

00579
4



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRIA EN INGENIERIA QUÍMICA
PROCESOS**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE ENTRECruzAMIENTO
TÉRMICO DE POLIBUTADIENOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERIA QUÍMICA
P R E S E N T A
ING. MARTHA ROA LUNA**

ASESOR DE LA TESIS: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA



MEXICO, D. F.

MAYO 2003

**TESIS CON
VALIA DE CARRÓN**

I



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACIÓN DISCONTINUA

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que la alumna MARTHA ROA LUNA presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos) (Clave 479), ante el siguiente jurado:

Presidente: Dr. Roberto Alexander-Katz Kauffmann (UAM I)
Vocal: Dr. Enrique Saldivar Guerra (CID GIRSA)
Secretario: M. en C. Carlos Guzmán de las Casas (FQ)
Primer Suplente: Dr. Antonio Flores Tlacuáhuac (U Iberoamericana)
Segundo Suplente: Dra. Judith Cardoso Martínez (UAM I)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 27 de enero de 2003.

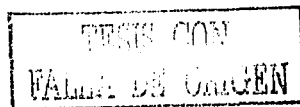
El Coordinador

DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Martha Roa Luna

FECHA: 9 de mayo de 2003
FIRMA: [Firma]



Dedico este trabajo con enorme cariño:

A Javier Alejandro, mi niño tan lindo, de quien aprendo muchas cosas y no deja de sorprenderme cada día que pasa.

A la memoria de mi tío Enrique, porque él siempre procuró lo mejor para todos nosotros.

A mis familiares, quienes siempre me han apoyado.

A todos mis compañeros de la Maestría en Ingeniería Química (Procesos) de la generación 1999-2000, que me brindaron su amistad y apoyo incondicional y que mostraron una gran solidaridad durante la huelga de la UNAM llevada a cabo de marzo de 1999 a febrero de 2000, en especial a:

*Carlos Horacio Harrison Beristain
Gabriel Reyes Osorio
Marisol Garfias Vázquez
Martha Graciela Maciel Luna
Juan Rojas León
Oscar Hernández Meléndez
Alberto Rosas Aburto
Bartolo Pérez Hernández*

A mis amigas más recientes:

*Blanca Estela García Rojas
Claudia García Aranda
Bibiana Alejandra Yáñez Martínez
María Teresa Salamanca*

AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por la asesoría en este trabajo, sus enseñanzas durante los cursos de la maestría, su gran disponibilidad siempre que lo he requerido, apoyo, confianza y amistad.

Al Dr. Enrique Saldívar Guerra por su participación como miembro del jurado, la asesoría brindada a esta tesis y las facilidades otorgadas para que mi estancia como becario en el CID (Centro de Investigación y Desarrollo del grupo DESC) fuera posible, en el periodo de marzo a diciembre de 2000, en donde aprendí métodos y técnicas muy valiosas relacionadas con el área de polímeros.

A los demás miembros del jurado, la Dra. Judith Cardoso Martínez, el M. C. Carlos Guzmán de las Casas, el Dr. Roberto Alexander-Katz Kauffmann y el Dr. Antonio Flores Tlacuáhuac, por sus correcciones y sugerencias tan atinadas las cuales enriquecieron este trabajo.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por su gran apoyo en la realización de mis estudios de maestría y por prestarnos espacio físico, equipo de laboratorio y reactivos en la etapa inicial del trabajo de investigación.

Al Sr. Gilberto Orta por su ayuda incondicional, siempre que lo he requerido y por esa chispa que le pone al trabajo en el laboratorio.

Debo dar un agradecimiento muy especial a la I. Q. María Teresa Salamanca del CID que siempre ha estado dispuesta a compartir sus enseñanzas en el área de caracterización de polímeros y por la realización de los análisis de GPC de los hules de este trabajo.

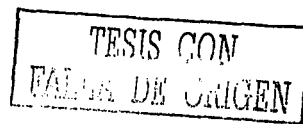
Al M. C. Angel Alfredo Rodríguez y al M. C. José Manuel Rojas del CID por su cooperación en algunas etapas de la realización experimental de este trabajo.

A todo el personal del CID, quienes siempre mostraron una gran amistad y actitud de colaboración durante mi estancia en el CID, especialmente a los Químicos e Ingenieros Químicos: María Dolores Baeza, Grisel Ramírez, Marvin R. Rivera, José Martín Hernández, Bruno López, Norma Alicia Hernández, María Aída Hernández, Graciela C. Flores, Juan Carlos Noll, Francisco Javier Alvaro y Diego Jiménez.

Al Q. Miguel Angel Canseco del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por los análisis de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

AL I.Q. David Contreras y al I.Q. Rubén Cuatpotzo del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química de la UNAM por la asesoría brindada.

A la Dra. Irma Bernal, a la Q. Laurel E. Fabila y a la M. C. Vanessa Maya del Departamento de Bioquímica de la Facultad de Química de la UNAM por las facilidades otorgadas para el uso de la Ultracentrífuga Beckman y por la capacitación dada para el manejo de la misma.



Al Sr. Enrique Hinojosa Patiño y al Sr. Pedro Cabrera Juárez del Taller de Manufactura Mecánica del Departamento de Química Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM por la fabricación del soporte de acero inoxidable del horno de vacío.

Al M. C. Marco Antonio Uresti Maldonado y a la M. C. Minerva Estela Téllez Ortiz por su compañerismo mostrado a lo largo de la realización de mis experimentos en el laboratorio 324 de polímeros del edificio D.

A mis compañeros del área de polímeros:

Arturo de Jesús Mendoza, Omar Delgadillo, Iraís Amaranta Quintero, Alejandra Aramburú, Alma Dinora Rubio, José Manuel Landeros, Emilio Chargoy, Enrique García Leal, Alberto López Luna, Julio Enrique Reyes, Jorge Godínez, Enrique Antolín, Sandra Cruz, José Alberto Jiménez, José Alfredo Tenorio, Juan José Benvenuta, María de los Angeles Vargas, Pedro R. García y Abigail Martínez por la ayuda brindada cuando lo he requerido.

Al Ing. José Antonio Ortiz del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM por su apoyo, sobre todo en la etapa final de la realización de esta tesis.

A la Lic. Agustina López y al Sr. David Morales de la biblioteca de posgrado de la Facultad de Química de la UNAM por su apoyo en la búsqueda y obtención de información documental.

Al M.C. Jorge Raúl Cerna del Centro de Investigación en Química Aplicada por el envío de toda la información documental solicitada.

Al Dr. Angel A. Marcos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España) por la valiosa información documental enviada.

Al Sr. Roberto Pérez Cisneros de la biblioteca del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por su ayuda siempre que la he requerido

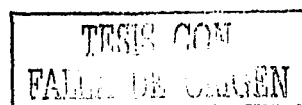
A Rita Rivas por todo el apoyo sentimental cuando más lo necesité.

A Silvia Rivas y René López por su ayuda y por el cariño que siempre me muestran.

A Margarita y Ruth Macías, por su comprensión, amistad y apoyo.

A la Sra. Francisca Santeliz y al Sr. David Pérez por su valiosa ayuda.

A mi querida Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a todos mis maestros de la maestría.



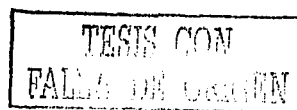
Mis estudios de maestría y la realización del trabajo de investigación fueron posibles gracias al apoyo otorgado por:

1) El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con una beca-crédito en el periodo de agosto de 1998 a julio de 2000; con el financiamiento al Proyecto de Instalación I 30027A y al Proyecto de Investigación 31170-U para reactivos y equipo de laboratorio.

2) La Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM) con una beca durante el periodo de noviembre de 2000 a octubre de 2001 y recursos para reactivos pertenecientes al Proyecto PAPIIT IN 120599.

A todos ellos mil gracias.

Martha Roa Luna
Mayo, 2003



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	8
Capítulo 1. ANTECEDENTES	9
1.1. MONÓMERO BUTADIENO	9
1.1.1. ESTRUCTURA MOLECULAR	9
1.1.2. PRODUCCIÓN	10
1.1.3. ALMACENAMIENTO	12
1.2. POLÍMERO BUTADIENO	12
1.2.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS	12
1.2.2. ESTRUCTURA MOLECULAR	16
1.2.3. REACCIONES DE ADICIÓN	20
1.2.4. POLIMERIZACIÓN	22
1.2.4.1. Polimerización en emulsión por radicales libres	22
1.2.4.2. Polimerización aniónica	25
1.2.4.3. Catalizadores de metales de transición	30
1.2.4.4. Polimerización catiónica	33
Capítulo 2. ENTRECruzAMIENTO	34
2.1. MECANISMOS DE REACCIÓN	41
Capítulo 3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ENTRECruzADOS	46
Capítulo 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	51
4.1. MATERIALES, SUSTANCIAS, EQUIPO Y MATERIAL DE LABORATORIO	51
4.2. PROCEDIMIENTO	53
4.2.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	53
4.2.2. PRIMERA SERIE (ENTRECruzAMIENTO TÉRMICO EN MASA)	57
4.2.2.1. Hules con antioxidante y sin nitrógeno	57
4.2.2.2. Hules sin antioxidante y sin nitrógeno	60
4.2.2.3. Hules sin antioxidante y con nitrógeno	61
4.2.3. SEGUNDA SERIE (ENTRECruzAMIENTO TÉRMICO EN SOLUCIÓN)	62
4.2.3.1. Hules con antioxidante en solución	64
4.2.3.2. Hules sin antioxidante en solución	67
4.3. CARACTERIZACIÓN	67
Capítulo 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	74
5.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS	74
5.2. COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE MEDICIÓN	102
5.3. ANÁLISIS DEL ERROR EXPERIMENTAL	105
5.4. DISMINUCIÓN DE ERRORES EXPERIMENTALES	117
5.5. DENSIDAD DE ENTRECruzAMIENTO	119

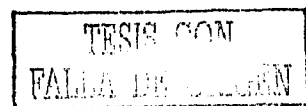
Capítulo 6. MODELAMIENTO	126
6.1. MODELO CINÉTICO	126
6.2. RESULTADOS	135
6.2.1. PROGRAMAS DE SIMULACIÓN Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	135
6.2.2. ESTUDIOS DE SIMULACIÓN	136
6.2.3. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS USANDO EL EVM	141
Capítulo 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	163
7.1. CONCLUSIONES	163
7.2. RECOMENDACIONES	165
REFERENCIAS CITADAS	169
APÉNDICE 1: Pesos moleculares de hules utilizados	176
APÉNDICE 2: Análisis de antioxidantes	181
APÉNDICE 3: Sustancias, equipo y material de laboratorio	200
APÉNDICE 4: Hojas de seguridad	204
APÉNDICE 5: Determinación de la temperatura (reacciones en solución)	218
APÉNDICE 6: Técnica de extracción en equipo Soxhlet	219
APÉNDICE 7: Método de ultracentrifugación	222

INTRODUCCIÓN

De entre los elastómeros el hule sintético más importante y el más ampliamente usado en el mundo es el copolímero SBR (styrene-butadiene rubber, hule polibutadieno-estireno). El copolímero NBR (nitrile rubber, hule polibutadieno-acrilonitrilo o hule nitrilo) se usa cuando se requiere resistencia a disolventes y grasas. Los homopolímeros de polibutadieno, BR (butadiene rubber, hule polibutadieno) se usan en la producción de llantas, suelas para calzado, y son importantes como modificadores de impacto en HIPS (high impact polystyrene, poliestireno de alto impacto) y en ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene, acrilonitrilo-butadieno-estireno). Los copolímeros en bloque tales como SBS (styrene butadiene styrene, estireno-butadieno-estireno) son importantes en la fabricación de adhesivos ⁽¹⁾.

La producción del butadieno y de su polímero, el hule polibutadieno, es relevante en términos de tonelaje; tan sólo en México la demanda interna entre 1994 y 1999 fue de 110,000 ton/año y de 36,845 ton/año respectivamente, con una capacidad instalada para la producción de polibutadieno de 34,000 toneladas siendo la distribución del hule la siguiente: el 94% se destina al sector llantero y el 6% restante para usos industriales como aditivo en plásticos rígidos, bandas transportadoras, llantas compactas, y recubrimiento de rodillos ⁽²⁾.

El llevar a cabo esta investigación surge de la necesidad de averiguar cómo se da el mecanismo de entrecruzamiento de hule polibutadieno en presencia de estireno y de peróxidos orgánicos en la producción de HIPS (high impact polystyrene, poliestireno de alto impacto) y cómo afecta éste en sus propiedades.



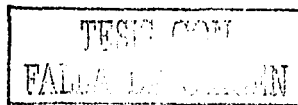
El HIPS (high impact polystyrene, poliestireno de alto impacto) es uno de los materiales termoplásticos más importantes, éste combina la rigidez del poliestireno con una mejora en la dureza, lo cual hace que este material sea más resistente al impacto que el poliestireno no modificado. La mejora en resistencia al impacto se obtiene incorporando partículas de hule dispersas en una matriz continua de poliestireno es decir, el hule se usa como un agente de reforzamiento que provee la resistencia al impacto que al poliestireno le falta ^(3,4).

La resistencia al impacto del HIPS depende de la composición y la concentración del hule, del tamaño de la partícula, de la morfología y tamaño de partícula del hule, de la fracción del volumen de la fase-hule y de los niveles de entrecruzamiento e injercción así como del peso molecular y su distribución de la fase-poliestireno ⁽⁵⁻⁷⁾.

El HIPS es básicamente una mezcla de poliestireno (PS), polibutadieno (PB) y un copolímero injertado de butadieno y estireno. Industrialmente el HIPS resulta de una polimerización de estireno, térmica o iniciada por peróxidos, mezclada con polibutadieno. La polimerización del estireno provoca una separación de fases debido a que el poliestireno y el polibutadieno son incompatibles y una inversión de fases de la cual resulta la morfología del HIPS conocida como "salami" ⁽⁸⁾.

La injercción y el entrecruzamiento del polibutadieno durante la polimerización del HIPS han sido estudiados por varios investigadores ⁽⁹⁻¹⁴⁾.

Basados en estudios experimentales, algunos investigadores aseguran que la injercción del polibutadieno se inicia por la abstracción de hidrógenos alílicos por los radicales (peroxil y estiril) y no por reacción de adición al doble enlace ⁽¹⁰⁻¹³⁾.



Se han desarrollado modelos cinéticos para la síntesis de HIPS, los cuales cuentan con pasos de reacciones de iniciación, propagación, transferencia, terminaciones por combinación y desproporción; y entrecruzamiento entre radicales, provenientes de moléculas de polibutadieno ⁽⁹⁻¹⁵⁾.

Existe un cierto debate sobre las reacciones de entrecruzamiento ya que mientras Keskkula ⁽¹⁵⁾ propone que la reacción principal de entrecruzamiento ocurre entre dos radicales primarios de polibutadieno formando entrecruzamientos tipo "corbata de moño", otro autor Peng ⁽¹³⁾ menciona que el entrecruzamiento se da por la combinación de dos radicales de cadena injertadas formando entrecruzamientos tipo "H" con cadenas de PS como puente, obtenidos cuando una rama de estireno injertada a una cadena de polibutadieno une dos cadenas diferentes de polibutadieno por ambos extremos. Otros autores consideran en su modelo cinético que ocurren ambos tipos de reacciones de entrecruzamiento ^(14,15).

Peng también menciona que en ausencia de monómero de estireno, calentando el hule polibutadieno a 210° C por una hora no hay formación de entrecruzamiento ⁽¹³⁾.

La idea principal de este trabajo es explotar la inherente reactividad del hule polibutadieno por sí solo para llevar a cabo reacciones químicas que conduzcan a entrecruzamientos tipo "corbatas de moño", al someterlo a temperaturas entre 100 y 200°C, analizando el proceso de entrecruzamiento que se da como un factor importante en la formación de redes poliméricas.

Por otro lado, existe una gran cantidad de artículos que hacen referencia a investigaciones de entrecruzamiento de hules polibutadieno, los más, con azufre y compuestos que contienen azufre; con peróxidos, y algunos otros con otras sustancias como por ejemplo

nitrocompuestos, pero existen muy pocos estudios enfocados al entrecruzamiento térmico⁽¹⁶⁻³⁰⁾.

Muy pocos datos se han publicado al respecto y en la literatura existen algunos antecedentes que resultan contradictorios en apariencia, no se encuentran reportados estudios sistemáticos de hules polibutadieno sometidos a un tratamiento térmico. No hay estudios cinéticos y no se han propuesto modelos cinéticos y matemáticos para este proceso. Es por ello que con este trabajo se busca aportar información al respecto.

Por lo tanto se decidió llevar a cabo un estudio experimental de entrecruzamiento térmico de hules polibutadieno con diferentes microestructuras químicas, considerando el efecto de los siguientes factores: temperatura, presencia de antioxidantes, tipo de atmósfera (inerte o presencia de O₂) y tipo de proceso (masa ó solución).

Cabe mencionar que esta investigación es un eslabón de un proyecto mayor enfocado al estudio detallado del proceso de producción de HIPS, en el cual se tiene contemplado llevar a cabo estudios sistemáticos de entrecruzamiento de hules polibutadieno en presencia de peróxidos y de estireno.

El presente trabajo se desarrolló siguiendo una secuencia con el objeto de ir proporcionando las bases teóricas adecuadas que condujeran a diseñar el método para la elaboración de la parte experimental y posteriormente una vez obtenidos los resultados, se desarrolló un modelo cinético para poder cumplir con los objetivos propuestos.

A continuación se da un resumen del contenido de cada uno de los capítulos, lo cual permite tener una visión general de este trabajo.

En el capítulo 1 se describen generalidades acerca de la estructura molecular del butadieno y su producción, así como una breve reseña histórica de las primeras reacciones de polimerización para convertirlo en polibutadieno. Debido a que una de las consideraciones importantes de este trabajo es averiguar el efecto de las estructuras cis, trans y vinilos en el grado de entrecruzamiento, se hace énfasis en la variedad de estructuras moleculares que se pueden obtener al polimerizar el monómero, debido a la existencia de los dos dobles enlaces en el mismo y a las reacciones de adición 1, 2 y 1, 4 que sufren los dienos conjugados. También se mencionan los métodos de polimerización disponibles.

A continuación, en el capítulo 2 se habla de las reacciones posibles que hay en el polibutadieno, debido a que contiene dobles enlaces, que permiten la formación de puentes entre cadenas diferentes es decir entrecruzamientos y se da una reseña histórica de las investigaciones que ha habido para entrecruzar hules, en particular el polibutadieno con peróxidos. Se mencionan algunos trabajos que hay sobre entrecruzamiento térmico y los mecanismos de reacción propuestos en dichos trabajos.

En el capítulo 3 se exponen algunas propiedades físicas y químicas que caracterizan a los geles como son: la densidad de entrecruzamiento, el porcentaje de gel, el índice de hinchamiento (swelling index) y se presentan los métodos usados para cuantificar el porcentaje de gel.

En seguida, el capítulo 4 contiene la metodología experimental para cumplir con los objetivos específicos del presente trabajo, se mencionan las características de los hules



polibutadieno utilizados, la descripción de cómo se llevaron a cabo los experimentos bajo un diseño factorial de dos niveles y las variables estudiadas.

En el capítulo 5 se muestran los resultados experimentales en tablas y gráficas así como su análisis y también un tratamiento estadístico para estimar la varianza de los resultados.

Posteriormente, en el capítulo 6 se propone un modelo cinético para las reacciones de entrecruzamiento del hule polibutadieno, validándolo con los datos experimentales obtenidos, obteniéndose valores de parámetros cinéticos.

Finalmente, se presentan las conclusiones basadas en el análisis de los resultados obtenidos confrontándolos con los objetivos propuestos y las recomendaciones para futuras investigaciones que se hagan con el propósito de cumplir con el proyecto enfocado al estudio de producción de HIPS.

Los apéndices que se encuentran al final del presente trabajo contienen información que fue necesaria para el desarrollo de esta investigación. A continuación se menciona brevemente el contenido de cada uno de los apéndices:

Apendice 1: Se presentan los cromatogramas de GPC (gel permeation chromatography, cromatografía de permeación en gel) de cada uno de los hules mostrándose los resultados de sus respectivos pesos moleculares.

Apéndice 2: Se presentan los espectrogramas de RMN (resonancia magnética nuclear) e IR (Infrarrojo) de muestras de hules con antioxidantes y sin antioxidantes así como también de análisis de residuos generados en la remoción de los mismos.

Apéndice 3: Se mencionan las sustancias utilizadas, las características de los equipos y los materiales de laboratorio empleados.

Apéndice 4: Contiene las hojas de seguridad de metanol y tolueno, que por haber sido utilizadas tanto en la remoción de antioxidantes como en la caracterización de los geles se consideró prudente anexarlas en este trabajo.

Apéndice 5: Se indica como se determinó la temperatura a la cual se llevaron a cabo las reacciones en solución utilizando como disolvente Decalina[®] (decahidronaftaleno).

Apéndice 6: Muestra la técnica de extracción en equipo soxhlet que sirve para cuantificar geles.

Apéndice 7: Se presenta el método de ultracentrifugación para la determinación de gel en el hule entrecruzado.

OBJETIVOS

Los objetivos que se plantearon para el desarrollo del presente trabajo fueron los siguientes:

General

- 1) Estudiar la cinética de entrecruzamiento térmico de dos estructuras diferentes de hule polibutadieno enfatizando en el efecto de la temperatura.

