

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

**INFLUENCIA DE LA NATURALEZA QUIMICA
SOBRE LAS PROPIEDADES DE ESFUERZO
UNITARIO DEL HULE BUNA S
Y NEOPRENE**

T E S I S

que para su examen profesional de

QUIMICO

presenta el pasante

Luis Guridi Alatraste

MEXICO

1950

1568



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis Padres
en reconocimiento de
una deuda impagable

A mi Esposa
en agradecimiento
por su estimulante ayuda

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA QUIMICA
SOBRE LAS PROPIEDADES DE ESFUERZO UNITARIO
DEL HULE BUNA S Y NEOPRENE

I.—GENERALIDADES

II.—MOLIENDA

III.—MEZCLADO

IV.—VULCANIZACION

V.—ESFUERZO UNITARIO

VI.—NATURALEZA QUIMICA, FUERZAS INTERMO-
LECULARES Y PROPIEDADES MECANICAS

VII.—CONCLUSIONES

CAPITULO I

GENERALIDADES

Todos los cuerpos dentro de ciertos límites son elásticos, es decir, si son deformados por una acción mecánica tienden a recuperar su forma original, cuando cese de actuar la causa de la deformación.

Las deformaciones de los cuerpos producidas por acciones mecánicas pueden observarse, por cualquiera de estos efectos: estricción, expansión (1), torsión y flexión. En el caso del hule, generalmente se entiende por elasticidad, la capacidad que tiene para estirarse varias veces su longitud inicial, sin perder aparentemente su facultad de recuperar de modo violento esa longitud inicial cuando cesa de aplicarse la fuerza que lo estiró. En este caso, el hule es la substancia más elástica que se conoce y el límite de extensión al cual puede ser deformado y recuperar aún su forma original después de retirar la fuerza deformante es denominado límite elástico. El acero tiene un límite elástico bien definido abajo del cual es perfectamente elástico. El caucho vulcanizado, por otra parte, no muestra un límite elástico definido sino que toma más o menos una deformación, dependiendo de la carga que se aplica, llegándose también hasta la ruptura.

La capacidad del hule para resistir a una fuerza tendiente a estirarlo es denominada esfuerzo. Cuando se emplea este término para denotar la fuerza máxima requerida para estirar un material hasta llegar a la ruptura, se conoce como resistencia crítica, estiramiento a la ruptura y algunas veces erróneamente firmeza a la ruptura.

Tratándose de las pruebas físicas del hule, se entiende por Esfuerzo Unitario, la carga en kilogramos por centímetro

cuadrado en una superficie inicial de sección transversal, soportada en el momento de la ruptura por una pieza de hule al ser estirada en proporción constante. Es la medida más ampliamente usada para investigar la calidad de un hule y el valor más importante determinado en las pruebas físicas del mismo. Dada la simplicidad y rapidez con que pueden determinarse las propiedades de tracción, estas pruebas se usan generalmente para seleccionar las vulcanizaciones óptimas, para comparar efectos que imparten al caucho los ingredientes componentes (2), o también para investigar la resistencia a varios tipos de envejecimientos.

El mecanismo de la deformación elástica y el problema de la estructura de los hidrocarburos que emplea la industria para la producción de artículos terminados, no pueden ser separados de las diferentes propiedades macroscópicas obtenidas mediante procesos convencionales, por medio de los cuales se adicionan tierras que proporcionan a los productos que las contienen, propiedades elásticas diferentes a las obtenidas con los simples elastómeros de los cuales derivan. Se tratará pues en los capítulos siguientes del control que debe tenerse en las diferentes operaciones por medio de los cuales se obtienen productos con mejores propiedades de elasticidad.

Estas operaciones son:

- 1.—Molienda
- 2.—Mezclado
- 3.—Reposo
- 4.—Vulcanización.

CAPITULO II

M O L I E N D A

El caucho no es lo suficientemente plástico para una manipulación mecánica satisfactoria en el proceso de manufactura. Aunque puede manipularse, ya sea plastificándolo por calor, o en solución, el primero, debido probablemente a una acción química produce deterioración, mientras que, la resistencia del caucho a disolverse y la viscosidad del líquido resultante impiden el uso efectivo de los solventes, sin embargo, se ha encontrado que si el caucho es obligado a fluir bajo alta fricción desgarrante su plasticidad puede ser aumentada considerablemente, sin pérdida seria en la calidad del producto terminado.

Esta operación es conocida como molienda o "añejamiento".

Industrialmente, la molienda se ejecuta en un molino de rodillos o un mezclador Bambury, pero en el laboratorio se usa generalmente el primero, el cual en este caso consiste en dos rodillos horizontales, paralelos de acero vaciado y templado. El empleado en este trabajo estaba acondicionado para calentarse con vapor y agua a las temperaturas de 70°C., 50°C. y helada.

El rodillo posterior es manejado por un motor eléctrico y está unido al rodillo frontal por medio de un juego de engranes de modo que gire más aprisa que éste último y en dirección opuesta, en tal forma que si se observa por la parte superior se verá que al girar éstos convergen hacia adentro. El caucho, que antes de la molienda es muy tenaz o resistente, para fluir en forma plástica, se coloca sobre la abertura que dejan los ro-

dillos, por la cual pasa, debido al empuje que recibe del rodillo más rápido. Al empezar la molienda, el caucho ordinario no se pega a los rodillos al pasar a través de éstos, sino que debe ser levantado con las manos y hacerse pasar varias veces hasta que se suavice y se torne algo pegajoso. En estas condiciones se adhiere al rodillo más lento y regresa automáticamente al "banco", formando una banda lisa y continua que el operador debe mantener cubriendo totalmente el rodillo frontal. La distancia entre los rodillos es regulada a modo que el material que se encuentra en la cima o "banco", como generalmente se llama, permanezca en movimiento, conservándose éste por medio de unas guías de metal suave o madera, que se encuentran en los extremos de los rodillos y que pueden aproximarse o alejarse según convenga, para conducir al caucho hacia la parte interna de los mismos. Dado que el banco tiende a adelgazar del centro hacia las orillas, el flujo a través de estas últimas y por consiguiente la plasticidad, son menores. Para obtener uniformidad en la molienda, la banda que se adhiere al rodillo frontal es de tiempo en tiempo cortada por el operador, enrollada y apilada en el centro del banco.

Hay suficiente adhesión del caucho a los rodillos en el punto de abertura para tener muy poco o nada de salida sobre la superficie del rodillo. Esto requiere la imposición de una fuerza desgarrante extremadamente alta, cuya magnitud depende de la plasticidad del caucho, la que es controlada por la velocidad de los rodillos y la distancia entre ellos. Se ha encontrado que el caucho sometido a estas condiciones sufre un cambio, resultando en un rápido aumento de su plasticidad. Esto en su turno, reduce la fuerza necesaria para mantener el grado de flúido entre los rodillos. Al decaer la fuerza desgarrante, la proporción de aumento en la plasticidad también decae, y el caucho alcanza una condición en que la fuerza necesaria para mantener el grado de flúido es insuficiente para causar más plastificación, es decir, alcanza un estado de equilibrio. No solamente es más plástico el caucho molido, sino que se hincha más rápidamente en solventes, se dispersa en éstos más pronto y la viscosidad de sus soluciones es grandemente reducida, aumentando todos estos efectos progresivamente con la severidad de la molienda. Aún más, el grado de plastificación

es una función de las constantes de los rodillos, de la temperatura de la molienda y del tiempo de ésta, por lo que se hace necesario conocer estos factores.

Por lo que se refiere a estas constantes, la A S T M las ha dejado especificadas con la designación (D-15-41) (3).

La temperatura es regulada por agua circulante a la temperatura de 70°C. Si el agua que circula por los rodillos es suficiente, y la temperatura inicial en el mezclado es siempre la misma, las condiciones para la molienda se puede decir que son uniformes. Es aconsejable, para facilitar los procesos en algunos casos especiales, que el molino esté acondicionado para calentarse con vapor y agua a las temperaturas de 70°C, 50°C y 0°C.

