Los métodos de polimerización en emulsión y suspensión, son considerados procesos heterogéneos.

C.- En Masa.

Esta técnica es utilizada para obtener directamente el polímero con la forma del contenedor o molde donde se lleva a cabo la reacción, - como el polimetacrilato de metilo.

En este método, también conocido como de volumen (bulk) o de bloque, los componentes son: el monómero, el iniciador (catalizador) y el -- producto final (polímero), es decir, se lleva a cabo en ausencia de disolventes.

El monómero líquido polimeriza, desprendiendo calor, en presencia - del iniciador conveniente y en ausencia de disolvente, el medio reac_ucionante se hace cada vez más viscoso y puede solidificarse (acetato de vinilo).

El procedimiento proporciona polímeros muy puros, pero bastante poli_udispersos, ya que la masa al hacerse más viscosa dificulta la agita_ución y el calentamiento uniforme; y por consecuencia, la conversión_u del monómero es baja. Una dificultad adicional, es que, al ser un -- proceso exotérmico se producen aceleraciones que a veces toman un ca_urácter explosivo.

d.- En Solución.

Por este método, se obtienen polímeros de altos pesos moleculares. En este caso se utiliza un disolvente cuyo tipo y cantidad son determinantes para controlar la viscosidad del medio y el calor generado por la reacción. La temperatura de reacción se limita con el punto de ebullición del disolvente; operando con disolventes con puntos de ebullición bajos, se obtienen polímeros de pesos moleculares elevados aún en polimerizaciones muy exotérmicas. El disolvente debe ser eliminado enseguida del polímero y recuperado cuidadosamente para evitar los altos costos de fabricación.

Iniciando con monómero y disolvente miscibles, se obtienen las siguientes combinaciones:

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
Monómero y disolvente	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Iniciador	Soluble	Insoluble	Insoluble	Soluble
Polímero	Soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble

Los métodos de polimerización en masa y solución, son considerados procesos homogéneos.

G).- BIBLIOGRAFIA CAPITULO VI

1.- Introduction To Polymer Chemistry

Frank W. Harris.

Chain Reaction Polymerization

James E. Mc Grath.

Step Growth Polymerization

J.K. Stille

Journal of Chemical Education Vol. 58 No. 11, 1981

2.- Los Polímeros: Síntesis y Caracterización

Miguel Uribe Velasco y Pierre Y. Mehrenberger

1a. Edición. Editorial Limusa, México, 1980.

3.- Principios de Sistemas de Polímeros

Ferdinand Rodríguez

Editorial El Manual Moderno, 1984.

4.- Encyclopedia Of Chemical Technology, 3 th. Edition

Kirk-Othmer

John Wiley and Sons, 1982.

5.- Organic Chemistry

T.W. Graham Solomons

John Wiley and Sons, 1978.

6.- Organic Chemistry 3th. Edition

R.T. Morrison and R.N. Boyd

Allyn and Bacon, 1982

7.- Química Orgánica

G. Devore

Publicaciones Cultural, S.A. México, 1979

C A P I T U L O V I I

POLIMERIZACION EN EMULSION.

A).- Introducción.

Hohenstein y Mark, indican que las polimerizaciones en masa fueron efectuadas aproximadamente en 1835. Las primeras referencias para la polimerización en emulsión datan del período de 1909 a 1915.

Pero, en referencia a las definiciones que se trataron, hay dudas acerca de estos primeros trabajos, de que en verdad haya estado in vol dr ada la polimerización en emulsión. (1).

La polimerización en emulsión, es también conocida por unos autores como, "Polimerización por adición por mecanismo micelar" o simplemente como, "Polimerización por adición". En este tipo de polimerización se considera que los centros activos de propagación, -- son concurrentes o están aislados. Es un proceso por medio del -- cual, una gran variedad de compuestos de carbono insaturados (compuestos con dobles enlaces) pueden ser unidos con otros, es decir, polimerizados. El doble enlace constituye el punto reactivo, donde ocurren numerosas reacciones específicas.

De acuerdo con esta técnica, un monómero que está contenido en un medio dispersante, comúnmente agua, se transforma en polímeros dis pers os, con un grado de partículas coloidales que dependen de las condiciones de operación.

Los componentes primarios, en la polimerización en emulsión, son los siguientes:

- a.- Monómero (30-60 % en volúmen).
- b.- Agente emulsificante (1-5 % en volúmen, basado en el medio dis pers ante).

c.- Medio dispersante (usualmente agua).

d.- Iniciador (es la especie encargada de formar radicales libres)
Cuando se utiliza agua como medio dispersante, la emulsión inicial contiene, en general, gotas de monómero con un diámetro promedio de 10^{-6} m. El surfactante (agente emulsificante) se halla en su forma primaria, en micelas con diámetros de 10^{-8} m, las cuales contendrán al monómero (la solubilidad del surfactante, en agua, es menor al 0.1 %).

El iniciador, origina la polimerización por vía de radicales libres de las moléculas de monómero; se obtiene una emulsión de partículas polimerizadas estables, que se conoce como "Látex", que es un fluido lechoso con partículas de diámetro promedio de 10^{-7} m; se obtiene así una dispersión acuosa del látex del polímero.

La palabra "látex" es usada, comúnmente, para referir las suspensiones coloidales de los polímeros sintéticos (polímeros en emulsión). Pero, debe distinguirse de los "látex" o "latices" preparados por la trituration y/o molienda de un polímero sintético o natural, con agua y un agente dispersante.

Los monómeros orgánicos polimerizados comúnmente vía emulsión, incluyen; ésteres orgánicos (acrilatos metílicos, etílicos, metacrilatos) y ácidos (acrílico, metacrílico). El acrilonitrilo, butadieno y estireno son monómeros muy importantes, debido a su uso en la fabricación de hules, ya que por lo regular se producen polímeros con más de un monómero (i.e copolímeros).

Es posible efectuar la polimerización en emulsión en medios no acuosos, pero no se lleva a cabo a nivel industrial. Sin embargo, - la presencia de químicos orgánicos solubles en agua (metanol o acetona), en la formulación de la polimerización en emulsión, facilitan frecuentemente el proceso y mejoran las propiedades del producto.

El emulsificante es seleccionado de entre la extensa variedad de agentes que poseen actividad superficial, los cuales solubilizan en cierto grado al monómero, facilitando la emulsión de la fase orgánica del monómero y la fase acuosa. Desempeña también una función-estabilizadora en la emulsión acuosa del polímero obtenido.

Se considera que la polimerización en emulsión sigue un mecanismo- de radicales libres. La función del iniciador es precisamente inducir la formación de dichas especies reactivas.

En algunas ocasiones se incluyen otras sustancias en la fórmula- ción del proceso en emulsión, con el propósito de mejorar o sustituir alguna de las cuatro básicas. A continuación se muestra una - formulación típica del proceso en emulsión:

Formulación típica para la polimerización
en emulsión

<u>Constituyente</u>	<u>Partes en peso</u>
Monómero	100
Medio Dispersante (H ₂ O)	150
Generador de micelas (surfactante)	5
Iniciador	0.5

B).- Clasificación de sistemas de polimerización en emulsión.

La característica principal de los sistemas emulsificantes es la presencia de una desarrollada interfase entre la fase polar (agua) y la no polar o debilmente polar (monómero).

El tamaño, número, forma de las partículas y las propiedades físico-químicas de la interfase, dependen de los siguientes factores:

- a.- Estructura del monómero.
- b.- Naturaleza y concentración del agente emulsificante.
- c.- La proporción del monómero entre la fase acuosa.
- d.- El pH de la fase acuosa.
- e.- La presencia de aditivos.

Por lo tanto, antes de entrar a la revisión de aspectos relacionados con el análisis de la cinética y mecanismos de reacción, es importante examinar algunos tipos de sistemas en emulsión que se han reportado.

B.1).- Clasificación del sistema de acuerdo al monómero.

Esta clasificación está basada en: i) La solubilidad de los monómeros en agua; ii) La determinación directa de las velocidades iniciales de polimerización en soluciones acuosas y emulsificadas; -- iii) La relación de dichas velocidades. La clasificación ha sido relacionada con la formación de partículas de polímero- monómero y asociada con la solubilidad del polímero en su propio monómero. Los monómeros se dividen en tres grupos:

1.- Monómeros con buena solubilidad en agua (8%).

Usando acrilonitrilo, se observó que en presencia de un peróxido soluble en agua, la formación del polímero se inicia en la solución acuosa que contiene monómero y peróxido. Si, además, el proceso se lleva a cabo parcialmente en las micelas del agente emulsificante, la velocidad o grado de conversión es baja.

La polimerización se continúa en las partículas de polímero-monómero, que son formadas a partir de las macromoléculas precipitadas de la solución acuosa y de los radicales del polímero. Esto ocurre con bajo grado de polimerización, ya que, el polímero es insoluble en agua, estabilizado por moléculas surfactantes.

2.- Monómeros ligeramente solubles en agua (1-3 %).

En este grupo se considera al metil-metacrilato y otros acrilatos-similares.

Aquí el proceso comienza con una molécula en solución acuosa o emicelas emulsificadas, y se continúa en las partículas de polímero-monómero formadas en las micelas, aunadas a las macromoléculas precipitadas de la solución acuosa.

3.- Monómeros insolubles en agua.

En este grupo se clasifica al butadieno, isopreno, estireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, entre otros.

Sin importar la naturaleza del iniciador, la polimerización se lleva a cabo en las micelas del agente emulsificante y se continúa en las partículas polímero-monómero, formadas en las micelas.

Durante la polimerización en emulsión en presencia de iniciadores-solubles solamente en el monómero, el proceso de polimerización, independientemente de la solubilidad del monómero en agua, comienza en las micelas emulsificadas que contienen el monómero y el peróxido.

En general las características de la polimerización emulsión están asociadas con la naturaleza del monómero, no siempre con su solubilidad en agua y dependen fuertemente de la polaridad del monómero.

B.2).- Clasificación del sistema de acuerdo al emulsificador.

1.- Sistemas sin emulsificante.

Son sistemas en los cuales no hay agente emulsificante, siendo los catalizadores disueltos en el agua los responsables de la polimerización.

2.- Sistemas con emulsificadores utilizados en concentraciones menores a la concentración crítica micelar (CCM).

En tales sistemas la cantidad de emulsificante es limitada para obtener sólo un determinado grado de formación de micelas.

3.- Sistemas con surfactantes iónicos.

Estos sistemas son capaces de disociarse, en medio acuoso, en iones:

a.- Aniónicos.

Los surfactantes aniónicos típicos son: sales de amonio, sodio, potasio, ácidos grasos y sulfónicos; derivados sulfonados de compuestos alifáticos, arilalifáticos y nafténicos.

Son agentes emulsificantes con anión tensoactivo. Su emulsión se considera negativa, ya que el pH de la fase acuosa es generalmente básico, al agregar un ácido la emulsión se rompe.

b.- Catiónicos.

Los más comunes son las sales cuaternarias de amonio y los haluros de alquilpiridinas. Son emulsificantes con catión tensoactivo. Sus emulsiones se consideran positivas ya que el pH de la fase acuosa es normalmente ácido y la emulsión se rompe al agregar una base.

c.- Surfactantes Anfotéricos.

Son compuestos que dependiendo del pH del medio, se comportan como sustancias aniónicas o catiónicas; en virtud de la presencia de dos grupos funcionales como son: ácidos aminosulfónicos aromáticos

de estructura asimétrica, la dodecil- β -alanina y otros compuestos.

d.- Surfactantes no-iónicos.

Son compuestos tales como: ácidos grasos, alcoholes, éteres, éteres, aminas, mercaptanos, etc. Que han encontrado gran aplicación durante las dos últimas décadas.

Estos emulsificantes son más difíciles de romper. Tienen la particularidad de ser solubles a una temperatura mayor de aquella a la cual precipitan. En principio, basta calentar la emulsión por encima de esta temperatura para romperla.

e.- Sistemas sin límite en la concentración crítica micelar y con otros tipos de agente emulsificante.

Estos sistemas se basan en la hipótesis de que un agente emulsificante, además de su acción específica sobre la cinética de polimerización en emulsión, no participa en los pasos primarios de la -- reacción de polimerización. Esta hipótesis es válida para la mayoría de los sistemas de polimerización. Sin embargo, se ha visto -- que ciertos tipos de agentes emulsificantes pueden formar sistemas iniciadores redox con iniciadores peróxidos y por tanto influir en el proceso de polimerización.

f.- Sistemas emulsificantes conteniendo grupos funcionales reactivos.

Como un componente del sistema iniciador, como un co-monomero, etc. estos grupos funcionales son capaces de participar directamente en la etapa de reacción primaria de polimerización.

B.3).- Clasificación del sistema de acuerdo al iniciador.

Los peróxidos de varias estructuras y los compuestos azo y diazo, -- los cuales son solubles en agua, en el monómero o en ambas fases, -- pueden usarse como iniciadores de la polimerización en emulsión. Los más ampliamente utilizados son los peróxidos solubles en agua

como: persulfatos, perboratos, H_2O_2 , etc. También se utilizan los hidroperóxidos parcialmente solubles en agua y sistemas catalizados redox.

Como resultado de la presencia de una fase acuosa, la mayoría de sistemas catalizadores para la polimerización iónica, sistemas con catalizadores Ziegler-Natta, etc., no pueden ser usados en la polimerización en emulsión. Aunque en algunas investigaciones se ha utilizado Rodio como iniciador en la polimerización del butadieno. Los sistemas redox, son utilizados donde todos los componentes son solubles en agua ($H_2O_2 + Fe_2SO_4$) o en el cuál uno de los componentes es soluble en agua y los otros son solubles en el monómero, o están presentes, principalmente, como una fase sólida y gradualmente se disuelven en agua ($H_2O_2 + Fe^{2+}$ complejo de pirofosfato). Los sistemas de emulsión también se pueden clasificar de acuerdo a la naturaleza del iniciador, como sigue:

a.- Iniciador soluble en agua.

En este caso, los radicales libres se forman en la fase acuosa. Los radicales libres son capturados por las micelas o por partículas de polímero-monómero, o son convertidos a radicales oligoméricos, adheriéndose a las moléculas de los monómeros y encontrándose en solución.

b.- Iniciador soluble en agua y el monómero.

Las principales características, en este caso, son: la distribución del iniciador en las diferentes fases del sistema de emulsión y los diferentes grados de descomposición del iniciador en estas fases, como el hidroperóxido de terbutilo o el de cumilo.

c.- Iniciador insoluble en agua.

En este sistema, la generación de radicales libres ocurre solamente en las gotas del monómero en emulsión, en las micelas emulsifi-

cadras que están saturadas de monómero o en las partículas polímero-monómero. Para tal fin se utilizan los peróxidos de benzoilo o de laurilo, entre otros.

d.- Iniciadores redox.

Aquí el componente a reducir es el emulsificador, la característica principal en estos sistemas es que la iniciación ocurre en la zona de capas superficiales, donde la mayor parte de emulsificador se concentra. Como es de esperarse, el tipo de iniciador influye en las características de la polimerización y consecuentemente en las propiedades del polímero. Ejemplo de dichos iniciadores es el cloruro de cetil-piridina.

e.- Radiación gamma.

Este método tiene las características de incrementar la velocidad de iniciación, disminuir la constante de terminación e incrementar la energía de activación de la reacción de terminación. La velocidad de reacción es independiente de la temperatura, y el polímero aún se forma después de retirar la fuente de radiación. Es importante mencionar que se ha observado un incremento en la estabilidad de la polimerización en emulsión, por este método de radiación. Este método se aplica principalmente a nivel laboratorio.

f.- Fotoiniciación.

En este caso el fotoiniciador es el responsable de producir las especies iniciadoras por la acción de la energía lumínica concentrada. Dependiendo del tipo de polimerización, el sistema de fotoiniciación puede dar radicales libres o iones. El mecanismo de la producción de radicales libres, involucra la fotodescomposición intramolecular, o sea, la abstracción de protones intermoleculares. Este método no ha encontrado gran aceptación en los sistemas en emulsión, ya que la luz es dispersada por las partículas emulsificadas.

C).- TEORIAS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

C.1. Introducción.

Das teorías anteriores a las de Harkins y Smith-Ewart, fueron desarrolladas en el campo de la polimerización en emulsión, ninguna de las cuales fué correcta ya que consideraban como centros activos de la polimerización a las gotas emulsificadas del monómero o bien a la fase acuosa, sin especificar claramente que elementos constituyeran dicha fase.

Aquí se describirán de manera general, las teorías de Harkins y Smith-Ewart. Dichas teorías se complementan y son las que ofrecen los fundamentos para el modelo cinético de la polimerización en emulsión que se verá más adelante.

C.2. Teoría de Harkins.

El modelo de Harkins de la polimerización en emulsión fué deducido para monómeros tales como estireno y butadieno, iniciadores solubles en agua como el ión persulfato y surfactantes aniónicos -- los cuáles forman micelas en el agua. De acuerdo con éste modelo el curso de una reacción por lote, se describe en término de tres intervalos:

Primer intervalo: al inicio la mezcla de reacción consiste de una fase acuosa continua en la cual están dispersas las gotas de monómero (de 1 a 10 μ); además la fase acuosa contiene el iniciador, regulador y otros electrólitos; contiene además cantidades pequeñas de otros ingredientes tales como agentes de transferencia de cadena y el emulsificante (una gran fracción de éste se encuentra en forma de micelas, al inicio de la reacción).

La mayoría de monómero se encuentra en forma de gotitas, sin embargo una parte está solubilizado en las micelas y otra pequeña -

porción se encuentra disuelta en el medio acuoso. Se propone que la reacción de polimerización inicia cuando los radicales libres del medio acuoso migran dentro de las micelas llenas de monómero, la polimerización dentro de éstas micelas consume y agota el monómero, estableciendo un potencial termodinámico que provoca la transferencia de masa, desde las gotitas de monómero a través de la fase acuosa a las crecientes y recientemente formadas partículas de polímero.

La nucleación de la partícula polímero-monómero se completa inicialmente en el curso de la reacción, con conversiones del 2 al 10%. La explicación de éste fenómeno se basa en considerar una nueva área superficial formada por el crecimiento de las partículas de polímero-monómero; las partículas al expanderse proporcionan una nueva superficie hidrofóbica, donde ocurre la adsorción del emulsificante; éste emulsificante es extraído del medio acuoso, el cual, en cambio causa la disolución de micelas, para mantener el equilibrio de éstas en solución.

La nucleación de partículas se detiene cuando el área superficial de dichas partículas es la requerida para la adsorción de todo el emulsificante; éste punto constituye el fin del primer intervalo de reacción.

Segundo intervalo: Al final del primer intervalo la mezcla de reacción está compuesta de partículas de polímero-monómero y gotitas de monómero; casi el 90% de monómero está presente en las gotitas. La mayor parte del emulsificante está sobre la superficie de las partículas de polímero, las cuales superan en número a las gotitas de monómero por cerca de 1000 a 1. La concentración de monómero en las partículas de polímero está termodinámicamente limitada a causa de la energía libre requerida para expandir el área superficial de las partículas coloidales. Este fenómeno es

importante debido al grado de subdivisión de los centros activos de reacción.