Específicos

- 1) Cuantificar el grado de entrecruzamiento para tres diferentes hules polibutadieno con microestructura química diferente (cis, trans y vinilos).
- 2) Determinar cuantitativamente el efecto de los siguientes factores sobre el grado de entrecruzamiento en hule polibutadieno: temperatura, presencia de antioxidantes, microestructura química (cis, trans y nivel de vinilos) y tipo de atmósfera (inerte o presencia de O_2).
- 3) Desarrollar y utilizar un modelo cinético para correlacionar los datos experimentales obtenidos.
- 4) Obtener parámetros cinéticos de entrecruzamiento para alguno de estos hules, en ausencia de antioxidantes.

Capítulo 1. ANTECEDENTES

1.1. MONÓMERO BUTADIENO

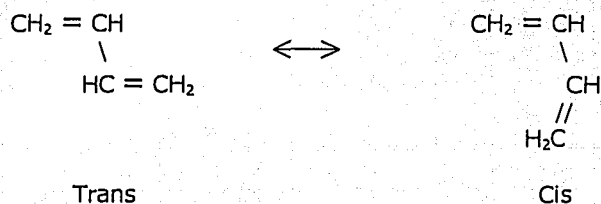
El butadieno (1,3-butadieno) fue descubierto en 1863 por el químico francés Caventou quien lo preparó por pirólisis del alcohol amílico (2-metil-1-butanol) y su estructura molecular fue propuesta en 1886. El butadieno es también conocido como divinilo, bivinilo, viniletileno, pirrolileno, eritreno y bietileno ⁽³¹⁾.

1.1.1. ESTRUCTURA MOLECULAR

El 1,3-butadieno, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ es el dieno conjugado más simple, con fórmula C_4H_6 . Su estructura molecular ha recibido mucha atención teórica debido a la simetría y simplicidad. Los calores de hidrogenación indican que la molécula es 3-3.5 kcal/mol más estable que un modelo no conjugado hipotético. Los datos cristalográficos indican que la longitud del enlace C-C es de 1.483 Å, el cual es más corto que el enlace simple C-C que es de 1.54 Å. La molécula del butadieno se estabiliza por resonancia en una estructura como $^+\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$ ⁽³¹⁾.

El acortamiento de la longitud del enlace sencillo indica un 18% de carácter de doble enlace de acuerdo al esquema de electronegatividad de Pauling. Como resultado de este carácter parcial de doble enlace, la molécula debe tender a permanecer plana y esa debe ser alguna restricción de rotación del enlace sencillo C-C ⁽³¹⁾.

El acortamiento del enlace sencillo C-C central provee una barrera de rotación y previene de una fácil interconversión entre dos conformeros: la forma no polar S-trans y la forma polar S-cis, (S del latín: sinister, izquierdo, especificación de la configuración R y S) ⁽³¹⁻³³⁾, como se indica en el siguiente esquema:



1.1.2. PRODUCCIÓN

El butadieno (1,3-butadieno) se produce industrialmente a partir de hidrocarburos de petróleo, tales como butano y butilenos (butenos: 1-buteno, 2-buteno, 2-metilpropeno o isobutileno) ⁽³⁴⁾.

En México se produce por deshidrogenación catalítica de butano-butilenos. Estos hidrocarburos se obtienen de las fracciones de refinería que los contienen. En la deshidrogenación se usan catalizadores de óxidos de hierro, potasio y cromo ⁽³⁵⁾.

Partiendo de n-butano, el proceso se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 550°C - 850°C y presión reducida de 20.3 kPa (150 mm Hg) (proceso Houdry) siendo el catalizador utilizado alúmina impregnada con óxido crómico en forma de gránulos cilíndricos ⁽³³⁾.

Partiendo de buteno, el cual proviene de las corrientes de fraccionamiento catalítico en la producción de gasolina y de las operaciones de fraccionamiento en la producción de etileno, el contenido de n-buteno puede incrementarse extrayendo el isobutileno (2-metilpropeno) con una solución de ácido sulfúrico al 50-65% en peso; posteriormente se realiza una destilación extractiva con acetonitrilo o furfural (2-furanocarboxaldehído) para remover los butanos ⁽³³⁾.

La deshidrogenación de buteno es una reacción endotérmica que absorbe 400 cal/g, la temperatura de operación es de alrededor de 670° C. Diferentes catalizadores se han usado, los más comunes son el catalizador "Dow B" ($\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$) estabilizado con óxido crómico y el catalizador "Shell 205" (70% Fe_2O_3 , 27% K_2O y 3% Al_2O_3) ⁽³³⁾.

Además de la deshidrogenación, se puede obtener como subproducto en la desintegración de naftas para la producción de etileno.

1.1.3. ALMACENAMIENTO

El monómero se estabiliza con un inhibidor como el t-butilcatecol, el cual se agrega en pequeñas cantidades (25-50 ppm) al monómero de butadieno para evitar la polimerización durante su almacenamiento, ya que polimeriza con mucha facilidad y tapa las tuberías ⁽³¹⁾. También se utiliza para inhibirlo la di-N-butilamina y la fenil- β -naftilamina ⁽³⁴⁾.

El butadieno es muy inflamable como gas o como líquido, con el oxígeno del aire puede formar un poliperoxido explosivo ^(33, 35). El almacenamiento se hace a presión o bien en tanques aislados a -2° C, lejos de fuentes de ignición o de calor ⁽³⁵⁾.

1.2. POLÍMERO BUTADIENO

1.2.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

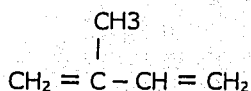
A pesar de que el butadieno fue descubierto en 1863, como ya se había mencionado antes, la primera polimerización fue llevada a cabo hasta 1910 por Lebedev, un investigador ruso ^(31, 36).

En el campo de los polímeros se hicieron intentos para polimerizar no sólo isopreno (metil butadieno) sino también su análogo más simple, el butadieno. Estos intentos fueron generalmente dirigidos hacia la duplicación del hule natural ⁽³⁶⁾.

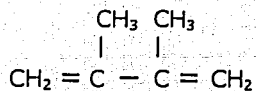
En las últimas dos décadas del siglo XIX se obtuvieron materiales elastoméricos polimerizando isopreno (2-metil-1,3-butadieno) (II), 2,3-dimetil-1,3-butadieno (III) y piperileno (1,3-pentadieno) (IV). Cada uno de estos materiales puede ser considerado como compuesto metil sustituido derivado del 1,3-butadieno (I) referido simplemente como butadieno ⁽³⁷⁾.



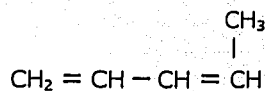
(I)



(II)



(III)



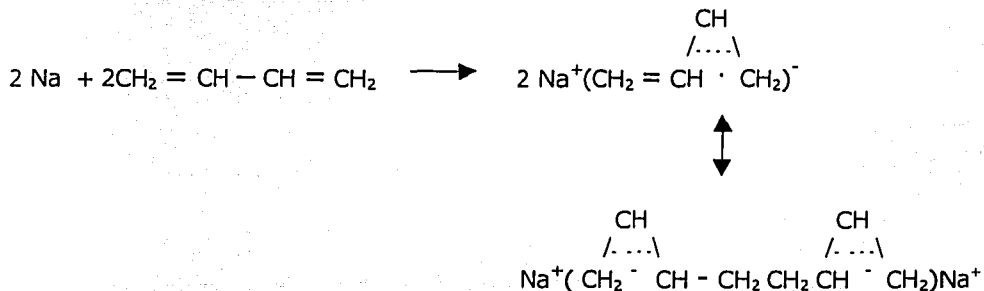
(IV)

Los primeros polímeros tenían propiedades muy pobres comparados con el hule, y aunque hubo algo de producción de poliisopreno alrededor de 1910 y de hule metilo hacia finales de la Primera Guerra Mundial, estos materiales no permanecían por mucho tiempo en el mercado. La principal razón era que las técnicas de manufactura disponibles hasta ese

entonces no permitían un control de la estructura molecular. Los polímeros eran altamente ramificados e incluso hasta cierto punto, entrecruzados ⁽³⁷⁾.

La polimerización del **butadieno** usando sodio (en latín **natrium**), de los cuales se derivó el nombre de Buna[®] (1926), permitió el desarrollo de numerosos grados de hule polibutadieno. Estas primeras investigaciones y los primeros grados comerciales que fueron producidos en Alemania y Rusia, sólo fueron éxitos temporales sin desarrollar mercados importantes ⁽³⁶⁾.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente: el sodio reacciona con el butadieno para producir inicialmente un radical anión, el acoplamiento de un radical anión produce un dímero dianión que ha sido capturado por carbonación. El sodio inicia la polimerización generalmente a favor de una adición 1,4 ⁽³³⁾.



En 1929, E. Tchunkur y A. Bock, descubrieron que mezclas de butadieno y estireno en una relación 75:25 podían ser copolimerizados en emulsión. Buna S, llamado así, podía ser más fácilmente procesado que el Buna y también mejoraba sus propiedades al vulcanizarse ⁽³¹⁾.

La primera copolimerización de butadieno con acrilonitrilo fue llevada a cabo en 1930 por E. Konrad y E. Tchunkur quienes observaron las ventajas del Buna N vulcanizado el cual a diferencia del Buna S o del hule NR no se hinchaba cuando se ponía en contacto con gasolina, aceite o grasas. Estos materiales eran superiores en propiedades al hule polibutadieno ⁽³⁶⁾.

Los químicos norteamericanos estudiaron el Buna S y el Buna N e incluyeron otros monómeros en sus programas de investigación. A finales de la década de 1930 varias compañías impulsaron proyectos de plantas piloto y ofrecieron cantidades limitadas de hules resistentes a aceites, estos hules tenían los nombres comerciales de Hycar[®], Chemigum[®], Butaprene[®] y Perbunan[®] ⁽³⁴⁾.

No fue sino hasta el descubrimiento de los sistemas de iniciadores de alquilaluminio y sistemas Ziegler-Natta, en la década de 1950, que se produjeron homopolímeros en solución con suficiente estereoregularidad ⁽³⁷⁾.

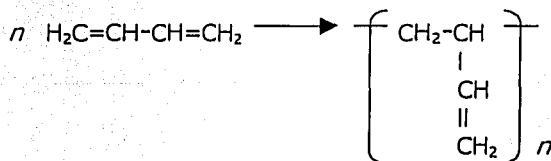
1.2.2. ESTRUCTURA MOLECULAR

La microestructura se refiere a la disposición de los dobles enlaces presentes en la cadena polimérica y la macroestructura se refiere a las características de las cadenas del polímero tales como longitud de ramificaciones, peso molecular y distribución de peso molecular ⁽³³⁾.

La microestructura del polímero depende fuertemente de la relación entre el monómero y la concentración y tipo de catalizador. Los catalizadores tienen una influencia considerable sobre la microestructura del hule butadieno, BR (Butadiene Rubber) ⁽³⁷⁾.

La macroestructura de los diferentes tipos de BR y la distribución de su peso molecular depende en gran medida del proceso de polimerización ⁽³³⁾.

Debido a que el monómero tiene dos dobles enlaces, la polimerización puede dar lugar a una variedad de estructuras del polímero. Una de estas, conocida como vinil o tipo 1,2, resulta de la reacción de sólo uno de los dobles enlaces, quedando grupos vinílicos enlazados a la cadena principal.

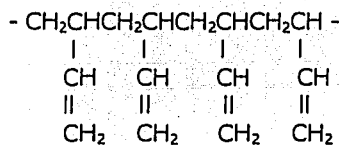


Hay tres estructuras posibles del polímero vinílico ^(31, 33):

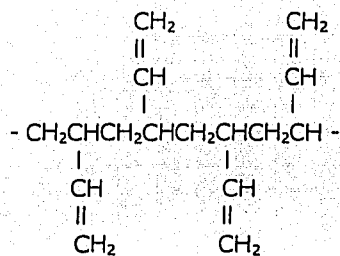
a) El isotáctico, en el cual todos los grupos vinílicos están unidos a la cadena principal del carbono con el mismo arreglo espacial (misma orientación o conformación isómero D o L).

b) El sindiotáctico en el cual los grupos vinílicos alternan regularmente en su conformación (con configuración alternada D y L).

c) El atáctico con una mezcla al azar de isómeros D y L o segmentos isotácticos y sindiotácticos.



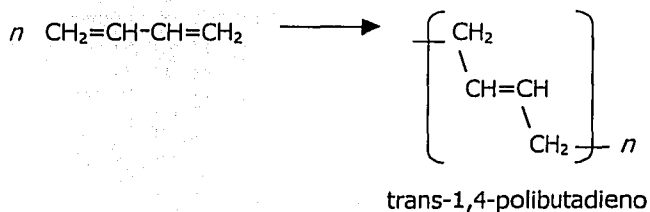
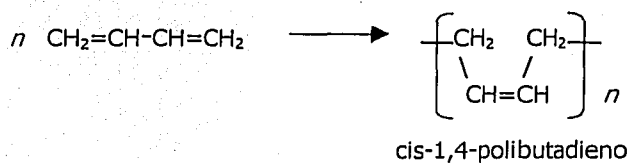
1,2-polibutadieno isotáctico



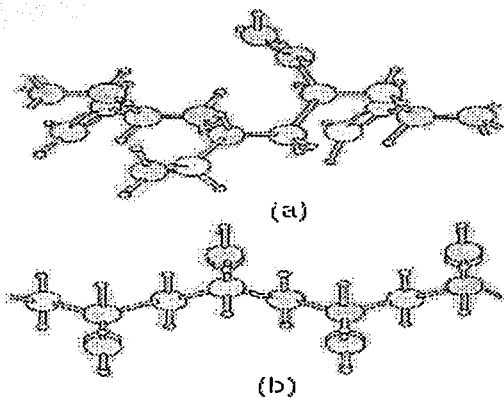
1,2-polibutadieno sindiotáctico

Una segunda estructura del polímero puede resultar cuando la polimerización ocurre con la participación de ambos dobles enlaces por adición 1,4. Aquí, la permanencia de un doble enlace el cual está ahora en el esqueleto del polímero no permite una libre rotación.

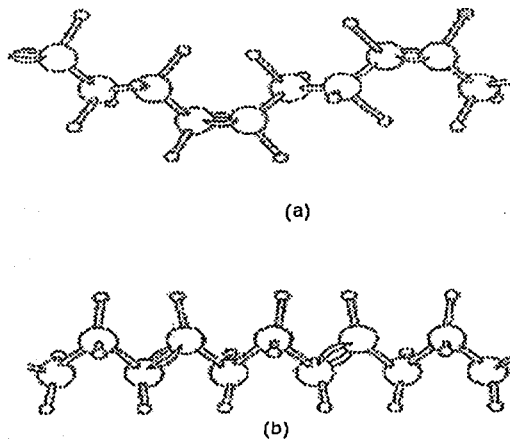
Hay dos posibles estructuras, conocidas como cis-1,4 (o Z), en la cual la cadena está colocada en un solo lado del doble enlace y el isómero trans-1,4 (o E) en la cual la cadena está en lados opuestos ^(31, 33).



Las estructuras se pueden apreciar mejor si se hace una representación tridimensional como se muestra a continuación:



Conformaciones del polibutadieno: a) isotáctico-1,2; b) sindiotáctico-1,2 ⁽³¹⁾.



Conformaciones del polibutadieno: a) cis-1,4; b) trans-1,4 ⁽³¹⁾.

En la práctica, los materiales sintéticos no son 100% estereoregulares; contienen proporciones variadas de las diferentes estructuras que se dan al azar ⁽³⁷⁾.

1.2.3. REACCIONES DE ADICIÓN

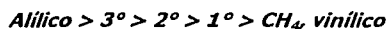
Una reacción en la que se combinan dos moléculas para producir una sola se llama **reacción de adición**. El reactivo simplemente se agrega a una molécula orgánica a diferencia de la reacción de sustitución en la que una parte del reactivo substituye a una porción de la molécula orgánica. Los procesos de adición necesariamente se limitan a compuestos que tienen átomos que comparten más de un par de electrones, es decir, sustancias que contienen átomos unidos con enlaces múltiples ⁽³²⁾.

La estructura de la unión con un doble enlace presenta una nube de electrones π que están menos implicados que los electrones σ para mantener unidos los núcleos de átomos de carbono, en consecuencia están más sueltos y por lo tanto disponibles, especialmente para reactivos que buscan electrones, por lo tanto el doble enlace carbono-carbono sirve de **fuerza electrónica**, actuando como una **base** frente a aquellos que son deficientes en electrones, es decir, que son **ácidos**. La reacción que se da es la reacción electrofílica, en otras palabras, la adición de reactivos ácidos. También reactivos de otro tipo, como los **radicales libres** buscan un electrón ⁽³²⁾.

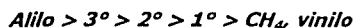
Por lo que respecta al estudio de reacciones que implican un ataque por radicales libres, fuera de los átomos de halógeno, se ha establecido como norma general que: los hidrógenos unidos a carbonos con doble enlace, conocidos como hidrógenos **vinílicos**,

son más difíciles de arrancar que los hidrógenos primarios, y los hidrógenos unidos a carbonos adyacentes a un enlace doble, llamados **alílicos**, son aún más fáciles de quitar que los terciarios ⁽³²⁾.

Facilidad de abstracción
de átomos de hidrógeno



Facilidad de formación
de radicales libres



La elevada estabilidad del radical alilo puede explicarse sin dificultad por medio de la teoría estructural, específicamente por el concepto de resonancia. La resonancia es el resultado del traslape del orbital p de un átomo de carbono con la nube π del doble enlace que permite la deslocalización de los electrones π , cada uno de ellos contribuye a mantener juntos a tres núcleos de carbono ⁽³²⁾.

Por otro lado, el estudio de muchos dienos conjugados demuestra que en las adiciones a dienos conjugados, un reactivo puede unirse no solamente a un par de carbonos adyacentes, **adición 1,2**, sino también a los carbonos de los extremos del sistema conjugado, **adición 1,4**, como se mencionó en el apartado anterior ⁽³²⁾.

1.2.4. POLIMERIZACIÓN

De los varios métodos de polimerización disponibles, dos son los más usados en la actualidad para la producción de polibutadieno. La polimerización en solución homogénea, incluyendo polimerización en masa, donde el monómero en exceso funciona como disolvente y la polimerización en emulsión en medio acuoso. La polimerización en suspensión puede ser considerada como polimerización en masa ^(31, 33).

La polimerización puede ser iniciada o catalizada, y los mecanismos son referidos como:

1) radicales libres, 2) aniónica, 3) coordinada, 4) catiónica, dependiendo si el polímero se propaga como radical libre, anión, complejo de coordinación o catión ⁽³³⁾.

1.2.4.1. Polimerización en emulsión por radicales libres

La polimerización en emulsión fue investigada inicialmente por químicos, quienes intentaban imitar las condiciones fisiológicas las cuales ellos conjeturaron que existen durante la formación del látex de hule natural ⁽³¹⁾.

Un sistema típico de emulsión contiene agua, monómero(s), iniciador, emulsificador y un modificador de peso molecular ⁽³³⁾.

Una emulsión es una dispersión de gotas de monómero en fase acuosa, bajo agitación rigurosa. La fase acuosa contiene iniciadores, gotas de monómero dispersas y micelas formadas por el agente surfactante. Los centros primarios de iniciación, formados en la fase acuosa se difunden hacia las micelas, donde se lleva a cabo la polimerización. La partícula formada dentro de la micela tiende a absorber monómero de los alrededores de la fase acuosa debido a que el monómero en la vecindad de la partícula ha sido consumido por la polimerización ⁽³³⁾.

La continua absorción del monómero da un crecimiento de la partícula del polímero a expensas de las gotas del monómero. Como las partículas del polímero crecen, el emulsificador se adsorbe sobre la superficie incrementada y eventualmente permite que desaparezcan las micelas así como la fase de gotas del monómero ⁽³³⁾.

Comúnmente los iniciadores empleados incluyen peroxidisulfato de potasio, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno y azobisisobutironitrilo (AIBN). Estos compuestos son térmicamente inestables y se descomponen para formar radicales libres ⁽³¹⁾.

La combinación de peroxidisulfato de potasio con un mercaptano tal como dodecilmercaptano se ha usado para polimerizar butadieno. El mercaptano tiene la función dual de proporcionar radicales libres a través de la reacción con el peroxidisulfato y

también de limitar el peso molecular del polímero al reaccionar con la cadena en crecimiento para terminarla y comenzar otra cadena en crecimiento ⁽³¹⁾.

El uso de mercaptano como un agente de transferencia de cadena es de gran importancia comercial en la manufactura del SBR (hule butadieno estireno) y del hule polibutadieno en emulsión, ya que permite el control de la dureza ⁽³¹⁾.

La terminación puede ser por combinación, por desproporción o por transferencia de cadena con mercaptano ^(31, 33).

Una ventaja de los sistemas en emulsión es que permiten una alta velocidad de transferencia de calor a través de la fase acuosa, ya que la polimerización del butadieno es altamente exotérmica (1.4 kJ/g) (18 kcal/mol); la remoción de calor y el control de temperatura son considerablemente más difíciles en soluciones viscosas o en procesos de masa ⁽³³⁾.

1.2.4.2. Polimerización aniónica

En las primeras polimerizaciones del butadieno se usaron metales alcalinos. En 1910 el sodio se utilizó para polimerizar dienos y durante la Primera Guerra Mundial éste fue usado para preparar hule metilo, nombre dado al poli-2,3-dimetil-butadieno ⁽³¹⁾.

Las propiedades físicas del hule metilo no fueron adecuadas para llantas y en consecuencia se puso más atención a polímeros de 1,3-butadieno y se desarrollaron varios hules Buna[®], los cuales fueron numerados para indicar diferentes grados de polimerización. El "Buna[®] 32" fue polimerizado en masa con 5% de sodio granulado y 10% de cloruro de vinilo como modificador a 80° C; el "Buna[®] 115" fue preparado de una manera similar pero a 20° C; el "Buna[®] 85" fue hecho en un proceso continuo usando potasio como iniciador ⁽³¹⁾.