El operador, deberá cerciorarse de las condiciones en que se encuentra el molino antes de empezar la molienda, así como de la limpieza del mismo, para evitar que materiales extraños sean tomados por la mezcla en operación y falseen los resultados de Esfuerzo Unitario.

De las características generales de los materiales de alto peso molecular la inferencia obvia es que el añejamiento es causado por el acortamiento de la longitud de las cadenas moleculares del hidrocarburo. Por cierto, tratándose de la molienda del caucho, esta teoría no ha sido aceptada por muchos químicos, por la improbabilidad de la ruptura de las primeras ligaduras de las valencias del carbono por fuerzas mecánicas relativamente débiles y explican el proceso diciendo que durante la molienda las celdillas de los glóbulos se rompen, permitiendo así que la parte viscosa contenida en el interior fluya hacia la periferia, basando sus observaciones en el aumento de partículas ultramicroscópicas que aparecen cuando se incrementa el grado de molienda.

Recientemente ha sido propuesta una teoría completamente diferente, en la que se le da al oxígeno un papel decisivo en el proceso de molienda. Después de numerosos experimentos se ha mostrado que, en la presencia de oxígeno el grado de molienda es mucho mayor que cuando se muele el caucho en una atmósfera de nitrógeno o bióxido de carbono.

Según la nueva teoría, en la molienda el caucho absorbe pequeñas proporciones de oxígeno y se forman cantidades con-

siderables de compuestos oxidados, debido probablemente a las dobles ligaduras, el oxígeno ataca a la cadena del hidrocarburo caucho bajo condiciones apropiadas y la tensión mecánica favorece al ataque. La razón por lo que esto ocurre solamente bajo condiciones de manipulación, está muy distante de ser clara. Quizá las dobles ligaduras son químicamente más activas cuando se hallan bajo tensión mecánica, o el ataque del oxígeno se debe a una carga eléctrica inducida por la fricción de la molienda, es decir, por la formación de ozono. De cualquier modo, las cadenas del hidrocarburo son rotas aparentemente siendo el paso inicial en el proceso de oxidación de una o más de las dobles ligaduras por alguna reacción acelerada por las tensiones mecánicas del material.

El tiempo de molienda necesario para alcanzar una plastificación óptima no es siempre el mismo, pues depende de la clase de elástomero que se procesa y aún más, un mismo material requiere a veces tiempos diferentes. Por lo tanto, en la práctica la molienda se efectúa durante un lapso que el operador experimentado puede acortar o alargar según el examen visual que haga del material en operación. El uso de plastómetros es una valiosa ayuda en el estudio de la plasticidad y su relación con el proceso de los compuestos de caucho y elastómeros sintéticos, por lo que en la actualidad su empleo está generalizándose.

Diferencias en los diseños, límites de aplicación y variedades en los métodos y clases de medidas empleados hacen muy difícil y algunas veces imposible relacionar los resultados obtenidos con diferentes plastómetros.

En el desarrollo de este trabajo se empleó el Plastómetro de Williams para determinar la plasticidad y recuperación del caucho y los principales elastómeros sintéticos después de tres y nueve minutos de molienda (Tabla I Pág. 13), con objeto de establecer una comparación entre ellos y tener una idea del tiempo necesario para alcanzar la plasticidad adecuada en cada uno de los casos. (4).

Para la interpretación de los resultados obtenidos, conviene recordar el concepto de plasticidad. Según E. G. Bingham (5), "Cuando un cuerpo sólido es sometido a una fricción desgarrante, éste puede ser deformado. Si al cesar la tensión, no

hay tendencia a recuperar su forma original, el cuerpo es completamente plástico. Por otra parte, si la recuperación es completa e instantánea, el cuerpo es completamente elástico”.

De acuerdo con Williams (6), si se considera solamente un tipo material, la consistencia de éste puede determinarse, ya sea midiendo la resistencia al flujo o la recuperación.

La plasticidad es la medida de la susceptibilidad y la retención de la deformación. En la industria se mide la plasticidad del caucho y los elastómeros sintéticos para juzgar su aptitud para procesarse.

TABLA I

Material		3 min.		9 min.	
Composición Química	Nombre Comercial	Plast.	Recup.	Plast.	Recup.
Hidrocarburo caucho	Hule Hevea	137	51	97.5	0.5
Cloropreno	Neoprene GN-A	100	4	92	1.5
Copolímero de Butadieno y Estireno	Buna S.	141	164	125.5	119.
Copolímero de Butadieno y Nitrilacrilo	Hycar OR-15	189	137	181.5	123.5
Isobutileno	Butyl	105	11	110	11

En esta tabla puede observarse una notable diferencia entre la plasticidad del caucho después de 3 y 9 minutos de molienda, de donde se infiere la necesidad de molerlo durante

unos 9 minutos, antes de proceder a la siguiente operación de mezclado.

Por otra parte, esta diferencia no es tan notable en el caso del Neoprene, en el que la plasticidad se alcanza en los primeros minutos de molienda, por lo que se hace innecesario prolongar ésta, no así con el Buna S y el Hycar que no son lo suficientemente plásticos aún después de 9 minutos de molienda, requiriendo generalmente la intervención de sustancias plastificantes.

113

CAPITULO III

MEZCLADO

El aparato empleado para la incorporación de los ingredientes componentes al caucho, es exactamente el mismo que el usado para su plastificación y que quedó descrito en el Capítulo II al tratar de la molienda. En este mismo capítulo quedó asentado que el caucho está listo para ser procesado después de cierto tiempo de molienda, es decir, cuando se ha plastificado y suavizado. En estas condiciones se agregan los ingredientes directamente sobre el banco en el molino. Estos son incorporados en el caucho más o menos pronto. Algunos de los ingredientes salen de los rodillos y caen en la charola colocada en la parte inferior, de donde son recogidos por el operador ayudado por un cepillo y regresados al banco para su incorporación. Se requieren de 15 a 30 minutos para completar el mezclado, dependiendo desde luego de la calidad y cantidad de los ingredientes componentes. Sorprende en verdad, la cantidad de material, juzgando por el volumen de los polvos que pueden mezclarse con el caucho.

Durante el mezclado, el caucho no es removido por el operador, pero tan pronto como la mayoría de los materiales se ha incorporado, la mezcla formada se corta con un cuchillo chico, primero en una dirección y después en la otra para que la mezcla quede uniforme. Las especificaciones generales para el cortado de la mezcla, son de seis veces en cada dirección, seguidas de seis pasadas por los rodillos después de otras tantas enrolladas, excepto en las mezclas en que la experiencia indique que el número de cortes y enrollados no sea suficiente para un mezclado homogéneo. En tales casos, las mezclas serán

enrolladas tantas veces como sea necesario, para lograr el mezclado completo, sin olvidar que excesiva molienda altera las propiedades físicas de los productos terminados.

Un mezclado correcto, es muy necesario, ya que de otro modo la calidad del producto vulcanizado será degradada.

En el proceso de mezclado se genera mucho calor y dado que el caucho es un conductor térmico pobre, se calienta demasiado. Por otra parte, la plastificación del caucho en molino es mayor a temperaturas aproximadas a 70°C., por lo que deberá procurarse que durante el proceso la temperatura se conserve sin apartarse mucho de la indicada.

Gramos de Polímero en la Mezcla Neoprene - Caucho-GR-S	Abertura del Molino en mm. Neoprene Caucho - GR-S Densidad: 1.25 Densidad: 0.91	
100	0.76	0.81
200	1.01	1.14
300	1.27	1.52
400	1.52	1.91
500	1.78	2.29
600	2.03	2.54
700	2.29	2.92
800	2.54	3.30
900	2.79	3.68
1000	3.05	4.06
1100	3.30	4.06
1200	3.56	

Algunas veces es necesario suavizar el material por calor, lográndose ésto por el paso de vapor entre los rodillos. Bajo estas condiciones la molienda frecuentemente es indeseable, ya que las propiedades físicas del hule resultante son afectadas; especialmente en la fabricación del piso para llantas, en donde se requiere la máxima resistencia a la abrasión, es conveniente tomarlo en cuenta.