Las partículas crecen durante el intervalo 2; el área interfacial total se incrementa, normalmente a valores mayores que sin embargo pueden ser saturados con el emulsificante usado en la carga -- inicial. El intervalo 2 finaliza cuando el monómero de las gotitas es agotado. En éste punto de la reacción el grado de saturación de las superficies de las partículas por el emulsificante es cercano a su valor más bajo.

Tercer intervalo: Durante éste intervalo se reduce la concentración de monómero en las partículas, para algunos látex son deseables altas conversiones con objeto de reducir los problemas posteriores con el monómero residual. En éste intervalo, la polimerización tiene lugar con mayores concentraciones de polímero en los centros activos de reacción y de éste modo son posibles más reacciones de ramificación y entrecruzamiento. Esto es particularmente importante con algunos elastómeros sintéticos. La calidad del producto en tales sistemas se controla por bajas temperaturas de polimerización, agentes de transferencia de cadena y limitación de la conversión. En el caso anterior la conversión es detenida a la conversión deseada y el monómero sin reaccionar es reciclado. El mecanismo de Harkins y el esquema de reacción de los tres intervalos no son consistentes con todos los datos experimentales -- no obstante éste modelo representa una base útil para examinar la influencia de varios parámetros de reacción y del reactor, sobre el curso de la polimerización y las características del látex. Una representación gráfica de éste modelo así como los fenómenos de transferencia que ocurren se muestran en las figuras; C.2.1 y C.2.2 respectivamente.

FIGURA C.1.1.

SISTEMA DE POLIMERIZACION EN EMULSION

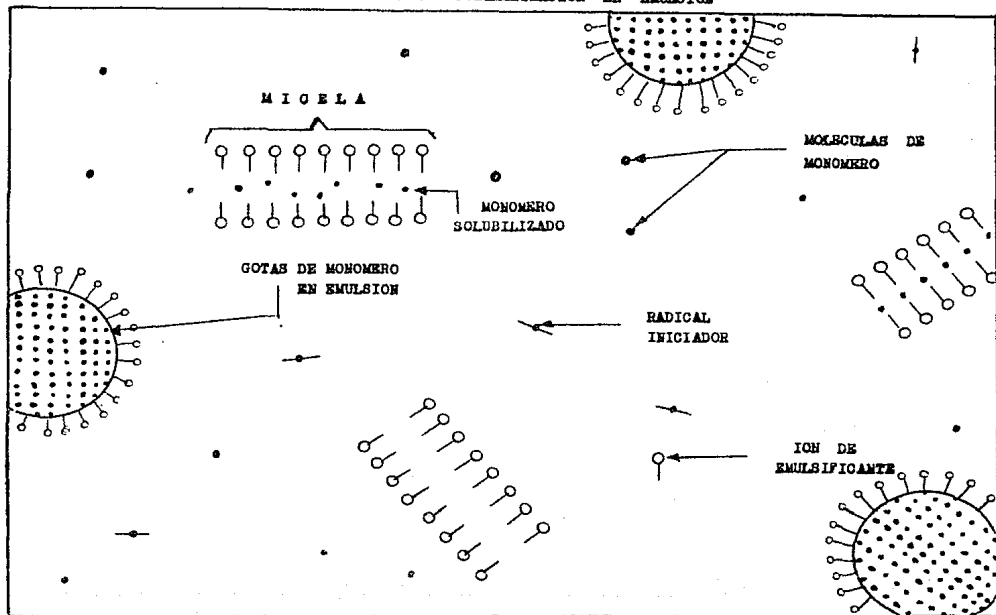
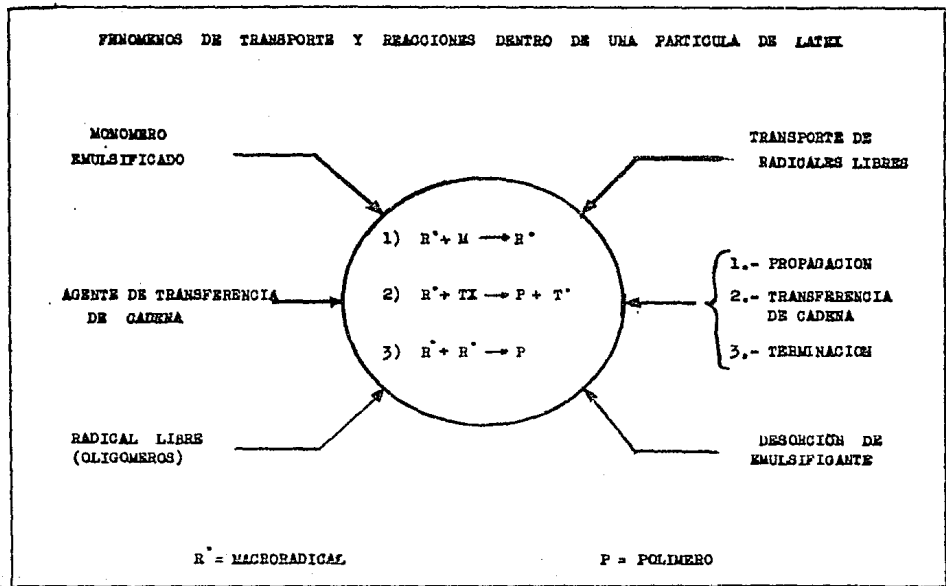


FIGURA C.1.2.



2.3. Teoría de Smith-Ewart.

Smith y Ewart desarrollaron una expresión para la velocidad de polimerización en un sistema emulsificado. Considerando diferentes condiciones de polimerización llegaron al modelo siguiente:

$$\frac{dM}{dT} = \frac{1}{2} \cdot K_p \cdot M \cdot N$$

Donde N es el número de centros de reacción por unidad de volumen de la fase acuosa; M es la concentración molar del monómero en la polimerización; K_p es el coeficiente de velocidad para la etapa de propagación.

En estos términos dM/dT da la velocidad de conversión de monómero a polímero en términos de moléculas de monómero convertido por segundo en una unidad de volumen de la fase acuosa.

Una de las más importantes suposiciones de esta teoría es que la velocidad y cinética de la longitud de cadena del polímero son determinadas por el ingreso de radicales dentro de las partículas crecientes, y no por la competencia de velocidades entre la reacción de propagación y la reacción de terminación de radicales poliméricos como en el caso de la polimerización en masa.

En la teoría de Smith-Ewart, considerando la iniciación dentro de las micelas de emulsificante, tres casos límite son establecidos relativos a el número promedio de radicales libres (\bar{n}) dentro de una partícula:

- a).- \bar{n} es pequeño comparado con la unidad, debido a la rápida transferencia de radicales fuera de la partícula activa.
- b).- \bar{n} es aproximadamente 0.5, lo cual resulta de la suposición de que el tiempo de vida de dos radicales en una partícula es pequeño, comparado con el intervalo entre el ingreso sucesivo de radicales, de éste modo una partícula contendrá un -

radical sencillo o ninguno.

c).- \bar{n} es mucho mayor que la unidad.

Se encontró que el segundo caso es el más cercano a la polimerización en emulsión.

Las suposiciones que forman la base para la mayoría de los cálculos son:

- 1.- La polimerización ocurre en las micelas de jabón por ingreso de radicales libres desde la fase acuosa.
- 2.- La velocidad de iniciación es constante y las partículas son producidas hasta que todo el jabón micelar se ha agotado en la solución.
- 3.- No se forman nuevas partículas ni se pierden por coalescencia después que la nucleación es completa.
- 4.- El ingreso de un segundo radical dentro de una partícula que contiene un radical libre, resulta en una terminación rápida.
- 5.- La relación monómero/polímero permanece constante mientras -- haya gotitas de monómero presentes en el sistema
- 6.- La velocidad de incremento en el volumen de una partícula con el tiempo es constante.
- 7.- La transferencia de radicales fuera de las partículas es despreciable.

D).- CINETICA DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

En esta sección se establecerá la ecuación global de velocidad de reacción en un sistema de polimerización en emulsión, primeramente se desarrollará la expresión de velocidad de reacción para la homopolimerización y después con algunos ajustes se aplicará esta expresión a la copolimerización.

D.1. Velocidad de reacción para la homopolimerización.

Considerando un sistema de homopolimerización con N_p partículas de polímero por unidad de volumen de mezcla de reacción y con n radicales libres por partícula de polímero.

La velocidad de polimerización de los radicales libres esta dada por la ecuación siguiente:

$$R_p = k_p \cdot (M_p) \cdot n \quad (1)$$

Donde R_p es la velocidad de monómero convertido a polímero por unidad de tiempo en una unidad de volumen del sistema reaccionante.

(M_p) y n son las concentraciones de monómero y radicales libres respectivamente.

La velocidad total de polimerización es obtenida de la suma sobre todas las N_p partículas:

$$R_p = k_p \cdot (M_p) \cdot \sum_1^{\infty} N_n n \quad (2)$$

Donde N_n es el número de partículas que contienen n radicales libres ya que algunas partículas contienen n ó $n+1$ ó $n+2$ radicales libres. Se define \bar{n} , el número promedio de radicales libres por partícula como:

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^{\infty} N_n n}{N_p} \quad (3)$$

Combinando las ecuaciones 2 y 3 se obtiene R_p en términos de \bar{M} :

$$R_p = k_p \cdot (M_p) \cdot k_p \cdot \bar{M} \quad (4)$$

La ecuación anterior permite calcular la velocidad de reacción — de homopolimerización de un monómero en un sistema en emulsión, siempre que se conozcan los valores de las variables M_p , k_p y \bar{M} en función de la conversión.

La expresión para M_p en función de la conversión es obtenida de un balance de masa.

$$M_p = \frac{\text{Moles de fase polimérica}}{\text{Volumen de fase polimérica}}$$

Considerando que volúmenes de polímero y monómero son aditivos:

Volumen de fase polímero por

$$\text{unidad de masa de fase polimérica} = \frac{X}{\rho_p} + \frac{1-X}{\rho_m}$$

Moles de monómero por unidad

$$\text{de masa de fase polimérica} = \frac{1-X}{\bar{M}}$$

Donde:

ρ_p y ρ_m son las densidades de polímero y monómero.

\bar{M} es la masa molecular del monómero.

X es la conversión específica.

Combinando las dos expresiones anteriores, y resolviendo para —

(M_p):

$$(M_p) = \frac{1-X}{\bar{M}} \cdot \frac{1}{\frac{X}{\rho_p} + \frac{1-X}{\rho_m}}$$

$$(M_p) = \frac{(1-X)\rho_m}{(1-X + X \frac{\rho_m}{\rho_p}) \cdot \bar{M}}$$

Para $0 \leq X \leq 1$

Para calcular \bar{n} ; el número promedio de radicales libres por partícula, se establecen las expresiones de velocidad para las reacciones que controlan y posteriormente se aplican las hipótesis del estado estacionario.

Las expresiones que se obtienen son las siguientes:

I.- Velocidad de terminación en fase acuosa:

$$2 K_{tw} C_w^2$$

donde K_{tw} y C_w son la constante de velocidad de terminación y la concentración de radicales en fase acuosa respectivamente.

II.- Velocidad de terminación dentro de una partícula:

$$2 k_{tp} n \left[\frac{(n-1)}{V} \right]$$

donde k_{tp} es la constante de velocidad de terminación dentro de las partículas, V el volumen de la partícula de polímero.

$\frac{(n-1)}{V}$ la concentración de radicales libres con la que cualquiera de los n radicales puede reaccionar.

III.- Velocidad de desorción de radical de una partícula conteniendo n radicales.

$$k_{de} n$$

donde k_{de} es una constante de velocidad de desorción.

IV.- Velocidad de absorción de radicales dentro de todas las N_p partículas.

$$P' = k_a C_w$$

donde k_a es la constante de velocidad de absorción.

Las hipótesis del estado estacionario son:

A).- La velocidad de flujo de radicales dentro de la fase acuosa (desorción procedente de las partículas de polímero más la descomposición del iniciador) es igual a su flujo fuera de la misma (absorción dentro de las partículas de polímero más la terminación en fase acuosa).

Esto expresado como:

$$k_{de} N_p n + R_i = k_a C_w + 2 k_{tw} C_w^2 \quad (5)$$

Donde R_i es la velocidad de iniciación.

Reacomodando la ecuación 5 se tiene:

$$G = G' + m \bar{n} - Y G^2 \quad (6)$$

Donde:

$$G = \frac{P' V}{N_p k_{tp}} \quad (7)$$

$$G' = \frac{R_i V}{N_p k_{tp}} \quad (8)$$

$$m = \frac{k_{de} V}{k_{tp}} \quad (9)$$

$$Y = \frac{2 N_p k_{tp} k_{tw}}{k_a V} \quad (10)$$

B).- La velocidad de formación de partículas con n radicales libres en cualquier instante es igual a la velocidad de desaparición de las mismas con el mismo número de radicales libres.

Las partículas con n radicales libres se generan en tres formas diferentes:

i).- Cuando un radical entra en una partícula que contiene radicales libres en cantidad igual a n-1, se tiene que: la velocidad total de esta reacción, esta dada por:

$$N_{n-1} \left(\frac{P'}{N_p} \right)$$

donde N_{n-1} es el número de partículas conteniendo n-1 radicales libres.

ii).- Cuando un radical escapa de una partícula conteniendo n+1 radicales libres, se tiene que:

$$N_{n+1} k_{de} (n+1)$$

iii).- Cuando dos radicales terminan en una partícula conteniendo n+2 radicales libres, se tiene que:

$$N_{n+2} k_{tp} \left[\frac{(n+2)(n+1)}{v} \right]$$

De la misma manera, partículas que contengan n radicales libres desaparecen en forma similar. Por lo tanto la expresión algebraica de esta hipótesis es:

$$N_{n-1} \left(\frac{P'}{N_p} \right) + N_{n+1} k_{de} (n+1) + N_{n+2} k_{tp} \left[\frac{(n+2)(n+1)}{v} \right] =$$

$$N_n \left(\frac{P'}{N_p} \right) + k_{de} n + k_{tp} n \frac{(n-1)}{v}$$

Conocida como la fórmula de recurrencia.

La fórmula de recurrencia puede ser resuelta para \bar{n} , utilizando funciones de Bessel, quedando la solución general como sigue:

$$\bar{n} = \left(\frac{a}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{I_0(a)}{I_0(a)}$$

Donde $I_m(a)$ e $I_{m-1}(a)$ son funciones modificadas de Bessel de primer orden de parámetros m y a ; m fué definida en la ecuación 9 y $a = (8G)^{1/2}$ (12)

donde G puede ser calculada de la ecuación 7

En resumen, tanto la ecuación (6) como la (12) definen completamente la cinética de la polimerización en emulsión.

$$a = (8G)^{1/2} \quad (12)$$

$$G = G' + m \bar{n} - YG^2 \quad (6)$$

La ecuación 6 puede ser simplificada, considerando que la constante de absorción k_a es grande, es decir que, la mayoría de las reacciones de terminación ocurrirán en la partícula de polímero; asumiendo además que la absorción de radicales es un simple proceso de difusión, Y tendrá un valor aproximado de 10^{-4} , el cual al ser multiplicado por G^2 (rango de valores de $10^2 - 10^{-2}$) dará una cantidad despreciable frente a G' y el producto $m\bar{n}$.

Por lo tanto el considerar $Y=0$, implica que la terminación en fase acuosa es nula y que los radicales serán rápidamente absorbidos en las partículas de polímero.

Entonces la ecuación 6 es modificada a:

$$G = G' + m \bar{n} \quad (13)$$

Casos limitantes.

En estos sistemas en emulsión existen tres casos limitantes.

- I.- $\bar{n} \ll 1.0$ Debido a la rápida transferencia de radicales fuera de la partícula.
- II.- $\bar{n} = 0.5$ Lo cual resulta de la suposición de que el tiempo de vida de dos radicales en una partícula es pequeño, comparado con el intervalo entre el ingreso sucesivo de radicales, de este modo la par

ficula contendría un radical sencillo o ninguno.

III.- $\bar{n} \gg 1.0$ Cuando alguna fracción de las partículas contiene dos o más radicales por partícula. Esto ocurre — cuando la partícula es grande y/6 la constante de velocidad de terminación es relativamente baja; — además de que la terminación en la fase acuosa y la desorción no son importantes y la velocidad de iniciación no es muy lenta.

Debido a que la mayoría de los procesos de polimerización en emulsión obedecen los casos II y III, se presentan a continuación las simplificaciones en las expresiones cinéticas para éstos casos.

Caso II

Si $\bar{n}=0.5$, es decir equivale a la situación donde la partícula no contiene radicales libres; ya que un radical entra a una partícula sin ninguno de ellos, después de un tiempo t_1 , un segundo radical entra, y transcurriendo el tiempo t_2 , los radicales se encuentran y terminan.

Por lo tanto la mitad del tiempo la partícula contendrá un radical y la otra ninguno y considerando el promedio de radicales — por partícula solo contendrá la mitad de 1 ($n=0.5$) aplicando este valor a la ecuación 4 se tiene:

$$R_p = \frac{k_p [M_p] \bar{n}_p}{2 N_A} \quad (14)$$

Donde se ha introducido N_A , Número de Avogadro, para expresar la velocidad en moles/lit. seg.

Casos típicos que pueden describirse de acuerdo a éste modelo, — son las homopolimerizaciones de estireno y butadieno. Sin embargo éste tipo de cinética sólo ocurre a conversiones del 50-60% o menores.

En aquellos casos donde las conversiones son mayores, se presenta la cinética del caso III ($\bar{n} \gg 1$).

Caso III

$\bar{n} \gg 1$, este caso es esencialmente equivalente a una polimerización en solución llevada a cabo en un gran número de sitios.

Aplicando la hipótesis del estado estacionario, es decir, que la velocidad de iniciación es igual a la de terminación, y que los radicales están distribuidos entre las partículas de acuerdo a su volumen, llegamos a:

$$\bar{n} = \left(\frac{R_i V}{2 k_{tp} N_p} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Combinando las ecuaciones 4 y 15 se tiene:

$$R_p = \frac{k_p [M_p]}{N_a} (2 f k_d [I])^{1/2} \left(\frac{V_p N_a^2}{2 k_{tp}} \right) \quad (16)$$

Esta expresión es idéntica a la de homopolimerización homogénea en solución, excepto por el factor V_p , que es el volumen de mezcla monómero-polímero por litro de látex.

La característica principal de esta cinética es que la velocidad de polimerización es independiente del número de partículas.

D.2. Velocidad de reacción para la copolimerización.

La velocidad de copolimerización en emulsión está determinada -- por la concentración de los monómeros en la fase polimérica y el número promedio de radicales en una partícula de polímero.