Muchos de los conocimientos de polimerización en emulsión teóricos y prácticos, provinieron de los programas de investigación patrocinados por el gobierno de E. U. A., entre 1940 y 1955 bajo los auspicios de la "Rubber Reserve Company" y su sucesora, la "Office of Synthetic Rubber" de la "Reconstruction Finance Corporation" ⁽³⁴⁾.

La producción del polibutadieno se dejó de lado en E. U. A. y los copolímeros de estireno-butadieno nombrados como GR-S fueron reconocidos como el mejor hule de uso general

para producirse en caso de que se llegara a requerir en una emergencia durante la Segunda Guerra Mundial ⁽³⁶⁾.

Como ya se había mencionado, desde 1929, E. Tschunkur y A. Bock en Alemania, descubrieron que mezclas de butadieno y estireno en una relación 75:25 podían ser copolimerizadas en emulsión. Estos grados, llamados "Buna S", podían ser más fácilmente procesados que el llamado grado "Buna" (hule butadieno polimerizado en masa con sodio), teniendo mejores propiedades cuando se vulcanizaba. Así el Buna S gozó progresivamente de aceptación cada vez más fuerte en el mercado ⁽³⁶⁾.

El sodio metálico produce un polibutadieno con un alto contenido de grupos vinílicos (65%). El metal litio produce el contenido cis más alto (35%) y el contenido de grupos vinílicos más bajo (13%), dentro del grupo de metales alcalinos (litio, sodio, potasio, rubidio y cesio). Excepto para polímeros hechos con litio, la estructura vinil predomina en polímeros obtenidos con metales alcalinos (45–65%). El metal sodio, la amalgama de sodio y el hidruro de sodio dan polímeros con la misma microestructura ^(31, 33).

Las sustancias polares, aún en pequeñas cantidades, afectan profundamente la microestructura del polibutadieno, por ejemplo, 0.5 partes de dimetil eter tetraetilenglicol

por 100 partes de butadieno cambian la estructura del polímero obtenido con litio, aumentando el porcentaje de grupos vinílicos de 12% a 78% ⁽³³⁾.

Cuando se usaron compuestos organoalcalinos como butillitio, como iniciador para polimerizar butadieno en heptano, los polímeros mostraron típicamente un 40-50% de contenido trans, un nivel similar de cis y un 5-10% de grupos vinílicos ^(33, 36). La microestructura del polímero fue independiente de la concentración del monómero o del iniciador, del porcentaje de conversión y de la temperatura de polimerización dentro de un intervalo de 4-80° C. Sin embargo la estructura fue afectada por la presencia de otros factores como, por ejemplo, con un 5% de etil éter presente en la solución el contenido de grupos vinílicos fue de 29% mientras que, con la misma cantidad de tetrahidrofurano (THF) se obtuvo 51% de estructura vinílica ⁽³³⁾.

La adición de oxígeno, fenol, dimetil sulfuro y otros sulfuros permitieron incrementos substanciales de contenido de grupos vinílicos. Se obtuvo un contenido de estructura vinílica cercano al 100% en presencia de diaminas terciarias tales como N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina o 1,2-dipiperidinetano ⁽³³⁾.

El polibutadieno preparado con butillitio como iniciador fue producido en cantidades industriales por Firestone Tire & Rubber Co. durante la década de 1950, bajo el nombre de Dieno[®] y posteriormente empleada por Phillips Petroleum Co. and Shell Oil ⁽³³⁾.

La iniciación de alquillitio toma lugar en una mezcla de reacción homogénea con una ausencia completa de terminación y de otras reacciones laterales teniendo polímeros vivos. Este hecho, junto con la habilidad de propagar otros monómeros y la habilidad de que disolventes polares modifican la reactividad y microestructura del polibutadieno, permite una gran flexibilidad que no ofrecen los mecanismos de radicales libres, de coordinación o catiónicos ⁽³³⁾.

Los compuestos de alquillitio en disolventes orgánicos existen en forma de tetrámeros o hexámeros. La iniciación aparentemente ocurre cuando la especie monomolecular, en equilibrio con las especies asociadas, se unen al butadieno 1,4 para dar un compuesto de litio alílico el cual se propaga repetidamente por una reacción de adición 1,4 hasta que se consume todo el butadieno ⁽³³⁾.

Estos compuestos intermediarios de litio alílico son bastante estables, lo que les permite permanecer activos casi indefinidamente a temperatura ambiente. El efecto más sorprendente encontrado en estudios de mecanismos con butillitio es la ausencia completa

de cualquier mecanismo de terminación. Tales sistemas permiten a los polímeros tener distribuciones de peso molecular muy estrechas (distribución de Poisson) debido a que todas las cadenas tienen igual probabilidad de crecimiento. En la práctica, la terminación y el ensanchamiento de la distribución ocurren a través de reacciones con impurezas en el sistema ⁽³¹⁾.

1.2.4.3. Catalizadores de metales de transición

Cuando hablamos de iones orgánicos como propagadores de cadenas, se debe considerar que cada uno de ellos debe estar equilibrado por un ion de carga opuesta, el contraión. Un carbanión en desarrollo, por ejemplo, se encuentra asociado, más o menos firmemente con un catión metálico, como Li^+ o Na^+ ⁽³²⁾.

Si la unión entre el centro reactivo y el metal es apreciablemente covalente se dice que el proceso es una polimerización por coordinación. La cadena orgánica creciente no es un anión verdadero, sino que su reactividad se debe a su *carácter aniónico* ⁽³²⁾.

Hasta 1953, casi toda la polimerización vinílica de importancia comercial era por medio de radicales libres. Sin embargo, a partir de esa fecha, la polimerización iónica revolucionó el campo, principalmente en la forma de polimerización por coordinación ⁽³²⁾.

A partir de los descubrimientos de Karl Ziegler, del Instituto Max Plank (Alemania) y de Giulio Natta, del Instituto Politécnico de Milán (Italia), quienes recibieron conjuntamente el premio Nobel en 1963 por sus investigaciones, se desarrollaron catalizadores que permitieron un control del proceso de la polimerización hasta un grado que no había sido posible antes ⁽³²⁾.

Los catalizadores de Ziegler-Natta son complejos de alquilos de metales de los grupos IA-III A de la tabla periódica de los elementos con halogenuros de metales de transición de los grupos IVB-VIII B, es muy típico el trietilaluminio-tricloruro de titanio ⁽⁴⁵⁾. La reacción comprende una adición nucleofílica al doble enlace carbono-carbono del monómero, siendo el nucleófilo el grupo orgánico con carácter aniónico del compuesto organometálico creciente. Puede ser que el metal de transición tenga además la función de acomplejarse con los electrones π del monómero. La polimerización resulta ser así una inserción de moléculas de alqueno en el enlace entre el metal y el grupo alquilo creciente ^(31, 33).

La polimerización con catalizadores Ziegler-Natta tiene dos ventajas importantes sobre la polimerización por radicales libres: origina moléculas poliméricas lineales y permite un control estereoquímico ⁽³¹⁾.

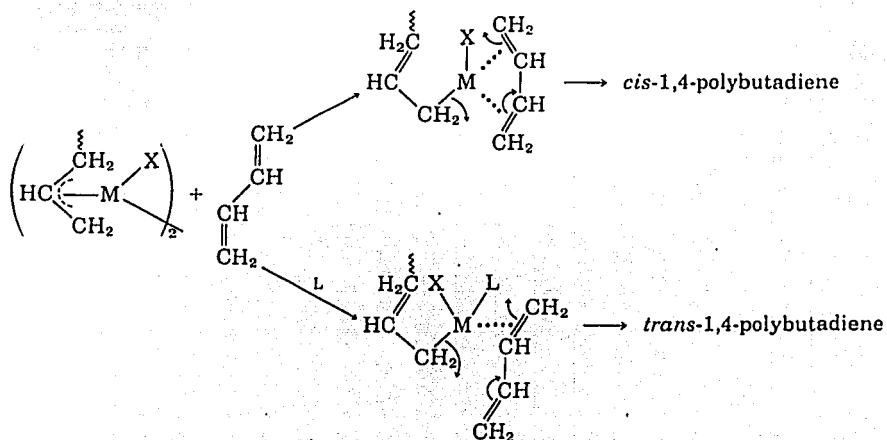
La combinación de dos o más ingredientes en el catalizador permitió tal variedad en la estructura de polímeros producidos que fue posible obtener en pocos años varias poliolefinas nuevas y polidienos nuevos, incluyendo entre otros el 1,4-poliisopreno alto-cis, el cual es esencialmente un duplicado del hule natural *Hevea brasiliensis*, y un grupo de hules 1,4-polibutadieno alto-cis que son de gran importancia comercial ⁽³¹⁾.

Los catalizadores de metales de transición que promueven la adición cis son:

- 1) catalizadores base titanio que contienen yodo y trialquil aluminio,
- 2) catalizadores base cobalto que contienen halogenuros de alquil aluminio,
- 3) catalizadores base níquel que contienen trifluoruro de boro y trialquil aluminio.

Otros catalizadores permiten la preparación de *trans* 1,4-polibutadieno y 1,2-polibutadieno sindiotáctico e isotáctico. Generalmente π alil complejos de níquel, cobalto, titanio y rodio tienden a producir 1,4-polibutadieno, mientras cromo, molibdeno y paladio producen 1,2 polibutadieno ⁽³³⁾.

Ahora bien, ¿cómo se puede tener un control estereoquímico? Se han propuesto varios mecanismos; uno de ellos se puede observar en la siguiente figura ⁽³³⁾:



El catalizador Ziegler-Natta reacciona con el butadieno para dar el butadieno acomplejado al metal (M). En ausencia de ligandos (L) el butadieno tiene una coordinación bidentada, la cual da cis 1,4 polibutadieno, mientras que en presencia de ligandos más fuertes que el butadieno el monómero tiene una coordinación monodentada que da trans 1,4-polibutadieno ⁽³³⁾.

1.2.4.4. Polimerización catiónica

El butadieno tiene una reactividad relativamente baja en polimerizaciones catiónicas y da un polímero o de bajo peso molecular o altamente entrecruzado, por lo que no se utiliza comercialmente ⁽³¹⁾.

La polimerización catiónica del butadieno se lleva a bajas temperaturas (-78° C). Las primeras investigaciones usaron ácidos de Lewis (AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 y $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), como iniciadores obteniéndose altos porcentajes de polímero trans ⁽³³⁾.

Capítulo 2. ENTRECruzAMIENTO

Los dienos son simplemente alquenos que contienen dos dobles enlaces carbono-carbono. Si las uniones dobles alternan con un enlace simple se dice que es un dieno conjugado; estos pueden polimerizarse, como se vio en el capítulo anterior, de tal manera que en la cadena polimérica cada unidad monomérica aún contiene un doble enlace. Tanto el hule natural como los polidienos sintéticos (polibutadieno, (BR), hule butadieno estireno, (SBR)) contienen dobles enlaces que son de gran importancia porque permiten el entrecruzamiento, es decir formación de uniones o puentes entre cadenas diferentes ⁽³²⁾.

Existen ciertas sustancias que funcionan como agentes de entrecruzamiento y que son diferentes químicamente de las cadenas que enlazan; como es bien sabido, el azufre es el más común. El término que comenzó a usarse para el entrecruzamiento en el hule fue el de vulcanización¹; más recientemente, el término de curado ha tendido a reemplazar el de vulcanización y ambos se usan ahora como sinónimos para cualquier proceso de entrecruzamiento de hules ^(39, 40).

¹ Vulcano, Dios del fuego, mitología romana, está asociado a Efesto, Dios del fuego, de la mitología griega.

El término de **vulcanización** se utiliza en la industria del hule para referirse a la utilización de diversos procesos de formación de uniones cruzadas. La vulcanización se logra mediante el calentamiento del hule con el azufre o algunos compuestos de azufre y agentes aceleradores ⁽⁴¹⁾.

Cuanto más numerosos sean los puntos de unión menor será la restricción para que se presente deslizamiento molecular, hasta que finalmente en el hule duro (ebonita) la estructura se vuelve semejante a una resina termofija con uniones completamente cruzadas, como la baquelita (resina de fenol-formaldehído) ⁽⁴¹⁾.

Al diseñar un proceso para entrecruzar un hule para una aplicación particular hay que tomar en cuenta el mejor balance entre costo, factibilidad de procesamiento, la mejor combinación de propiedades apropiadas a la aplicación y a la preservación de estas propiedades por un periodo de tiempo tan largo como sea posible bajo las condiciones de uso ⁽⁴²⁾.

Los artículos usuales de hule, tales como llantas, no pueden ser fabricados sin llevar a cabo el proceso de vulcanización. Un hule no vulcanizado generalmente no es muy fuerte, no recupera su forma después de una gran deformación y puede ser muy pegajoso ⁽⁴³⁾.

El primer método comercialmente reconocido de vulcanización es atribuido a Charles Goodyear. Su proceso, calentamiento de hule natural con azufre, descubierto de manera accidental, fue el primero usado exitosamente en Springfield, Massachusetts en 1839. Tomas Hancock usó esencialmente el mismo proceso alrededor de un año más tarde, en Inglaterra. Desde aquel entonces, ha habido progresos continuos hacia el mejoramiento del proceso y en los artículos de hule vulcanizado resultantes, además del hule natural, muchos hules sintéticos se han producido, y también, muchas otras sustancias se han introducido como componentes de sistemas de vulcanizado ⁽⁴³⁾.

Los materiales elastoméricos o hules, se retractan enérgicamente a su forma aproximadamente original después de una gran deformación mecánica. La vulcanización es un proceso que incrementa la fuerza retráctil y reduce la cantidad de deformación permanente que queda después de retirar una fuerza de deformación. Así la vulcanización incrementa la elasticidad mientras que decrece la plasticidad. Esto va generalmente acompañado por la formación de una red molecular químicamente entrecruzada ⁽⁴³⁾.

De acuerdo a la teoría de elasticidad del hule, la resistencia a sufrir una deformación es proporcional al número de cadenas del polímero que soportan la red por unidad de volumen del elastómero. Una cadena de polímero de soporte es un segmento molecular

de polímero lineal entre dos uniones de la red. Un incremento en el número de uniones o entrecruzamiento da un incremento en el número de cadenas de soporte ⁽⁴⁴⁾.

La vulcanización es un proceso de producción de uniones químicas en una red por la inserción de entrecruzamiento entre cadenas del polímero. El entrecruzamiento puede ser un grupo de átomos de azufre en una cadena corta, un simple átomo de azufre, un enlace carbono-carbono, un radical orgánico polivalente, un grupo iónico o un ion metálico polivalente. El proceso se lleva a cabo usualmente calentando el hule, mezclado con el agente vulcanizante en un molde, bajo presión ^(36, 43).

A pesar de que muchos métodos diferentes se han propuesto para el entrecruzamiento de hules, pocos se han utilizado comercialmente ⁽⁴²⁾.

Un gran número de compuestos que no contienen azufre puede vulcanizar el hule, éstos generalmente caen en dos grupos, agentes oxidantes (selenio, telurio, peróxidos orgánicos, nitrocompuestos) y generadores de radicales libres (peróxidos orgánicos, compuestos azo) ^(45, 46).

Además de los compuestos mencionados anteriormente, el entrecruzamiento o vulcanizado se puede llevar a cabo por la acción de compuestos fenólicos, compuestos

derivados de benzoquinona o bismaleimidas, óxidos metálicos (óxido de zinc y óxido de magnesio) ⁽⁴³⁾, nitrocompuestos como m-dinitrobenceno y trinitrotolueno ⁽¹⁶⁾ o radiación de alta energía ⁽³⁶⁾.

Muchos tipos de elastómeros pueden ser vulcanizados por la acción de peróxidos orgánicos. El utilizar peróxidos para entrecruzar hules ha sido siempre de gran interés para químicos y físicos que trabajan en el campo de los elastómeros. Las razones de este interés se basan principalmente en las reacciones químicas relativamente simples involucradas y en la estructura simple de la red resultante ⁽¹⁸⁾.

Los sistemas de vulcanización más ampliamente usados basados en azufre y compuestos de azufre son mucho más complejos en mecanismos y producen más variedad de entrecruzamiento ⁽¹⁸⁾.

El primer reporte del uso de un peróxido orgánico como un agente de entrecruzamiento para un elastómero lo hizo Ostromislenski en 1915, quien usó peróxido de benzoilo para curar hule natural ^(16, 19-21). La función de cualquier peróxido en el entrecruzamiento de un hule es la producción de radicales libres. Estos radicales reaccionan con la cadena del polímero conduciendo finalmente a una red tridimensional químicamente entrecruzada ⁽¹⁹⁾.

El primer paso en el entrecruzamiento por peróxido es la descomposición de la molécula de peróxido para dar dos radicales libres ⁽⁴⁷⁾. El siguiente paso que se puede dar, en presencia de hules dieno es, o la abstracción de un átomo de hidrógeno en la posición alílica, o la adición del radical peróxido al doble enlace ⁽¹⁷⁾.

Desde los primeros años del siglo XX y hasta finales del mismo, pero sobre todo a mediados, (recuérdese el *boom* de la investigación que surgió debido a los acontecimientos de la Segunda Guerra Mundial) se encuentran reportados en la literatura científica estudios que una gran cantidad de investigadores realizaron acerca del entrecruzamiento de hule natural, hule isopreno, hule polibutadieno, hule estireno-butadieno con peróxidos como peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo y peróxido de *t*-butilo. En estos trabajos, los investigadores sugieren mecanismos de reacción, realizan estudios cinéticos y concuerdan en que la ruta de abstracción de un hidrógeno alílico predomina sobre la adición del radical peróxido al doble enlace del polímero, para llevar a cabo la unión entre dos cadenas de hule ^(43, 16-21, 22-27).

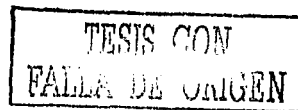
Existen muy pocos estudios reportados de entrecruzamiento térmico del hule polibutadieno en donde no intervenga ningún agente de vulcanización. Bellander *et al.* ⁽²⁸⁾ y Zeng y Ko ⁽²⁹⁾, reportan sus investigaciones de entrecruzamiento térmico a altas

presiones, 293 Mpa y 4 Gpa², respectivamente, para hules que son algunas veces procesados o usados bajo altas temperaturas y presiones en algunas aplicaciones industriales y experimentos científicos, especialmente en aplicaciones aeroespaciales.

Luttrop realizó en 1958 una investigación en la cual se estudiaron los hules "Buna S", "Buna N" y "Buna" para analizar su comportamiento en un proceso que denominó "termovulcanización" y reportó que los hules fueron calentados a 195° C por un periodo de dos horas sin ningún agente de vulcanización, obteniendo materiales entrecruzados con propiedades tensiles comparables a muestras de hule vulcanizadas con azufre y aceleradores que sirvieron de referencia ⁽³⁰⁾.

Dado que el hule es sometido a altas temperaturas hay una razón en sospechar que se llevan a cabo reacciones de degradación. Debido a que los polímeros son macromoléculas orgánicas, son estables solo bajo un cierto intervalo de temperatura, usualmente de 100 a 200° C. La alta sensibilidad térmica de las sustancias orgánicas deriva del hecho de que las moléculas están compuestas de átomos unidos por enlaces covalentes y la fuerza de estos enlaces es limitada. La energía de disociación para el enlace simple C-H es de 320-420 KJ/mol ⁽⁴⁸⁾.

² 1 M Pa = 9.869 atm; 1 G Pa= 9 862 atm



Los cambios que ocurren durante el tratamiento térmico de polímeros pueden ser caracterizados por los siguientes fenómenos: rompimiento de enlaces químicos; reacciones intramoleculares como ciclizaciones; en el caso de polímeros lineales puede ocurrir entrecruzamiento intermolecular, indicado por el aumento de peso molecular. Las poliolefinas lineales, se descomponen frecuentemente formando grandes cantidades de monómero ⁽⁴⁸⁾.

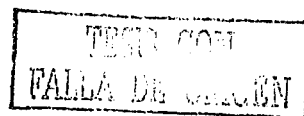
2.1. MECANISMOS DE REACCIÓN

Como ya se mencionó anteriormente, el paso de iniciación de entrecruzamiento inducido por peróxido es la descomposición del peróxido para dar radicales libres ⁽⁴³⁾:

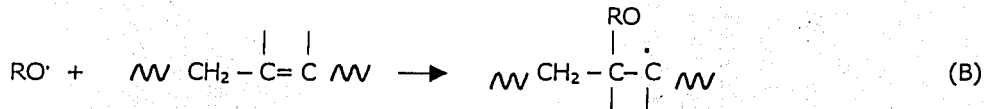
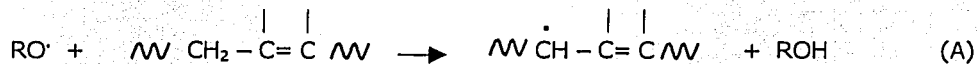


donde RO[·] es un radical alcoxil, alquil o aciloxil dependiendo del tipo de peróxido usado (por ejemplo el peróxido de dibenzoilo da un radical benzoiloxil mientras que el peróxido de dicumilo da radicales cumiloxil y metilo) ⁽²⁰⁾.

Los primeros artículos de entrecruzamiento con peróxidos ^(21, 23), indicaron que hay dos formas importantes en las que hules insaturados y radicales libres pueden reaccionar, una es por abstracción de hidrógeno de un grupo α-metileno y la otra es por adición al doble enlace.