El método y la cantidad de la mezcla dependen de varios factores, además de las condiciones de molienda. La relación

entre el volumen de la mezcla y la distancia entre los rodillos o abertura del molino deberá regularse durante el proceso a modo de tener el menor banco inactivo. Dado que no es práctico ni económico regular el tamaño de la muestra, se recomienda que la abertura inicial del molino sea ajustada al volumen de la mezcla conforme a la tabla de la Pág. 16.

Estas indicaciones se refieren a los gramos de polímero en el momento de empezar el mezclado y el molino deberá abrirse progresivamente, según se vayan agregando los ingredientes a modo de mantener siempre el mismo tamaño del banco.

Un mezclado efectuado a temperaturas convenientes proporciona la adhesividad requerida en muchas operaciones y la suavidad necesaria para la tubulación. Una temperatura demasiado alta puede causar vulcanización prematura, especialmente cuando se encuentran presentes ultra o semi-ultra aceleradores. En esos casos, la mezcla pierde plasticidad y se "quema". Por lo tanto, un método de mezclado deberá establecerse con objeto de producir los mejores resultados y evitar estas dificultades.

Al preparar las probetas cuyo Esfuerzo Unitario se determinó en el desarrollo de este trabajo, se empleó el siguiente orden para la adición de los ingredientes:

- a) *Caucho*
 - Caucho
 - Dispersiones Maestras de caucho y otros ingredientes
 - Hule Regenerado
 - Colores
 - Facticio, Asfalto, Resina, etc.
 - Antioxidantes
 - Activadores
 - Retardadores
 - Aceleradores
 - Oxido de Zinc
 - Negro de Humo
 - Cargas y Pigmentos
 - Acido Esteárico
 - Otros Suavizantes
 - Azufre.

- b) *Neoprene*
Neoprene
Plastificantes
Dispersiones Maestras
Colores
Retardadores
Antioxidantes
Lubricantes
Facticio, Asfalto, Resina, etc.
Oxido de Magnesio
Negro de Humo
Cargas y Pigmentos
Suavizantes
Azufre
Aceleradores
Oxido de Zinc
Litargirio
- c) GR-S
GR-S
Plastificantes
Azufre
Colores
Negro de Humo
Cargas y Pigmentos
Oxido de Zinc
Aceleradores
Antioxidantes
Suavizantes.
- d) GR-I
GR-I
Negro de Humo
Colores
Cargas y Pigmentos
Acido Esteárico
Suavizantes
Aceleradores
Antioxidantes
Oxido de Zinc
Azufre.

Algunas sustancias se agregan al caucho en cantidades muy pequeñas y se dificulta hacerlo directamente a la mezcla. Si una parte del acelerador, por ejemplo, no queda bien mezclada, el exceso local causa sobre-vulcanización y las propiedades del producto no serán uniformes.

Para eliminar esta condición, estas sustancias se agregan en forma de "dispersiones maestras". Una dispersión maestra es una mezcla de caucho y altas proporciones, de 15 a 50% de una sustancia, dependiendo desde luego, de la naturaleza del material. Una parte de esta mezcla conteniendo la cantidad correcta de sustancia puede pesarse y manipularse correctamente. La proporción de caucho es tomada en consideración y la mezcla total resultante quedará bien preparada.

Las dispersiones maestras son también empleadas para incorporar las sustancias nocivas, tales como el litargirio o aquellas demasiado ligeras que por el tamaño de su partícula son transportadas por el aire siendo un peligro para la salud de los trabajadores. El negro de humo es el material que con mayor frecuencia se agrega al caucho en forma de dispersión maestra. Estas dispersiones maestras son preparadas bajo condiciones de control muy cuidadosas para proteger al molinero y poder emplearse después sin ningún peligro.

El peso final de la mezcla y la suma de los pesos de todos los ingredientes, no deberá diferir de una cantidad que exceda a 0.6% en una mezcla compuesta o 0.3% de las llamadas "goma pura". Para lograr esto el pesado de los ingredientes debe hacerse con una aproximación de 0.25% (ASTM) sobre el peso especificado y con objeto de disminuir las posibilidades de error se recomienda seguir estas precauciones:

- 1.—Consérvense siempre limpias las balanzas.
- 2.—Colóquese la balanza sobre una base sólida y sin vibraciones.
- 3.—No se haga la lectura de la pesada cuando hay corrientes de aire en la balanza.
- 4.—Empleense pesas en buenas condiciones con las marcas de las medidas bien claras.
- 5.—Nivélese la balanza antes de hacer cualquier pesada.

- 6.—Ajústese el cero a modo que la aguja se balancee igual a cada lado de la marca.
- 7.—Al pesar los envases que se han de emplear para colocar las substancias, consérvense las mismas precauciones como si se tratara de las mismas substancias.
- 8.—Téngase un extremo cuidado para evitar que el material que se pesa salga del recipiente que lo contiene y caiga en los platillos de la balanza.
- 9.—Para pesadas de 0 a 5 gramos úsese una balanza analítica.
- 10.—Para pesadas de 5 a 50 gramos úsese una balanza de torsión pequeña.
- 11.—Para pesadas arriba de 50 gramos úsese una balanza de torsión grande o una báscula Toledo.
- 12.—Pésese un solo material en una sola pesada.

Una vez terminado el mezclado, es decir, cuando ya se ha obtenido una mezcla homogénea y después de haber rectificado la completa incorporación de todos los ingredientes componentes por el peso total de la mezcla terminada, ésta se pasa nuevamente al molino del que se saca en forma de lámina con un espesor aproximadamente de 3 mm., se marca debidamente con el número clave correspondiente a su tipo y se deja reposar 24 horas generalmente, después de las cuales queda listo para su vulcanización.

CAPITULO IV

VULCANIZACION

Del mismo modo que el término Nitración puede significar una reacción química o el proceso por medio del cual se logra la unión de un grupo nitro ($-\text{NO}_2$) a un átomo de carbono, el término Vulcanización puede ser interpretado como la reacción química por medio de la cual el caucho se transforma en hule o también los diferentes métodos para llevar a cabo esta operación, es decir, puede ser considerada como un proceso unitario de síntesis orgánica y en este sentido presenta un gran paralelismo con otros procesos unitarios.

Se han efectuado extensos trabajos sobre la reacción de vulcanización con azufre, sin haber llegado a una conclusión definida dado el mecanismo preciso que envuelve. Sin embargo ciertos hechos son bien reales entre los que están principalmente:

- 1.—La combinación con un agente vulcanizante.
- 2.—La pérdida de plasticidad y el aumento de elasticidad.
- 3.—Las propiedades físicas de los artículos vulcanizados no son tan seriamente afectadas con los cambios de temperatura, como en los no vulcanizados.

El hecho de que el hule no pueda ser usado para vulcanizar caucho, indica que el cambio no es meramente catalítico, pues de ser así el catalizador existente en el hule produciría su efecto al encontrarse con el caucho mezclado. Además la formación de ácido sulfhídrico si es que hay alguna es muy pequeña lo que es una indicación de que tampoco se trata de

una reacción de sustitución, por esto la reacción es predominantemente de adición ya que la insaturación medida por la adición de halógenos siempre disminuye, lo que implica la desaparición de dobles ligaduras.

La cantidad de azufre combinada, expresada en gramos, para 100 grs. de caucho, el tan llamado coeficiente de vulcanización raramente excede de 47, correspondiendo a un átomo de azufre por cada doble ligadura en la unidad de C_5H_8 , y por lo general es menor. Aún más, el coeficiente de temperatura del cambio medido por el promedio de vulcanización obtenida a intervalos de temperatura de $10^\circ C.$, es de aproximadamente de 2.5 para el caucho y 2.1 para el Neoprene, del mismo orden que el de típicas reacciones químicas. El cambio es así inequívocamente químico, probablemente teniendo lugar por la adición de azufre a las dobles ligaduras.