Aplicando la ecuación 4 a las cuatro reacciones de propagación -- en las partículas de polímero se obtiene que la expresión de velocidad para la copolimerización es:

$$R_p = \frac{N_D}{N_A} (k_{PAA} \bar{n}_A [A] + k_{PAB} \bar{n}_A [B] + k_{PBB} \bar{n}_B [B] + k_{PBA} \bar{n}_B [A]) \quad (17)$$

Donde k_p es la velocidad total de copolimerización (monómero A + monómero B) y \bar{n}_A , \bar{n}_B , son el número promedio de radicales libres por partícula con terminaciones A y B respectivamente.

Introduciendo el número promedio total de radicales por partícula

$$\bar{n} = \bar{n}_A + \bar{n}_B \quad (18)$$

y por analogía con la copolimerización homogénea se tiene:

$$\frac{\bar{n}_A}{\bar{n}_B} = \frac{k_{PAA}[A]}{k_{PAB}[B]} \quad (19)$$

Al combinar las ecuaciones 17, 18 y 19 se tiene:

$$R_p = \frac{N_D \bar{n}}{N_A} \left[\frac{k_{PAA} k_{PAB} (r_1 [A]^2 + 2 [A][B] + r_2 [B]^2)}{k_{PBB} r_1 [A] + k_{PAA} r_2 [B]} \right]$$

De la misma manera se pueden derivar ecuaciones para el monómero A ó B. Para el monómero "A" la expresión sería la siguiente:

$$R_{pA} = \frac{N_D \bar{n}}{N} \left[\frac{k_{PAA} k_{PAB} (r_1 [A]^2 + [A][B])}{k_{PBB} r_1 [A] + k_{PAA} r_2 [B]} \right]$$

F).- REACTORES.

Una gran variedad de reactores, tanto a nivel laboratorio como a escala comercial, han sido diseñados para la polimerización en emulsión y se han clasificado de acuerdo a su forma de operación:

- Por lotes
- Semicontínuos
- Continuos agitados

a.- Reactor por lotes (tipo batch).

Los componentes del sistema reaccionante son adicionados al comienzo del ciclo, se lleva a cabo la polimerización y una vez terminada la reacción principal, se remueve el látex. Este tipo de reactor es relativamente simple de operar.

El proceso típico, incluye un tanque de preemulsificación en el cual todos los ingredientes, excepto la solución acuosa del iniciador ó en el caso de iniciadores redox, algunos de los componentes de la iniciación, son emulsificados antes de ser alimentados al reactor.

Un ciclo típico del tratamiento por lotes incluye las siguientes operaciones:

- 1.- Cargar el reactor con todos los ingredientes emulsificados, excepto el iniciador.
- 2.- Agregar el iniciador.
- 3.- Se calienta el lote cuando sea necesario.
- 4.- El enfriamiento del reactor se hace para controlar la reacción (exotérmica) de polimerización, por ejemplo después que el inhibidor ha sido consumido, la temperatura es controlada y monitoreada en el curso de la reacción.
- 5.- Cuando la conversión alcanza los valores deseados, la reacción se puede terminar ya sea enfriando o adicionando algún inhibidor de reacción (short stop).

6.- Enseguida se agregan a la mezcla final los postestabilizadores esto se puede hacer en el reactor o durante la descarga del -- producto.

7.- Finalmente, se descarga el reactor.

8.- Cuando así se requiera, el reactor se limpia para que quede -- disponible para una nueva etapa.

Las cantidades de producción están determinadas por el tiempo em-- pleado en el ciclo total. El tiempo de reacción está determinado -- por la reacción que se desea efectuar, mientras que los otros tiem-- pos de residencia están determinados por procesos básicos tales -- como; mezclado, enfriamiento, etc.

El proceso por lotes, es utilizado usualmente en los estudios de -- investigación preliminar y desarrollo, especialmente con "botellas" ó "recipientes polimerizadores" (ver figs. P.4. y P.5.). En este -- tipo de botellas, se pueden llevar a cabo un gran número de experi-- mentos rápidamente. La transferencia de calor es rápida, debido a la alta relación superficie-volumen, por lo que la temperatura de-- reacción es más ó menos bien controlada.

Los problemas con la transferencia de calor en reactores de tipo -- comercial, son una limitante en la operación del proceso por lotes. Esta es de las principales desventajas que presentan este tipo de reactores, ya que es muy difícil controlar el calor desprendido -- por las reacciones de polimerización, principalmente porque no se -- pueden hacer manipulaciones intermedias.

b.- Reactores semicontinuos (tipo semibatch).

Estos reactores se usan con mayor frecuencia en procesos comercia-- les, una parte del reactor es cargada al comienzo de la reacción, -- seguido por la adición controlada del resto de la carga; esto per-- mite tener un mejor control de la reacción y consecuentemente de -- las propiedades del producto.

Algunos procesos son muy versátiles y permiten la producción de una gran variedad de hules, en un mismo tipo de reactor.

Los ciclos de reacción pueden ajustarse para limitar el calor generado, controlar el tamaño y número de partículas, la composición del polímero, la morfología de las partículas (forma y estructura) y otros parámetros. Sin embargo, los cambios que se hacen para mejorar un parámetro pueden ser adversos para otros. Por consiguiente, la planeación de ciclos de reacción para los sistemas a nivel comercial deben ser primero estudiados a nivel laboratorio.

Los procesos semicontinuos ofrecen una mayor flexibilidad que los sistemas por lotes ó continuos. Sin embargo, esta flexibilidad ofrece varias desventajas:

- 1.- La más obvia y de mayor impacto es que el capital de inversión es muy alto.
- 2.- El mezclado es más difícil en aquellos casos donde se tiene una variación considerando el nivel del fluido, requiriendo diferentes diseños en los agitadores, como flechas de transmisión muy grandes y con múltiples impulsores.
- 3.- El área efectiva de transferencia de calor es baja, ya que en reactores encaquetados dicha área es una función lineal del nivel del fluido.
- 4.- Los ciclos de reacción pueden ser muy grandes, por lo que se ve reducido el grado de productividad.

c.- Reactores continuos agitados (tipo CSTR).

Los reactores continuos de tanque agitado (CSTR) producen una gran variedad de látex. Estos son alimentados por una ó más líneas y el producto se saca también continuamente del reactor.

Ofrecen la ventaja de poder tener producciones elevadas, tanto de látex primarios como de productos manufacturados afines.

Los productos pueden ser alterados en sus especificaciones sin ne-

cesidad de parar el ciclo. La producción de materiales fuera de especificaciones, producidos durante los cambios de formulación, pueden ser minimizados con los procedimientos propios de la operación. Tales materiales muchas veces, pueden ser mezclados en pequeñas cantidades, en uno o en ambos de los productos involucrados en los extremos de la transición.

La conexión de reactores continuos en serie, fig. F.1., es la configuración más generalizada. Algunos de los sistemas más avanzados en la producción de hule estireno-butadieno (SBR), consisten de 10 a 15 reactores continuos de igual tamaño conectados en serie, con las líneas de alimentación conectadas al primer reactor y la salida del producto al último.

En algunos casos, se utilizan una serie de reactores continuos de diferentes tamaños, colocando los reactores de nucleación de partículas en primer lugar, con líneas de alimentación del monómero y otros ingredientes a varios reactores. Además, se instalan pre-reactores "nucleares" (nucleación de partículas), equipo de enfriamiento auxiliar en las líneas de alimentación o entre los reactores. Una técnica utilizada para minimizar el monómero residual, del producto obtenido en reactores por lotes y semicontinuos, consiste en poder continuar la reacción de polimerización en los tanques de almacenamiento.

Es frecuente encontrar en los sistemas de reactores continuos, variaciones cíclicas en la conversión y concentración de partículas, especialmente en los reactores cercanos a la alimentación y al final de las series, dichas variaciones no son apreciables a nivel escala comercial; en general son detectadas en los equipos a nivel planta piloto.

El éxito del sistema de reactores continuos a nivel comercial depende del control o eliminación de las variaciones cíclicas del --

FIGURA F.1.

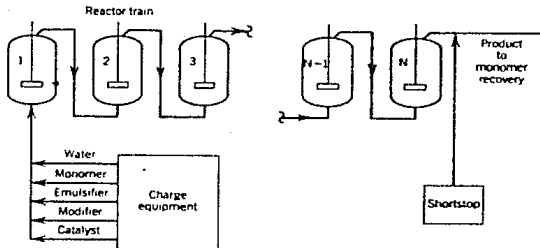


Fig. 4. Flow diagram of typical continuous reactor system (8). Courtesy of *Rubber Chemistry and Technology*.

Diagrama de flujo típico de un sistema de reactores continuos.

- 1.- Equipo de alimentación de los componentes de reacción al reactor principal:

a.- Agua	b.- Monómero	c.- Emulsificante
d.- Modificador de cadena	e.- Catalizador	
- 2.- Sistema de reactores.
- 3.- Inhibidor de reacción.
- 4.- Producto a tanque de recuperación de monómero.

reactor y algunas otras variables de operación. Este problema es el principal motivo en el desarrollo de programas de plantas piloto con reactores continuos para la formulación y obtención del producto deseado.

A manera de ejemplo se muestran en la figura F.2., las variaciones en la conversión del poliestireno, a diferentes tiempos de arranque. Utilizando una formulación convencional para la polimerización en emulsión del poliestireno, los reactores arrancaron con todos los componentes de la formulación, la alta concentración de emulsificante libre, disuelto en la fase acuosa o en forma de micelas, dió como resultado la rápida formación de un gran número de partículas y por consecuencia una alta conversión del monómero. El crecimiento de las partículas generó suficiente área superficial para adsorber todo el emulsificante, deteniéndose, probablemente la nucleación de éstas. Como las partículas son removidas continuamente del reactor, la conversión disminuye como se muestra en la figura F.2. Continuamente se agrega emulsificante al sistema, por lo que, el ciclo descrito se repite; pudiéndose observar las variaciones en los ciclos.

Otro ejemplo que se presenta es un experimento con monómero de metilmetacrilato en un reactor continuo, mostrado en la figura F.3 en este caso las variaciones en el ciclo de conversión no aparecen por ser amortiguadas.

Las variaciones en los límites del ciclo son comunes en los sistemas con reactores continuos; involucrando factores como la nucleación de partículas y el desarrollo de otros fenómenos.

La polimerización en emulsión, la cristalización y otros procesos heterogéneos, basan su eficiencia en el hecho de que a gran velocidad de nucleación el área superficial se incrementa rápidamente. La estabilización del proceso se logra por medio de varias técni-

FIGURA F.1.

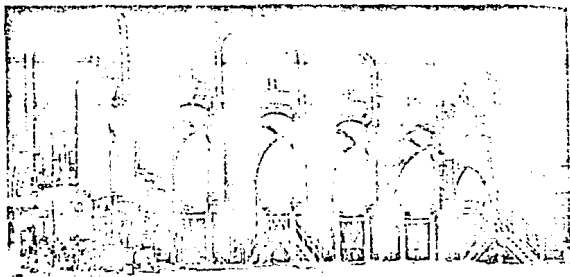


Fig. 36.5. Synthetic rubber reactors operated in series for a continuous reaction to produce SBR. (General Tire and Rubber Co.)

Sistema de reactores continuos en serie para la producción de hule estireno-butadieno, a nivel industrial.

FIGURA F.2.

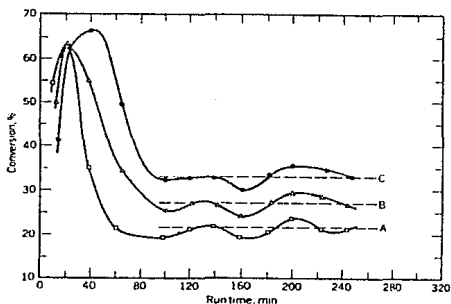


Fig. 5. Variations in polystyrene conversion at start-up (11): A, stage 1, 100°C; B, stage 2, 70°C; C, stage 3, 70°C. Courtesy of American Institute of Chemical Engineers.

Variaciones en la conversión del poliestireno al comenzar el ciclo de reacciones: ciclo A, a 100 °C; ciclo B, a 70 °C y — ciclo C, a 70 °C.

FIGURA F.3.

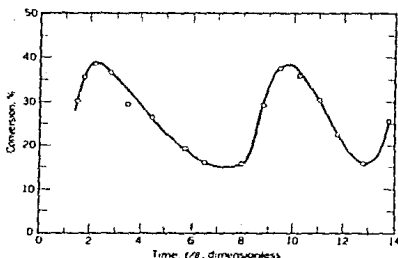


Fig. 6. Variations in methyl methacrylate conversion (12): $\theta = 20$ min; $T = 40^\circ\text{C}$; monomer: $\text{H}_2\text{O} = 0.43$; surfactant = 0.01 mol/L; initiator = 0.01 mol/L; $\text{NaHCO}_3 = 0.01$ mol/L; $\text{NaCl} = 0.02$ mol/L. Courtesy of the American Chemical Society.

Variaciones en la conversión de metil-metacrilato, a las siguientes condiciones:

Tiempo de reacción (θ) = 20 min.

Temperatura = 40°C .

La fase continua, en que se encuentra el monómero, presenta las siguientes características:

- Agua (H_2O): 43 % en peso
- Surfactante: 0.01 mol/lit.
- Iniciador: 0.01 mol/lit.
- Carbonato de Sodio (NaHCO_3): 0.01 mol/lit.
- Cloruro de sodio (NaCl): 0.02 mol/lit.

cas como el uso de un prereactor tubular de nucleación de partículas, que está conectado directamente al reactor continuo; y es donde se da la preparación de un medio activo o "núcleo" (seed).

La selección de técnicas de arranque debe tomar en cuenta este arreglo para evitar las oscilaciones iniciales y prevenir las variaciones cíclicas.

En general, es necesario hacer una cuidadosa selección de los parámetros de formulación y condiciones de reacción para obtener una operación estable.

d.- Reactores de investigación.

El diseño de reactores, a nivel investigación y a nivel comercial, es totalmente diferente.

El reactor a nivel laboratorio, como el que se muestra en la fig. F.4., es un reactor de vidrio sumergido en un baño a temperatura constante con una serie de componentes auxiliares. El termómetro sirve como un deflector (baffle) de la agitación, en algunos casos se adicionan tubos alimentadores y reguladores planos para proporcionar un buen mezclado, así como, un alimentador de gas inerte (normalmente se emplea nitrógeno) para desalojar el oxígeno contenido en el reactor, evitando que actúe como inhibidor de la reacción. Los sistemas de calentamiento y enfriamiento empleados normalmente, consisten de resistencias eléctricas internas con cubiertas de calentamiento que suben o bajan automáticamente y condensadores de reflujo. El reactor mostrado en la fig. F.4., modificado adecuadamente, puede operar como un reactor por lotes o reactor semicontinuo.

La fig. F.5., muestra un reactor continuo a nivel laboratorio, el prereactor tubular está conectado al reactor continuo y a un re-

FIGURA F.4.

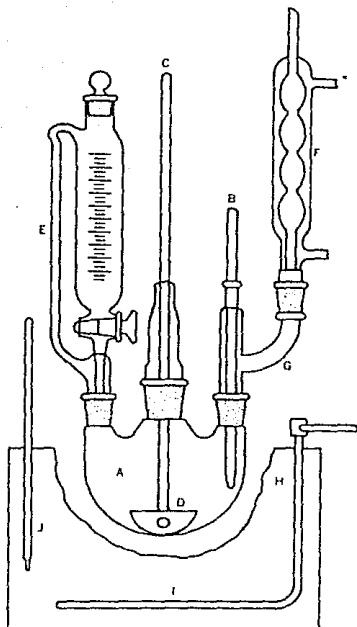


Fig. 7. Emulsion polymerization laboratory reactor (Rohm & Haas CM-104 A/cf). A, Three-neck round bottom flask; B, thermometer; C, stirring rod and bearing; D, stirring paddle; E, addition funnel; F, reflux condenser; G, adapter; H, heating bath; I, immersion heater; J, thermometer. Courtesy of Rohm & Haas Co.

Reactor a nivel laboratorio utilizado en la polimerización en emulsión.

- A.- Matraz esférico de tres entradas.
- B.- Termómetro.
- C.- Varilla de soporte y agitación.
- D.- Paleta de agitación.
- E.- Embudo de alimentación.
- F.- Condensador de reflujo.
- G.- Adaptador.
- H.- Baño caliente.
- I.- Calentador de inmersión.
- J.- Termómetro.

FIGURA F.5.

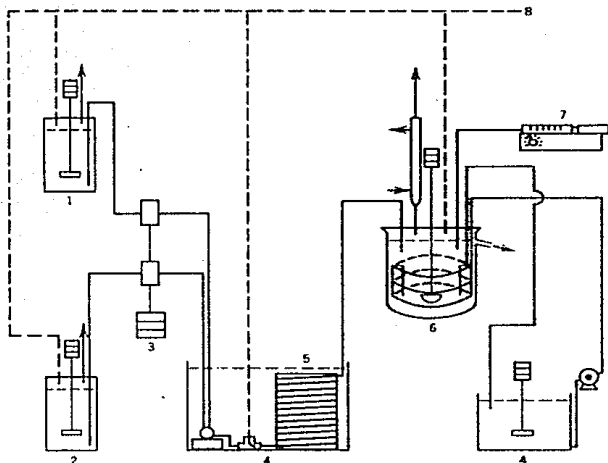


Fig. 8. Laboratory continuous reactor system. 1. Monomer emulsion; 2. initiator solution; 3. duplex volumetric pump; 4. water bath; 5. tubular prereactor; 6. CSTR (continuous stirred-tank reactor); 7. syringe pump; 8. nitrogen supply.

Sistema de reactor continuo para laboratorio.

- 1.- Monómero en emulsión.
- 2.- Solución del iniciador.
- 3.- Bomba volumétrica doble.
- 4.- Baño de agua.
- 5.- Prereactor tubular.
- 6.- Reactor continuo de tanque agitado
- 7.- Bomba tipo jeringa.
- 8.- Alimentación de nitrógeno.

ciente que funciona como tanque de almacenamiento. El prereactor tubular funciona como reactor de nucleación, generando una línea de partículas activas. Dicho sistema es de fácil operación y muy útil en el estudio de la cinética fundamental de la reacción.

En el efluente del prereactor tubular, la conversión del monómero es grande, completando así el primer intervalo de la polimerización. Los reactores continuos, a nivel laboratorio, comprenden a los reactores continuos agitados en serie, a los tubos de recirculación y tubos de un paso, generalmente empleados para la investigación y desarrollo de nuevos productos.

Otro equipo de laboratorio más sencillo son las "botellas de polimerización"; se utilizan en el desarrollo de productos, en la depuración de formulaciones de polimerizaciones en emulsión, en suspensión y dispersiones. Dichas botellas de polimerización, son de un concepto simple y de fácil operación. Hay arreglos de reactores múltiples, donde 50 o más funcionan al mismo tiempo, conectados a un eje rotatorio o flecha y sumergidos en un baño a temperatura controlada. Los componentes premezclados de la formulación, así como el iniciador, se agregan antes de sumergir los reactores en el baño a temperatura controlada y se dejan por el tiempo de reacción deseado.