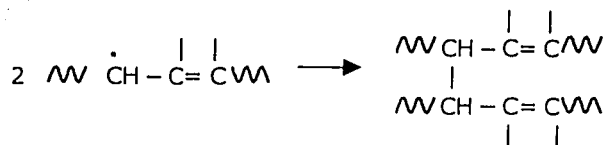


Algunos investigadores en trabajos posteriores ^(18-20, 22), concordaron en mencionar que si el elastómero es butadieno o derivado del butadieno (SBR), el siguiente paso, después de la descomposición del peróxido, es la abstracción de un átomo de hidrógeno de una posición alílica en la molécula del polímero, o bien, la adición del radical derivado del peróxido al doble enlace de la molécula:

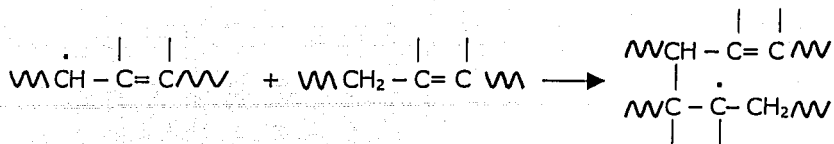


Para el isopreno la ruta de la abstracción predomina sobre la adición al doble enlace debido al impedimento estérico.

De la reacción (A), dos radicales libres poliméricos pueden unirse para dar un entrecruzamiento ⁽⁴³⁾:

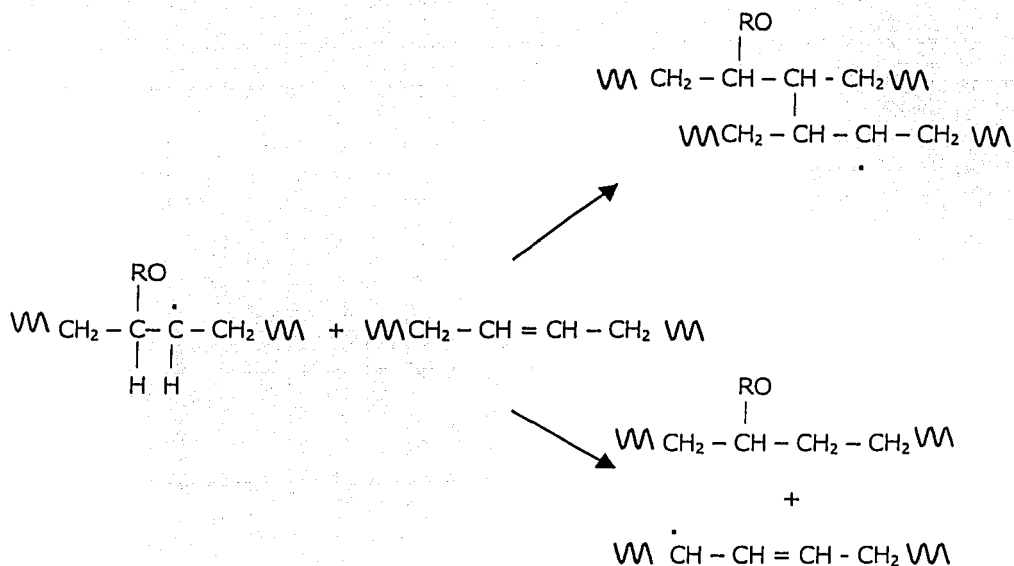


El entrecruzamiento podría también formarse cuando un radical libre polimérico se adiciona a un doble enlace:

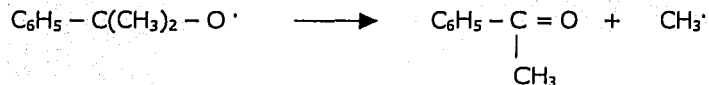


En este caso el entrecruzamiento ocurre sin la pérdida de un radical libre, así que el proceso puede ser repetido hasta la terminación por acoplamiento de radicales. El acoplamiento puede ser entre dos radicales poliméricos para formar un entrecruzamiento o por un proceso improductivo: un radical polimérico puede unirse a un radical derivado del peróxido. Si un radical polimérico se descompone para dar un grupo vinilo y un nuevo radical polimérico, el resultado es el rompimiento (*scission*) de la cadena polimérica.

El radical producido en la reacción (B) puede dar las siguientes reacciones ⁽²²⁾:

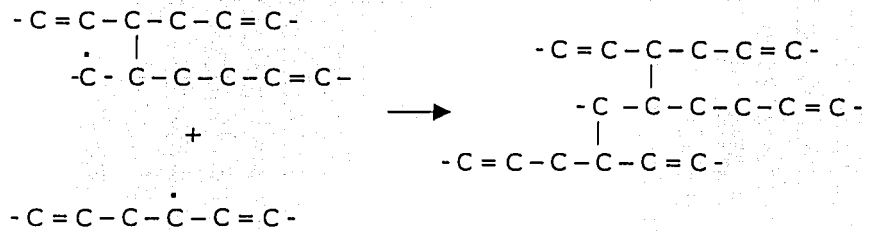
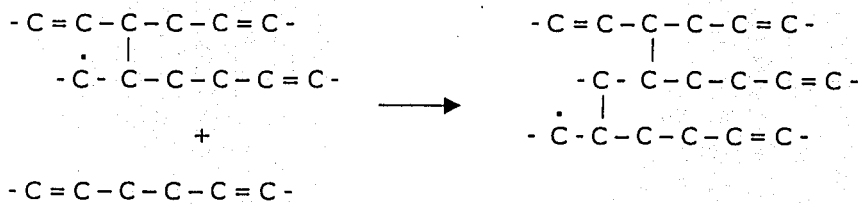
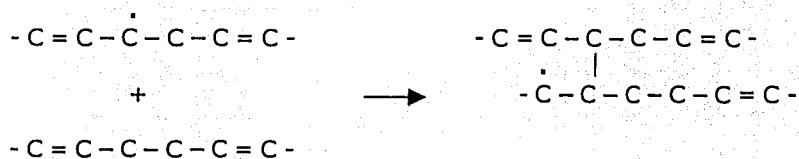
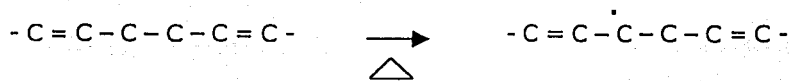


Ahora bien, en cuanto a los radicales de peróxido, por ejemplo, si se trata del peróxido de dicumilo, éste puede dar una reacción más, aparte de abstraer un hidrógeno de una cadena polimérica (PH) para formar un alcohol, también puede descomponerse y formar una cetona más un radical metilo el cual también puede abstraer hidrógenos de la cadena polimérica ⁽²⁰⁾.



Estudios sobre la determinación experimental de la concentración de alcohol, en caso de que el mecanismo que se dé sea el de la abstracción de hidrógeno, y la disminución de dobles ligaduras, en caso de que se dé el de adición a doble ligadura, indican que se da en mayor proporción, alrededor de 80%, el primer mecanismo ⁽²²⁾.

Ahora bien, ¿qué sucede con el mecanismo propuesto para un entrecruzamiento térmico?; Zen y Ko ⁽²⁹⁾ proponen un mecanismo para el cis-1,4-polibutadieno, el cual se indica en la siguiente figura (por simplificación no se representan los átomos de hidrógeno que están enlazados a cada átomo de carbono).



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Capítulo 3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

ENTRECRUZADOS

Los materiales entrecruzados covalentemente se forman por varias rutas, incluyendo entrecruzamiento de cadenas lineales de alto peso molecular. Son auténticas macromoléculas y su peso molecular es "infinito" ⁽⁴⁹⁾.

Un material entrecruzado está formado por una parte llamada **gel** y por otra llamada **sol**. Flory y Stockmayer definen un gel como una red infinita de estructura tridimensional ⁽⁴⁹⁾, mientras que el sol consiste de moléculas de tamaño finito, las cuales no forman parte de la red ⁽⁵⁰⁾.

Existen varias propiedades físicas y químicas que caracterizan a los geles. Entre ellas está la densidad de entrecruzamiento ⁽⁵¹⁾, otra es el porcentaje de gel, que indica la cantidad de material insoluble presente en el disolvente elegido y sus variaciones muestran los cambios en los sistemas de polimerización, una más es el índice de hinchamiento (swelling index). Un bajo índice de hinchamiento se refiere a un "gel duro" y usualmente indica la presencia de material que no se rompe si se somete a molienda. Un alto índice de

hinchamiento indica normalmente la presencia de un "gel flojo o suelto" que puede romperse fácilmente por molienda ⁽⁵²⁾. En otras palabras, nos puede indicar que tan cerrada o abierta está la red como para permitir que el disolvente quede atrapado en la misma.

Las densidades de entrecruzamiento pueden ser determinadas por: métodos mecánico-dinámicos ^(50, 53-55), hinchamiento al equilibrio en disolventes (equilibrium swelling) ^(44, 51, 56), esfuerzo-deformación (stress-strain) ⁽⁵⁶⁻⁵⁸⁾, espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y carbono, ¹H-NMR y ¹³C-NMR, respectivamente ^(29, 59). Por otro lado, el porcentaje de gel puede ser obtenido mediante el método ASTM D 3616-95 ⁽⁵²⁾, por extracción utilizando un equipo de Soxhlet ⁽³⁹⁾, por separación en un equipo de ultracentrifugación ^(12, 13), este último se utiliza tanto para macrogeles como para microgeles.

Las propiedades dinámicas de un material pueden ser definidas en términos de su módulo elástico compuesto por G' , módulo de corte, y por G'' , módulo de pérdida, y se pueden relacionar con el entrecruzamiento de un hule. El módulo es una variable que depende de la temperatura y del grado de entrecruzamiento del material ⁽⁵⁵⁾.

Las densidades de entrecruzamiento de un hule se pueden estimar usando un reómetro para medir el módulo de corte, G' , de hules no entrecruzados y entrecruzados, obteniéndose diferencias entre sus valores de G' debidos a los entrecruzamientos químicos. Estas diferencias permiten estimar la densidad de entrecruzamiento, basados en la teoría clásica de la elasticidad de hules ⁽⁵⁴⁾.

Un gel debe indicar una meseta en un experimento de corte oscilatorio, es decir, el valor de G' , exhibe una pronunciada meseta extendida por tiempos del orden de segundos, mientras que G'' es considerablemente más pequeña ⁽⁴⁹⁾.

Por lo que respecta a las determinaciones de hinchamiento al equilibrio en disolventes, éstas han sido extensamente usadas para estimar las densidades de entrecruzamiento, usualmente a través de la ecuación de Flory-Rehner ⁽⁵¹⁾, basada en la teoría clásica de la elasticidad del hule y que involucra parámetros termodinámicos.

Si un gel entrecruzado químicamente se sumerge en un exceso de líquido, el tamaño de la muestra puede cambiar o permanecer constante y después de cierto tiempo se alcanza un equilibrio; por lo tanto, el volumen variará de un valor inicial a un valor de equilibrio ⁽⁴⁹⁾.

Muchos investigadores han calculado la densidad de entrecruzamiento a partir del hinchamiento al equilibrio, con la ecuación de Flory-Rehner ^(17, 19, 22, 25, 28, 60, 61). Dicha ecuación determina la densidad de entrecruzamiento a partir de v_r , que es la fracción volumétrica del hule en el gel hinchado con el disolvente ^(51, 62).

$$\nu = \frac{1}{M_n} = \frac{-(\ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2)}{\rho_r V_0 (v_r^{1/3} - v_r/2)}$$

Donde:

ν representa la densidad de cadenas en la red en moles de cadenas por gramo de hule, M_n es el peso molecular promedio de las cadenas en la red entre los puntos de entrecruzamiento,

χ es la constante de interacción característica entre el hule y el disolvente denominada comúnmente como "constante de Huggins de interacción polímero-disolvente",

ρ_r es la densidad del hule no entrecruzado,

V_0 es el volumen molar del disolvente.

Estas relaciones derivadas de la teoría estadística y de la termodinámica de mezclas de disolvente con cadenas poliméricas entrecruzadas, son estrictamente aplicables sólo a redes hipotéticas libres de enredos (no traslapadas ni enmarañadas (entanglements)) y cadenas terminales ⁽⁵⁶⁾.

Por otra parte, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$) se ha aplicado para determinar cuantitativamente la densidad de entrecruzamiento tanto para hules entrecruzados térmicamente como para los entrecruzados con compuestos de azufre ^(28, 59-61).

Como ya se había mencionado, para cuantificar el porcentaje de gel y de sol se cuenta con el método ASTM D 3616-95 ⁽⁵²⁾, con la técnica de extracción utilizando un equipo de Soxhlet ⁽³⁹⁾ y también por medio de la determinación del material no soluble separado en un equipo de ultracentrifugación ^(12, 13).

Por otra parte, la extracción de sustancias solubles de un hule por un disolvente, es un fenómeno de difusión. En el caso de un hule vulcanizado, éste actúa como una membrana semipermeable. Poco tiempo después de comenzar la extracción el hule se hincha a su máxima capacidad por absorción del líquido disolvente seleccionado el cual forma una solución concentrada con las sustancias a extraer dentro del hule. El disolvente externo del hule se renueva continuamente. Debido a que hay un gradiente de concentración entre el líquido interno y externo, comienza la difusión de las sustancias solubles hacia el líquido de menor concentración, que en este caso es el externo. El estudio del proceso de extracción es un ejemplo del fenómeno de difusión, y la ley fundamental que lo estudia es la Primera Ley de Fick ⁽³⁹⁾.

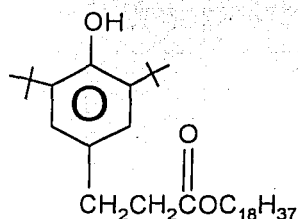
Capítulo 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES, SUSTANCIAS, EQUIPO Y MATERIAL DE LABORATORIO

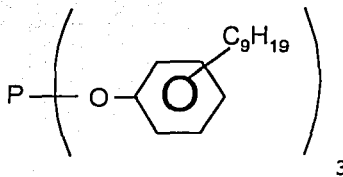
- Hule Polibutadieno Solprene[®] 200, parcialmente acoplado, producido por Dynasol Elastómeros S. A. de C. V. (DESC Corporation, México), hule polimerizado en solución con butillitio como iniciador ^(38, 63, 64, 75). Estabilizado con el 0.3% en peso del antioxidante Irganox[®] 1076 (octadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) (Ciba-Geigy) ^(65, 66) como antioxidante primario y 0.7% en peso de TNPP (tris (nonilfenil)fosfito) (Argus Chemical Corp.) o NAUGARD[®] P (UNIROYAL CHEMICAL) ⁽⁶⁶⁾ como antioxidante secundario, o bien, Irganox[®] 1520 (Fenol, 2-metil-4,6-bis ((octiltio)metil)) (Ciba-Geigy) de 0.07% a 0.12 % y TNPP de 0.10% a 0.28%.¹ Con una microestructura molecular de 1,4-cis (35%), 1,4-trans (55%) y 1,2 vinilo (10%) ^(38, 63), Mw de la parte lineal 130 kg/mol, Mw de la fracción acoplada 490 Kg/mol, ver cromatograma de GPC en el apéndice 1.

- Hule Polibutadieno Taktene[®] 1202 producido por Bayer Inc. (Polysar Inc., Polymer Corporation Ltd. Sarnia, Ontario Canadá). Polimerizado en solución con un catalizador de cobalto, tipo Ziegler-Natta ^(63, 64, 76), estabilizado con el antioxidante Irganox[®] 1076

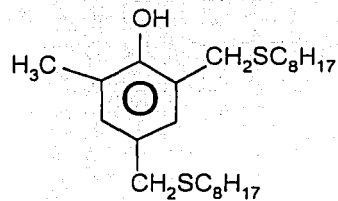
(octadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxihipocinamato) (Ciba-Geigy) ^(65, 66) y el antioxidante TNPP (tris(nonilfenil)fosfito) (Argus Chemical Corp., (66)).¹ Con una microestructura molecular de 1,4-cis (~98%), 1,4-trans (<1%) y 1,2 vinilo (<1%) ^(63, 64), Mw 416 Kg/mol, ver cromatograma de GPC en el apéndice 1.



octadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxihipocinamato
Irganox[®] 1076



tris (nonilfenil)fosfito
TNPP



(Fenol, 2-metil-4,6-bis ((octiltilio)metil))
Irganox[®] 1520

- Hule Polibutadieno Ubepol[®]-BR 15H producido por UBE INDUSTRIES, Ltd. (Japón)² con una microestructura molecular de 1,4-cis (~98%), 1,4-trans (<1%) y 1,2 vinilo (<1%) ⁽⁷⁷⁾, Mw 367 Kg/mol, ver cromatograma de GPC en el apéndice 1.

Las sustancias, equipo y material de laboratorio utilizados se describen en el apéndice 3.

¹ La información acerca del tipo y de la concentración de los antioxidantes es dudosa y aunque se realizaron análisis de IR y RMN, es difícil detectarla ya que su concentración es muy baja. Los resultados se encuentran en el apéndice 2.

² Se llevaron a cabo análisis de IR y RMN en muestras de hules para averiguar tipo y concentración de antioxidantes. Los resultados se encuentran en el apéndice 2.

4.2. PROCEDIMIENTO

4.2.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se llevaron a cabo dos series de experimentos:

- Primera serie: entrecruzamiento térmico de hules en masa,
- Segunda serie: entrecruzamiento térmico de hules en solución.

Las variables que se tomaron en cuenta fueron:

- 1) Temperatura
- 2) Tipo de atmósfera (sin y con gas nitrógeno)
- 3) Tipo de hule, alto cis, bajo cis
- 4) Presencia de grupos vinilos
- 5) Presencia o ausencia de antioxidantes

Siguiendo un diseño factorial de dos niveles con cinco variables ⁽⁶⁸⁾, para la primera serie, se tiene que el número de experimentos a realizar son 32 ya que:

$$2^5 = 32$$

pero como la variable, presencia de grupos vinilos, es dependiente de la estructura molecular cis, ya que se parte de hules comerciales disponibles, realmente resultaron ser 16 experimentos, $2^4 = 16$.

En la Tabla 4.1 se presenta las variables estudiadas (columna 1) y los dos niveles del diseño factorial usados (columnas 2 y 3) para la primer serie de experimentos (entrecruzamiento térmico en masa). Los niveles están etiquetados como "-" y "+" para los valores bajo y alto respectivamente. La Tabla 4.2 representa la matriz de diseño y los niveles utilizados para cada uno de los 16 experimentos resultantes de este diseño.

Para la segunda serie de experimentos, las variables que se tomaron en cuenta fueron:

- 1) Estructura molecular
- 2) Presencia o ausencia de antioxidantes

Resultando un diseño de $2^2 = 4$ el cual se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.1 Niveles de variables para el diseño de experimentos

Variable	Nivel	
	-	+
Temperatura	135° C	190° C
Atmósfera	sin nitrógeno	con nitrógeno
Estructura molecular	bajo cis, 35%	alto cis, ~98%
Presencia de grupos vinilo	<1%	10%
Antioxidante	sin antioxidante ausencia	con antioxidante presencia

Tabla 4.2 Matriz de diseño para los 16 experimentos en masa.

Experimento	Variables				
	Temperatura	Atmósfera	Estructura Cis	Química Vinilos	Antioxidante
1	-	-	-	+	-
2	-	-	-	+	+
3	-	-	+	-	-
4	-	-	+	-	+
5	-	+	-	+	-
6	-	+	-	+	+
7	-	+	+	-	-
8	-	+	+	-	+
9	+	-	-	+	-
10	+	-	-	+	+
11	+	-	+	-	-
12	+	-	+	-	+
13	+	+	-	+	-
14	+	+	-	+	+
15	+	+	+	-	-
16	+	+	+	-	+

Tabla 4.3 Matriz de diseño para los 4 experimentos en solución

Experimento	Variables				
	Temperatura 170° C	Atmósfera	Estructura CIS	Química Vinilos	Antioxidante
1	+	+	-	+	-
2	+	+	-	+	+
3	+	+	+	-	-
4	+	+	+	-	+

En un inicio no se sabía que tipo de proceso de polimerización se había usado para la producción de los hules utilizados. En el caso de que fueran hules obtenidos por un proceso de polimerización en emulsión, donde se utilizan monohidroperóxido de diisopropilbenceno e hidroperóxido de *p*-mentano⁽³³⁾, estos hules podrían tener peróxidos, por lo que se quiso verificar la presencia de trazas de peróxidos, ya que éstas podrían participar en la formación de radicales para iniciar las reacciones de entrecruzamiento, para lo cual se llevó a cabo un análisis cualitativo colorimétrico para identificar peróxidos orgánicos^(69, 70), el cual consistió en hacer una mezcla de:

1 mg de cromito de potasio KCrO_2 (cromo III)

1 ml de agua destilada y desionizada

1 gota de una solución 2 N de NaOH.

Esta mezcla se añadió a cada hule disuelto en tolueno, se calentó ligeramente, observando si se presentaba algún viraje de color, ya que en presencia de peróxidos hay un cambio de color verde a amarillo, donde el cromo III al ser atacado por un agente oxidante se transforma en Cr^{VI} formando ión cromato CrO_4 cuya solución es amarilla^(69, 70). No se presentó dicho cambio. Posteriormente se supo que los hules Solprene[®] 200, Taktene[®] 1202 y Ubepol[®] BR 15H proceden de procesos de polimerización en solución, el primero en un proceso de polimerización aniónica con butillitio como iniciador y los otros dos con un catalizador de cobalto tipo Ziegler-Natta^(38, 64), y en las formulaciones de los procesos de polimerización en solución no se utilizan peróxidos⁽³³⁾.