Considerando la influencia de la estructura química sobre el comportamiento de los materiales de alto peso molecular, parece imposible explicar en una hipótesis tan simple, los cambios tan profundos en las propiedades físicas del caucho, inducidos por adiciones de azufre casi insignificantes. Para entender mejor la vulcanización es necesario estudiar las diferentes propiedades físicas entre las que como se ha dicho anteriormente, ocupa un lugar primordial el Esfuerzo Unitario.

La vulcanización considerada como proceso puede efectuarse por diferentes métodos, según la naturaleza, tamaño, forma y empleo de los artículos terminados. Estos métodos pueden clasificarse de la siguiente manera:

- 1.—Vulcanización en prensas.
- 2.—Vulcanización a vapor libre.
- 3.—Vulcanización continua.
- 4.—Vulcanización en aire caliente.
- 5.—Vulcanización a la temperatura ambiente o vulcanización libre.

La vulcanización en prensas se emplea para la obtención de artículos moldeados y láminas, por lo que se adapta muy bien para la preparación de probetas destinadas a las pruebas de Esfuerzo Unitario.

El control de la vulcanización se concreta únicamente al

control de temperatura, al de tiempo, y presión que son los factores que pueden afectar el proceso.

Para el control de la temperatura de las prensas, éstas se equipan con un termómetro industrial ajustado para leer la temperatura correcta de las planchas. Se provee además de un juego de controles para obtener la temperatura deseada en el termómetro. Aproximadamente una vez a la semana debe rectificarse la temperatura de las prensas por medio de un termómetro de precisión que se introduce por el orificio de un bloque conteniendo aceite, el cual es colocado en el centro de la prensa como si se tratara de un molde, a unos tres centímetros de la parte frontal de la misma y en la parte posterior, con objeto de mantener las planchas paralelas se pone otro bloque del mismo espesor que el primero. Se cierra la prensa a una presión baja, asegurándose únicamente de que el bloque que contiene el termómetro quede presionado firmemente entre las planchas.

Una prensa operando propiamente dará en el termómetro registrador una línea continua y sin variaciones. La temperatura debe mantenerse con una variación no mayor de más o menos 0.5°C . de la indicada para la vulcanización.

El agua en las prensas provocada por condensación de vapor, puede ser causa de variaciones en la temperatura y para evitar esto deberá dejarse fluir el vapor vigorosamente cuantas veces sea necesario, abriendo las válvulas de trampa hasta que éste salga nuevamente seco. Si el vapor húmedo continúa o la prensa no puede ajustarse para trabajar satisfactoriamente deberá suspenderse la operación hasta arreglar el desperfecto.

Una temperatura uniforme de más o menos 0.5°C . sobre la correcta, deberá mantenerse por un mínimo de quince minutos antes de poner la prensa en servicio. Cuando se va a empezar con un molde frío, éste deberá calentarse durante unos treinta minutos antes de iniciar la vulcanización. Algunas veces puede ahorrarse tiempo calentando el molde en otra prensa de igual o aproximadamente igual temperatura, mientras se prepara la prensa que se ha de utilizar. Si se hace esto y la temperatura de las dos prensas es la misma el molde puede ponerse inmediatamente en servicio. Si la temperatu-

ra es aproximada, colóquese el molde en una prensa a la temperatura correcta por un mínimo de quince minutos antes de emplearlo.

El control del tiempo se obtiene usando un reloj cronométrico, el cual se pone en marcha inmediatamente después de que la prensa ha quedado cerrada. Cuando se "golpea" para llenar completamente los moldes, el tiempo empezará a contarse después del último golpe.

El término "golpear" significa la operación de abrir y cerrar repetidas veces (dos o tres) la prensa, lo que proporciona la forma buscada, por un mejor acomodamiento de la mezcla, eliminando los abolsamientos de aire que quedan atrapados dentro del molde.

Después del último golpeo se aplica una presión de 725.76 kgs., la que se mantiene durante el tiempo de vulcanización.

Dado que el tiempo de vulcanización es más largo para las mezclas golpeadas, esta operación no deberá emplearse innecesariamente. Por otra parte, no puede aplicarse ninguna regla, respecto al número de golpes que pueda recibir una mezcla, ya que depende de la clase de mezcla y forma del molde, pero con la experiencia el operador puede determinar cuántos golpes deberá aplicar.

Un timbre en el cronómetro indica el final del tiempo determinado, debiéndose abrir la prensa inmediatamente. Las piezas vulcanizadas se sacan del molde tan rápido como sea posible y se sumergen para su enfriamiento en agua limpia y circulante, excepto en los casos en que el agua pueda ser perjudicial. Después de sacar las piezas del agua se cuelgan para su secado, se limpia su superficie con un paño y se dejan en reposo cuando menos doce horas para quedar así listas y enviarse a la sala de pruebas físicas.

Los moldes deberán limpiarse antes de empezar cada vulcanización, con objeto de obtener superficies libres de irregularidades.

No es necesario emplear ningún lubricante para la mayoría de las mezclas, pero en algunas es conveniente emplear por vía de precaución, un lubricante para moldes. Esto se hará únicamente cuando sea estrictamente necesario.

La limpieza de los moldes se hace empleando un polvo

limpiador de metales y teniendo cuidado de no estropear su superficie o desgastar sus ángulos para conservarlos siempre en buenas condiciones de servicio.

Cuando un molde va a ser guardado por un período de tiempo considerable deberá recibir un buen baño de petróleo para prevenir el enmohecimiento.

El operador no debe de olvidar que cuando los moldes se encuentran a la temperatura de vulcanización (aproximadamente 140°C.) ésta es lo suficientemente alta para causar serias quemaduras, por lo que el uso de guantes es una buena medida de precaución.

Para colocar los moldes en el interior de las prensas, para moverlos hacia el centro de éstas, o bien, para situarlos en posición más conveniente pueden emplearse varillas de hierro.

Para introducir o sacar los moldes con facilidad ábrase la prensa tan ampliamente como sea necesario y procúrese que el mismo individuo que los coloca opere las válvulas de cerrado.

No se apliquen presiones grandes a moldes chicos, porque éstos se estropean.

Las dimensiones del molde recomendado por la ASTM para la obtención de placas de las cuales se troquelan las probetas, están especificadas en su designación D 15-41 (3) y para la cubierta son de 38.10 cm. de lado y 1.27 cm. de espesor.

Pueden emplearse también moldes de ocho cavidades, pero las dimensiones de éstos serán siempre tales, que el ancho de la placa que se vulcaniza no sea menor de 7.62 cm.

CAPITULO V

ESFUERZO UNITARIO

Se ha visto en los capítulos anteriores los cuidados que deben tenerse en cada uno de los procesos que conducen a la obtención de la probeta, cuyo Esfuerzo Unitario se desea determinar, con objeto de disminuir las posibilidades de error que podrían presentarse en los resultados y lograr, datos susceptibles de comparación, tanto en las muestras obtenidas por procesos iguales, como en aquéllas que, por sus características especiales de manufactura, hayan seguido procesos distintos, pero que preparadas bajo condiciones óptimas es de esperar produzcan los mejores resultados. En otras palabras, se puede decir que uno de los factores que intervienen en el valor de Esfuerzo Unitario puede ser considerado constante dentro de los límites de la práctica.

Otros factores que tienen una marcada influencia sobre los resultados son:

- a) La temperatura durante la prueba;
- b) Tamaño de la probeta y forma;
- c) Tipo de la muestra;
- d) Condiciones de la probeta antes de la prueba; y
- e) Magnitud y grado de estiramiento.

Ahora bien, si lo que interesa conocer es el tipo de la muestra, los otros factores constituyen el estudio de que trata este capítulo.