El número de botellas o reactores que se pueden utilizar simultáneamente está limitado por el tamaño del baño y el número de soportes en la flecha. Las botellas son casi siempre operadas como reactores por lotes; la adición de componentes o la remoción de producto, durante el ciclo de la reacción, no es precisamente fácil de llevar a cabo.

e.- Reactores a nivel industrial o industriales.

Con respecto a los reactores a nivel industrial para la polimerización en emulsión, éstos son similares a los mostrados en la fig. -

P.5., descritos anteriormente, excepto, por el tamaño, equipo auxiliar y accesorios internos.

La figura P.6. muestra una unidad comercial, que incluye el tanque emulsificador, el reactor y el tanque de almacenamiento; esta unidad es muy versátil ya que puede operar como un reactor por lotes, adicionando alguna de las alimentaciones de la preemulsión; además con ligeras modificaciones, éste sistema puede operar como un reactor semicontinuo, agregando en forma programada los monómeros y otros componentes. El reactor tiene una cubierta para la transferencia de calor (enchaquetado), un condensador de reflujo y un agitador tipo turbina. Se pueden instalar uno o más deflectores, aunque muchas veces no se utilizan por los problemas de mezclado.

Algunos métodos empleados para disminuir el tiempo en los ciclos de reacción en los reactores comerciales, se enumeran a continuación:

- 1.- Instalación de reactores con superficies internas de acero inoxidable pulido (acabado tipo espejo), lo cual proporciona una buena transferencia de calor.
- 2.- Pre calentamiento de la carga inicial en el tanque emulsificador o por medio de un intercambiador de calor instalado en la línea de alimentación.
- 3.- Si la velocidad de reacción está limitada por la transferencia de calor, utilizar una línea de alimentación fría y superficies de enfriamiento auxiliares en el interior del reactor o conectadas en las líneas de circulación externa. El condensador de reflujo ayuda a la transferencia de calor, sin embargo, en varios sistemas la presión de vapor del monómero disminuye con el tiempo durante el ciclo de reacción, y cuando la generación de calor por reacción es alta, provoca un indeseable aumento en la temperatura. La relación altura-diámetro, en los -

FIGURA F.6.

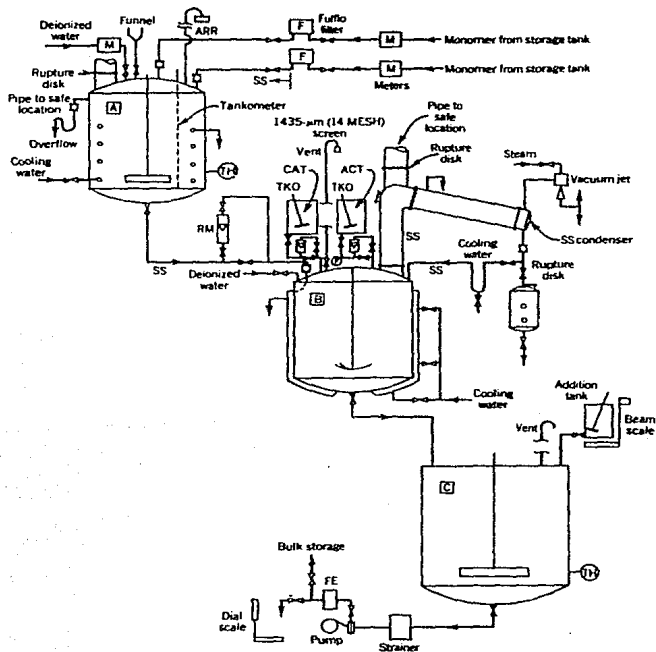


Fig. Plant for emulsion polymerization (Rohm & Haas CM-104 (A/cf). Vessel A is the same size as B; vessel C is 1.25 the size of B. SS = stainless steel; F = filter; M = meter; RM = rotameter; TKO = tankometer; CAT = initiator; ACT = activator; FE = filtration equipment; P = pressure indicator; TH = thermometer; ARR = flame arrester.

Planta industrial para polimerización en emulsión.

El tamaño del tanque A es igual al tanque B. El tamaño del tanque C es

1.25 mayor que B. SS = acero inoxidable. F = filtro. M = medidor.

RM = rotámetro (control de flujo). TKO = indicador de nivel. CAT = iniciador.

ACT = activador. FE = equipo de filtración. P = indicador de presión.

TH = termómetro. ARR = arrestador de flama.

reactores comerciales es más grande, en comparación con los su toclaves industriales, lo que proporciona una mayor área de -- transferencia de calor por unidad de volumen.

Los reactores continuos estan equipados de agitadores con impulsos-- res múltiples. Dentro del rango del diseño de agitadores, los más-- comunes son los de flujo radial como: agitadores de álabes (flat-- blade) y los de paletas.

También se emplean los agitadores de flujo axial y de álabes incli-- nados (pitch- blade). Los agitadores con impulsores múltiples, se-- usan en reactores elevados y reactores semicontinuos donde la carga inicial debe mezclarse en la parte inferior del reactor. Fre-- cuentemente se emplean agitadores de diferente diseño en el mismo-- impulsor. La mayor parte de los agitadores, se instalan en el cen-- tro y en la parte superior del reactor, con aditamentos que permit-- tan el cambio de velocidad de agitación, para efectuar diversas -- reacciones de polimerización. Normalmente, el mezclado se mejora-- por medio de deflectores, aunque en sistemas de polimerización he-- terogéneos pueden causar obstrucciones.

En el diseño del reactor se debe tomar en cuenta su limpieza, por-- lo que se incluyen entradas o conexiones apropiadas para tal fina-- lidad. Los sistemas de limpieza incluyen fluidos a chorro, solucio-- nes con agua caliente, solventes, etc., los cuales remueven al po-- límero adherido a las paredes del reactor.

Usualmente los procesos continuos comerciales comprenden un número-- determinado de reactores continuos conectados en serie. Cada reac-- tor, tratado individualmente, se asemeja a un reactor por lotes, -- descrito previamente.

Normalmente, la compuerta de salida de producto se localiza en el-- punto más alto del reactor, garantizando el manejo del volumen --- máximo del recipiente. Las líneas de alimentación se encuentran --

colocadas en puntos donde se asegure un mezclado rápido, sin provocar "cortos circuitos" con la línea del efluente.

En la figura F.7., se muestra el "reactor Bayer", desarrollado para la polimerización en emulsión del cloropreno.

El diseño de este reactor presenta puntos notables como la minimización en la obstrucción de paredes por polímero adherido, buena transferencia de calor y buen mezclado en las líneas de alimentación. El reactor está construido con superficies internas de acero inoxidable pulido y es totalmente enchaquetado. En este caso, el agitador se encuentra montado en la base del reactor y con cierta inclinación, lo cual genera un buen flujo sin excesiva turbulencia el impulsor puede soportar uno o más agitadores de tipo marino. Las líneas de alimentación se localizan en la parte inferior del reactor, las cuales son arrastradas a la región de máxima turbulencia provocada por la rotación del agitador. Dicha rotación provoca, a su vez, un flujo axial en el reactor, el cual gira en ambas direcciones regresando de las paredes del tanque a las hélices del agitador, obteniéndose un buen mezclado sin deflectores internos.

Un nuevo concepto en el diseño de reactores continuos, lo presenta el "reactor curvo o en espiral", ilustrado en la figura F.8.

Este modelo proporciona gran área de transferencia de calor, ayudando así, a la velocidad de reacción. Tiene conectada una bomba de circulación a la tubería en espiral, la cual inyecta continuamente los componentes de reacción y como consecuencia, el producto también se obtiene en forma continua.

La velocidad de circulación interna, en este tipo de reactor, es mayor a la velocidad de las líneas de alimentación y salida de producto, por lo que desde el punto de vista del modelo de reacción, este sistema se asemeja a un reactor continuo.

La transferencia de calor se logra por medio de un sistema de ro--

FIGURA - F.7.

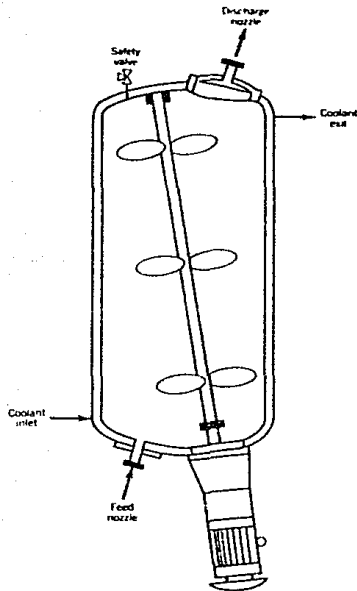


Fig. 10. Bayer continuous reactor for chloroprene (18).

Reactor continuo Bayer para la producción de cloropreno.

- 1.- Alimentación
- 2.- Entrada de refrigerante.
- 3.- Válvula de seguridad.
- 4.- Descarga de producto.
- 5.- Salida del refrigerante.

FIGURA P.8.

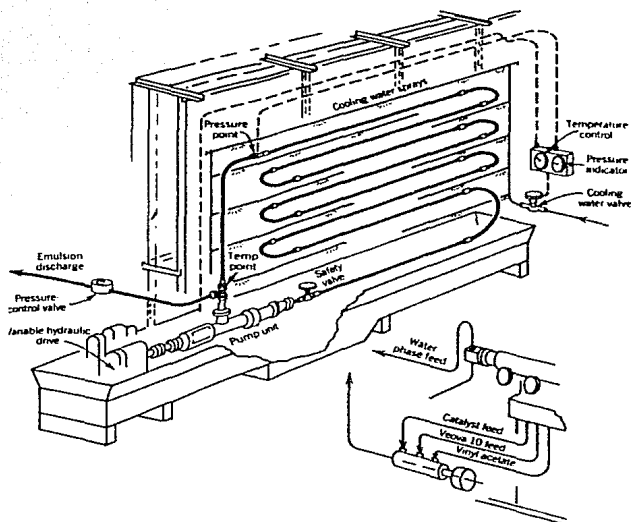


Fig. 11. Typical loop reactor (medium size) (19). Reactor specifications: capacity, 50 L; production rate, 200-500 kg/h; working temperature, 35-85°C; pump range, 1000 rpm; working pressure, 0.17-2.4 MPa. To convert MPa to psi, multiply by 145.

Típico reactor continuo curvo (tamaño mediano).

Especificaciones del reactor: Capacidad 50 lt.

Producción 200-500 kg/hr. Temperatura de trabajo 35-85 C.

Rango de trabajo de la bomba 1000 rpm. Presión de trabajo -- 0.17-2.4 Mpa.

ciado de agua colocado sobre la tubería en espiral. Los problemas potenciales a resolver se encuentran en la obstrucción de paredes y taponamiento de tuberías. Sus principales aplicaciones comerciales se tienen en procesos para recubrimientos especiales y adhesivos.

Hay otras alternativas en el diseño de reactores continuos, las cuales incluyen grandes reactores alternados con pequeños para su utilización a nivel comercial, en la producción de latices sintéticos.

G).- FACTORES QUE AFECTAN A LA REACCION Y AL PRODUCTO.

En este inciso se tratan algunos de los factores que se consideran durante la reacción de polimerización en emulsión.

a.- Concentración de sólidos.

La diferencia entre los latices utilizados para estudios coloidales y cinéticos y aquellos usados para aplicaciones comerciales es la concentración de sólidos.

Los estudios de laboratorio con sistemas diluidos, permiten la aplicación de teorías menos complejas, y se evitan los problemas de manejo y coagulación encontrados en los sistemas concentrados.

Los sistemas con alta concentración de sólidos ofrecen grandes ventajas comerciales, principalmente bajos costos en almacenamiento y embarque. Los productos derivados de estos sistemas son usados en recubrimientos, adhesivos, como componentes en la formulación de otros latices y de productos especiales.

b.- Distribución en el tamaño de partícula.

Las variaciones en el diseño del proceso proporcionan latices con amplios rangos de distribución en el tamaño de partículas.

Generalmente, se seleccionan los latices monodispersos para el estudio fundamental de los coloides y los fenómenos de reacción.

Los latices con rangos pequeños en la distribución de tamaño de -- partículas, se obtienen con diámetros que varían de 50 nm a 50 μ M, por medio de períodos cortos de nucleación, un largo período de -- crecimiento y eliminando el paso de coagulación; los coloides, con diámetros de 50 a 500 nm se producen por polimerización en emul--- sión.

La ampliación en el rango de las distribuciones de tamaño de partí-- culas se logra aumentando el período de nucleación, utilizando pe-- ríodos múltiples, reactores continuos con diseño apropiado o mez-- clando latices con diferente tamaño de partícula. Estos sistemas, -- de partículas grandes y amplias distribuciones de tamaño, poseen -- una baja viscosidad equivalente a la concentración de sólidos.

El control de dicha distribución es fundamental en productos con -- alto contenido de sólidos.

c.- Peso molecular.

Las altas velocidades de reacción producidas en la polimerización -- en emulsión, dan como resultado polímeros de alto peso molecular, -- debido al uso de sistemas con exceso en concentración de radicales -- libres, ya que éstos tienden a unirse unos con otros, lo que no su -- cede en sistemas con partículas separadas las cuales es difícil -- que choquen y terminen la reacción.

En las reacciones homogéneas tanto en masa como en solución, el me -- dio en que se lleva a cabo la polimerización cambia gradualmente -- de un monómero puro a una solución con alta concentración de polí -- mero. Las reacciones heterogéneas de suspensión y emulsión involu -- cran mecanismos de transferencia de cadena, propagación de doble -- enlaces, de ramificación y entrecruzamiento, lo que provoca mayor -- distribución del peso molecular, por lo que el medio de reacción -- requiere de un mayor control. Además, hay que tomar en cuenta el -- "efecto gel" que retarda la velocidad de terminación de la reac---

ción por disminución del movimiento de radicales libres en el medio de reacción.

d.- Estructura molecular.

En la polimerización en emulsión las reacciones de ramificación, - entrecruzamiento e "injertación" tienen mayor significado, ya que la concentración promedio del polímero es mayor en los centros activos donde se efectúa la reacción que en el ciclo total de ésta, - representando una gran ventaja, representando una gran ventaja --- cuando se llevan a cabo reacciones de polímero-radical o injertos. Sin embargo, en la mayoría de los procesos, la extensa ramificación o entrecruzamiento repercute en la conversión final, así como en propiedades no deseadas en el producto final, de ahí su importancia de controlar dichas reacciones.

Los agentes de transferencia de cadena o modificadores son usados para controlar el peso molecular del polímero y para optimizar los efectos de la ramificación y entrecruzamiento sobre las propiedades del producto.

En los sistemas copoliméricos, la secuencia de la reacción de copolimerización es de suma importancia para las reacciones de entrecruzamiento e injertos. Si dos polímeros con diferentes propiedades participan en la reacción de transferencia de cadena se tienen dos casos:

- 1.- Que las partículas iniciales sean formadas por el polímero de menor reactividad, lo que implica un entrecruzamiento menor, aunque la concentración del polímero de mayor reactividad sea grande.
- 2.- Si el sistema se invierte y las partículas iniciales son formadas por el polímero de mayor reactividad, el entrecruzamiento es mayor y es más significativo su efecto sobre las propiedades del producto final.

Los latices obtenidos en los casos límites anteriores, son totalmen-

te diferentes tanto en morfología de la partícula como en la disposición de los enlaces de entrecruzamiento. Esto representa un ejemplo de la síntesis de productos con similares formulaciones, pero - diferentes condiciones de operación.

e.- Agentes de transferencia de cadena.

Estos agentes controlan el sitio donde se lleva a cabo la reacción, la reactividad, peso molecular y, consecuentemente, las propiedades finales del producto.

Los agentes de transferencia de cadena altamente reactivos, transportados al sitio de reacción, reaccionan rápidamente; sin embargo, son poco eficaces cuando predominan las reacciones de entrecruzamiento y ramificación, aunque este problema se soluciona con la adición de otros reactivos.

En la fase continua, los agentes de transferencia tienen cierta solubilidad, comportándose como una dispersión. Estos agentes no son efectivos si no son transportados a la debida velocidad al sitio de reacción, de aquí la importancia de una buena agitación.

f.- Composición del polímero.

La mayor parte de los productos poliméricos comerciales están formados por dos o más monómeros, por lo que el efecto de composición -- del polímero, durante la reacción de polimerización, es importante. Por ejemplo, en una reacción por lotes, el monómero más reactivo de saparece rápidamente quedando una concentración alta del menos reactivo, él cual polimeriza después; entonces, el orden de reacción se puede invertir afectando la composición del polímero. En casos extremos, dicha composición puede abarcar el rango completo entre los dos homopolímeros.

En la polimerización en emulsión, la composición del polímero afecta la morfología de las partículas de látex. El primer monómero po-

limerizado está concentrado cerca del núcleo de la partícula y el último se encuentra en la superficie del núcleo. En algunos casos, se presenta incompatibilidad del polímero a causa de la separación de fases (junto con sus morfologías) porque se ve afectada la relación núcleo-superficie (core-shell) de la partícula.

Existen diversas técnicas para controlar la magnitud del cambio en composición. Una de ellas, utilizada en reactores semicontinuos, - consiste en controlar la adición de monómero durante el ciclo de - reacción. Otra técnica, es la alimentación de una composición de - monómero dada haciéndola reaccionar con el "monómero hambriento" - (monomer-starved) que se encuentra en el seno de la reacción (semi continua). Las reacciones de ramificación y entrecruzamiento son - de mayor importancia en los sistemas faltos de monómero, por lo que esta práctica causa problemas en la aplicación del producto obtenido. La figura G.1., muestra un aparato para el control automático de la composición, donde el monómero residual es analizado por medio de un cromatógrafo de gases.

El control en la composición del monómero en la línea de alimentación de un reactor continuo se utiliza para obtener partículas de látex con morfología no uniforme pero controlada. Las figuras G.2. G.3., ilustran los diagramas de flujo de este tipo de proceso, así como ejemplos de los perfiles de la composición del monómero en -- función del tiempo en la línea de alimentación.

Los perfiles de composición de alimentación deseables, se obtienen por la correcta alimentación de monómero al reactor y, pueden evitar la necesidad de controlar la retroalimentación.

Los procesos con reactores continuos en serie representan otra técnica de control en la composición del copolímero. En un reactor -- continuo en estado estable que permite obtener una composición del polímero uniforme.

FIGURA G.1.

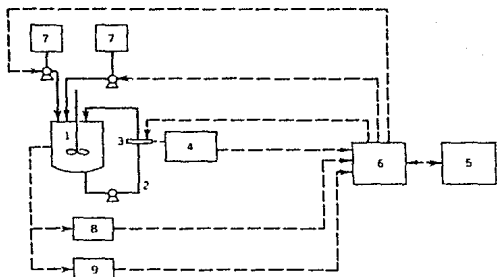


Fig. 12. A copolymerization-control apparatus (20): 1, magnetically stirred reactor; 2, circulation path for sampling of the reaction mixture; 3, automatic injection device (1-2 μ L); 4, gas chromatograph; 5, recorder; 6, electronic integrator plus interface and timer; 7, reagent reagent-addition system; 8 and 9, additional sensors. Courtesy of The American Chemical Society.