4.2.2. PRIMERA SERIE (ENTRECRUZAMIENTO TÉRMICO EN MASA)

4.2.2.1. Hules con antioxidante y sin nitrógeno:

Esta serie de experimentos se hizo con un interés comercial para estudiar en qué porcentaje se entrecruzan los hules en presencia de antioxidantes, ya que en la industria, por ejemplo en la producción de HIPS, los hules se utilizan con los antioxidantes que les agregan para protegerlos durante su almacenamiento.

Se cortaron pequeños rectángulos de 5 x 3 cm con un espesor aproximado de 2 mm de los tres diferentes hules (Solprene[®] 200, Taktene[®] 1202, y Ubepol[®] BR15H), sin recibir ningún tratamiento previo con el fin de eliminar el antioxidante, es decir, tal como se reciben comercialmente. Se tomó un rectángulo de cada hule, se insertó un pequeño gancho de alambre de cobre en la parte central de uno de los extremos laterales de 3 cm y se colgaron en el centro, sujetos por el gancho, de un soporte de acero inoxidable, que se mandó fabricar ex profeso, para introducirlos a un horno de vacío (Precision, modelo 19), de tal manera que los hules ocuparan sólo la parte central del horno, como se puede apreciar en la Figura 4.1. Inicialmente, se utilizó todo el espacio interno del horno, pero al hacer las caracterizaciones de los primeros materiales entrecruzados obtenidos se encontró que no había consistencia en los resultados, en cuanto al porcentaje de gel, por lo que se trató de averiguar cual era la variación de la temperatura dentro del horno.

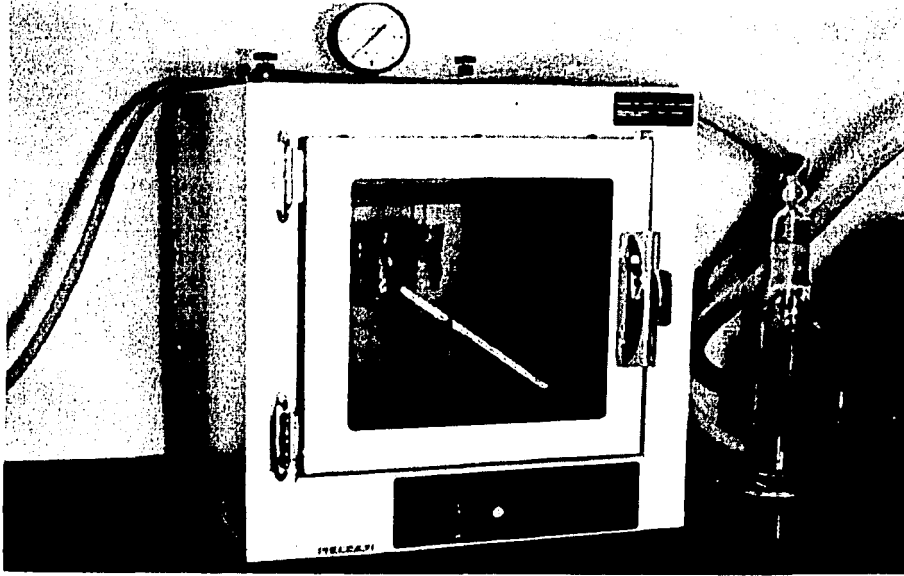


Figura 4.1 En esta figura se puede apreciar el horno de vacío con las muestras de hule colocadas en la parte central del horno.

Se encontró, que tanto en el fondo como en la parte cercana a la puerta de cristal había una variación de 10° C con respecto al centro, y entre estas dos casi de 20° C, presentándose la menor temperatura cerca de la puerta (debido a que la puerta de cristal templado no es aislante y hay pérdidas de calor por difusión) y la mayor en el fondo (debido a la acumulación de calor ya que no se presentan corrientes dentro del horno).

También se encontró que cerca de las superficies superior e inferior era mayor la temperatura. Esto obligó a usar sólo el centro del horno, por lo que el espacio disponible fue reducido. Se pensó en usar un pequeño ventilador que hiciera mantener uniforme la temperatura, pero como se trabajó a temperaturas arriba de 100° C y por periodos de hasta 8 horas, se requería de que el ventilador estuviera construido de un material resistente y que las baterías soportaran esas temperaturas.

La manera de introducir las muestras fue la siguiente: el horno se calentaba, aproximadamente 10° C arriba de la temperatura de trabajo, pues al abrir el horno, la temperatura descendía rápidamente; de inmediato se introducían las muestras de hule, se cerraba el horno y se accionaba la bomba de vacío alcanzando una presión de 0.8 mm Hg, controlando la temperatura de trabajo con la perilla de control de temperatura.

A un tiempo determinado, el horno se abría, se sacaban las muestras, se enfriaban bajo un chorro de agua fría, a una temperatura aproximada de 20° C, se secaban con papel absorbente y se guardaban para su posterior caracterización. Los tiempos de muestreo fueron cada 15 minutos la primera hora, cada 30 minutos la segunda hora y cada hora las siguientes horas hasta llegar a 8 horas. Esta serie de experimentos, se llevó a cabo en un intervalo de temperatura, desde 100° C hasta 190° C (abajo de 100° C los hules no se vieron afectados y 200° C era la temperatura límite de operación del horno) con el fin de

conocer cuál era el comportamiento del entrecruzamiento y para escoger las dos temperaturas (alta y baja) más adecuadas para los posteriores experimentos.

4.2.2.2. Hules sin antioxidante y sin nitrógeno:

La importancia de llevar a cabo reacciones de hule sin antioxidante radica principalmente en averiguar cual es la influencia de la estructura química de los hules en las reacciones de entrecruzamiento (cinética de entrecruzamiento). El eliminar a los antioxidantes permite obtener estimados más precisos de las constantes cinéticas de reacción, si no se eliminaran, los valores de las constantes cinéticas estarían determinados por la concentración y tipo de antioxidante.

La manera de eliminar el antioxidante fue la siguiente: se cortaron aproximadamente 20 g de cada uno de los hules en pequeños trozos, y se pesaron, éstos se disolvieron por separado en tolueno y se precipitaron con metanol, dos veces consecutivas. Los precipitados se extendieron sobre tela teflón y se secaron en el horno de vacío a temperatura ambiente hasta obtener peso constante, quedando una lámina de hule de aproximadamente 2 mm de espesor. El rendimiento obtenido fue de 97% a 98% en peso de hule sin antioxidante. A estos materiales se les hizo análisis de IR y RMN para asegurarnos que no contenían antioxidantes. Ver espectrogramas, apéndice 2.

Cabe mencionar que las muestras de hule, tanto las que contenían antioxidante, como a las que se les eliminó el antioxidante, se guardaron en la oscuridad, dentro de cajas de cartón, con un desecante, para evitar la humedad, y alejadas de fuentes de calor. Se trató de utilizar lo más pronto posible los hules que no contenían antioxidante, evitando almacenarlos por grandes periodos de tiempo, a lo más un mes, tiempo durante el cual se llevaban a cabo los experimentos.

Los hules sin antioxidante, se desprendieron de la tela teflón cortándose en pequeños rectángulos de 3 x 5 cm, y se procedió a introducirlos en el horno de vacío como se mencionó anteriormente.

4.2.2.3. Hules sin antioxidante y con nitrógeno:

Se realizaron otros experimentos, llevándose a cabo el mismo procedimiento que se describió anteriormente, pero con atmósfera inerte, para lo cual se adaptó al horno de vacío un cilindro de gas nitrógeno A. P. (99.998%), como se muestra en la Figura 4.2, e introduciendo el gas antes, durante, y por un pequeño lapso después de la introducción de las muestras (aproximadamente 3 minutos), con la puerta del horno cerrada, tratando de crear una atmósfera de nitrógeno y posteriormente se cerraba el tanque de nitrógeno y se accionaba la bomba de vacío.

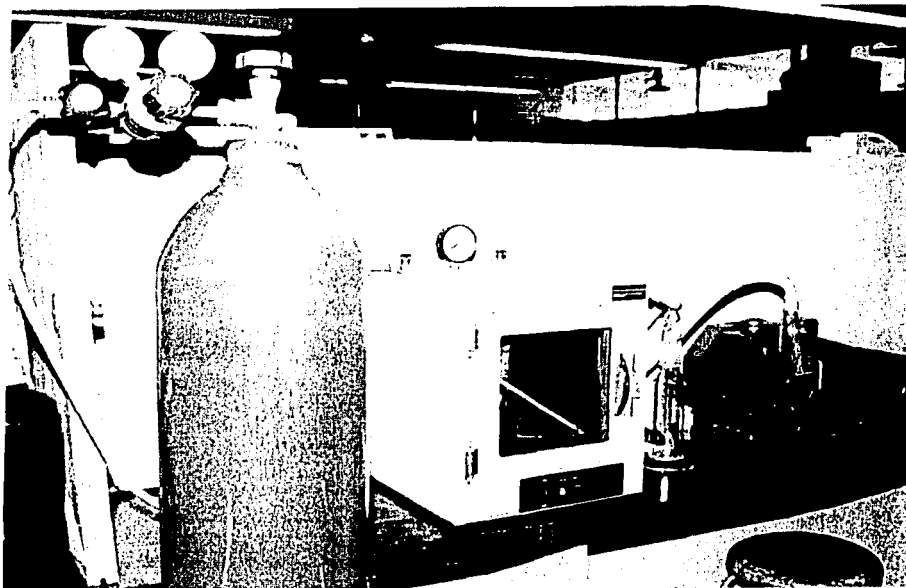


Figura 4.2 Aquí se observa el horno de vacío conectado a un cilindro de gas nitrógeno de alta pureza.

4.2.3. SEGUNDA SERIE (ENTRECruzamiento Térmico en Solución)

Se consultó en la literatura ⁽³⁹⁾ los disolventes en los que es soluble el hule polibutadieno, escogiendo aquellos de alto punto de ebullición. Los disolventes seleccionados se enlistan en la Tabla 4.4.

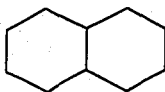
Tabla 4.4 Disolventes de alto punto de ebullición en los que son solubles los hules

Solprene® 200, Taktene® 1202 y Ubepol® BR 15H

Disolvente	Temperatura de ebullición ° C
o-diclorobenceno	179
dioxano	101
etilbenceno	136
nitrobenceno	210
piridina	115
decalina (mezcla cis-trans)	189-191

Se eligió el disolvente decahidronaftaleno, $C_{10}H_{18}$, (Decalina[®]), el cual tiene muy baja toxicidad y es estable, además de que no produce reacciones secundarias.

La decalina está constituida por dos anillos de seis miembros que tienen dos átomos de carbono adyacentes en común.



La unión entre los dos anillos puede ser cis o trans; así, existen dos isómeros geométricos de la decalina, la decalina cis y la decalina trans. Los dos anillos de la decalina se

encuentran en una conformación de silla. En la Figura 4.3 se encuentran las proyecciones en perspectiva de la decalina *cis* y *trans* ⁽⁷¹⁾.

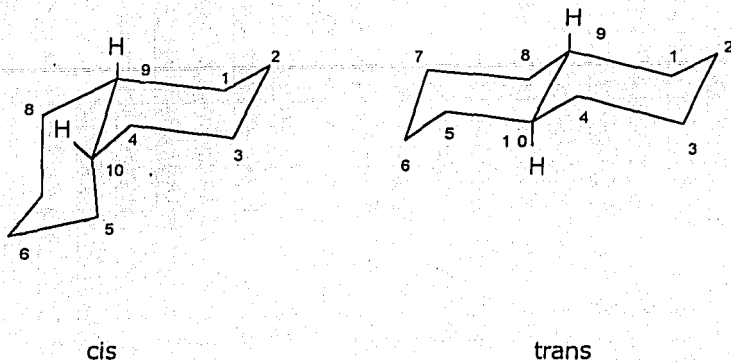


Figura 4.3 Conformaciones de silla de la decalina *cis* (ecuatorial-axial) y *trans* (axial-axial).

4.2.3.1. Hules con antioxidante en solución:

Se prepararon soluciones de los tres hules (Solprene[®] 200 con 35% *cis* y Taktene[®] 1202 y Ubepol[®] BR-15H con 98% *cis*) con antioxidante al 5% en Decalina[®] (mezcla *cis*+*trans*), con el fin de utilizar estos experimentos como blanco en futuras reacciones con estireno que se harán como parte del proyecto de investigación para HIPS, como se mencionó en la introducción del presente trabajo. Se agregaron 12 ml con una bureta en cada vial para Head space previamente identificado, se colocó el septum de TFE/silicón y se engargoló, se purgó el oxígeno inyectando nitrógeno por dos minutos. Ver Figura 4.4.

Diez viales de cada solución de hule, se sumergieron en el aceite silicón a la temperatura de 170° C contenido en el recirculador que sirve como baño, sujetados por la gárgola con un alambre a una red metálica apoyada en la superficie del recirculador para evitar que se movieran. Todo esto se llevó a cabo dentro de una campana de extracción, como se puede observar en la Figura 4.5.

Se escogió esa temperatura (170° C) para trabajar en condiciones seguras, pues se calculó la temperatura de ebullición a la presión de 585 mm Hg (presión de la Cd. Universitaria) por medio de la ecuación de Antoine la cual resultó para cis Decalina® de 184.7° C y para trans Decalina® de 176.3° C (72). Ver apéndice 5.

Se midió la temperatura interna en el centro de un vial con el termopar siendo para un vial que contenía sólo Decalina® de 165° C y para un vial con hule en solución de 170° C.

A diferentes tiempos, desde ½ hora hasta 8 horas, se sacó un vial de cada solución de hule, inmediatamente se enfriaron bajo un chorro de agua a una temperatura de 20° C aproximadamente. Posteriormente, los viales se destaparon y el contenido de cada vial se vertió en un vaso de precipitado y el hule contenido en la solución de Decalina® se precipitó con metanol.

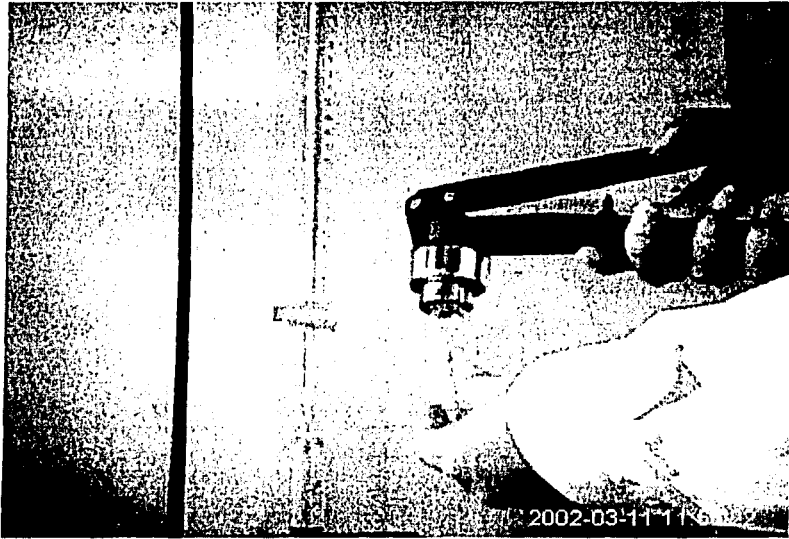


Figura 4.4 En esta figura se muestran los viales para "Head space" y la manera en que se engargolan.

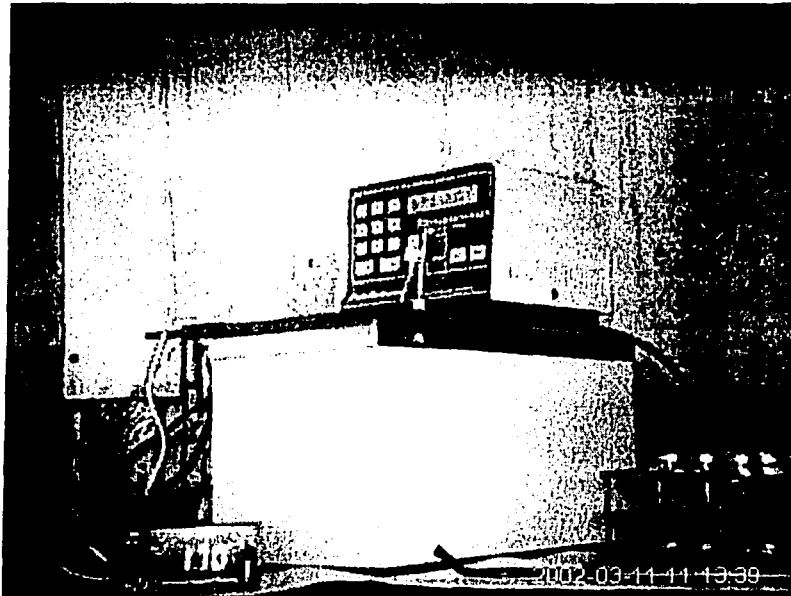


Figura 4.5 En este recirculador, utilizado como baño, se sumergen los viales en aceite sílicón a la temperatura de 170° C.

Los precipitados se colocaron sobre un círculo de tela teflón pegado a la superficie interna de una caja petri. Las cajas petri se introdujeron al horno de vacío para secar su contenido a temperatura ambiente por un espacio de 5 o 6 días, hasta obtener peso constante del hule seco precipitado. Se prefirió no calentar para evitar que continuara el entrecruzamiento.

Una vez que se obtuvo el peso constante de las muestras de hule, se procedió a caracterizarlas.

4.2.3.2. Hules sin antioxidante en solución:

Se repitió el mismo procedimiento pero con soluciones de hules sin antioxidante.

4.3. CARACTERIZACIÓN

El método de trabajo fue tal que las muestras de los tres diferentes hules ya entrecruzados fueran caracterizadas lo más pronto posible, evitando guardarlas por mucho tiempo.

De las técnicas utilizadas para caracterizar los geles de los hules entrecruzados se probaron: para la medición del porcentaje de gel y de swelling index (índice de hinchamiento) el método ASTM D 3616-95 ⁽⁵²⁾ (con modificaciones que se explican adelante), y para la medición del porcentaje de gel, los métodos de extracción ⁽³⁹⁾ y de ultracentrifugación ^(12, 13).

Dada la gran cantidad de materiales a caracterizar se prefirió utilizar el método ASTM D 3616-95, éste resultó práctico, ya que se pudo hacer múltiples análisis al mismo tiempo, (hasta 12, limitados por el tamaño del horno de vacío), y por su constante uso se llegó a manejar con gran destreza. Debido a que el manejo de geles es difícil, este método debe llevarse a cabo con mucho cuidado evitando pérdidas de material para no tener mediciones erróneas.

El método de extracción por medio del equipo de soxhlet (ver apéndice 6), aunque es un buen método, no resultó ser práctico en este caso ya que en ocasiones, para obtener el peso constante de gel, en una muestra de hule entrecruzado, era necesario extraer por 72 horas o más.

El método de separación de gel por ultracentrifugación ^(12, 13) (ver apéndice 7), se utilizó para averiguar si había formación de microgeles en los hules con los que se trabajó, no

encontrándose la presencia de éstos y, posteriormente, el método fue usado para medir el porcentaje de gel y los resultados obtenidos coincidieron bastante bien con los del método ASTM D 3616-95 (modificado). Este método, aunque nos proporciona resultados más rápido que el método ASTM D 3616-95, no fue preferido ya que se contaban con pocos tubos especiales para el rotor de la ultracentrífuga y el acceso al equipo era limitado.

En el CID (Centro de Investigación y Desarrollo del Grupo DESC) se ha instrumentado una técnica para caracterizar geles que consiste en haber hecho ciertas modificaciones al método ASTM D 3616-95 ⁽⁵²⁾, ya que para llevarlo a cabo es necesario un equipo especial, el cual es costoso y difícil de conseguir. Este equipo se sustituye con un frasco de vidrio de 120 ml con tapa y con una malla metálica de acero inoxidable para gel (malla 100). Dicha técnica se aprendió en las instalaciones del CID y fue utilizada para llevar a cabo la caracterización de nuestros materiales entrecruzados.

Este método se llevó a cabo en una campana de extracción, el equipo utilizado se puede observar en la Figura 4.6. Dicho método consistió en:

- 1) Cortar con unas tijeras limpias aproximadamente 0.4 g de una muestra de hule entrecruzado en pequeñas tiras de aproximadamente 5 mm de largo por 1 mm de ancho y 2 mm de espesor y pesar.

- 2) Colocar las tiras de hule dentro de un frasco de vidrio de 120 ml que contiene 100 ml de tolueno.
- 3) Tapar perfectamente el frasco para evitar fugas y etiquetar con su clave de identificación.
- 4) Colocar el frasco dentro de una caja de cartón con tapa que funciona como una cámara oscura, y dejarlo reposar por un periodo de 16-20 horas.
- 5) Después de este tiempo, colocar la malla de acero inoxidable de malla 100, de 15 X 15 cm, previamente pesada y doblada en cuatro cuadrantes abiertos en forma cónica, en un embudo de vidrio y filtrar reteniendo el gel en la malla y recibiendo el sol en un vaso de precipitado. Inmediatamente después colocar la malla con el gel dentro de un bote de plástico de HDPE de 500 ml de boca ancha y tapa hermética, previamente pesado, taparlo perfectamente y pesarlo, cuidando de que el gel no se salga de la malla. Esto sirve para determinar el índice de hinchamiento (Swelling Index).
- 6) Sacar la malla con el gel del bote de plástico y secar la malla con el gel en horno de vacío a 40° C.
- 7) Tomar una alícuota de 20 ml de sol y colocarla en una charola de aluminio previamente pesada con su clave de identificación.
- 8) Evaporar a 80° C el contenido de la charola en el horno de vacío reteniendo los vapores en una trampa de vapor.
- 9) Guardar la malla con el gel seco y la charola en el desecador, y una vez frías, pesarlas.