La temperatura durante la prueba se mantiene constante, por medio de controles automáticos que regulan la tempera-

tura en toda la sala destinada para las pruebas físicas. No en todos los laboratorios de pruebas físicas puede tenerse este control y en esos casos será necesario reportar para cada prueba la temperatura a la cual se efectuó.

Para las pruebas efectuadas en el desarrollo de este trabajo sí fué posible el control de temperatura la cual se mantuvo a 27.6°C., permitiéndose una variación de .5°C.; si esta es mayor la prueba debe suspenderse hasta hacer el ajuste debido en los controles.

El tamaño de la probeta y su forma pueden verse en el troquel "C" de la ASTM (D-412-41) o al "D" del Federal Standard Stock Catalog ZZR-601. a. Se admite una tolerancia de más o menos .0254 mm. en la magnitud asignada para la parte angosta.

Hay ocasiones en que conviene usar piezas de otros tamaños y que se obtienen empleando los troqueles "A", "B", o "D" de la misma ASTM (D-412-41), aprobados por la American Standard Association, pero en ninguno de los casos el ancho de las piezas deberá exceder de 3.125 mm.

Es bien sabido que la dirección del grano en las piezas de hule tiene una marcada influencia sobre sus propiedades físicas, por lo que es conveniente tomar ciertas precauciones al hacer el corte de las placas. Para este objeto se empleó una máquina troqueladora de la United Shoe Machinery Co., colocando una hoja de cartón sobre el bloque de madera de la máquina y encima una hoja de papel stencil, sobre la que se pone la lámina vulcanizada. El troquel es puesto sobre la lámina paralelo al grano de la misma.

El troquel debe mojarse con agua conteniendo .5% de cromato de sodio para retardar su enmohecimiento.

El corte debe hacerse de un solo golpe; si esto no se logra o el grano no es paralelo al corte, la pieza se desecha y se troquea otra. Por ningún motivo debe terminarse con tijeras, a menos que sea en aquellas partes que no afecten los resultados.

Normalmente se obtienen tres probetas de cada placa de 7.62 x 15.24 cm., pero cuando una de ellas ha sido mal cortada se descarta y los resultados se basan sobre las otras dos

piezas restantes. Si no es posible obtener por lo menos dos buenas muestras para la prueba, se preparará otra placa.

La magnitud y grado de estiramiento de las piezas se controlan en los aparatos destinados para medir el valor del Esfuerzo Unitario.

Los técnicos generalmente concuerdan en que el método más adecuado para valorizar esta propiedad física es por aplicación de carga sobre las piezas, en un grado constante y uniforme.

Todos los aparatos empleados para determinar el Esfuerzo Unitario consisten fundamentalmente, en una grapa fija y otra movable, entre las que se coloca la pieza destinada a la prueba y se sujeta a fuerzas de tracción, de tal manera que la carga a cualquier elongación consecuente pueda ser medida.

Los aparatos empleados en la actualidad son generalmente el Scott, el Olsen y el Schopper; todos estos son del tipo de péndulo. La máquina Scott, sin embargo, emplea un péndulo más corto que los otros y está diseñado a modo de poderse colocar en contra de la pared, lo que requiere un mínimo de espacio. Estas máquinas están construídas por lo general para soportar una capacidad máxima de carga de 68 a 113 Kg. aunque por modificaciones en la cabeza de dinamómetro, la Scott puede adaptarse para capacidades mucho más pequeñas. Comúnmente son movidas por un motor eléctrico a velocidad constante, o por fuerza hidráulica y tienen muchos aditamentos que facilitan la tarea y ayudan a eliminar ciertos factores variables que causarían dificultades.

El principio del plano indicado empleado en la máquina Scott en la que se hicieron las experiencias para este trabajo, elimina prácticamente todas las condiciones de operación que pudieran objetarse, así como las causas que influencian aparentemente los resultados de esfuerzo o elongación, debido a variaciones de la longitud o cualidades de estiramiento de la pieza a probar, y aplica a ésta una cantidad definida de carga por unidad de tiempo, sin importar el clima, si la muestra es grande o chica, elástica o rígida, dúctil o plástica.

El grado de aplicación de la carga dentro de ciertos límites razonables es de consideración relativa; los fenómenos de momento de inercia presentes siempre en los cuerpos en mo-

vimiento son de menor importancia en esta clase de aparato. El registro de la prueba sobre las formas reguladas está tan bien hecho que todas las deformaciones en la pieza ocurridas durante el incremento (o disminución) de carga, queda claramente anotado. Características del hule tales como deformación permanente, límite de elasticidad, recuperación, elongación total, y resistencia crítica quedan clara y exactamente mostrados de un modo automático. Los resultados son fácilmente computados en términos "standard" (tales como Kg. por cm^2 , etc.) directamente de los registros del instrumento y por ajustes adecuados de la máquina respecto al tamaño de la pieza, etc.; y por graduación de las gráficas éstas pueden adaptarse y hacer posible relacionar los resultados, directamente en términos de unidades "standard".

Antes de comenzar el ensayo, se marca en la probeta una longitud inicial (l_0), con relación a la cual se miden las deformaciones. Las marcas deberán ser líneas rectas muy finas y la tinta empleada deberá dejarse secar antes de la prueba para evitar escurrimientos que falseen los resultados.

La sección transversal inicial (S_0) es el área de la sección perpendicular al eje de la probeta, antes de aplicar la carga y se debe medir en cada una de las probetas. Dado que el ancho de esta sección puede considerarse fijo, puesto que es obtenido por medio de un calibre "Randall and Stickney" ASTM (D-13-41).

Para cada espesor de la probeta hay una pesa adecuada que se coloca en el brazo de compensación de la máquina y cuando éstas se han puesto ya convenientemente se coloca la probeta perpendicularmente a las grapas para que la tracción que se aplique sea pareja en ambas caras de la muestra. Las grapas deberán tomar la probeta en tal forma que la longitud inicial quede libre en el claro, o sea la distancia entre las líneas del centro de los apoyos donde descansa la probeta.

Con la máquina bien calibrada y ajustada, la probeta se estira hasta que se rompe.

El cambio en las dimensiones iniciales de la probeta en ensayo o sea su deformación se mide con una regla auxiliar. La marca cero de la regla debe mantenerse en coincidencia con el centro de la marca superior de la muestra, moviéndose

hacia abajo según decienda ésta y las anotaciones se hacen cada vez que la marca inferior de la probeta coincide con un múltiplo de la longitud inicial de la regla auxiliar.

Durante el tiempo que toma esta operación, la regla debe mantenerse lo más cerca posible a la probeta, sin llegar a tocarla para evitar alteraciones.

En esta forma se obtiene un dato de Esfuerzo por cada 100% de elongación.

Los datos obtenidos con las tres probetas de la prueba, se promedian si es que no difieren entre sí en más de 10%. Si sólo dos de las probetas se encuentran en estas condiciones, se promedian sus resultados descartando la tercera, pero si los datos obtenidos en las tres difieren entre sí en más del 10%, los resultados se nulifican y se procede a preparar otra placa.

La relación entre el Esfuerzo Unitario y la deformación unitaria a que corresponde, dentro del límite de elasticidad, se conoce como Módulo de Elasticidad y se expresa en las mismas unidades de Esfuerzo Unitario.

Finalmente el tipo de la muestra, en la cual puede considerarse también las condiciones de ésta antes de determinarle su valor de Esfuerzo Unitario, es el de mayor importancia dentro del aspecto químico, tanto por lo que se relaciona con la química teórica de la estructura de la materia, como por lo que se refiere al servicio efectivo de los artículos en el terreno comercial de los técnicos huleros.

Aunque las causas de las propiedades elásticas no son en su totalidad consecuencia de la composición química de una substancia, ciertas condiciones parecen ser fundamentales y de ellas se tratará en el siguiente capítulo.