Aparato para el control de la copolimerización.

- 1.- Reactor agitado magnéticamente.
- 2.- Líneas de circulación para el muestreo de la mezcla de reacción.
- 3.- Dispositivo de inyección automático.
- 4.- Cromatógrafo de gas.
- 5.- Registrador de datos.
- 6.- Integrador electrónico de interface y cronómetro.
- 7.- Monitor de adición de reactivo al sistema.
- 8.- Sensor adicional.
- 9.- Sensor adicional.

FIGURA G.2.

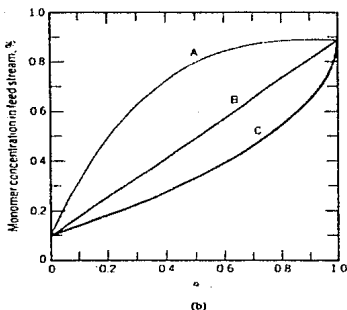
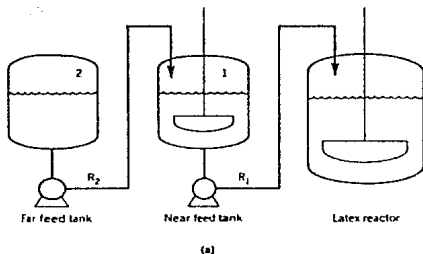
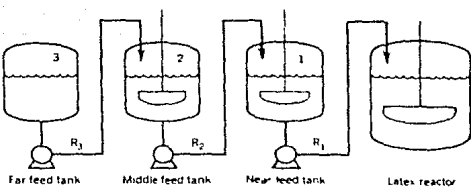


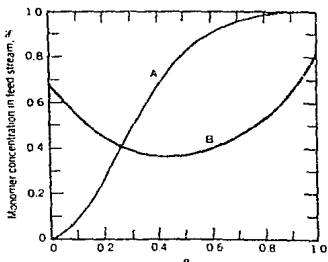
Fig. 13. (a) Monomer tank arrangement for continuously changing the monomer feed-stream composition entering the reactor; R_1 , R_2 = flow rates; (b) power feed-concentration profiles of a single monomer in the feed stream entering the reactor as a function of time (21). The curvature is controlled by the value of x , the ratio of monomer weight in the far tank to that in the near tank. A, $x = 3.0$; B, $x = 1.0$; C, $x = 0.5$. α (dimensionless) = fraction of monomer pumped. Courtesy of The American Chemical Society.

- (a) Arreglo de los tanques de monómero utilizados para lograr un cambio continuo en la composición del monómero a la entrada del reactor. R_1 y R_2 = velocidades de flujo.
- (b) Perfiles de concentración de un monómero simple en la línea de alimentación de entrada al reactor como una función del tiempo. La curvatura está controlada por el valor de x , que es la relación del peso del monómero del tanque 1 entre el tanque 2.
 Curvas: A, $x = 3.0$ B, $x = 1.0$ C, $x = 0.5$
 α (adimensional) = fracción del monómero bombeado.

FIGURA 0.3.



(a)



(b)

Fig. 14. (a) Three-tank monomer feed arrangement in which the near and middle tanks are stirred during operation; R_1 , R_2 = flow rates. (b) monomer-concentration profiles of a single monomer in the feed stream entering the reactor as a function of time for the three-tank arrangement (21). A, $C_1^0 = 0$, $C_2^0 = 0$, $C_3^0 = 1.0$, $x = 5$, $y = 4$; B, $C_1^0 = 0.65$, $C_2^0 = 0$, $C_3^0 = 0.85$, $x = 2$, $y = 1$. α (dimensionless) = fraction of monomer pumped. Courtesy of The American Chemical Society.

- (a) Arreglo de tres tanques de alimentación de monómero, donde los tanques 1 y 2 son continuamente agitados durante la operación. R_1 y R_2 = velocidades de flujo.
- (b) Perfiles de concentración del monómero simple en la línea de alimentación de entrada al reactor como una función del tiempo. Curvas: A, $C_1^0 = 0$, $C_2^0 = 0$, $C_3^0 = 1.0$, $x = 5$, $y = 4$. B, $C_1^0 = 0.65$, $C_2^0 = 0$, $C_3^0 = 0.85$, $x = 2$, $y = 1$. α (dimensional), fracción del monómero bombeado.

Normalmente, la composición del polímero formado en un reactor continuo presenta una composición diferente a la del monómero alimentado. A su vez, la obtención del polímero en diferentes reactores continuos de un mismo sistema conectado en serie, presenta diferentes composiciones. En el caso límite, cuando se tiene un gran número de reactores continuos en serie la composición del polímero tiende a lo largo del sistema a ser similar a la obtenida con el tiempo en un reactor por lotes.

Los cambios de composición en procesos con reactores continuos en serie se pueden eliminar o controlar alimentando monómero en puntos intermedios a lo largo del sistema. Esto es análogo, al caso del reactor semicontinuo, donde la alimentación del monómero es programada.

Los reactores continuos en serie producen latices con morfología diferente a los obtenidos en un reactor semicontinuo multietapa, en este caso, la formación de partículas requiere de un corto período de tiempo dando origen a partículas, en el látex final, similares en tamaño y morfología.

En un sistema de reactores continuos, especialmente si solo dos o tres reactores están involucrados, se puede dar el caso de tener partículas de igual tamaño en el efluente pero con morfologías completamente diferentes, debido a las diferencias en los tiempos de residencia de cada reactor. Por ejemplo, utilizando un sistema de dos reactores continuos, algunas partículas provenientes del primer reactor crecen más grandes en el segundo reactor, las cuales pasarán rápidamente a través de éste. Dichas partículas crecen con un gran núcleo en el primer reactor de polimerización y en el segundo la formación de superficie de la partícula es pequeña. Al final del ciclo las partículas que no intervienen en este proceso poseen pequeños núcleos y grandes superficies.

g.- Características de la superficie de partículas.

La naturaleza fisicoquímica de las superficies de las partículas de látex es importante porque definen su estabilidad, aplicación y el potencial de llevar a cabo reacciones interfaciales.

Las especies adsorbidas y los grupos químicos funcionales enlazados a las superficies, caracterizan a la capa superficial de las partículas de polímero.

Los grupos superficiales más comunes en las formulaciones convencionales de látex son los emulsificantes adsorbidos y parte de los iniciadores unidos al final de las moléculas de polímero. Los emulsificantes aniónicos son los estabilizadores más comunes, en menor medida se usan los catiónicos, los anfotericos y los no-iónicos. Frecuentemente se utiliza la combinación de emulsificantes iónicos y no-iónicos. A nivel comercial se encuentran disponibles un gran número de emulsificantes. La selección del sistema estabilizador más apropiado se hace considerando un "balance hidrofílico-lipofílico" (HLB). El sistema HLB, asigna valores numéricos entre 1 y 20 al emulsificante. El valor inferior de la escala indica la solubilidad en aceite y el mayor la solubilidad en agua. Dichos valores son asignados a diferentes emulsificantes y para el caso de mezclas se utilizan modelos lineales simplificados.

La guía general para emplear el sistema HLB, se muestra a continuación:

<u>Rango HLB</u>	<u>Aplicación</u>
4-6	Emulsificantes agua-aceite
7-9	Agentes humedecedores (wetting)
8-18	Emulsificantes aceite-agua
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizadores

En polimerización, los emulsificantes que se utilizan para la dispersión del aceite en agua son los comprendidos en el rango de valores HLB de 8-18. En polimerización en emulsión de estireno y acetato de vinilo, la estabilidad máxima queda comprendida en el rango de valores HLB de 14-15 y 16-17.5, respectivamente.

La adsorción de emulsificantes crean problemas en las operaciones de formulación, ya que pueden desorberse y causar el fenómeno de coagulación. Los componentes adsorbidos interfieren en el funcionamiento del producto por la reducción de adhesión, formación lenta de películas, alteración en las propiedades del polímero, etc. Sin embargo, los emulsificantes adsorbidos ofrecen ventajas sobre los grupos químicos con enlaces funcionales, debido a que pueden removerse del producto final.

Los fragmentos del iniciador, como el ión sulfato, se unen químicamente a la cadena del polímero. Los latices libres de emulsificante, estabilizados por los grupos finales del iniciador, pueden prepararse con concentración de sólidos bajas o moderadas. Estos sistemas tienen tensiones superficiales altas y no provocan problemas de espumas, problema que a veces ocurre con sistemas estabilizados iónicamente. Los grupos unidos químicamente, como el sulfato, pueden desplazar a los grupos hidroxilo y carboxilo; tales sistemas son menos estables y en el caso de grupos carboxilo, son susceptibles a cambios en el pH.

Las superficies de las partículas de látex se pueden alterar por eliminación o adición de especies adsorbidas. Los comonómeros contienen grupos funcionales que se utilizan en la unión de especies químicas específicas en la superficie de la partícula de látex. Estas especies, también llamadas monómeros funcionales, no están totalmente localizadas en los lugares propuestos de reacción sobre la superficie; algunos se encuentran dentro de las partículas y otros forman

parte del polímero solubilizado en agua, el resto se concentra en el suero. Por alteración química de las partículas se pueden desarrollar propiedades coloidales especiales.

h.- Estabilidad del látex.

La tendencia de un polímero en forma de coloide a permanecer en un estado disperso, cuando es sometido a procesos químicos y físicos, es de suma importancia en la producción de polímeros vía emulsión y sus aplicaciones. Algunos productos, como los elastómeros sintéticos, son obtenidos del látex después de la polimerización y no requieren de una estabilización mayor. Debe prevenirse o minimizarse la coagulación en el sistema de reacción y en las etapas posteriores del proceso, por ejemplo disminuyendo la cantidad de monómero y emulsificando la mezcla antes de las etapas de coagulación y secado.

Los latices dispersos se estabilizan a través de todas las etapas del proceso, entre la producción y la aplicación final, para que no haya cambios importantes en el producto cuando éste se someta a congelación, fusión, adición de electrolitos y materiales dispersos en las operaciones de formulación, el sometimiento a esfuerzo cortante y el almacenamiento del producto por largos períodos de tiempo.

Se han desarrollado varias técnicas de estabilización, en base a las características de la superficie deseada, a través de adsorción o unión de grupos químicos que generan fuerzas de repulsión para evitar el contacto partícula-partícula y evitar el fenómeno de coalescencia.

La estabilidad también depende del tamaño de partícula, concentración de sólidos y los parámetros de formulación.

i.- Reología.

Las propiedades de flujo de un látex o una combinación de productos de látex, es una función compleja de las características del polímero, tamaño de partícula, fracción en volúmen de sólidos, propiedades de superficie, naturaleza de la fase continua y del grado de deformación a que se somete el polímero. La gráfica típica de la viscosidad relativa η_r contra el volúmen fraccional de sólidos, se muestra en la figura G.4. y está definida como:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Donde η es la viscosidad de la dispersión y η_0 es la viscosidad de la fase continua. La relación $\eta_r - \mathcal{C}$ es lineal, con una pendiente aproximada de 2.5 para dispersiones muy diluidas, pero η_r se incrementa rápidamente a valores altos en el valor límite de \mathcal{C} , llamado \mathcal{C} máx. o "volúmen fraccional máximo". Varios de los productos comerciales son formulados cerca del valor de \mathcal{C} máx., pero hay que tener cuidado porque pequeños cambios en \mathcal{C} causan grandes variaciones en la viscosidad.

El comportamiento reológico de las dispersiones es una función del tamaño promedio de la partícula y la distribución en el tamaño de ésta. Dicha dependencia se debe principalmente a la concentración de sólidos, es decir, a la fracción de volúmen efectivo desde el punto de vista de la dinámica de fluidos. Esta fracción de volúmen, incluye la contribución de la inmovilización parcial del fluido cerca de la superficie de la partícula. Tales efectos superficiales son provocados por la adsorción de moléculas o por una doble capa iónica. Como las pequeñas partículas tienen una gran área superficial por unidad de volúmen, la viscosidad de las dispersiones se incrementa al disminuir el tamaño de partícula rápidamente, siempre y cuando la concentración de sólidos y la química de la superficie se mantengan constantes.

FIGURA G.4.

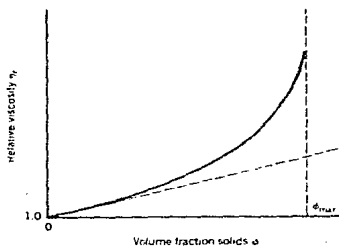


Fig. 15. Typical viscosity-concentration curve.

Curva típica de viscosidad vs. concentración.

ϕ = volumen fraccional de sólidos.

η_r = viscosidad relativa.

FIGURA G.5.

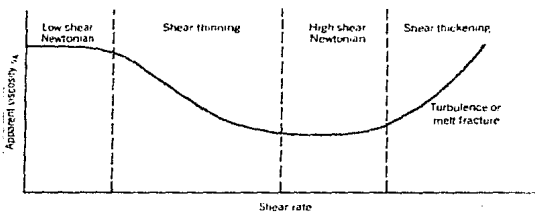


Fig. 16. Universal flow curve.

Curva de flujo universal.

η_A = viscosidad aparente.

velocidad de esfuerzo cortante. (1)

Zona de mínimo esfuerzo cortante (A).

Zona de baja viscosidad (B).

Zona de máximo esfuerzo cortante (C).

Zona de alta viscosidad. (D).

Por otro lado, la influencia del tamaño de partícula sobre la reología se debe al "efecto de empaque". En general, las dispersiones -- con amplia distribución de tamaño, muestran una baja viscosidad en comparación con las de partículas monodispersas en igual concentración de sólidos. La partícula "empacada" es más eficiente en dispersiones con amplia distribución de tamaño, porque las partículas pequeñas llenan parcialmente los huecos que existen entre las partículas grandes.

No solamente la viscosidad determina el comportamiento reológico de los sistemas de látex, esto sucede solamente con los productos comerciales con alta concentración de sólidos. Dicho comportamiento es no newtoniano y un simple valor de viscosidad tiene poco significado, a menos que, se especifiquen completamente las condiciones de medición. La gráfica de la "viscosidad aparente por esfuerzo cortante" η_a , - contra la velocidad del esfuerzo cortante", se muestra en la figura G.5.

La viscosidad aparente se define como el cociente de la "tensión del esfuerzo cortante" entre la "velocidad del esfuerzo cortante". A velocidades bajas del esfuerzo cortante dicha relación es constante, - pero al incrementarse la velocidad se forman otras zonas como la de "esfuerzo cortante mínimo", la de alta viscosidad y la de "esfuerzo cortante máximo". Otros fenómenos reológicos más complejos, tales - como, el rendimiento al esfuerzo, el comportamiento no-elástico en función del tiempo y los efectos viscoelásticos son observados en - los sistemas de látex.

La predicción en el comportamiento del flujo del látex en reactores comerciales, basada en los parámetros reológicos obtenidos en el laboratorio, es sumamente difícil. Los módulos de deformación y sus - velocidades, determinadas éstas por instrumentos de laboratorio, son frecuentemente diferentes a las obtenidas de fluidos en equipos comerciales.

j.- Morfología de la partícula.

La variación en la composición del polímero formado durante la polimerización, es un factor que hay que tomar en cuenta para establecer la morfología de la partícula. Otros factores que se incluyen son la coagulación, polaridad del monómero, límite en la nucleación de la partícula, las reacciones radical libre-polímero, la solubilidad polímero-monómero y la influencia de ingredientes como solventes y "agentes esponjantes".

El límite de coagulación entre partículas de similar envejecimiento o la acumulación de partículas pequeñas, generadas por nucleación homogénea, dan lugar a partículas con estructura diferente en su morfología "núcleo-cascarón", que se observa cuando las partículas crecen exclusivamente por polimerización. Las partículas pequeñas son diferentes de las grandes aún en monómeros puros.

Tales estructuras se forman con monómeros polares, por medio del mismo de coagulación. Los grupos polares son preferencialmente orientados hacia las interfases de las partículas, los cuáles permanecen después de la coagulación debido a la interacción entre los grupos polares que retardan el mezclado de la cadena. Las reacciones de injertación, también son importantes en la determinación de la morfología de la partícula. Un polímero es relativamente soluble en una gran variedad de monómeros, pero raramente compatibles con otros polímeros. De esta manera, la separación de fase es probable que ocurra cuando un segundo "monómero hinchado" es polimerizado en un látex previamente sembrado con algún monómero. Esta separación de fase puede conducir a estructuras de la partícula como hemisferas, núcleos-superficies y mallas moleculares, además de la separación completa de los componentes en el interior de las partículas. Las reacciones de injertación con el polímero sembrado tienden a promover las estructuras del tipo núcleo-superficie.

Las partículas entrecruzadas, conteniendo un solvente volátil, pro-

ducen partículas con estructuras porosas, como las producidas por sistemas como el policloruro de vinilo (PVC) con baja solubilidad polímero-monomero. La mayor diferencia de densidades entre el monómero de cloruro de vinilo y su polímero promueven también la porosidad.

k.- Composición de la fase continua.

La fase continua cumple con diferentes funciones. Además de su papel como medio dispersante, es el lugar de importantes mecanismos físicoquímicos asociados con la nucleación de la partícula.

La mayor parte de las polimerizaciones en emulsión emplean iniciadores solubles en la fase continua. De esta manera, los radicales libres generados en esta fase, reaccionan con el monómero disuelto o se difunden a otros lugares como las micelas, partículas de polímero y gotas de monómero. El transporte de radicales libres, monómero, emulsificante, agentes de transferencia de cadena y otros componentes dentro de la fase continua, establecen el curso de la reacción y las características de las partículas de látex.

La fase continua también establece la reología, la estabilidad del látex y su aplicación. Se utilizan aditivos para el desarrollo de las propiedades requeridas del látex, en los que se incluyen los espesantes y los posestabilizadores. Las soluciones reguladoras y otros químicos se usan para mantener una superficie química apropiada en el producto. Los aditivos interactúan con las partículas de polímero, proporcionando las características deseadas para el producto final, sin embargo, en algunos casos pueden interferir con los parámetros del ciclo de reacción, provocando efectos secundarios indeseables.

H).- VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

A continuación se resumen las ventajas y desventajas que ofrece el método de polimerización en emulsión:

a.- Ventajas.

1.- La polimerización en emulsión se lleva a cabo a altas velocidades de reacción y altos grados de conversión, obteniendo polímeros de alto peso molecular y con propiedades específicas requeridas.

2.- La velocidad de los procesos de iniciación, transferencia de cadena, reacciones de entrecruzamiento, injertos y terminación, se lo gran de una manera sencilla, lo que implica una reacción de polimerización global o total con alto grado de conversión a temperaturas relativamente bajas, en el rango de 0-40°C a nivel laboratorio y de 0-120°C para el nivel comercial.