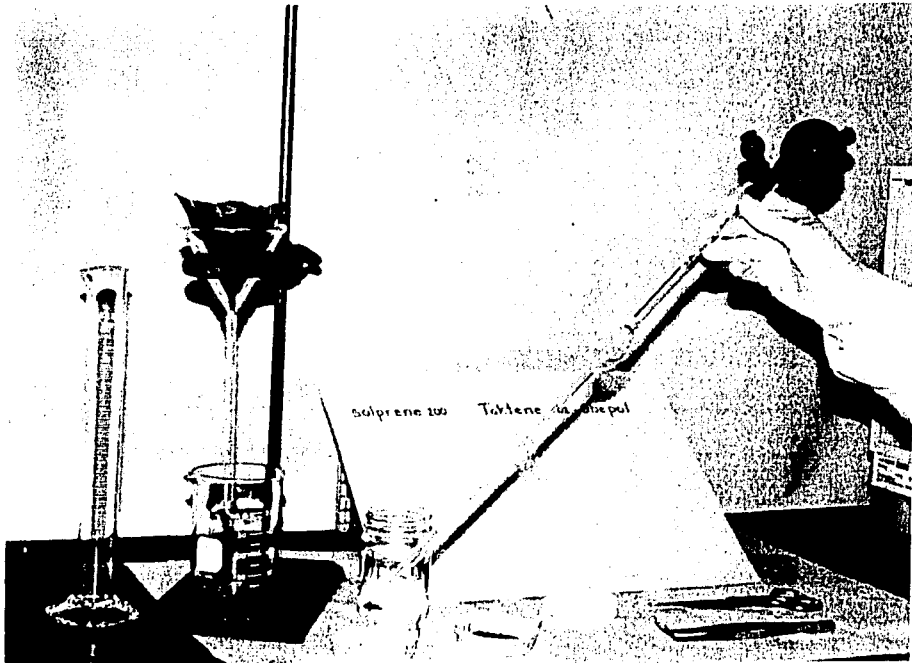


Figura 4.6 Material utilizado para llevar a cabo la medición del porcentaje de gel por medio de modificaciones hechas al método ASTM D 3616-95.

Los frascos de vidrio, botes de plástico y sus tapas se lavan perfectamente y se secan para usarlos nuevamente. Las mallas de acero inoxidable se calcinan por 2 horas a 400°C para eliminar el gel pegado y poder reutilizarlas.

Determinación del porcentaje de gel:

$$\frac{A - 5(C-B)}{A} * 100 = \% \text{ de gel}$$

Determinación del índice de hinchamiento (Swelling Index):

$$\frac{\text{masa de gel hinchado}}{\text{masa de gel seco}} = \frac{F - G - E}{D - E} = \text{S. I.}$$

Donde:

A = Peso de la muestra de hule entrecruzado (aproximadamente 0.4 g)

B = Peso de charola de aluminio vacía

C = Peso de la charola con sol seco

D = Peso de la malla con gel seco

E = Peso de la malla

F = Peso del bote de plástico de HDPE con tapa hermética conteniendo malla con gel hinchado.

G = Peso del bote de plástico de HDPE con tapa hermética

En muchos casos se midió el volumen restante de solución con una probeta, se sumó a la alícuota y tomando en cuenta que el volumen de 0.4 g de hule entrecruzado es muy pequeño comparado con los 100 ml, el disolvente que faltaba para completar los 100 ml

originales, se encontraba contenido en el gel hinchado, esto se corroboró restando el peso del gel seco al peso de gel hinchado y por densidad se calculaba el volumen del disolvente contenido en el gel hinchado, suponiendo que no hay variaciones de densidad del disolvente. Las mediciones de contenido de sol se hicieron por duplicado.

Capítulo 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

A continuación se presenta en el siguiente diagrama los experimentos que se llevaron a cabo, los resultados obtenidos de la medición del porcentaje de gel se muestran en las Tablas 5.1-5.4, estos valores se encuentran graficados en las Figuras 5.1-5.24.

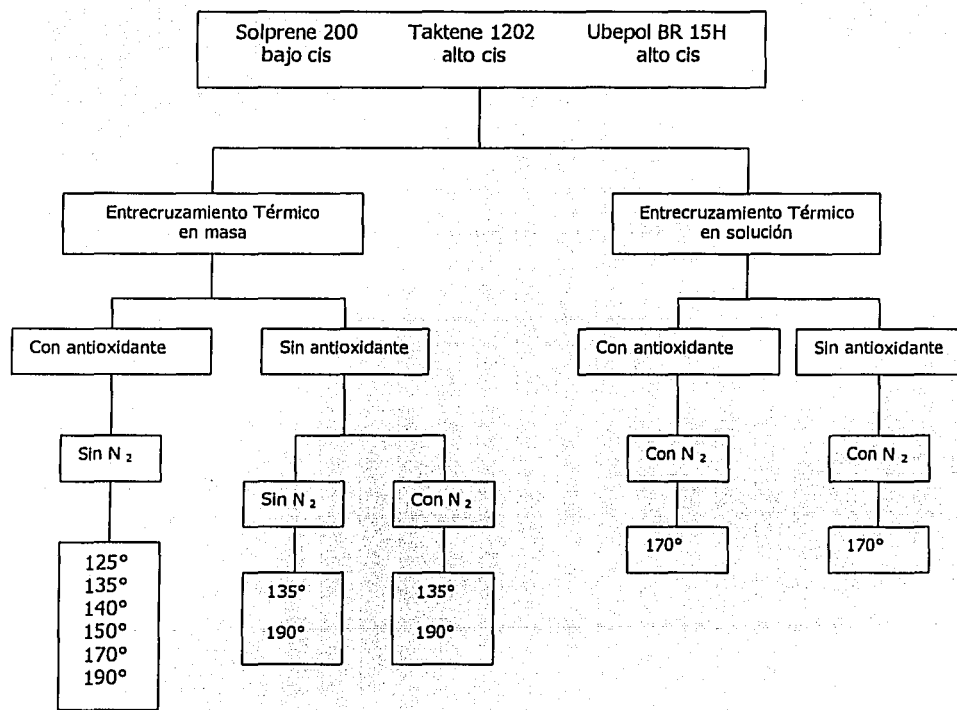


Tabla 5.1 Resultados de porcentaje de gel y Swelling Index (S. I.)
Reacción en masa, con antioxidante y sin nitrógeno.

Solprene 200 (125° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4209	0.2207	
60	0.1622	0.4688	
120	2.2602	1.5199	
300	1.5355	1.5355	
420	2.3852	1.8722	

Taktene 1202 (125° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.3457	0.0189	
60	0.5141	0.7720	
120	1.2102	0.9604	
150	1.1713	1.1713	
180	1.4112	1.8322	
300	5.6234	5.7457	50.9518
420	11.6548	12.2989	63.3818

Ubepol BR 15H 125°C

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4404	0.3708	
60	1.9127	3.6000	
151	3.3980	2.8416	
300	2.3631	1.9900	95.7500
420	2.5392	2.9126	55.3333

Solprene 200 (135° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4209	0.2207	
60	1.3823	1.1277	
90	1.0024	1.5812	
120	1.6915	1.4827	
150	3.0324	1.2907	
180	2.5352	2.2916	
360	2.1896	2.4215	54.0166

Taktene 1202 (135° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.3457	0.0189	
60	2.1327	2.5777	
90	2.4832	2.4830	
120	3.1742	2.9484	
150	6.5792	5.7512	
180	6.9760	8.2341	
360	17.7200	16.9116	

Ubepol BR 15H (135° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4404	0.3708	
60	1.5397	2.7851	
90	2.8402	1.7898	
120	2.6824	2.9282	
150	3.2911	3.4727	
360	9.5154	9.0629	64.8381

Solprene 200 (140° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4209	0.2207	
45	1.5747	2.1325	
60	1.7522	2.2115	
90	2.4216	2.1802	
150	1.9402	1.4329	
180	1.8131	2.1745	
240	1.9798	1.7321	
270	2.7181	1.1683	90.4166
300	2.6408	1.3729	
360	2.6245	2.2497	
420	1.8577	2.3622	57.8200
480	1.7021	1.9558	59.4884

Taktene 1202 (140° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.3457	0.0189	
30	1.6527	1.7577	
45	2.5736	1.2364	
60	5.5412	4.5986	
120	9.9215	10.0291	
150	9.8897	9.2805	
180	10.9589	11.4121	
240	20.7913	19.2852	
300	16.7890	17.1686	
360	17.4356	17.4356	
420	12.9625	13.1340	45.6416
480	41.4009	42.9220	50.6532

Ubepol BR 15H (140° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4404	0.3708	
60	1.8376	1.3726	
120	2.4997	2.2432	
180	2.8637	2.9825	
240	3.9416	3.1235	
270	4.7723	5.8202	47.2888
300	5.4308	6.5894	
360	2.7040	2.7523	
420	5.2204	4.7459	44.5064
480	31.6546	31.2192	47.7543

...continuación

Tabla 5.1 Resultados de porcentaje de gel y Swelling Index (S. I.)
Reacción en masa, con antioxidante y sin nitrógeno.

Solprene 200 (150° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4209	0.2207	
60	0.4060	0.6448	
120	1.9401	1.8700	
150	1.5800	1.4400	
180	4.1044	3.1343	
210	4.4607	4.4607	
270	6.1239	5.4355	
345	6.1433	5.9850	78.9166
420	8.0352	7.2813	66.6938

Taktene 1202 (150° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.3457	0.0189	
60	0.9827	1.6477	
90	10.082	9.9219	
120	14.9873	14.3392	
180	16.8435	17.6292	
210	49.5839	49.5839	59.1640
225	30.0205	30.0435	46.2059
315	38.7804	37.6556	79.1793
345	33.6943	34.4237	82.0115
420	33.2766	32.7603	73.7676

Ubeapol BR 15H (150° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S.I.
0	0.4404	0.3708	
60	1.3028	1.5676	
90	2.8216	2.7692	
120	3.7949	6.2695	
150	20.7011	19.3912	
180	10.2952	9.2402	52.8602
210	40.4692	40.1580	
225	19.4517	19.2958	46.8660
270	7.4121	7.4121	
315	8.5106	8.6107	40.2471
345	11.2092	13.2794	45.0698
420	11.9960	13.3588	49.0082

Solprene 200 (170° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4209	0.2207	
60	0.8327	1.7152	75.4545
120	1.5500	2.2039	
180	3.4297	2.8232	32.6228
240	6.5186	5.3247	42.5786
300	11.0331	11.5006	104.0855
450	10.3346	10.7775	41.5452

Taktene 1202 (170° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.3457	0.0189	
60	40.6323	40.6323	88.6836
120	29.4177	31.5188	46.3760
180	50.7953	51.4371	43.7748
240	69.6179	69.7327	22.7694
300	48.5749	49.2301	53.0034
450	77.4273	78.699	25.9539

Ubeapol BR 15H(170° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4404	0.3708	
60	7.6560	8.0239	66.1009
120	7.4403	6.8072	
180	29.0121	28.0382	64.5856
240	48.4570	47.7788	40.6025
300	45.4129	47.0604	43.0500
450	54.6310	54.3424	41.5710

Solprene 200 (190° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4209	0.2207	
30	9.4419	8.0717	
60	24.4498	25.0078	42.0940
120	23.6986	24.4958	71.2368
240	42.5563	41.1552	64.4513
300	57.8011	58.6983	57.1214

Taktene 1202 (190° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.3457	0.0189	
30	60.4725	60.626	66.6038
60	66.9169	67.7847	43.3274
120	72.4825	72.3648	36.8157
240	81.3456	80.732	24.1197
300	81.1922	80.0168	20.2660

Ubeapol BR 15H (190° C)

con antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S.I.
0	0.4404	0.3708	
30	19.6240	18.3314	69.5213
60	43.0936	44.4047	40.6146
120	51.7528	51.11	41.9241
240	65.0952	67.4746	38.4567
300	63.1629	64.2764	36.9167

Tabla 5.2 Resultados de porcentaje de gel y Swelling Index (S. I.)
Reacción en masa, sin antioxidante y sin nitrógeno.

Solprene 200 (135°C)

sin antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4987	0.4222	
60	4.5357	4.5728	23.5026
240	6.0327	5.4121	50.4253
360	3.9124	3.7893	63.1948
480	24.2877	24.5000	40.4367

Taktene 1202 (135° C)

sin antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4824	0.3925	
60	8.5163	6.9292	72.2191
240	59.3935	60.9699	58.5795
360	49.8658	47.6190	78.6301
480	45.5450	44.9326	52.0058

Ubepol BR 15H (135° C)

sin antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.3988	0.0262	
60	12.1376	13.5190	68.5661
240	26.0143	26.1571	52.3342
360	29.4557	26.8628	55.9347
480	37.8485	37.7391	65.9572

Solprene 200 (190°C)

sin antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4987	0.4222	
15	47.5687	47.8496	76.7147
30	62.5555	62.6604	47.5301
45	68.7839	67.8443	40.0795
60	89.2218	89.6176	17.8871
120	73.7158	73.9220	36.9132
300	89.0659	90.4326	20.8658

Taktene 1202 (190° C)

sin antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4824	0.3925	
15	65.5929	65.5929	55.9429
30	79.7164	79.7164	23.3788
45	74.0570	75.3931	27.2652
60	83.8723	84.5873	20.1647
120	85.9002	86.2617	20.8594
300	87.3758	87.3758	15.3075

Ubepol BR 15H (190° C)

sin antioxidante, sin N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.3988	0.0262	
15	55.8122	55.9646	105.5050
30	56.9731	56.8854	76.1200
45	48.9007	48.8028	80.6785
60	59.9908	60.5228	42.5531
120	55.6670	56.5993	47.7214
300	70.0444	70.9487	19.8958

Tabla 5.3 Resultados de porcentaje de gel y Swelling Index (S. I.)
Reacción en masa, sin antioxidante y con nitrógeno.

Solprene 200 (135°C)

sin antioxidante, con N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4987	0.4222	
60	0.4501	0.4320	
120	14.1302	14.8350	55.0616
180	4.0501	4.4118	44.2143
360	16.2241	16.3292	
480	28.8097	29.0241	

Taktene 1202 (135° C)

sin antioxidante, con N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4824	0.3925	
60	6.6081	4.9012	63.5692
120	38.6282	38.4209	94.9213
180	31.9347	32.9846	86.8900
360	42.0181	41.9037	70.4029
480	45.9223	45.2312	49.2324

Ubepol BR 15H (135° C)

sin antioxidante, con N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.3988	0.0262	
60	2.0606	1.6969	106.5950
120	12.5226	13.4374	49.5686
180	13.7211	13.1075	44.4838
360	27.2812	27.2812	50.2813
480	30.9291	31.1742	55.2345

Solprene 200 (190°C)

sin antioxidante, con N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4987	0.4222	
15	78.4998	78.3439	52.7348
30	70.5302	71.0862	37.2649
45	79.9345	80.4739	36.4142
60	72.2692	73.6558	45.6465
120	88.1327	87.9526	32.9788
300	88.0245	89.3225	22.4517

Taktene 1202 (190° C)

sin antioxidante, con N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.4824	0.3925	
15	75.1979	75.0937	53.2656
30	86.2679	86.3761	25.2187
45	86.4269	87.8941	22.7765
60	79.4935	78.3705	25.2889
120	87.4720	87.4720	21.3797
300	87.2142	86.9798	13.7545

Ubepol BR 15H (190° C)

sin antioxidante, con N2

min	% gel	% gel	S. I.
0	0.3988	0.0262	
15	72.1716	71.6205	65.8715
30	72.9835	73.3976	44.8303
45	70.6230	69.9844	45.8309
60	58.3368	58.8624	67.6926
120	70.3512	69.4813	40.5689
300	72.2813	71.9915	25.9072

Tabla 5.4 Resultados de porcentaje de gel y Swelling Index (S. I.)
Reacciones en solución con nitrógeno

Con antioxidante

**Solprene 200 (170° C) en solución
con antioxidante, con nitrógeno**

min	% gel	% gel	S. I.
30	0.2859	0.2859	
150	0.7296	0.7296	90.1676
240	3.3841	5.8798	96.4750
300	0.9333	1.9941	
360	2.4515	1.9365	
420	2.0199	3.3735	
480	2.7159	1.9367	

**Taktene 1202 (170° C) en solución
con antioxidante, con nitrógeno**

min	% gel	% gel	S. I.
30	0.4206	0.4206	
150	0.4753	0.4753	
240	3.1021	2.3723	114.3080
300	1.5368	0.8196	
360	0.1221	0.1328	
420	3.3212	4.0093	103.5540
480	3.3965	3.0228	94.0422

**Ubepol BR 15H (170° C) en solución
con antioxidante, con nitrógeno**

min	% gel	% gel	S. I.
30	0.2679	0.2679	
180	0.2922	0.2922	
240	2.1307	2.3487	
300	3.4133	3.3271	123.1450
360	1.7528	2.3353	97.4821
420	2.4866	2.2843	150.6000
480	1.6495	1.7555	177.8390

Sin antioxidante

**Solprene 200 (170° C) en solución
sin antioxidante, con nitrógeno**

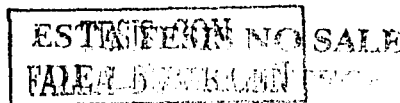
min	% gel	% gel	S I
15	2.468	2.2404	91.2553
30	3.913	3.6898	79.8500
60	3.5835	3.0256	145.1720
120	16.2826	16.1713	125.4360
180	7.0089	6.3426	114.1410
240	10.1624	10.0540	175.0310
300	87.1315	86.4506	174.1530
360	34.9467	31.1713	130.2450
420	88.1356	88.1356	144.2340
480	89.4761	89.4761	161.8030

**Taktene 1202 (170° C) en solución
sin antioxidante, con nitrógeno**

min	% gel	% gel	S. I.
15	29.0349	29.0349	89.7895
30	13.4986	13.4986	74.4693
60	31.6416	31.6416	71.2203
120	46.1293	46.1293	94.1095
180	74.8334	74.8334	60.2333
240	48.2961	48.3221	135.7430
300	56.2169	56.2169	28.6454
360	28.3968	28.3968	122.7320
420	64.7213	63.3102	55.3400
480	5.9014	7.9519	89.9051

**Ubepol BR 15H (170° C) en solución
sin antioxidante con nitrógeno**

min	% gel	% gel	S. I.
15	76.8954	77.2104	25.2622
30	72.2366	72.6990	54.4117
60	85.3114	85.1231	20.6633
120	78.4659	78.1523	31.6934
180	81.4741	81.8999	26.3865
240	85.7606	85.6582	22.4755
300	82.3016	82.0945	30.1635
360	68.1812	67.8662	49.3460
420	72.1743	73.7578	48.2988



Primero, se midió el porcentaje de material entrecruzado que podrían contener los hules a utilizar, ya que eran hules que habían estado almacenados por algún tiempo (no definido), en el CID, aunque se escogieron las pacas de adquisición más reciente. El porcentaje de gel obtenido fue muy bajo, menor a 0.5%, y se representa en las Tablas 5.1-5.4 como % de gel al tiempo cero minutos. No se encontró la formación de microgeles al utilizar el método de ultracentrifugación.

En las Figuras 5.1 - 5.8 se representan los porcentajes de gel obtenidos en las reacciones de entrecruzamiento hechas en el proceso en masa de los tres hules: polibutadieno Solprene® 200, Taktene® 1202 y Ubepol® BR 15H. Como se puede observar, es posible obtener reacciones de entrecruzamiento en un proceso térmico, aunque los antioxidantes inhiben en gran medida las reacciones de entrecruzamiento, atrapando a los radicales formados térmicamente.

Los hules que contienen antioxidantes necesitan temperaturas superiores a 150° C para obtener porcentajes altos de gel (80%) después de 450 minutos (7.5 horas). A baja temperatura, 135° C (escogida como el nivel bajo), el hule Solprene® 200 no reacciona y de los hules Taktene® 1202 y Ubepol® BR 15H se llega a obtener menos de 20% de gel.