CAPITULO VI

NATURALEZA QUIMICA, FUERZAS INTERMOLECULARES Y PROPIEDADES MECANICAS

El sólido tipo V. gr. un cristal de roca, se representa por una estructura en la que cada átomo se mantiene en posición de equilibrio por fuertes fuerzas. La aplicación de una fuerza deformante pone en juego los esfuerzos internos para balancearla en tal forma, que la posición de equilibrio estable se perturba muy ligeramente. El valor del módulo de Young para un cristal es del orden 10^{11} y la máxima elongación antes de la ruptura es generalmente de 1%. Los elastómeros por otra parte se estiran en un 700% por fuerzas comparativamente pequeñas a las que corresponde un módulo de Young de 10^7 . Esta diferencia denota un mecanismo diferente de elasticidad en los dos casos.

Los esfuerzos unitarios de los vulcanizados llamados "goma pura" y la acción de las cargas reforzantes, difieren grandemente de acuerdo con el tipo de elastómero del cual derivan.

Las relaciones estructurales de los principales tipos de elastómeros que se emplean en México, el Buna S y el Neoprene, respecto al hule serán comentadas en este capítulo. Se empezará por describir brevemente la forma en que estas tres substancias se sintetizan.

Caucho.—El hecho de haber encontrado substancias de tipo azúcares en el látex natural y en las células adyacentes a los elementos lactíferos, hizo suponer a Ashan que el isopreno se forma en las plantas, a partir de la acetona y el ace-

aldehído. Es sabido actualmente que estas dos substancias se pueden producir por fermentación de las hexosas. El grado de polimerización a que puede llegar el isopreno, para formar el poliisopreno o caucho, está regulado por los factores comunes a los procesos de polimerización, temperatura, catalizis, etc. Así puede fácilmente comprenderse porqué las distintas condiciones climatológicas, latitud, altitud, época del año, edad de la planta, etc., por una parte y la forma de coagulación del caucho en el látex, son factores importantes para la calidad de un caucho y sorprende poco que las fábricas de productos de hule reciban de sus proveedores una materia prima con más de 25 nombres diferentes, para especificar la calidad y procedencia de esta substancia (7).

El *Hevea Braziliensis* crece mejor en los climas tropicales y húmedos, cerca del Ecuador en altitudes hasta de 500 metros y según los expertos, la mejor edad del árbol para producir caucho, es de los 13 a los 17 años. En los meses de julio y agosto, el contenido de caucho en el látex alcanza su máximo y en la época de lluvias disminuye.

Todos los métodos disponibles de investigación, análisis cualitativo y cuantitativo, determinación de peso molecular, índice de insaturación, ozonólisis, etc., convergen hacia un mismo punto y parecen indicar en forma casi irrefutable que la naturaleza química del caucho es la de un poli-isopreno de fórmula:



en donde n es aproximadamente 5000.

El hecho de que el isopreno polimerizado artificialmente, presente propiedades físicas y químicas diferentes a las de su isómero el hidrocarburo caucho, encuentra su explicación en las diferentes relaciones de afinidad y de estabilidad de sus formas ya que es posible que las distancias entre sus grupos metílicos sean distintas, debido a un fenómeno de diastereomería. Así el poli-isopreno artificial se asemeja más a la gutapercha, a la que se atribuye una estructura como la representada en la figura 1.

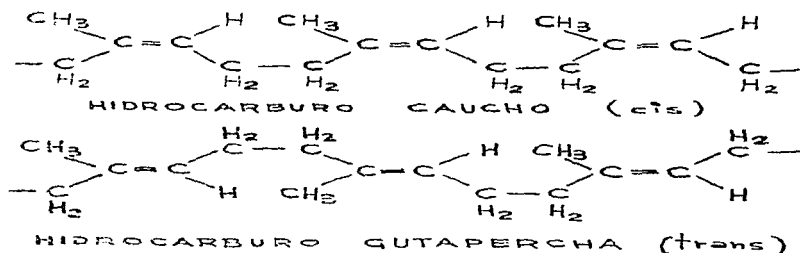
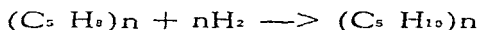


Figura 1

El estado no saturado del caucho es la causa de su gran capacidad de reacción. Esto puede expresarse por su extraordinaria tendencia a las reacciones de adición y de polimerización. Los productos de adición se consiguen siempre en los átomos de carbono no saturados que forman las ligaduras etilénicas. Los siguientes ejemplos pueden explicar esto:

1.—La hidrogenación total del caucho según el método de **Staudinger** requiere una alta temperatura (270°C) y presión del hidrógeno de aproximadamente 100 atmósferas en presencia de negro de platino como catalizador



El caucho originalmente de color café o ámbar, se torna de color claro y se vuelve estable a la acción del Bromo. Las propiedades de elasticidad desaparecen en el hidro-caucho.

2.—La adición de halógenos al hidrocarburo caucho, generalmente va acompañada por la formación de ácido halogenados correspondientes, los que se producen probablemente por substitución. Sin embargo, la adición de I puede servir para la titulación de la ligadura olefínica, de acuerdo con una modificación ligera al método de **Wijs** y por medio del monocloriguro de yodo en solución de tetracloruro de carbono.

3.—También los hidrácidos son en la mayoría de los casos, adición con facilidad; el que reacciona con más facilidad es el yodhídrico, sigue luego el bromhídrico; el clorhídrico se comporta como el más lento. Los datos analíticos in-

dican nuevamente la fórmula $(C_5H_8 HI)_n$ para estos derivados.

4.—De manera completamente análoga, pueden ser adicionados otros ácidos en la doble ligadura etilénica; también, para estos casos, vale la regla que los iones negativos entran en el átomo de carbono menos hidrogenado.

Todas las sustancias obtenidas, son de alto peso molecular, lo que indica que la ruptura de la molécula de caucho no ha tenido lugar.

5.—Con los metaloides S, Se o Te da compuestos de adición que producen el hule suave, si la combinación no llega a la saturación y hule duro o ebonita, cuando la saturación es completa. Los hules suaves siguen también las mismas reacciones del caucho.

6.—Los agentes oxidantes producen primero compuestos oxidados y finalmente la ruptura de la doble ligadura (ozonólisis) por descomposición de los ozónidos formados, método que se emplea precisamente para la localización de las dobles ligaduras. La oxidación de los hules, es causa importantísima de su deterioro o degradación y lo que limita en gran parte la duración en servicio de los artículos terminados.

Buna S.—El Buna S comercial se prepara mediante una copolimerización de 71 partes de butadieno y 29 partes de estireno. Los monómeros se emulsifican en presencia de agentes emulsificantes, tales como el oleato sódico y se copolimerizan con catalizadores de tipo peróxido o persulfato durante 12 a 26 horas a una temperatura de 50 a 55°C. Como agente regulador se emplea el dodecil-mercaptano, con lo que se evita que el peso molecular del Buna S sea muy alto y que el producto se torne demasiado rígido y difícil de manejar. Mediante la adición de hidroquinona, se detiene la polimerización, cuando la conversión ha alcanzado un 70 — 80%. Como antioxidante estabilizador se emplea generalmente la alfa naftilamina. Los monómeros que no reaccionan, se eliminan por destilación con vapor. El látex se acidula después para coagular el elastómero, el cual se lava y se seca, quedando así listo para el empaque.

Estrictamente hablando, el Buna S no es un polímero verdadero. La ozonólisis ha demostrado que las unidades de esti-

reno no están colocadas en la cadena regularmente, sino agrupadas juntas en ciertos lugares. También se ha probado la existencia de grupos vinílicos en posición 1:2 en lugar de la posición 1:4. Considerando también la existencia de grupos en posición cis y trans, puede representarse la estructura de las moléculas de Buna S, como se ve en la figura 2:

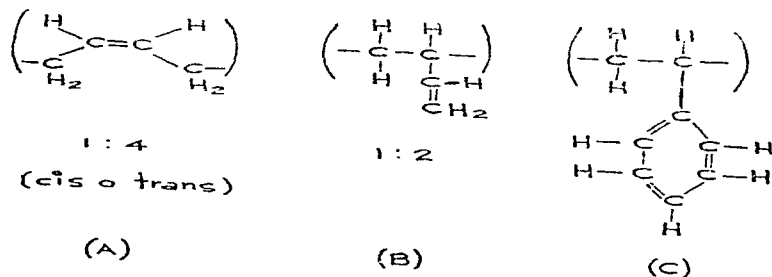


Figura 2

La ozonólisis muestra también que no existe ningún orden regular en la localización de las unidades A, B, y C en el elastómero. De todo esto debe esperarse una ausencia total de simetría en la posición de las unidades de la cadena, en vista de la naturaleza de la reacción de la polimerización (S).