3.- El uso de agua como medio dispersante permite una rápida disipación del calor generado durante la polimerización y consecuentemente un buen control en la temperatura, lo que previene el sobrecalentamiento de la masa reaccionante y la degradación del polímero.

4.- Se obtienen latices de alta concentración y baja viscosidad, debido principalmente al pequeño tamaño de partículas.

5.- Los latices obtenidos se pueden emplear en forma directa, es decir en emulsión; lo que a su vez simplifica su manejo y transportación.

6.- De acuerdo a los puntos anteriores, los procesos tecnológicos son más simples.

Para explicar por qué el proceso de emulsión no es el único que se utiliza en la fabricación de hule sintético, a la anterior lista de ventajas deben adicionarse algunas de las desventajas:

b.- Desventajas.

- 1.- Los agentes emulsificantes solubles en agua producen un grado - de sensibilidad del polímero al agua.
- 2.- La presencia de componentes iónicos, como los emulsificantes y-sales inorgánicas, dan propiedades dieléctricas pobres al producto-final.
- 3.- Solamente se pueden utilizar iniciadores del tipo radical libre.
- 4.- El tamaño pequeño de partícula que se forma dificulta el control sobre la reacción.
- 5.- El producto obtenido se encuentra contaminado por los componentes de reacción, por lo que se requiere equipo adicional de lavado.
- 6.- La velocidad de agitación debe tener un buen control, de lo contrario no se obtendrá un buen mezclado, repercutiendo en las características del producto final.
- 7.- Costos de inversión altos, especialmente cuando se requiere al-producto en forma sólida, porque implica equipo adicional para las-operaciones unitarias de lavado, coagulación, secado, compactación, empaque, etc.

Los productos de la polimerización en emulsión son latices sintéticos, los cuáles encuentran aplicación en recubrimientos, pinturas,- adhesivos, cuero sintético, artículos de hule, llantas, etc.

1).- BIBLIOGRAFIA CAPITULO VII.

- 1.- Emulsion Polymerization and Industrial Applications
I. Elisseva, Valentina Ivanovna
Consultants Bureau, New York, 1981.
- 2.- Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization
David R. Basset and Alvin E. Hamielec
ACS Symposium Series No. 165, 1981.
- 3.- Textbook of Polymer Science, Second Edition
F. Billmeyer
John Wiley and Sons, 1971.
- 4.- Kinetics and Mechanism of Emulsion Polymerization
J. Ugelstad and F.K. Hansen
Rubber Chemistry and Technology Vol. 49 No. 3, 1976.
- 5.- Fluid Mixing Variables in Suspension and Emulsion Polymerization
J.Y. Oldshue and D.O Mechler
Chemical Engineering Progress Vol. 78 Mayo 1982.
- 6.- Encyclopedia of Chemical Processing and Design
John J. McKetta
Marcell Dekker, Inc. 1984.
- 7.- Kinetics of Emulsion Copolymerization
Journal of Polymer Science Vol. 52 Julio 1982.
- 8.- Encyclopedia of Industrial Chemistry (Ullmann's)
Edited V.C.H., Federal Republic of Germany, 1986.

- 9.- Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition
Kirk - Othmer
John Wiley and Sons, 1982.
- 10.- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition
Mark, Bikales, Overberger and Menges
Wiley Interscience, 1986.
- 11.- Polymer Chemistry: An Introduction
B. R. Seymour
Dekker Inc. New York, 1981.
- 12.- Principles of Polymerization, Second Edition
George Odian
Wiley Interscience, 1981.
- 13.- Principles of Polymer Chemistry
Paul J. Flory
Cornell University Press, Ithaca New York, 1978.
- 14.- "High Polymers" (Emulsion Polymerization) Vol. IX
Bovey, Kolthoff and Medalia
Interscience, 1965.
- 15.- Principios de Sistemas de Polímeros
Ferdinand Rodriguez
El Manual Moderno, 1984.
- 16.- Los polímeros: síntesis y caracterización
Miguel Uribe Velasco y P. Y. Mehrenberger
Editorial Limusa, México, 1980.

17.- A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization

William D. Harkins

Journal American Chemical Society, Junio 1947.

18.- On the Optimal Reactor Type and Operation for Continuous
Emulsion Polymerization.

Mamoru Nomura y Makoto Harada

ACS Symposium Series No. 165, 1981.

C A P I T U L O V I I I

LOS ELASTOMEROS PROPIEDADES Y APLICACIONES.

A).- Elastómero.

De acuerdo al código ASTM, norma 1566, define a los elastómeros como un material macromolecular que retorna rápidamente a sus dimensiones y formas originales después de ser sometido a deformación por tensión y liberado de ésta.

El término elastómero incluye al hule y a los polímeros que presentan propiedades similares a éste. Sin embargo, el hule natural es un material, que como su nombre lo indica, se produce en forma natural, mientras que los hules sintéticos son polímeros, que son sintetizados, tratando de reproducir las propiedades del hule natural.

El término elastómero es el más conveniente y más comúnmente utilizado para abarcar toda la gama de hules sintéticos y naturales

B).- Clasificación de hules según norma ASTM D 1418.

Clase I: Elastómeros.

A: Vulcanizable.

1.- Hules dieno.

2.- Hules no dieno.

B.- Elastómeros no vulcanizables y otros.

Clase II: Plásticos duros.

Clase III: Resinas reforzantes.

Clase IV: Pinturas para vehículo.

Además los hules son clasificados de acuerdo a la composición química de la cadena del polímero:

M hules con cadena saturada de polimetileno.

N hules con nitrógeno en la cadena, pero sin oxígeno ni fósforo.

O hules con oxígeno.

R cadena de carbono insaturada como el hule natural y los sintéticos derivados de las diolefinas.

Q hules con silicón y oxígeno.

T hules con azufre.

U hules con carbón, oxígeno y nitrógeno.

Z hules con fósforo y nitrógeno.

La clase R se define indicando el nombre del monómero o monómeros del cual fué preparado o los monómeros que lo constituyen -- por ejemplo:

ABR hule acrilonitrilo-butadieno.

GR hule cloropreno.

PSBR hule vinilpiridina-estireno-butadieno

Los elastómeros dependiendo de su naturaleza química también se clasifican como:

Termofijos.

Estos son vulcanizados o endurecidos en forma permanente. Esta vulcanización o "curado" es una reacción química irreversible, conocida como entrecruzamiento, la cual usualmente ocurre en presencia de calor. Una vez deformado el producto, no puede regresar a su estado original.

Termoplásticos.

Estos difieren de los termofijos porque no se curan o se vulcanizan con calor. Los termoplásticos solamente se ablandan cuando son calentados, pueden pasar inclusive a un estado de fluido y -

pueden ser transferidos, por ejemplo en el proceso de moldeo se-bombean de una cavidad caliente a un molde frío.

C).- Procesos de fabricación del hule.

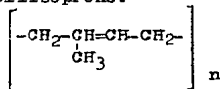
Como material plástico el hule puede ser:

- Esreado.
- Aglutinado.
- Laminado.
- Moldeado.
- Extruído.
- Formar juntas o uniones.
- Formación de hules espuma.
- Formación de envolturas y cubiertas.
- Formación de composiciones.

ELASTOMEROS MAS COMUNES O COMERCIALES.

D).- Hule natural (NR).

Este elastómero es el resultado de la polimerización, en forma natural, del cis-poliisopreno.



Por lo regular, al mencionar al NR, la mayoría de los autores se refieren al obtenido del árbol "Hevea Brasiliens", sin embargo, ya se mencionó que se puede obtener de otros vegetales.

Dependiendo del grado de vulcanización con azufre, se clasifican en:

Elandos: 0.5 - 4.0 % de azufre.

Semiduros: 5 - 31 % de azufre.

Duros o Ebonitas (Hard rubber): hasta un 32 % de azufre.

Los hules semiduros y duros no entran dentro de la definición y

clasificación de los elastómeros. El NR se comercializa en varios grados, los cuales están basados principalmente en el contenido de impurezas del látex; además se seleccionan de acuerdo al uso específico al que se les destine, como a continuación se indica:

Grado I.- Generalmente considerado libre de toda impureza como: partes de corteza, tierra, arena, humedad, moho, etc. Se considera el hule de mejor calidad.

Grados II al V.- Contienen pequeñas cantidades de impurezas y se considera como un hule de mediana calidad.

Grados blancos y dorados.- Hule de baja calidad, pueden contener cualquier cantidad de impurezas, además de burbujas y son graduados a simple vista por la variación en la uniformidad e intensidad del color.

Hule crepe (pale crepe).- Es el hule de más fina calidad y se utiliza principalmente en la manufactura de productos libres de color o ligeramente coloreados. Se vende como "sole-crepe" (crepe-suela) para uso directo en la industria del calzado.

Los usos principales a los que se destina el NR, los podemos encontrar en la industria llantera, automotriz, del calzado, adhesivos y otras.

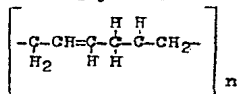
E).- Poliisopreno ó hule natural sintético (IR).

Este elastómero es preparado por el método de polimerización en solución ya que es un hule estereoespecífico, con catalizadores del tipo Ziegler-Natta y utilizando el monómero de isopreno. Por sus características es el elastómero que mayor semejanza tiene con el NR. Su comercialización se inició en 1960, su uso está ligado a la elaboración de llantas convencionales y radiales, y se emplea como materia prima en la industria del calzado.

La tabla D.1 muestra las propiedades más importantes del hule -- natural y en la figura D.1 se muestra un diagrama simplificado -- del proceso de elaboración.

F).- Hule estireno-butadieno (SBR).

Es el más común de los elastómeros, también conocido como GR-S y Buna-S, es un polímero de 75 partes de butadieno y 25 partes de estireno y al igual que el NR se puede vulcanizar para obtener -- hules blandos, semiduros y duros. La estructura molecular del co polímero es:



Aunque algunos hules sintéticos han desplazado al SBR en aplicaciones específicas, éste hule es hasta el momento el más popular de los elastómeros. Sus propiedades físicas y resistencia química, son similares a las del NR.

Cuando el contenido de estireno se incrementa arriba del 50%, el producto se vuelve cada vez más plástico y se utiliza en forma -- de látex en la preparación de pinturas, acabado de telas, aglutinantes, selladores, gomas de mascar, etc. La tabla F.2 resume -- las principales propiedades del SBR.

Manufactura.

La obtención del SBR se logra por dos métodos de polimerización: En solución: Este método permite obtener mejor control estereoespecífico y estructural del polímero y mejores propiedades físicas.

En emulsión; Es el método más común para la obtención de SBR y a la vez se puede llevar a cabo por medio de dos procesos: "en frío" y "en caliente". El proceso "en frío" da mejores propiedades al producto.

Tabla D.1

Propiedades generales para el NR y IR

Propiedad	Valor
Gravedad Específica	0.93
Resistencia a la Tensión lb/in ²	2500-3500
Elongación, %	750-850
Dureza (durometro)	A30-90
Resistencia al desgarre	Excelente
Resistencia a la Abrasión	Excelente
Temperaturas de operación	
Recomendadas:	
Min °F	-60
Max °F	180
Resistencia Química:	
Acidos Diluidos	Buena
Acidos Concentrados	Regular
Solventes Alifáticos	Pobre
Solventes Aromáticos	Pobre
Solventes Clorados	Pobre
Alcoholes	Buena
Alcalis	Buena
Esteres, éteres, cetonas	Pobre
Resistencia al envejecimiento	Buena
Resistencia a la Oxidación	Buena

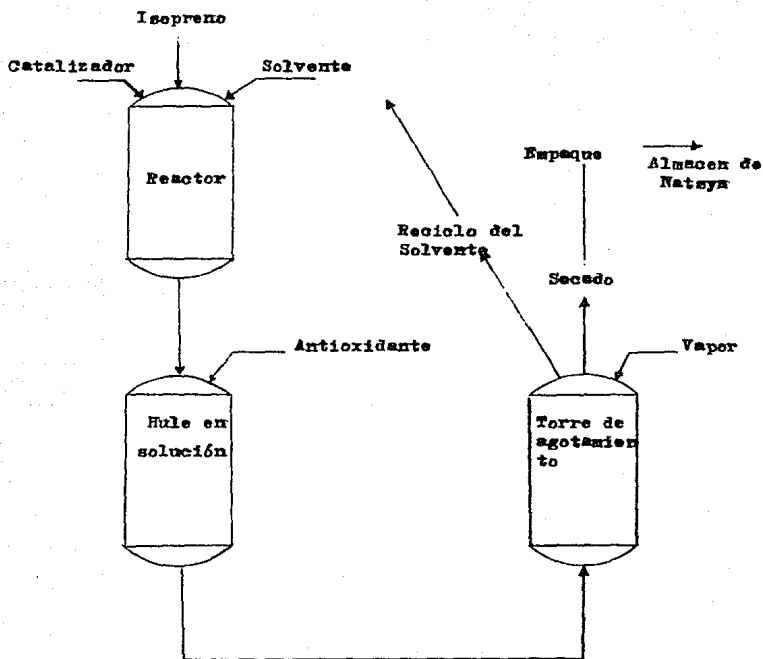
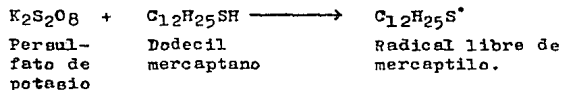


Figura D.1 Diagrama de proceso del IR conocido comercialmente como Natsyn.

Reacciones químicas del proceso "en caliente" (50 °C).

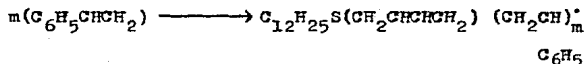
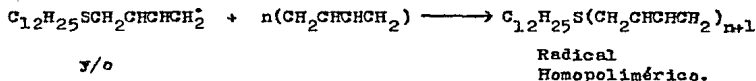
1.- Generación de radicales libres.



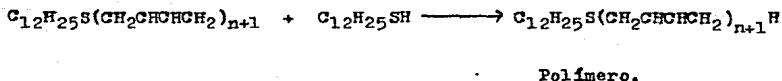
2.- Iniciación.



3.- Propagación.

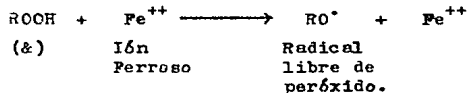


4.- Terminación y transferencia de cadena

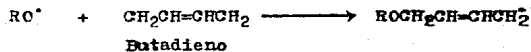


Reacciones químicas del proceso "en frío" (5 °C).

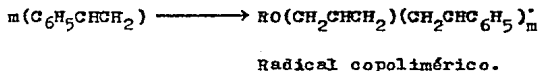
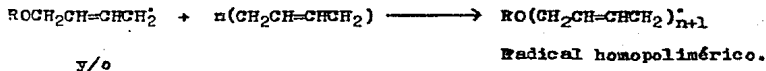
1.- Generación de radicales libres.



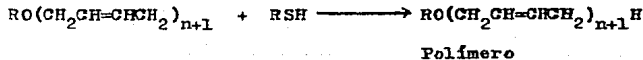
2.- Iniciación.



3.- Propagación.



4.- Terminación.



Nota: (&)= Hidroperóxido de diisopropilbenceno.

Tabla F.2

Propiedades generales del hule Estireno-butadieno

Propiedad	Valor
Gravedad específica	0.94
Resistencia a la tensión, lb/in ²	200-300
Elongación, %	400-600
Dureza	40-90
Resistencia al desgarre	Buena
Resistencia a la abrasión	Buena
Temperaturas de operación recomendadas:	
Min. °F	-60
Max. °F	180
Resistencia Química:	
Acidos diluidos	Buena
Acidos Concentrados	Regular
Solventes Alifáticos	Pobre
Solventes Aromáticos	Pobre
Solventes Clorados	Pobre
Alcoholes	Buena
Alcalis	Buena
Esteres, éteres, cetonas	Pobre
Resistencia al envejecimiento	Buena
Resistencia a la oxidación	Buena

Fig. 1 THE PRODUCTION OF
STYRENE-BUTADIENE RUBBER

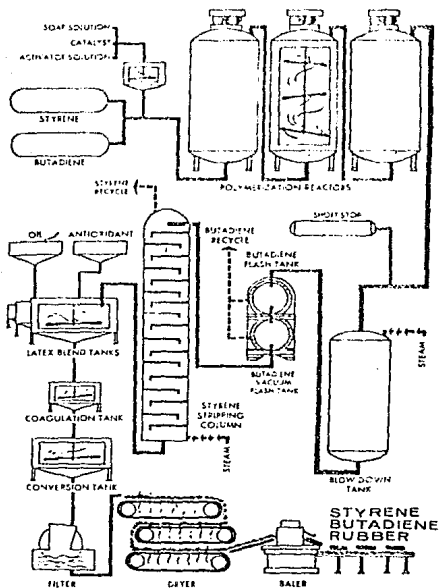


Figura P.2. Proceso de elaboración del hule Estireno-Butadieno

Recetas típicas de polimerización en emulsión del SBR.

	SBR-1000	SBR-1500
	(partes en peso)(partes en peso)	
Temperatura de polimerización (°C)	50	5
Tiempo (hr)	12	12
Conversión (%)	72	60
Butadieno	75	72
Estireno	25	28
Agua	180	180
Jabón (ácido graso)	4.5	4.0
Persulfato de potasio	0.3	-
t-dodecanotiol	0.3	0.2
p-hidropéroxido de mentano	-	0.08
Fosfato trisódico ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	-	0.5
Sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	-	0.03
Sulfoxilato de sodio y formaldehído	-	0.08
Sal tetrasódica de ácido EDTA	-	0.05

Los hules SBR se dividen en dos grandes grupos:

1.- Oleoextendidos

Debido a su alto peso molecular y a su alta viscosidad mooney, - los SBR son relativamente difíciles de manejar en los procesos - de manufactura, por lo que, se le adicionan aceites derivados - del petróleo para hacerlos más manejables; estos aceites no modi - fican las propiedades físicas. Fundamentalmente son utilizados en la industria llantera.

2.- Autoreforzantes.

Estos compuestos son de alta resistencia a la flexión y a la - abrasión y son fundamentales en la industria del calzado.

Grados de denominación comercial.

Hay muchos tipos de SER, los cuales se clasifican de acuerdo a la compañía fabricante, marca comercial ó códigos como el ASTM. El más usual es el código IISRP (International Institute of Synthetic Rubber Producers), el cual asigna números a los diferentes grados comerciales:

Serie	Denominación
1000	Polímeros en caliente.
1500	Polímeros en frío.
1600	Mezclas maestras con pH de 14 o menos
1700	Mezclas maestras de aceite frío.
1800	Lotes maestros con pH mayor de 14.
1900	Lotes maestros de polímero seco.
2000	Látices calientes.
2100	Látices fríos.