Figura 5.1 Comparación de hules PB (125° C) con antioxidante, sin nitrógeno

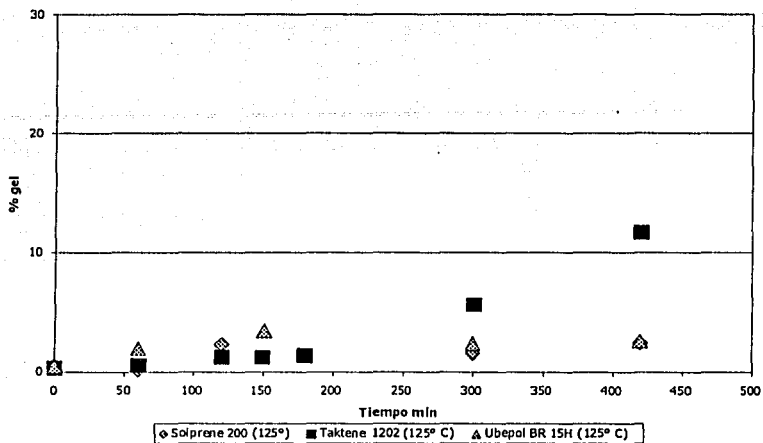


Figura 5.2 Comparación de hules PB (135° C) con antioxidante, sin nitrógeno

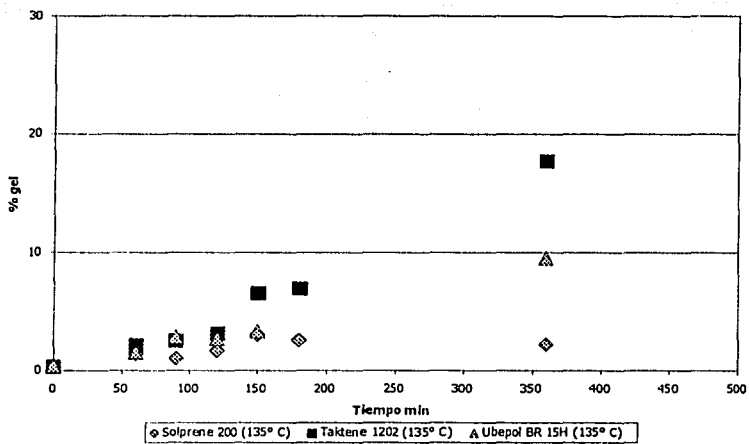


Figura 5.3 Comparación de hules PB (140° C) con antioxidante, sin nitrógeno

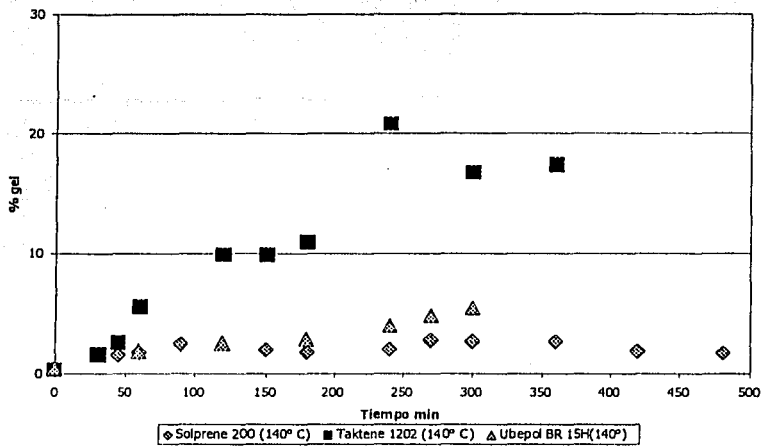


Figura 5.4 Comparación de hules PB (150° C) con antioxidante, sin nitrógeno

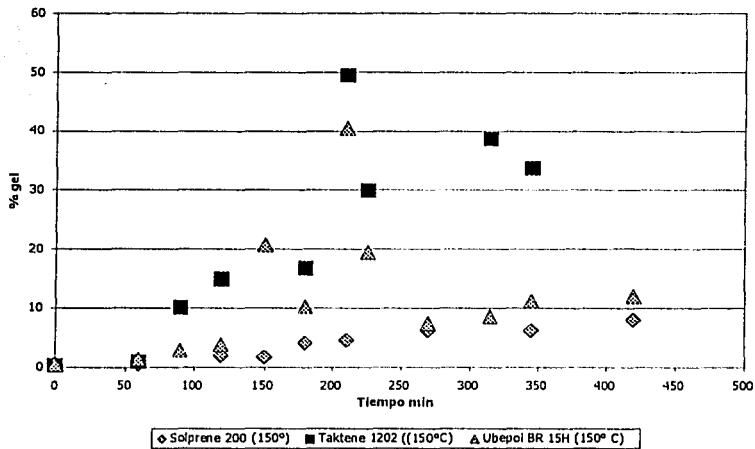


Figura 5.5 Comparación de hules PB alto cis (150° C) con antioxidante, sin nitrógeno

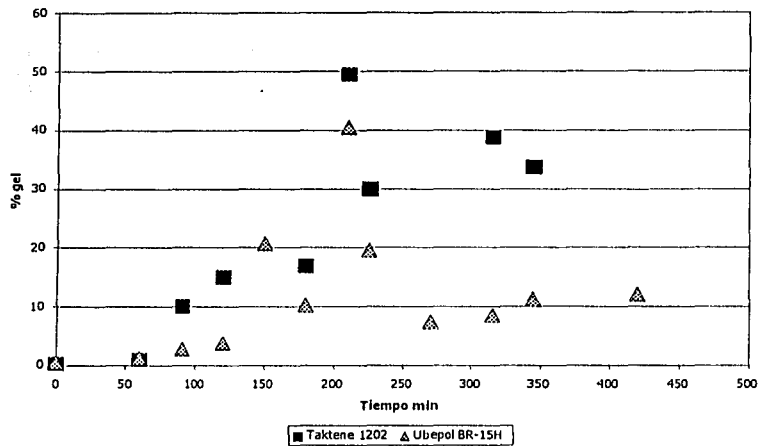


Figura 5.6 Comparación de hules PB (170° C) con antioxidante, sin nitrógeno

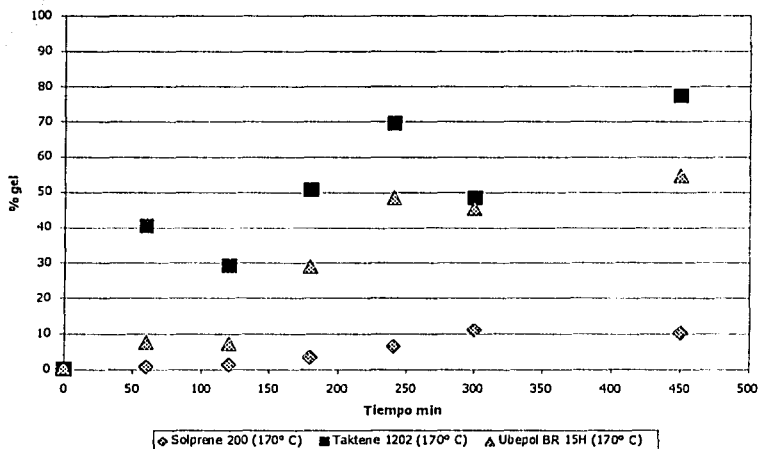


Figura 5.7 Comparación de hules PB (190° C) con antioxidante, sin nitrógeno

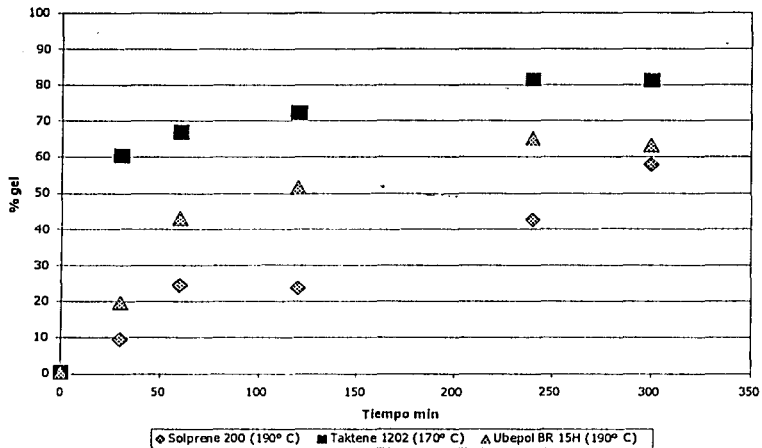


Figura 5.8 Comparación de hules PB (125° C y 170° C) con antioxidante, sin nitrógeno

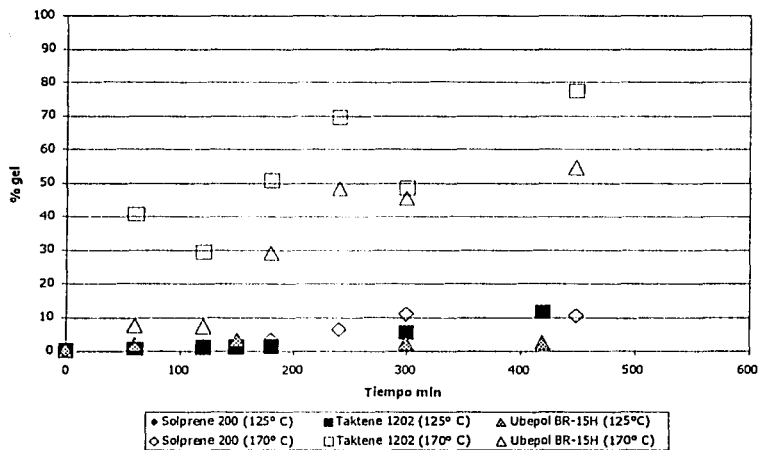


Figura 5.8a Solprene 200 Reacción en masa, con antioxidante y sin nitrógeno

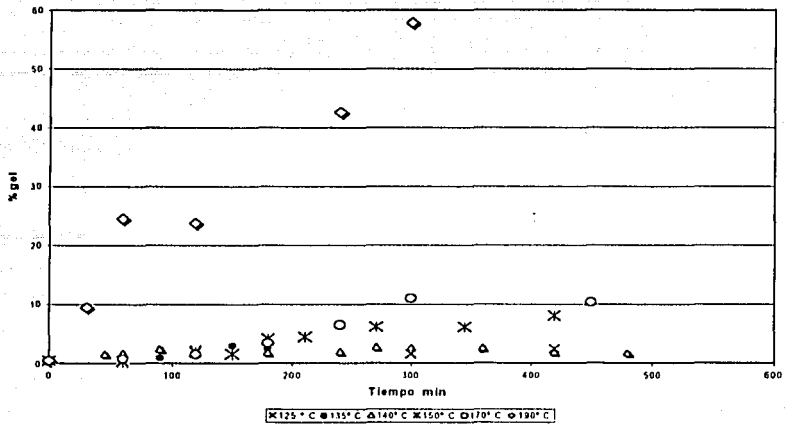


Figura 5.8b Taktene 1202 Reacción en masa, con antioxidante y sin nitrógeno

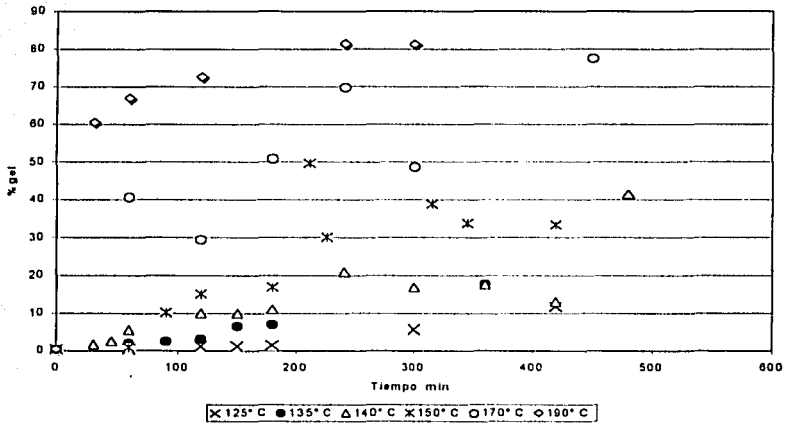
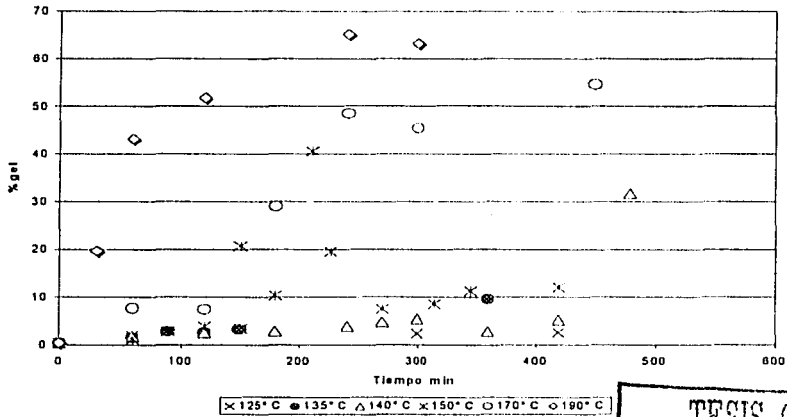


Figura 5.8c Ubeopol BR 15H Reacción en masa, con antioxidante y sin nitrógeno



TESIS CON
FALLA DE CUBIEN

La Figura 5.8a muestra los porcentajes de gel obtenidos en reacciones de entrecruzamiento en masa del hule Solprene® 200 con antioxidante y sin nitrógeno a las diferentes temperaturas de trabajo (125, 135, 140, 150, 170 y 190° C). Se puede observar que a temperaturas por debajo de 170° C el porcentaje de gel alcanzado es muy bajo, obteniéndose a 150° C un 8% de gel después de 420 minutos y a 170° C el 10% de gel después de 450 minutos. Sin embargo a 190° C cambia totalmente el comportamiento, produciendo un 25% en los primeros 120 minutos y llegando casi a un 60% a los 300 minutos.

La Figura 5.8b muestra los porcentajes de gel obtenidos en reacciones de entrecruzamiento en masa con antioxidante y sin nitrógeno de Taktene® 1202 sometido a las mismas temperaturas, obteniéndose, en comparación con el hule Solprene® 200, siempre un mayor porcentaje de gel, alcanzando un 80% a 190° C a los 300 minutos.

La Figura 5.8c indica los porcentajes de gel obtenidos con el hule Ubepol® BR 15H a las mismas condiciones que en las figuras anteriores. Se observa que los porcentajes de gel obtenidos son más parecidos a los alcanzados en el hule Taktene® 1202 pero en este caso se llega al 64% a 190° C a los 300 minutos. Al hacer una comparación entre estos dos últimos hules que tienen la misma estructura química, se puede decir que el sistema de

antioxidantes del hule Ubepol® BR 15H sea más efectivo o esté en mayor concentración que el del hule Taktene® 1202.

Se puede observar que a 150° C y a 170° C no se tiene un comportamiento bien definido de los porcentajes de gel, ya que éstos aumentan y disminuyen a lo largo del eje x (tiempo), se puede pensar que más que una falla del método de medición haya habido una confusión en las muestras.

En las Figuras 5.9 y 5.10 se representan los porcentajes de gel obtenidos en el hule Solprene® 200 sin antioxidante a 135° C y 190° C, con y sin nitrógeno, y se puede observar que en ambas temperaturas el porcentaje de gel es ligeramente mayor al introducir gas nitrógeno al horno para producir una atmósfera inerte. Se esperaba que ocurriera lo contrario, ya que al no haber presencia de oxígeno contenido en el aire, la formación de radicales en el hule fuera menor y, por consecuencia, la rapidez de entrecruzamiento fuera menor, reflejándose en un porcentaje menor de gel. No obstante, se reporta que a altas temperaturas los radicales libres generados pueden ser capaces de reaccionar con O₂ formando radicales del tipo ROO• presentándose reacciones de propagación de procesos de autoxidación ⁽⁴⁸⁾:

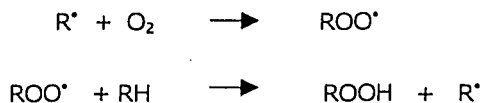


Figura 5.9 Solprene 200 (135° C) sin antioxidante, sin y con nitrógeno

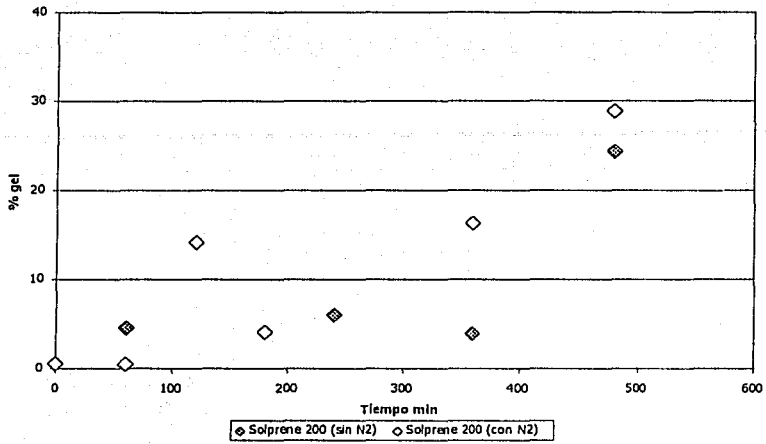


Figura 5.10 Solprene 200 (190° C) sin antioxidante, sin y con nitrógeno

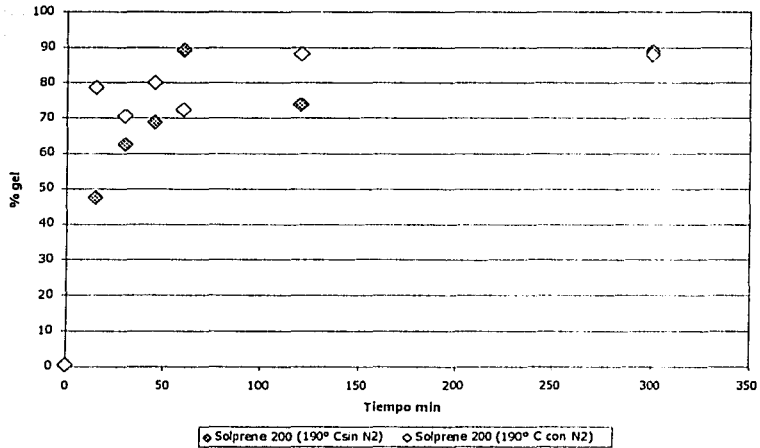


Figura 5.11 Taktene 1202 (135° C) sin antioxidante, sin y con nitrógeno

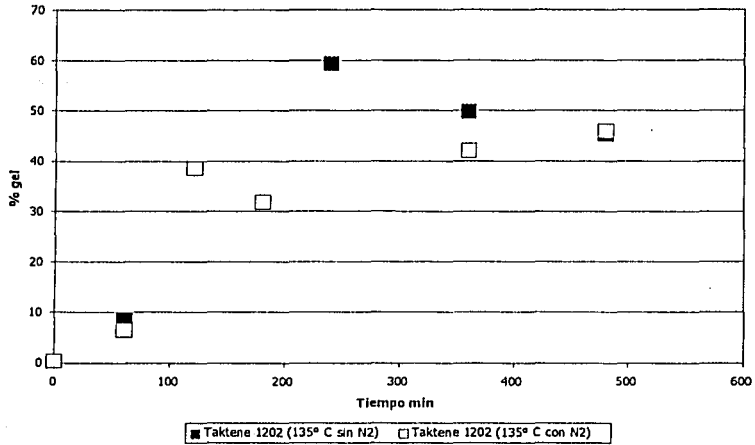


Figura 5.12 Taktene 1202 (190° C) sin antioxidante, sin y con nitrógeno

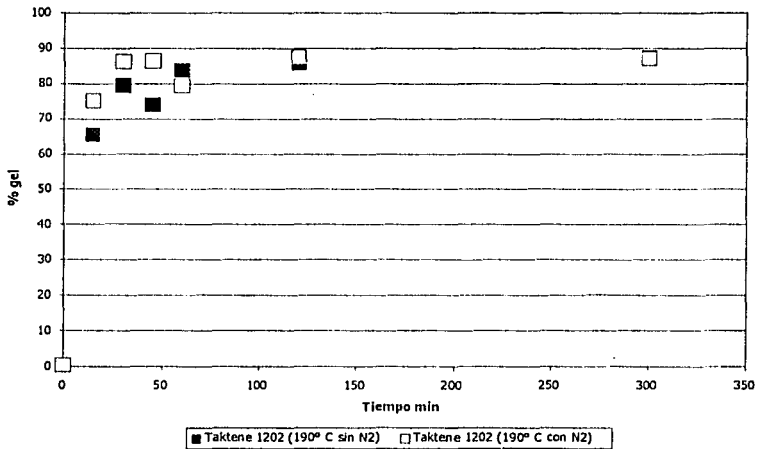


Figura 5.13 Ubepol BR 15H (135° C) sin antioxidante, sin y con nitrógeno

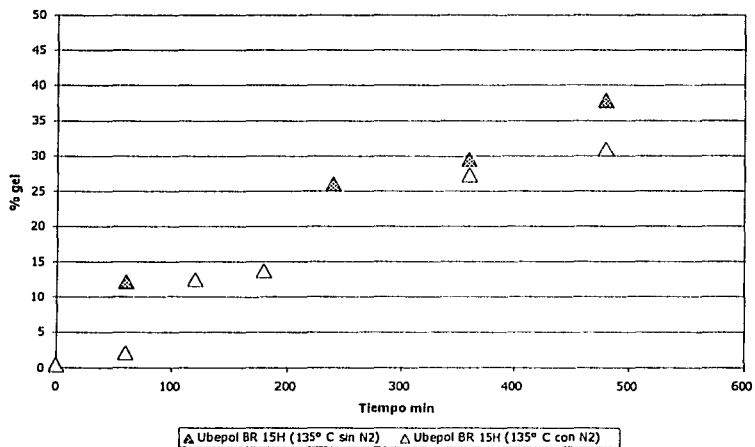
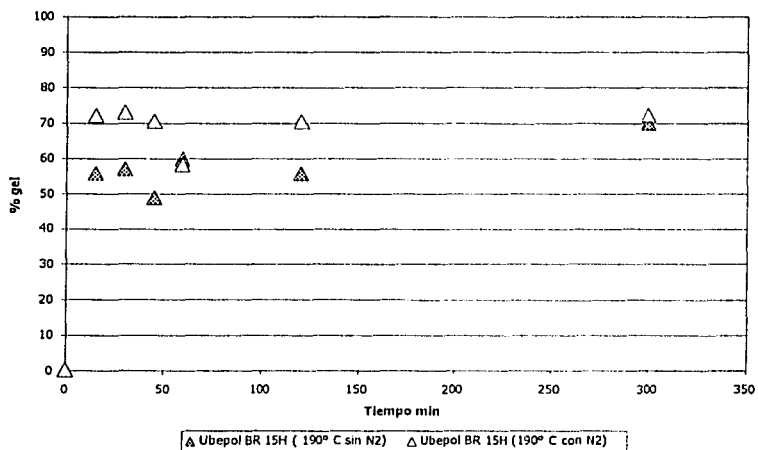


Figura 5.14 Ubepol BR 15H (190° C) sin antioxidante, sin y con nitrógeno



Con los hules Taktene® 1202 y Ubepol® BR 15H sin antioxidante a baja temperatura (135° C) y en presencia de nitrógeno se obtiene un porcentaje de gel menor que en ausencia del mismo, y es de esperarse pues con la entrada del gas nitrógeno se asegura que no haya presencia de aire desde un principio y que el contenido de oxígeno sea menor, pues no se puede eliminar totalmente ya que aunque el gas nitrógeno es de alta pureza (99.998%) todavía contiene trazas de oxígeno. Tomando en cuenta los puntos de las Figuras 5.11 y 5.13 entre los que se puede hacer comparación en ausencia y presencia de nitrógeno hay una diferencia de un 23% en Taktene® 1202 y un 15% en Ubepol® BR 15H aproximadamente en la producción de gel.