Neoprene.—El primer tipo de neoprene (cloro 2, butadieno 1,3) se fabricó por el método de polimerización en masa. El adelanto en las técnicas de los métodos de polimerización, hicieron posible la introducción en el mercado, de nuevos tipos de neopreno, sin que ninguno de ellos presentase una discrepancia fundamental del tipo comercial producido en 1938. Técnicamente, todos estos procesos de polimerización, se realizan en la actualidad por métodos continuos que permiten la rapidez y constancia en la fabricación. La síntesis se hace a partir del carburo de calcio el que por hidrólisis produce el acetileno. Este a su vez se trata en una cámara de catálisis de cobre agitando continuamente para producir el vi-

nilacetileno. El catalizador empleado en una solución saturada a 50 — 70° de la mezcla molecular $\text{Cl}_2 : \text{Cu}_2 : 2\text{Cl} : \text{NH}_4$. El vinil-acetileno es un líquido incoloro de olor etéreo que recuerda algo al del bromuro de etilo y que a 5.5°C. tiene una presión de vapor de 760 mm. y que además de polimerizarse para producir estirolo, reacciona con el ácido clorhídrico para dar el cloropreno.

En una cámara de reacción, fabricada con aleaciones anti-ácidas, se introduce el catalizador compuesto de una disolución acuosa al 5 — 25 por 100 de cloruro cuproso y 18 — 38 de ácido clorhídrico. El vinil-acetileno se introduce a presión y manteniendo invariable ésta, se consigue la introducción de un caudal constante. El ácido clorhídrico se adiciona intermitentemente. La temperatura óptima de reacción está comprendida entre 30 y 60°C.

La polimerización del clorobutadieno se efectúa en emulsión. Se prepara una dispersión del monómero (15 — 30 por 100) en agua pura (60 por 100) y se adiciona un agente emulsificante, generalmente ácidos o alcoholes sulfonados a la concentración de 0.2 — 2 por 100 del peso del monómero. La emulsión se estabiliza mediante un coloide protector, como la gelatina, almidón o caseína añadidos en cantidad de 2 al 15 por 100 del peso del monómero y también se puede regular la tensión superficial del líquido para conseguir homogeneidad en el tamaño de las partículas de monómero emulsionado; esta regulación se consigue mediante el empleo del 0.1 al 0.5 por 100 de alcoholes alifáticos del C_5 al C_8 . Queda luego el empleo de catalizador polimerizante que corrientemente está constituido por un peróxido orgánico, ozónico o una persal el cual se agrega en la cantidad de 0.1 al 1 por 100 del peso del monómero, el regulador de la reacción que generalmente es el tetracloruro de carbono en la proporción del 2-5 por 100 y el amortiguador de los cambios de pH, que puede ser un fosfato carbonato o acetato en la proporción de 2-4 por 100.

Obtenida de esta forma la mezcla, se procede a una vigorosa agitación y la temperatura se eleva hasta 50-60°C. prolongándose la duración del proceso hasta obtener el grado de polimerización deseado. El látex frío, se precipita por la adición de un ácido.

Recientemente, considerables esfuerzos en la investigación de la polimerización del cloropreno, se han dirigido al desarrollo de nuevos polímeros que muestran gran adelanto, en relación con los primeros tipos lanzados al mercado. Las propiedades del último de la familia de los polímeros de cloropreno, el Neoprene tipo W son muy interesantes desde el punto de vista técnico. Su peso molecular determinado por los métodos "gravimétricos" es mayor de 100,000, la absorción de yodo demuestra su no saturación, reacciona con exceso de cloro para producir derivados aún más elevados e incombustibles, puede vulcanizarse con azufre o en ausencia de éste, con los óxidos metálicos de magnesio, zinc o plomo y además, la influencia del átomo de cloro insertado en su molécula, le proporciona un grado mayor de resistencia a los agentes deteriorantes mencionados ya para el caucho.

La fórmula que Carothers (9) estableció para el neoprene, está representada en la figura 3 que es análoga a la del hidrocarburo caucho y está confirmada en tres formas:

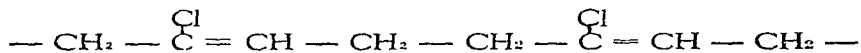


Figura 3

- 1) La formación de ácido succínico por la oxidación del cloropreno con ácido nítrico.
- 2) La estabilidad de los átomos de cloro para con los álcalis y
- 3) Ciertas propiedades físicas, tales como la refracción molecular.

La naturaleza química del monómero y la forma en que los grupos monoméricos están ligados en la cadena para formar las sustancias elásticas, parecen tener una influencia importante en el comportamiento mecánico del material. Las investigaciones de los últimos años indican que los polímeros superiores tienen una naturaleza intrincada bifásica o aún multifásica.

Ciertas áreas de una muestra dada, exhiben un alto grado de organización geométrica interna, conocida generalmente como cristales. En realidad, tienen muchas de las propiedades comunes a los cristales. Difractan los rayos X y los electrones de longitud de onda media, por lo que se producen diagramas de fibras o polvos cristalinos. Exhiben birefringencia y muestran clara anisotropía con el hinchamiento.

Aparentemente se puede encontrar alguna dificultad para aceptar la teoría de que los elastómeros pueden tener una fase cristalina. Esto se debe a que hay la costumbre de pensar en que un cristal posee una forma geométrica precisa. No se han podido identificar tales formas geométricas en el hule, pero se han podido observar los atributos esenciales de un cristal.

Pero los polímeros superiores, no consisten totalmente de tales componentes bien distribuidos. Generalmente contienen cierta proporción de cadenas enmarañadas al azahar que constituyen secciones desordenadas o amorfas.

Aceptando el concepto de un dinamismo, según el cual los átomos de carbono, están en un estado de vibración térmica, en tal forma que puedan tomar una posición consistente en relación a la conservación de su ligadura sencilla, de longitud fija y ángulo fijo (109.5°), entonces, la ligadura C-C puede presentarse con rotación libre, alrededor de las ligaduras precedentes como ejes. Hay evidencias químicas de que esta rotación tiene lugar. Como consecuencia de esta rotación al azahar, alrededor de las ligaduras, las cadenas de los elastómeros no tienen una forma de zig-zag definida, sino que asumen una forma tri-dimensional enmarañada. Se ve entonces que, si la molécula se estira fuertemente y después se suelta, la moción térmica que puede ser producida al azahar la vuelve a una longitud no muy distante de la longitud estadística más probable. Esta teoría explica cómo la alta elasticidad se encuentra únicamente asociada a las moléculas de cadena muy larga.

Además, para que los elastómeros mantengan su forma permanente y resistan a las fuerzas aplicadas, sus moléculas deberán fijarse en tal forma que conserven una posición promedio con relación de una a otra. Estos dos requisitos contra-

dictorios, sólo pueden encontrarse imaginando a las moléculas ligadas por un número relativamente pequeño de enlaces irrompibles. Estos deberán estar en cantidad suficiente para producir un sistema de red tri-dimensional en el material, pero debido a la gran longitud de las cadenas, necesitan no impedir en forma total la libertad de moción de los segmentos de la molécula que se encuentran entre tales puntos de unión.