El 80% de la producción mundial de SER se utiliza en la fabricación de llantas y productos automotrices como; bandas, rodillos, tapones, mangueras, empaques, sellos, etc. El resto lo utiliza en gran medida la industria del calzado y de manufacturas en general. La figura F.2 muestra el proceso de fabricación del SER.

G).- Hule acrilonitrilo-butadieno (NBR).

Los copolímeros de acrilonitrilo y butadieno han sido usados desde 1930 como elastómeros de propósito especial. El acrilonitrilo copolimerizado provoca que éstos elastómeros tengan una naturaleza mucho más polar que el hule natural y el hule estireno-butadieno.

Como resultado de esto, los hules acrilonitrilo-butadieno son altamente resistentes a solventes de hidrocarburos, combustibles, aceites y grasas, son utilizados donde la exposición a éstos materiales es necesaria o inevitable.

Fabricación.

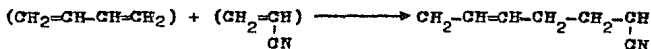
Todos los hules nitrilo comerciales son manufacturados por polimerización en emulsión, seguida por la coagulación del látex.

La polimerización se efectúa en un medio de jabón-agua a temperatura y presión controladas.

La coagulación es comunmente efectuada por medio de ácidos o -- mezclas de sales con ácidos. Posteriormente es necesario hacer -- un lavado para remover el exceso de jabón y electrolitos y para -- ajustar el pH del hule.

El secado puede ser efectuado en diversas formas, la más común -- es el secado por extrusión.

La reacción de polimerización básica es la siguiente:



Butadieno

Acrilonitrilo

Unidad de copolímero

En la tabla G.3 se dan las propiedades de los comonomeros, buta dieno y acrilonitrilo los cuales constituyen las materias primas principales para la producción de hule nitrilo.

Efecto de la composición.

Como ya se ha dicho, la composición del polímero tiene un efecto marcado sobre las propiedades finales del producto.

La tabla G.4 muestra el efecto de la formulación sobre algunas -- propiedades de los hules nitrilo.

T A B L A G.3

DESCRIPCION DE MONOMEROS

Fórmula química	Butadieno $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Acrylonitrilo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$
Peso molecular	54.09	53.06
Punto de congelación (°C)	-113	-84
Punto de ebullición (°C)		
a 50 mm de Hg		8.7
a 100 mm de Hg		23.6
a 250 mm de Hg		45.5
a 500 mm de Hg		64.7
a 760 mm de Hg , 1 atm	-4.5	77.3
2 atm	15.3	
5 atm	47.0	
10 atm	76.0	
20 atm	114.0	
Densidad del líquido	0.650	0.806
Calor de vaporización ($\frac{\text{cal}}{\text{g}}$)	99.8	147
Calor de polimerización ($\frac{\text{cal}}{\text{g}}$)	322	326
Solubilidad en agua,		
a 20 °C (% en peso)	0.2	7.3

Tabla G.4

	Contenido de Acrilonitrilo				
	50%	40%	33%	28%	20%
Resistencia a la tensión					
Mpa	15.17	21.37	19.31	19.31	17.24
psi	2200	3100	2800	2800	2500
Dureza (durometro A)	83	72	70	67	66
Punto de compresión					
70 horas a 100°C, %	40	32	27	27	25
Fragilidad a baja temp.					
ASTM D746, Temp. de ebul. +5	+5	-15	-43	-57	-71
Cambio de volúmen 4 semanas a temp. amb. %	+23	+27	+41	+52	+85
Cambio de volúmen, ASTM aceite No. 3, 70 horas, %	+7	+10	+21	+32	+61

Propiedades.

Esfuerzo de tensión.- Las gomas vulcanizadas de hules nitrilo — tienen propiedades inferiores a los esfuerzos de tensión. presentando valores en el rango de 3.7 Mpa (550 psi) de tensión y 370% de elongación. Obviamente los agentes reforzantes que son de primera importancia y la selección adecuada hace posible un gran —

rango de propiedades. Usando como refuerzo Negro de humo ó reforzantes minerales, se puede obtener una resistencia a la tensión dentro del rango de 27.5 Mpa (4000 psi) y las elongaciones varían en un 200% para los compuestos más duros, a 900% para compuestos más blandos.

Resistencia a la abrasión.- los compuestos de nitrilo tienen excelente resistencia a la abrasión y se pueden tener valores en el rango de 100 a 150 comparados al valor de 100 del hule natural.

Resistencia al aceite y químicos.- La resistencia al aceite y químicos es el mayor factor dictaminado para el uso de tales polímeros. La resistencia al aceite de los compuestos basados en hule nitrilo está determinada por el contenido de acrilonitrilo del polímero, como se muestra en la tabla G.4 y por la naturaleza del aceite. La resistencia al aceite es debida a la polaridad de la molécula del hule nitrilo.

Además de la resistencia al aceite y combustibles, los polímeros de nitrilo son resistentes a químicos y soluciones químicas. Los vulcanizados son esencialmente inertes a soluciones alcalinas, soluciones de sales, hidrocarburos alifáticos, ácidos diluidos, ácidos grasos y grasas vegetales.

Otras propiedades.- Los polímeros de nitrilo vulcanizados no son por naturaleza, resistentes al ozono. Sin embargo, ésta propiedad puede ser dada al hule por adición de antiozonantes y ceras. Los hules nitrilo vulcanizados, arriba de los 120°C, son generalmente considerados útiles para uso continuo. Siendo útiles por corto tiempo a altas temperaturas. La retención máxima de propiedades después de la exposición al calor puede ser obtenida por el uso de ciertos minerales reforzantes como el magnesio ó aluminio.

En cuanto a propiedades eléctricas, los hules nitrilo no tienen propiedades eléctricas en el rango necesario para aislamiento — primario. Con selecciones adecuadas de ingredientes se pueden obtener resistividades de menos de 100 ohm-cm.

Los valores típicos eléctricos para los hules nitrilo pueden verse en la siguiente tabla. (G.5).

TABLA G.5

Propiedades eléctricas del hule nitrilo.

Resistividad volumétrica (ohm/cm)	35×10^9
Factor de fuerza	3.0
Constante dieléctrica	13.0
Resistencia dieléctrica (volts/mil)	251

Aplicaciones.

Debido a su versatilidad, los hules nitrilo son usados en aplicaciones que implican no solamente resistencia al aceite y combustibles, sino también, en aquellas que requieren resistencia al calor, agua y permeabilidad al gas. El listado siguiente muestra algunas aplicaciones corrientes que ilustran la versatilidad de los hules nitrilo.

Adhesivos estructurales.

Sellos de transmisión automática.

Sellos de bombas de agua.

Válvulas industriales.

Bandas transportadoras.

Suelas para zapatos y tacones.

Diafragmas de bombas para combustibles.

Aislamiento de tubos.

Enchaquetamiento de cables.

H).- Hule polibutadieno (BR).

El polibutadieno puede ser preparado en sistemas de emulsión o en solución; la mayoría es producido en solución, ya que por esta vía se pueden obtener una considerable variedad de polibutadienos de estructura controlada, utilizando catalizadores estereoespecíficos y varios tipos son producidos comercialmente.

Proceso de elaboración en solución.- El proceso para la polimerización en solución del polibutadieno se muestra en la figura H.3.
Características del polibutadieno.

Procesabilidad.- Los polibutadienos obtenidos en solución se procesan muy bien en mezclas con otros polímeros, aún en altas concentraciones. Las operaciones de procesamiento en las fábricas se efectúan sin desviaciones de las prácticas normales de producción. El polibutadieno es compatible con el hule natural, SBR y neopreno. Es menos compatible con los hules acrilonitrilo-butadieno.

Propiedades a bajas temperaturas.- Los polibutadienos tienen excelente flexibilidad a baja temperatura, su gran elasticidad y resistencia al endurecimiento a bajas temperaturas es conferida por mezclas con hule natural o SBR.

Resistencia a la abrasión.- La resistencia a la abrasión de los compuestos es mejorada por la adición de polibutadieno. Consecuentemente el polibutadieno ha sido usado en muchas aplicaciones diferentes donde el desgaste es un factor, como en; llantas, suelas para zapatos, tacones, bandas y mangueras.

Usos del polibutadieno.

La mayor parte de la producción del polibutadieno es usada en llantas, cuerpos de llantas, carcasa y piso.

Otros usos son aquellos derivados de su flexibilidad a bajas temperaturas, resiliencia mejorada, buena estabilidad ante el calor, baja absorción de agua y buena resistencia a la abrasión.

1).- Hule butilo (IIR).

El hule butilo es elaborado por copolimerización del isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno. Las alimentaciones contienen de 1.5 a 4.5 % de isopreno son generalmente usadas para elaborar los grados comerciales. La catálisis de Friedel-Crafts, es la reacción de polimerización, la cual procede muy rápidamente a bajas temperaturas.

Manufactura.

Las materias primas principales para hacer hule butilo son isobutileno e isopreno con purezas de 99 % y 92 % respectivamente.

El proceso para elaboración de polímeros butilo es continuo, y la reacción de polimerización tiene lugar a una temperatura extremadamente baja (-96°C).

Una descripción típica del proceso de elaboración de hule butilo se da a continuación:

La alimentación al reactor es una mezcla de monómeros de isopreno e isobutileno con grandes cantidades de un diluyente inerte, cloruro de metilo, el cual sirve para moderar la violencia de la reacción de polimerización. El isobutileno generalmente constituye el 95 % o más de los monómeros reactantes mientras el isopreno está comúnmente entre 1.5 % y 4.5 %. La relación de isobutileno a isopreno en la alimentación determina el grado de insaturación en el polímero producido. El catalizador, es alimentado al reactor simultáneamente con la mezcla isobutileno-isopreno y la disolución de cloruro de aluminio anhidro en cloruro de metilo.

Esta mezcla enfriada a -96°C es suministrada continuamente al reactor en el cual una agitación vigorosa es aplicada para asegurar una buena dispersión catalítica.

J).- Hules etileno-propileno (EPDM).

Los hules etileno-propileno son polímeros sintéticos de baja densidad los cuales tienen un rápido crecimiento hacia el grupo de hules de propósito general, debido a su resistencia al oxígeno, ozono y calor cuando con la capacidad de aceptar altas cargas de aceites reforzantes y plastificantes.

Designados por la ASTM como hules de clase "M", tienen una cadena de polímero químicamente saturada del tipo de polimetileno, el cual cuenta para su resistencia a la degradación.

Los copolímeros (EPDM) están completamente saturados y requieren peróxidos orgánicos ó radiación para la vulcanización.

Los terpolímeros (EPDM) son polímeros del etileno, propileno y un pequeño porcentaje de un dieno el cual provee insaturación en las cadenas laterales pendientes de la cadena principal saturada

Materias primas.

Las dos principales materias primas de éstos hules son el etileno y el propileno. Varias relaciones de éstos dos monómeros son usados dependiendo del uso final de los hules.

La composición de los hules EP comerciales varía de 60 a 85% en mol de etileno.

El contenido de dieno de los EPDM, varía con los grados individuales y de acuerdo a los productores, usualmente está en el rango de 4 a 5% en peso, los tres monómeros dieno más comunmente usados son; 1,4-hexadieno, dicitlopentadieno y el etilidieno norbornano.

Manufactura.

Cada proceso de manufactura ha sido diseñado para las condiciones particulares de fabricación, de catalizador, pureza del monómero, los tres tipos de monómeros dieno, etc.

En general, la polimerización debe efectuarse en condiciones secas, ya que los catalizadores usados se destruyen con el agua.

Propiedades.

La tabla J.6 muestra las características principales de los elastómeros EPM y EPDM.

Los elastómeros EPM presentan las mismas propiedades de los hules butilo, pero con superior resistencia al calor y alta permeabilidad al aire.

Los elastómeros EPDM tienen las mismas características de los EPM, pero con mayor rapidez de curado, buenas propiedades eléctricas, resisten el calor, agua, vapor, aire caliente y ozono.

Tabla J.6

Propiedades de los hules Etileno-Propileno

Tipo	Etileno Propileno		
Designación ASTM	BPM, EPDM	Resistencia al ambiente	
Propiedades del polímero		Ozono	Sobresaliente
Densidad Mg/m ³	0.86	Oxidación	Excelente
Colorabilidad	buena-excel.	Medio amb.	Sobresaliente
Propiedades físicas		Agua	Excelente
Dureza, durometro	30A-90A	Radiación	Buena
Tensión Mpa	.34-24.13	Hidrocarburos	Pobre
psi	50-3500	Alcohol	pobre-buena
Elongación, %	100-700	Aceites animales y vegetales	buena
Compresión		Acidos diluidos	Excel.
Método B, %	20-50	concentrados	Buena
Resiliencia,		Lubricantes	
Rebote, %	40-75	sintéticos	Buena
Resistencia a la histéresis	Buena	Permeabilidad a	
Resistencia	Muy buena	gases	Media
Resistencia al desgarre	Buena		

K).- Hule Hypalon (CSM).

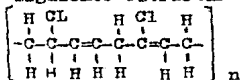
El hypalon es muy parecido al neopreno y en muchos casos la sustitución puede hacerse con muy poca diferencia en sus propiedades, sin embargo el hypalon ofrece algunas propiedades adicionales sobre el neopreno como son: mejor resistencia al calor y ozono, mejores propiedades eléctricas, mayor estabilidad al color y mayor resistencia química.

El neopreno ligeramente coloreado oscurece con el tiempo, el hypalon mantiene su color.

Tiene muy buenas propiedades eléctricas y añadidas a su resistencia al calor, lo hace muy útil para cubrir grandes cables con alto voltaje.

L).- Neopreno (CR).

El cloropreno, 2-cloro-1,3-butadieno, el monómero del cual todos los neoprenos son hechos, es obtenido por dos procesos, uno usando acetileno y otro butadieno, siendo éste último el más utilizado. Los neoprenos son preparados por polimerización del cloropreno, presentando la siguiente estructura repetitiva.



El neopreno tiene excelente resistencia a la permeabilidad de gases dependiendo del tipo de gas, la permeabilidad es de uno a diez o mayor que la del hule natural.

El neopreno no es afectado por los hidrocarburos alifáticos, alcoholes, glicoles e hidrocarburos clorados, éteres orgánicos, hidrocarburos aromáticos, fenoles y cetonas.

El neopreno es ligeramente inferior al hule nitrilo en cuanto a la resistencia al aceite, pero marcadamente mejor que el hule natural.

W).- Hule poliacrílico (ACM).

La clase de elastómeros conocidos como hules poliacrílicos, son polímeros de esteres de ácido acrílico preparados con alcoholes de peso molecular intermedio. Típicos de este grupo son el acrilato polietílico y acrilato de polibutilo.

La vulcanización de éstos polímeros es bastante difícil, debido a que son materiales saturados.

Estos hules poliacrílicos son curados con aminas, como la trietilen-tetramina. Los reactivos alcalinos como el metasilicato de sodio, hidróxido de potasio u óxido de plomo, han sido usados satisfactoriamente en este proceso.

Los hules poliacrílicos completamente "curados" exhiben buena resistencia al aceite y al aire caliente arriba de 175 °C. Tienen buena resistencia a los productos del petróleo, hidrocarburos alifáticos, grasas y aceites vegetales y animales.

ELASTOMEROS POCO COMUNES.

Los hules poliaulfuro, fluoroelastómeros, siliconas, etc. Presentan un uso más restringido, sin embargo por considerarse importante el conocimiento de sus principales características, en el capítulo IX (apéndice) se ofrecen una serie de tablas y cuadros, que contienen; propiedades físicas y químicas, usos y aplicaciones de éstos elastómeros.

Bibliografía.- Capitulo VIII

- The Vanderbilt Rubber Handbook.
Edited by Robert O. Eabbit.
Publicado por R.T. Vanderbilt Company. Inc. 1978.
- Handbook of plastics and elastomers.
Charles A. Harper.
McGraw-Hill Co. 1975.
- Science and Technology of rubber.
Frederick R. Eirich.
Academic Press, 1978.
- Encyclopedia of chemical processing and desing.
John J. McKetta.
Marcell Dekker, Inc. 1984.
- Encyclopedia of polymer science and engineering.
Mark. Bikales. Overberger. Henges.
Willey Interscience, 1986.
- Encyclopedia of Chemical Technology 3th edition.
Kirk-Othmer.
John Wiley and Sonns, Inc. 1984.
- Chemical Process Industries.
Shevef.
John Wiley and Sonns, Inc. 1984.
- Rubber Technology.
Maurice Morton.
Academic Press. 1973.
- Emulsion Polymerization.
Irja Piirma.
Academic Press N.Y., 1982.

C A P I T U L O I X

Apéndice.-

A).- Definición de términos técnicos.

De acuerdo al código ASTM (American Society for Testing and Materials) norma D-1566-80b, algunos de los términos más comunes que se manejan en la industria del hule son:

- Acelerador del hule (Accelerator rubber):
sustancia utilizada en pequeñas cantidades junto con un agente vulcanizante para incrementar la velocidad de vulcanización.
- Activador (Activator):
sustancia utilizada en pequeñas cantidades para incrementar la efectividad del acelerador.
- Envejecimiento (Aging):
cambio irreversible en las propiedades del material después de estar expuesto al medio ambiente, en un intervalo de tiempo.
- Anticoagulante (Anticoagulant):
sustancia utilizada para prevenir o retardar la coalescencia de partículas coloidales.
- Antioxidante y antiozonante (Antioxidant and antiozonant):
sustancia utilizada en la composición del hule para retardar el deterioro causado por oxígeno u ozono, según el caso.

- Lote (Batch):
es el producto de una operación de mezclado.
- Agente esponjante (Blowing agent):
sustancia utilizada en la producción de gas (por acción térmica - y/o química) en la manufactura de artículos esponjosos, como el hule espuma.
- Coagulación del látex del hule (Coagulation rubber latex):
es la aglomeración irreversible de partículas dispersas en un látex de hule.
- Comonomero (Comonomer):
es cuando dos o más monómeros se polimerizan para formar un copolímero.
- Composición (Compound):
es la mezcla de sustancias necesarias para obtener las características deseadas en el polímero resultante.
- Copolímero (Copolymer):
es un polímero formado por dos o más tipos diferentes de monómeros.
- Entrecruzamiento (cross-ling):
enlace químico que tiende un puente o se cruza en la cadena de un polímero con otra.
- Curado (Cure):
ver vulcanización, ya que es el término preferido.

- Mezcla Maestra (Masterbatch):

mezcla homogénea de hule y uno o más compuestos, en proporciones definidas. Se utiliza como materia prima en la preparación de -- compuestos finales; se usa también para facilitar la procesabilidad o mejorar las propiedades del producto final.

- Oligómero (Oligomer):

polímero formado por pocas unidades de monómero como los dímeros, trímeros, etc., o mezclas de ellos.

- Agente reforzante (reinforcing agent):

es un material que no esta involucrado directamente en los procesos de vulcanización; es usado para incrementar la resistencia -- del hule vulcanizado a las fuerzas mecánicas.

- Resiliencia (Resilience):

se define como la capacidad de un cuerpo de sufrir una compresión o una rápida deformación, sin desarrollar una deformación permanente.