En resumen, de todo lo anterior, se pueden postular tres condiciones necesarias para que ocurra una elasticidad como la del caucho:

- 1) La presencia de moléculas de cadena larga, con ligaduras de rotación libre,
- 2) Fuerzas secundarias débiles alrededor de estas moléculas,
- 3) Unos cuantos puntos de ligaduras cruzadas, produciendo un sistema de red tri-dimensional flojo.

Habiendo definido ya las condiciones bajo las cuales es de esperarse un comportamiento del tipo hule, se verá a qué grado satisfacen estas condiciones el Buna S y el Neoprene en relación con el caucho.

En la TABLA II se comparan los valores de esfuerzo unitario de Hule, Buna S y Neoprene sin y con pigmentos reforzantes.

T A B L A II

Tipo de Elastómero	Esfuerzo Unitario sin Reforzantes kg./cm. ²	Esfuerzo Unitario con Reforzantes kg./cm. ²	Efecto de los Pigmentos Reforzantes
Hule	200 — 300	300 — 325	de 1 a 1.6 veces
Buna S	20 — 30	150 — 200	de 5 a 10 veces
Neoprene	150 — 250	250 — 300	de 1 a 2 veces

En esta tabla están dados los valores auténticos de Esfuerzo Unitario más alto, los que en algunos casos se obtuvieron de compuestos que comercialmente no presentan ningún interés. Los vulcanizados con pigmentos reforzantes, con-

tienen las proporciones de éstos que dieron los valores de esfuerzo unitario más alto.

Se ve claramente que la acción de los pigmentos reforzantes en el valor de esfuerzo unitario, difiere grandemente según el tipo de elastómero al cual afecta.

Estas diferencias no están conectadas directamente con las composiciones químicas de los elastómeros. Así, por ejemplo el hule y la gutapercha difieren en la proporción 10-15 a 1, mientras que el Neoprene y el Butilo dan valores de esfuerzo unitario muy semejantes a las del hule.

El valor de esfuerzo unitario del Buna S se aumenta por la adición de pigmentos reforzantes hasta alcanzar los valores característicos del hule y neoprene, mientras que los valores de estos dos, permanecen casi inalterables por los reforzantes.

La elongación a la ruptura de los tres elastómeros tiene lugar a extensiones del mismo orden de magnitud (500 a 800%). Comparando ahora la estructura de los tres elastómeros, puede verse que la simetría del hule y del Neoprene favorece la cristalización, mientras que la falta de simetría en las cadenas del copolímero butadieno estireno (Buna S) es la causa de su falta de cristalización. Además con el estiramiento de los dos primeros se favorece la cristalización (10).

De esto se desprende que los pequeños cristales juegan un papel de pigmento reforzante y aumentan el valor del esfuerzo unitario en el hule y el neoprene, comportándose así éstos como auto-reforzados.

Las pruebas de envejecimiento acelerado y la vida en servicio de los artículos terminados muestran que las propiedades de elasticidad del neoprene se conservan durante períodos de tiempo considerablemente mayores que los que puede resistir el hule. Se sabe que esta degradación en las propiedades de elasticidad es debida al acortamiento de las moléculas por la acción de los agentes oxidantes sobre las dobles ligaduras, lo que hace suponer que la mayor resistencia del neoprene se debe a la influencia que ejerce el átomo de Cl

en sus grupos ($-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) y no a la pérdida del efecto reforzante de la fase cristalina de parte del hule.

El nuevo tipo de Neoprene el tipo W es superior a otros

Neoprenes en muchas propiedades, tales como estabilidad, características de proceso y comportamiento a diferentes sistemas de vulcanización.

Los compuestos de Neoprene Tipo W, cuando se formulan adecuadamente, se asemejan a los de otros neoprenes en muchas de sus propiedades, tales como resistencia al hinchamiento por aceites, a la deterioración por luz solar, ozono y flama pero se asemejan más a hule natural en sus características de esfuerzo a la tracción y comportamiento bajo cargas de compresión. Para que exhiba estas diferencias, debe atribuírsele al Neoprene Tipo W, una estructura molecular diferente a la de otros Neoprenes.

El Neoprene Tipo W muestra por la precipitación fraccionada de las soluciones de benzol, una distribución de su peso molecular más uniforme que otros neoprenes o Buna S y de hecho, se asemeja al hule natural en este aspecto. Además el Neoprene Tipo W tiene un peso molecular promedio más alto que el de los Neoprenes GN o CG o el Buna S. Sobre la base de las correlaciones reportadas entre la plasticidad y la distribución del peso molecular de otros polímeros, se cree que esta distribución más uniforme del peso molecular promedio y mayor peso molecular del Neoprene Tipo W, es en gran parte la causa de sus mejores características de proceso, sobre las que poseen otros neoprenes. La relación entre viscosidad y peso molecular es esencialmente la misma que la que corresponde el tipo GN pero difiere notablemente de la que se observa en el tipo CG.

El Neoprene Tipo W tiene también una estructura molecular más uniforme que la que se encuentra en otros Neoprenes o Buna S. La ozonólisis del tipo W y el examen de los fragmentos ha mostrado la ausencia de dobles ligaduras laterales, tales como las que se reportan para el Buna S. Mientras que la ozonólisis ha demostrado que todas las estructuras de los neoprenes son las mismas, el Tipo W ha dado una proporción más alta de polímero como ácido succínico formado de las unidades cloro 2, butileno. Los estudios de difracción con rayos X han demostrado que el Neoprene Tipo W cristaliza más fácilmente que el Neoprene Tipo GN indicando mayor uniformidad en la estructura del primero. Como el pe-

río de identidad de los cristales de Neoprene Tipo W es el mismo que se observa en otros neoprenes, parece que no hay diferencia entre las estructuras cristalinas de los diferentes neoprenes. Es decir, únicamente se encuentra el polímero de adición trans. 1,4.

Algunas de las otras propiedades mejoradas que muestra el Neoprene Tipo W, tales como su comportamiento de estabilidad al almacenamiento y de algunos cementos o mezclas y reacción a los sistemas convencionales de vulcanización, pueden ser atribuidos probablemente a otros factores y no a la uniformidad molecular o distribución del peso molecular. Por ejemplo, el Neoprene Tipo W no contiene azufre libre o acelerador de la vulcanización que interfiera con los sistemas convencionales de vulcanización.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

1.—La uniformidad en la distribución de los grupos monómeros que forman un elastómero, tiene una marcada influencia en sus propiedades de elasticidad.

2.—La composición química de un elastómero es importante para las buenas propiedades de elasticidad, únicamente en cuanto se refiere a la conservación de éstas por una mejor resistencia a los agentes deteriorantes.

3.—Estas dos propiedades cuando se encuentran reunidas en un solo material, como en el Neoprene, proporcionan magníficas oportunidades para emplearse en servicios rudos para los que aún el hule natural, considerado com el elastómero tipo, resulta inadecuado.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—Norma oficial de Nomenclatura.—Definición de Términos Empleados en el Ensaye de Materiales. Clave D. G. N. C-19-1946.
- 2.—Norma oficial.—Oxido de Zinc. D. G. N. K5-44.
- 3.—A. S. T. M. Standard of Rubber Products.—Feb. 1944. (Pág. 31 y sig.).
- 4.—Du Pont Rubber Laboratory Instruction Sheet No. 31-I.
- 5.—Bingham "FLUIDITY and PLASTICITY", McGraw-hill. New York 1922.
- 6.—Williams, Industrial and Engineering Chemistry, 16, 362 (1924) A. C. S.
- 7.—Hule Mexicano. Informe presentado por el consejo de la Impt. Distr. y Expt. de Hule en su 2ª asamblea general (Marzo 1945).
- 8.—Aleksseva y Betitzkaya Rubber Chem. Tech. XV 693 (1942). A. C. S.
- 9.—Carothers J. Am. Chem. Soc. 53, 4203 (1931).
- 10.—Treloar Rubber Chemistry and Technology. Vol. XVIII, 724 (1945). A. C. S.

A M D G