- Hinchamiento (Swelling):

es el aumento en volúmen de una especie cualquiera, cuando se sumerge en un líquido o es expuesta a un vapor.

- Viscosidad Mooney (Mooney viscosity):

es la medición de la viscosidad de un hule determinada en un viscosímetro Mooney.

- Vulcanización (Vulcanization):

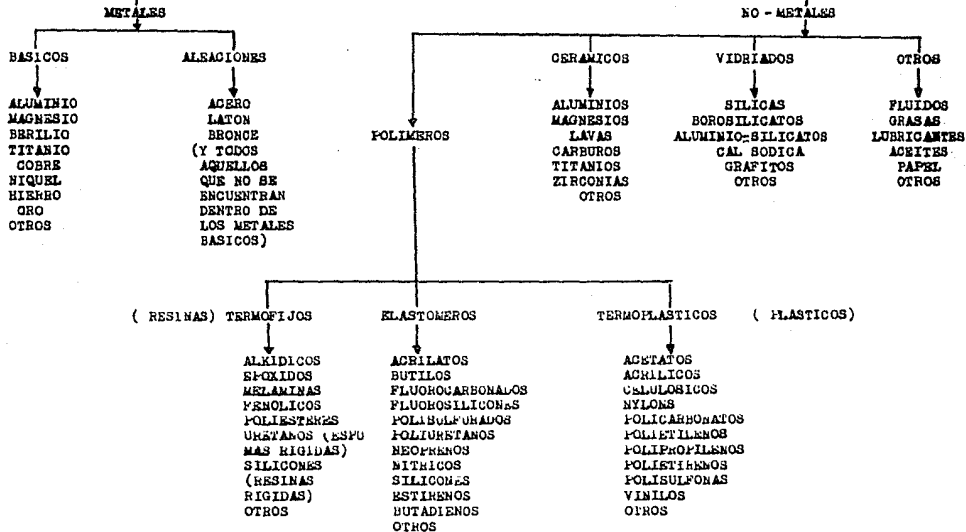
proceso en el cual se calienta el hule, natural o sintético, con proporciones definidas de azufre, produciendo enlaces transversa

les entre las cadenas del polímero, proporcionándole su característica dureza al hule.

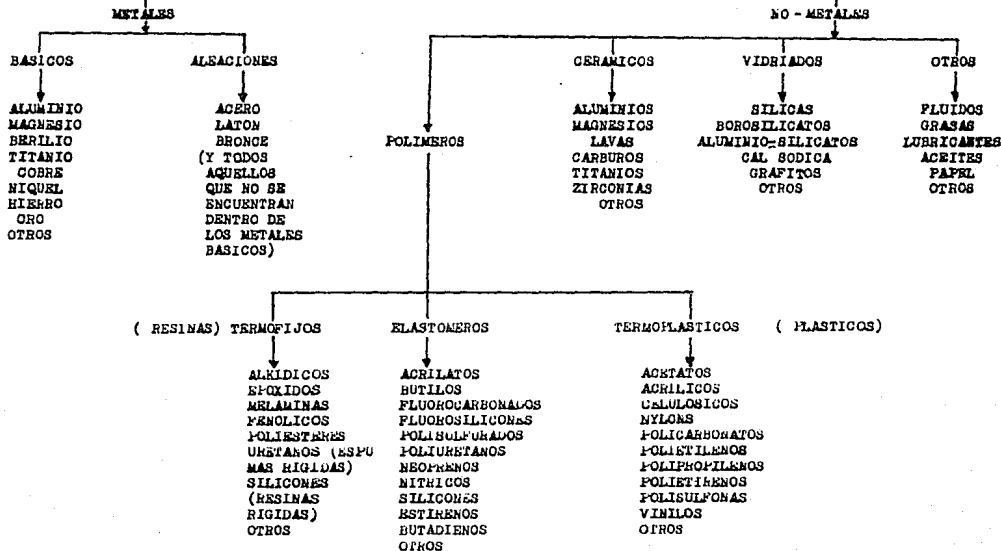
- Viscosidad (Viscosity):

es la resistencia que presenta una sustancia a fluir cuando se le aplica una fuerza.

MATERIALES DE INGENIERIA



MATERIALES DE INGENIERIA



TIPOS DE ELASTOMEROS

ASTM/SAE		NOMBRE POPULAR	COMPOSICION QUIMICA	SIMBOLO STANDARD (ASTM)
TIPO	CLASE			
R	-	Rule natural	Isopreno	NR
	-	SEB	Estireno/Butadieno	SEB
	-	Butilo	Isopreno/Isobutileno	IIR
	-	Polisopreno	Isopreno	
	-	Polibutadieno	Butadieno	BR
	-	EPR	Etileno/olefinas alfa-alifáticas	EPM
	-	EPT	Etileno/olefinas alfa-alifáticas/monómero dieno	-
S	SA	Polisulfuro	Polisulfur a orgánico	-
	SB	Nitrilo	Acrilonitrilo/Butadieno	NBR
	SB	Poliuretano	Diisocianato/poliéster o poliéster	
	SC	Neopreno	Cloropreno	CR
	SC	Hypalon	Polietileno clorosulfonado	CSM
T	TA	Silicón	Polisiloxano	

PROPIEDADES Y APLICACIONES DE ALGUNOS ELÁSTOMEROS

NOMBRE	PRECIO APROXIMADO ^(a) (\$/Lb.)	GRAVEDAD ESPECIFICA	RANGO DE DUREZA (DUROMETRO)	RESISTENCIA A LA TENSION (psi a TEMP. AMBIENTE)
Poliacrilato	1.50	1.10	40 - 100	1000 - 2200
Poliisobutileno	0.55	0.92	30 - 100	1000 - 3000
Urethano	2.00	0.85	62 - 95	1000 - 8000
EPDM	0.60	0.85	30 - 100	1000 - 3000
Fluoroelastómeros	12.0	1.4 - 1.95	60 - 90	1000 - 2400
Polistileno Clorosulfonado	0.85	1.10	50 - 95	1000 - 2800
Latex Natural	0.45	0.93	20 - 100	1000 - 4000
Poliisopreno	0.70	1.23	20 - 90	1000 - 4000
Nitrilo	0.80	1.00	30 - 100	1000 - 4000
Poliisopreno	0.50	0.94	20 - 100	1000 - 4000
Poliisopreno	0.50	0.94	20 - 100	1000 - 4000
Polisulfuro	1.50	1.34	20 - 80	500 - 1250
SBR	0.36	0.94	40 - 100	1000 - 3500
Silicón	4.70	0.98	20 - 95	500 - 1500
Epiclorohidrina	1.50	1.27	60 - 90	1000 - 2500

(a) Precios aproximados a Junio de 1980.

NOMBRE	% DE ELONGACION (TEMP. AMBIENTE)	TEMPERATURA DE SERVICIO (°C)		RESISTENCIA						
		MAX.	MIN.	1	2	3	4	5	6	7
Poliacrilato	100 - 400	149	- 18	E	MB	P	MB	B	E	B
Polisobutileno	100 - 700	100	- 54	P	P	B	B	B	B	MB
Ureano	100 - 700	100	- 54	E	MB	B	E	E	E	E
EPDM	100 - 300	149	- 40	P	P	B	B	E	E	B
Fluoroelastómeros	100 - 350	232	- 40	E	E	E	B	B	E	E
Poliétileno Clorosulfonado	100 - 500	121	- 54	B	B	E	B	E	E	E
Goma natural	100 - 700	83	- 54	P	P	B	B	E	P	B
Poliisopreno	100 - 700	100	- 54	B	MB	B	B	E	B	MB
Nitrilo	100 - 600	121	- 54	MB	B	MB	B	E	B	P
Polibutadieno	100 - 700	100	- 62	P	P	P	B	E	P	B
Poliisopreno	100 - 750	83	- 54	P	P	B	B	E	P	B
Poliulfuro	100 - 400	83	- 54	E	E	MB	B	P	B	E
SBR	100 - 700	107	- 54	P	P	B	B	E	B	B
Silicón	50 - 800	232	- 84	B	P	E	P	P	E	E
Epiloro-hidrina	100 - 400	121	- 46	B	B	B	B	B	B	B
1 = Aceite	2 = Petróleo	3 = Agua	4 = Desgarra	E = Excelente	MB = Muy bueno					
5 = Adhesión	6 = Oxeno	7 = Medio ambiente		B = Bueno	P = Pobre					

PROPIEDADES FISICAS GENERALES DE LOS COMPUESTOS DE HULE

Compuesto	Resist. a la tensión	Elongación (%)	Temp. de servicio °F	Resist. a la abrasión	Compresión	Resist. a la flama
Natural	4500	800	-80 a 175	Excelente	Buena	Pobre
SEB	3000	450	-67 a 200	Buena	Buena	Pobre
Cloropreno	3200	700	-67 a 250	Excelente	Buena	Buena
NER	3000	650	-67 a 275	Buena a Excelente	Buena	Pobre
Butilo	2500	500	-67 a 250	Buena	Pobre	Pobre
EPT						
Clorosulfonado	2800	350	-80 a 300	Excelente	Pobre	Pobre
Acrílico	1800	350	-20 a 350	Buena	Pobre	Pobre
Polisulfuro	1250	400	-40 a 225	Pobre	Pobre	Pobre
Silicón	1500	750	-140 a 550	Pobre	Excelente	Pobre
Uretano	8000	700	-40 a 250	Superior	Excelente	Pobre
Fluorocarbón	2800	300	-40 a 450	Buena	Buena	Excelente
Isopreno	4000	600	-80 a 175	Excelente	Buena	Pobre
Butadieno	3500	550	-100 a 175	Excelente	Buena	Pobre
Carboxílico	2200	400	-90 a 175	Muy buena	Pobre	Pobre
Epicloro-hidrina	2500	450	-40 a 325	Buena	Buena	Pobre

(*) lb/in², límite superior.

PROPIEDADES ELECTRICAS DE VARIOS ELASTOMEROS

Elastómero	Resistividad -cm	Resistencia dieléctrica V/mil	Constante dieléctrica a 1 KHz	Factor de Disipación a 1 KHz
NER	10^{10}	-	13.0	0.055
SEB	10^{15}	-	2.9	0.0032
IIR (Butilo)	10^{17}	600	2.1-2.4	0.0030
CSM (polietileno clorosulfonado)	10^{14}	500	7-10	0.03-0.07
EPR (EPM)	$10^{15}-10^{17}$	900-1050	3.17-3.34	0.0066-0.0079
EPT (EPDM)	$10^{15}-10^{17}$	900	3.0-3.5	0.004 a 60 Hz
FPM (hexafluor)	10^{14}	613	5.9	0.053
FPM (cloro-trifluor)	10^{13}	250-750	-	0.03-0.04
FSI (fluorosilicón)	$10^{12}-10^{14}$	340-350	6.9-7.4	0.03-0.07
CR (neopreno)	10^{11}	150-600	9.0	0.030
NR o IR	$10^{15}-10^{17}$	-	2.3-3.0	0.0023-0.0030
Polisulfuro	10^{12}	250-600	7.0-9.5	0.001-0.005
Uretano	$10^{11}-10^{14}$	350-525	5-8	0.015-0.09
Silicón	$10^{11}-10^{17}$	100-655	3.0-3.5	0.001-0.010

PLEXIBILIDAD DE LOS HULES A BAJAS TEMPERATURAS.

HULE	Módulo (100 %) Km/m ²	Módulo de Young Km/- ²			
		0 °C	- 20°C	-40°C	-60°C
Acrilato	4.5	10	270	-	-
Acrilato modificado	3.4	10	17	100(-35)	-
Butadieno	3.0	10	-	-	150
Butilo	2.3	10	-	17	560
Clorobutilo	1.5	10	-	15	270
Cloropreno	7.3	-	180	-	-
Poliétileno cloro- sulfonado	6.8	12	300	500(-30)	-
EPDM Epiclorohidrina homopolímero	4.4	19	68	2000(-35)	-
Epiclorohidrina copolímero.	3.7	10	22	1900	-
Fluoroelastómeros	2.9	16	450	-	-
Fluorosilicón	1.4	10	-	-	50
Isopreno	4.5	10	-	19	900
Hule natural	3.5	10	-	12	600
Nitrilo	4.1	10	14	700(-35)	-
Nitrilo	1.3	10	12	120	-
Poliéster uretano	0.1	10	15	700(-35)	-
Poliéster uretano	3.9	10	-	-	90
Poliéster	14.8	63	77	126	211
Polisulfuro	7.1	10	12	32	3500
Oxido de propileno copolímero	4.1	-	-	-	-
SEI	7.0	10	-	100	-
Estireno-butadieno termoplástico	0.4	10	-	-	12(-72)
Silicón	1.7	10	-	-	12

AGENTES QUÍMICOS PARA EL PROCESAMIENTO DEL HULE.

TIPO DE AGENTE	COMPUESTOS QUÍMICOS
Vulcanizantes	Azufre, monocloruro de azufre, selenio, telurio, dióxido de p-quinona.
Aceleradores	2-mercaptobencentiazol, dietilditiocarbamato de zinc,--monotetrametil y disulfuros 1,3 de difenilguanidina.
Retardantes	Ácidos elíclico y benzoico, anhídrido ftálico.
Antioxidantes	N-fenil-2-naftilamina, difenilamina alquilada, acetodifenilamina condensada.
Antiozonantes	Derivados de p-fenilendiamina.
Reforzantes	Negro de humo, sílica, óxido de zinc, carbonato de calcio.
Suavizantes y Extendedores	Aceites de petróleo, resinas y alquitrán de pino, fracciones de alquitrán de hulla.
Esponjantes	Bicarbonato de sodio o amonio, diazoaminobenceno, fluorocarbonos,
Plastificantes químicos	2-naftalenotiol, mezclas de xilenos y toles.
Reptizantes	Mercaptanos aromáticos(tiofenoles).

COSTOS RELATIVOS DE LOS ELASTOMEROS

POLIMERO	GRAVEDAD ESPECIFICA	COSTO/LIBRA	RELACION Costo/lb (SIR = 1.0)
NR	0.92	0.24	1.0
SBR	0.94	0.23	1.0
CR	1.23	0.41	2.3
NBR	1.00	0.51	2.3
IIR	0.92	0.25	1.1
EPT	0.86	0.30	1.2
CSM	1.1	0.45	2.3
ABR	1.09	1.35	6.8
T	1.34	1.15	7.1
SI	1.10	3.60	18.2
PSI	1.38	11.98	76.3
U	1.07	2.5	11.9
FPM (hexafluor)	1.85	10.25	87.0
FPM (cloro trifluor)	1.85	16.00	136.8
IR	0.91	0.23	1.0
BR	0.91	0.25	1.0
COX	0.98	0.66	3.0

NORMAS Y ESPECIFICACIONES PARA ELASTOMEROS

TITULO	NUMERO
A S T M:	
Adhesivos, cintas para frenos.	D 1205
Recipientes para acumuladores.	D 639
Bandas, placas.	D 378
Cementantes.	D 816
Recubrimientos.	D 751, D 1764, D 2136
Mangueras para fuego.	D 380
Empaques.	F 36
Materias para empaques en automóviles y aeronaves.	D 1170
Mangueras para automóviles.	D 622
Mangueras para frenos hidráulicos.	D 571
Armaduras de autos.	D 1207
Empaque, hojas comprimidas.	D 1330
Juntas, tubería asbesto-cemento.	D 1869
Casquillos aislantes.	D 1051
Recubrimientos eléctricos.	D 69
Cintas aislantes.	D 119, D 1373
Alambres y cables aislados.	D 1350, D 1352

FABRICANTES Y NOMBRES COMERCIALES DE LOS ELASTOMEROS.

ELASTOMERO	NOMBRE COMERCIAL Y FABRICANTE
Isopreno (IR)	Natsyn (Goodyear Chemical) Ameripol SN (B. F. Goodrich)
Neopreno (CR)	Neoprene (E.I. du Pont) Perbunan V (Farben-Fabriken Bayer)
Nitrilo (NER)	Chemigum (Goodyear Chemical) FR-N (Firestone)
Butilo (IIR)	Enjay Butyl (Enjay Chemical) Petro-Tex Butyl (Petro-Tex Chem.)
EPT(EPM) copolímero	Nordel (E.I. du Pont)
EPDM terpolímero	Vistalon (Enjay Chemical) Epear (B.F. Goodrich)
Hypalon (GSM)	Hypalon (E.I. du Pont)
Acrílico (AIR)	Cyanacril (American Cyanamid) Hyear (B.F. Goodrich) Acrylon (Borden Chemical)
Polisulfuro (T)	Thiokol (Thiokol Chemical)
Silicones	Silastic (Dow Corning) SE (General Electric) Silicones (Union Carbide)
Uretano (U)	Adiprene (E.I. du Pont) Genthane (General Tire and Rubber)
Fluoroelastómeros (FPM)	Fluorel (3M) Viton (E.I. du Pont)
Butadieno (BR)	Diene (Firestone) Ameripol CB (B.F. Goodrich)
Carboxílico (COX)	Hycar (B.F. Goodrich)
Epiclorohidrina (ECO, CO)	Hydrin (B.F. Goodrich)
Elastómero Termoplástico	Hytrel (E.I. du Pont) Kraton (Shell Chemical)

Revistas recomendadas.-

- Advances in Polymer Science
- Journal of Applied Polymer Science
- Journal of Materials Science
- Journal of Polymer Engineering
- Journal of Polymer Science
- Macromolecules
- Modern Plastics
- Polymer Journal
- Polymer Engineering and Science
- Plastics Engineering
- Polymer
- Rubber Chemistry and Technology
- Rubber World

Conclusiones.-

No obstante de que la aparición y aplicación a nivel industrial es relativamente nueva, el hule, natural o sintético, ha cobrado una gran importancia en el desarrollo estratégico industrial de cualquier país, como se plantea a lo largo del presente trabajo. Por lo tanto, se plantean las siguientes conclusiones:

El estudio presentado reúne de manera general y sistemática los principales parámetros de la polimerización en emulsión, enfocada a la obtención de hules sintéticos, constituyendo un apoyo básico para todas aquellas personas interesadas en el tema, el cual debido a su dinamismo debe ser actualizado constantemente para mantener su vigencia.

Dicha vigencia puede proporcionarla el mismo estudiantado de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FESC), contribuyendo a una mejor preparación en el campo de los polímeros en general y de los elastómeros en particular.

El método de polimerización en emulsión brinda ventajas técnicas y económicas como, obtención de polímeros de alto peso molecular a altas velocidades de reacción, altos grados de conversión a temperaturas relativamente bajas, utilización de agua como fase continua y como medio de transferencia de calor, etc.

México, aunque rico en hidrocarburos, de los cuales se derivan las materias primas para la elaboración de hules, presenta, actualmente, un déficit en dicho sector, por lo que las posibilidades de investigación, desarrollo y producción de elastómeros son amplias, representando áreas de oportunidad, principalmente, a los profesionistas de la química.