A 190° C en presencia de gas nitrógeno se obtiene una cantidad ligeramente mayor de gel. Como se puede observar en las Figuras 5.12 y 5.14, comparando los valores para hule Taktene® 1202, sin antioxidante, se obtiene en promedio un 6% mayor cantidad de gel con nitrógeno que sin éste y para hule Ubepol® BR 15H, sin antioxidante, un 21% mayor. Se esperaría un comportamiento contrario, quizá esto se deba a que al introducir el gas nitrógeno, el flujo de gas provoque corrientes convectivas y con ello una mayor difusión de calor.

Cabe mencionar que aunque el gas nitrógeno se introduce al inicio por 3 minutos, las diferencias en porcentajes de gel son notorias a los primeros 15 minutos.

Figura 5.15 Comparación de los hules PB (135° C) sin antioxidante y sin nitrógeno

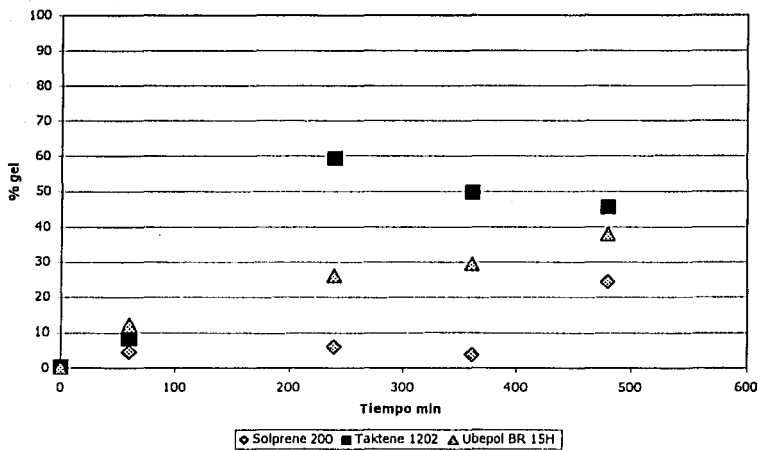
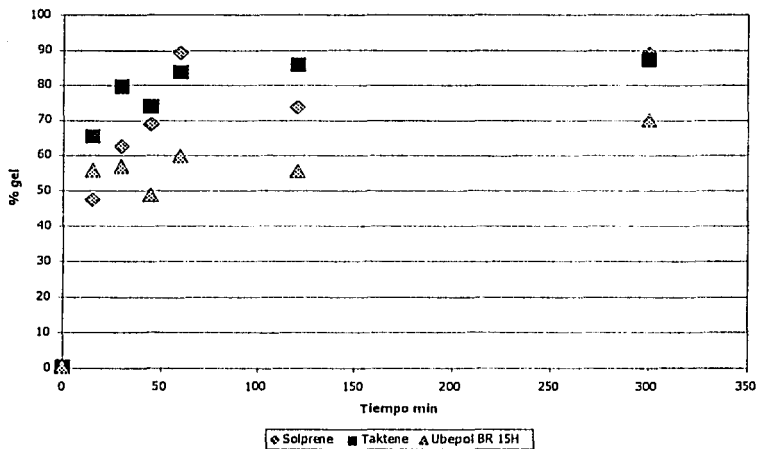


Figura 5.16 Comparación de los hules PB (190° C) sin antioxidante y sin nitrógeno



En la Figura 5.15 se compara el comportamiento de los tres hules a 135° C sin antioxidante y sin nitrógeno, observándose que Solprene® 200 (bajo cis) es el hule que presenta menor formación de gel, ya que después de 500 minutos se llega a obtener sólo un 24% de gel, contra un 37% en Ubepol® BR 15H y un 45% en Taktene® 1202 (estos dos últimos con una estructura alto cis (98%)).

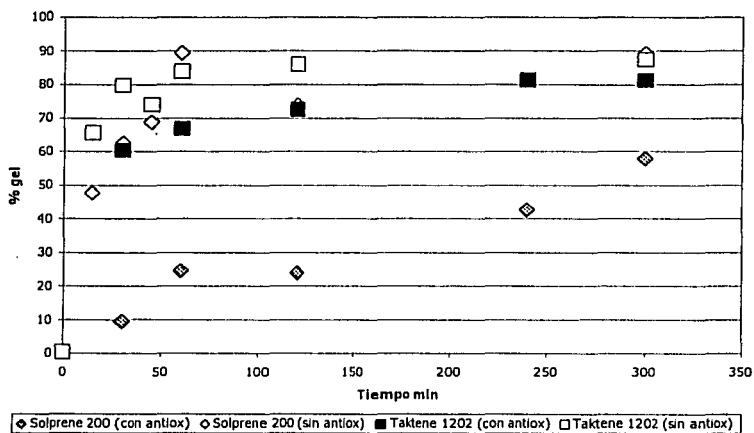
Una interpretación que se puede dar es que a baja temperatura la estructura trans que está en mayor proporción en el hule Solprene® (55% trans, 35% cis y 10% vinilos) reacciona menos que la estructura cis, que se encuentra en mayor cantidad en los hules Taktene® 1202 y Ubepol® BR 15H (98%). Como se puede apreciar en el esquema que representa las estructuras cis y trans en tercera dimensión, mostradas en el capítulo 1 en la página 19, en la estructura trans hay un mayor impedimento estérico que en la estructura cis, y quizá a esa temperatura (135° C) no exista la energía suficiente como para permitir mayor movimiento de las moléculas en la estructura trans, de tal manera que se entrecruce menos que la estructura cis (ver la página 18).

Sin embargo a 190° C, representada en la Figura 5.16, el hule Solprene® 200 produce un porcentaje ligeramente menor de gel que el hule Taktene® 1202, llegando a obtener porcentajes casi iguales a los 300 minutos, quizá el resultado esté influenciado por la presencia del hidrógeno enlazado al carbono que está unido al carbono vinílico (estructura

1,2), que sea más reactivo a esa temperatura y que reacciona más que los hidrógenos alílicos secundarios pertenecientes a las estructuras cis y trans ^(26, 32), aunque éstos son cuatro hidrógenos mientras que el que pertenece a la estructura vinílica sólo es uno, por lo que aunque es más reactivo se encuentra en menor proporción que aquéllos compensándose la reactividad total, el hule Solprene[®] 200, contiene un 10% de estructura 1,2, y quizá no sea tan significativa la formación de radicales libres provenientes de las estructuras vinílicas, por lo que se obtiene menor formación de gel que en el hule Taktene[®] 1202.

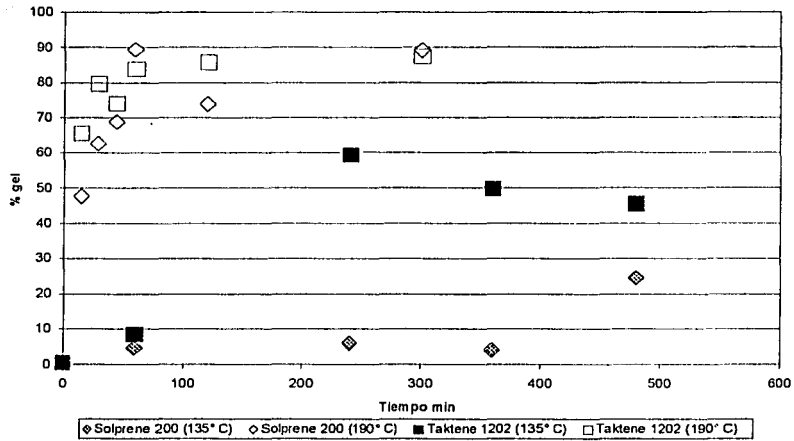
Otra interpretación que se puede dar es que en el hule Solprene[®] 200, que al parecer tiene un buen sistema de antioxidantes, no hayan sido suficientes las dos extracciones que se hicieron para eliminarlos por eso se obtenga menos porcentaje de gel en ambas temperaturas que en el hule Taktene[®] 1202.

Figura 5.17 Comparación de hules PB alto y bajo CIS con y sin antioxidante, sin nitrógeno a 190° C



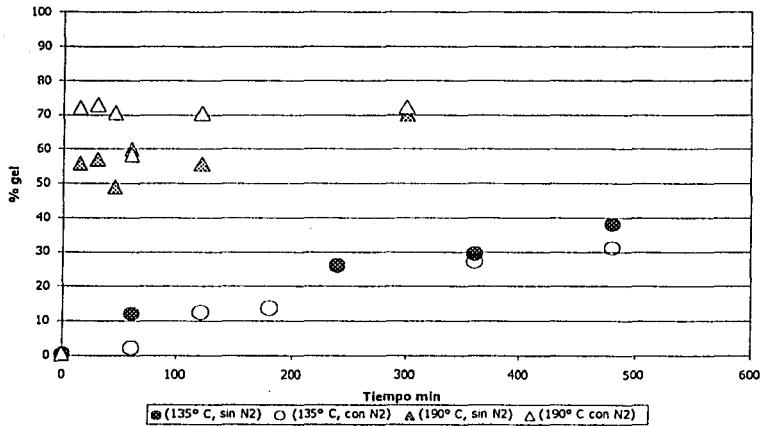
La Figura 5.17 representa el porcentaje de gel obtenido con el hule Taktene[®] 1202 a 190°C, con y sin antioxidante, encontrando una diferencia de 23% en promedio en ambos casos, mientras que el hule Solprene[®] 200 con antioxidante genera menor cantidad de gel que sin antioxidante, a la misma temperatura, habiendo grandes diferencias en los porcentajes de gel obtenidos. Esto nos indica que el hule Taktene[®] 1202 no contiene un buen sistema de antioxidantes.

Figura 5.18 Comparación de hules PB alto y bajo CIS a 135° C y 190° C sin antioxidante y sin nitrógeno



En la Figura 5.18 se comparan los hules Solprene[®] 200 y Taktene[®] 1202 sin antioxidante y sin nitrógeno, situación analizada en las figuras 5.15 y 5.16, pero en este caso sólo se comparan dos hules alto y bajo cis, Taktene[®] 1202 y Solprene[®] 200, respectivamente, y se presentan los resultados a dos temperaturas 135° y 190° C, para poder visualizar mejor las diferencias entre ellos.

Figura 5.19 Hule Ubepol BR 15-H sin antioxidante, con y sin nitrógeno, 135° C y 190° C



En la Figura 5.19 se puede observar que el hule Ubepol® BR 15H a 135° C tiene un comportamiento casi igual tanto en presencia como en ausencia de nitrógeno, obteniendo porcentajes de gel ligeramente menor en presencia de éste.

Sin embargo a 190° C la situación cambia ya que el porcentaje de gel aumenta al introducir el gas nitrógeno, situación ya presentada y analizada en las Figuras 5.13 y 5.14, pero en este caso se presentan ambas figuras en una sola, lo que nos sirve para hacer una comparación mejor.

Figura 5.20 Comparación de hule Solprene 200 a 170°C en masa y solución

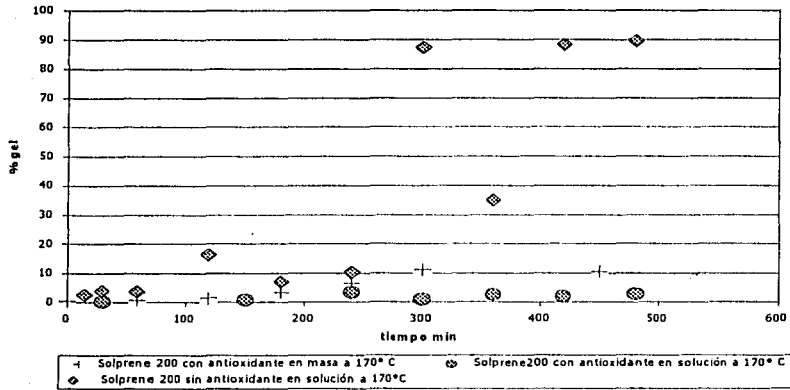


Figura 5.21 Comparación de hule Taktene 1202 a 170° C en masa y solución

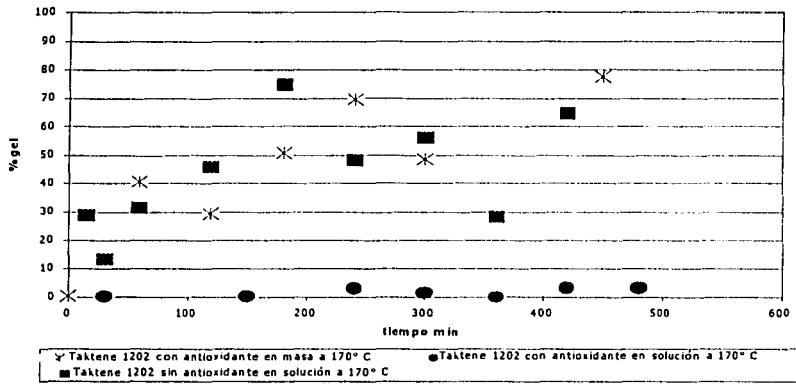
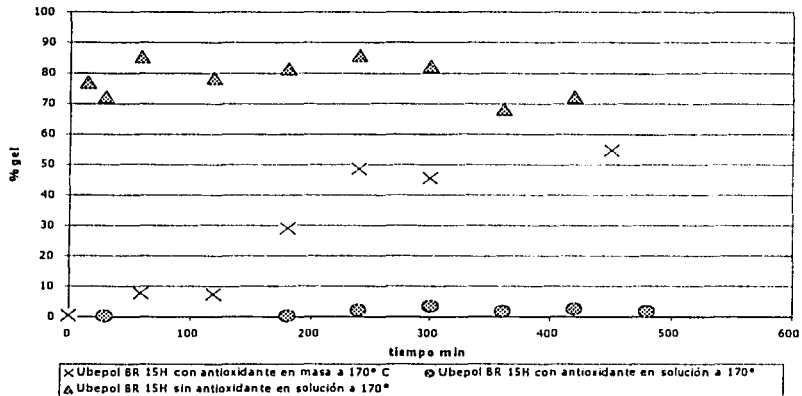


Figura 5.22 Comparación de hule Ubepol BR 15H a 170° C en masa y solución



En las Figuras 5.20-5.22 se presentan los resultados de las reacciones de entrecruzamiento llevadas a cabo en solución, y se comparan con los resultados de las reacciones en masa a 170° C. Se puede observar que en los hules que contenían antioxidantes se producen bajos porcentajes de gel, menores a 4%, a diferencia de las reacciones en masa con antioxidantes que llegan a producir geles con un porcentaje en Taktene® 1202 y Ubepol® BR 15H cercanos al 70%, mientras que en Solprene® 200 se obtiene un 10%. Esto puede ser debido a que las moléculas en solución están muy alejadas, ya que se encuentran a baja concentración, y los pocos radicales generados y no atrapados por los antioxidantes tienen pocas posibilidades de reaccionar.

En cambio, a la misma temperatura pero sin antioxidantes, los radicales libres formados están presentes en mayor proporción al no ser atrapados por el antioxidante y, aunque estén alejados, como son muchos se generan reacciones de entrecruzamiento en mayor proporción de tal manera que se llegan a obtener grandes porcentajes de gel, 90% para Solprene® 200, 70% para Taktene® 1202 y 80% para Ubepol® BR 15H.

Por último en las Figuras 5.23 y 5.24 se muestran los valores de índice de hinchamiento (Swelling Index, S. I.) obtenidos en los geles de los hules Taktene[®] 1202 y Ubepol[®] BR 15H. Se encuentra que a mayor porcentaje de entrecruzamiento se obtiene valor menor de S. I., es decir son inversamente proporcionales. Este resultado es lógico ya que a mayor grado de entrecruzamiento la red entrecruzada está mas cerrada y no permite que el disolvente se absorba como en una red "abierta".

Figura 5.23 Relación entre Swelling Index y % de gel (Taktene 1202 a 190°)

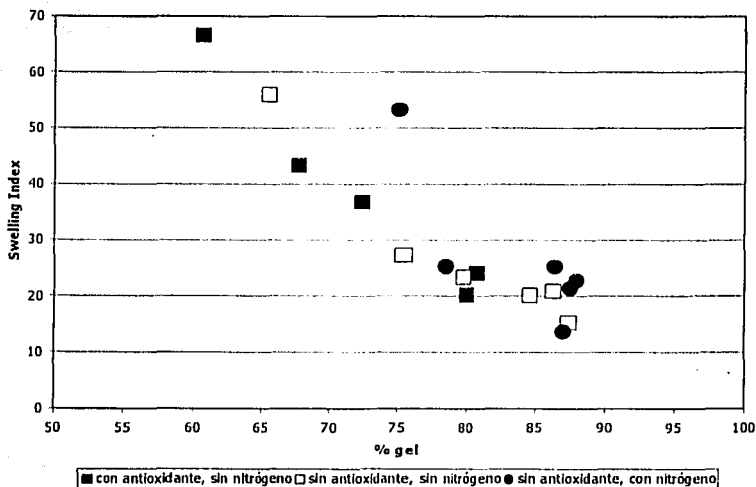
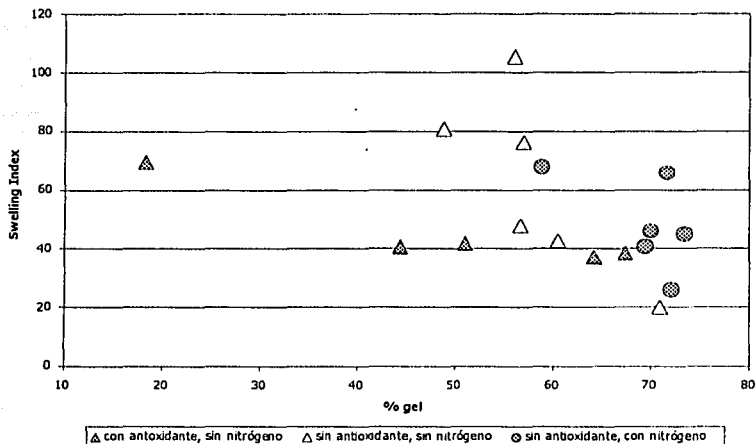


Figura 5.24 Relación entre Swelling Index y % de gel (Ubepol BR 15H a 190° C)



En cuanto al método de medición de porcentaje de gel, se puede decir que es un método con el cual se permite obtener repetibilidad en las mediciones, ya que se midió por duplicado el porcentaje de gel en cada muestra obteniendo valores muy semejantes y en algunos casos iguales.

En la sección 5.3 se realiza un análisis estadístico sobre el error experimental y se determina la varianza con el objetivo de estimar los intervalos de confianza y poder saber si los resultados experimentales son aceptables.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2. COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE MEDICIÓN

Como se mencionó en el capítulo 4, la medición del porcentaje de gel se llevó a cabo por tres diferentes métodos. En un principio se probaron dos de ellos, el método de soxhlet y el método ASTM D 3616-95 ⁽⁵²⁾ con las modificaciones ya mencionadas, se compararon resultados y se evaluaron las ventajas y desventajas de cada uno de ellos, para escoger el que conviniera más. Los materiales que se analizaron fueron muestras de hules con antioxidante provenientes del proceso de reacción en masa a una temperatura de 140° C sin introducir nitrógeno al horno, es decir sin atmósfera inerte. En la Tabla 5.5 se presentan los resultados obtenidos por estos dos métodos.

Tabla 5.5 Comparación de resultados de porcentaje de gel

Muestra analizada	% de gel	% de gel
	método Soxhlet	método ASTM D 3616
Taktene 1202 180 min	10.71	10.96
	9.91	11.41
Taktene 1202 360 min	15.98	17.44
	17.52	17.44

La forma de determinar la cantidad de tiempo requerida para la extracción en el Soxhlet fue la siguiente: se montaron tres equipos dentro de la campana con materiales entrecruzados de la misma muestra de hule; uno se mantuvo en funcionamiento por 24 horas, el segundo por 48 horas y el tercero por 72 horas. Al final de estos periodos se extrajeron los cartuchos y una vez secos se pesaron obteniendo el porcentaje de gel. Se observó que los resultados variaban entre los tres, debido a que los tiempos no habían sido suficientes para hacer la extracción total del material soluble, por lo que se decidió colocar una vez más tres equipos pero con periodos más largos uno por 72, el segundo por 84 y el tercero por 96 horas. Esta vez se encontró que no había variación en los resultados por lo que se pensó que 72 horas era un buen periodo de tiempo para extraer la parte soluble contenida en los hules y obtener un resultado aceptable de porcentaje de gel.

A pesar de que los resultados fueron muy parecidos a los obtenidos por el método ASTM D 3616 ⁽⁵²⁾ no se optó por ese método ya que sólo se contaba con tres equipos, los tiempos de extracción eran largos (72 horas) y la cantidad de muestras a evaluar era grande (aproximadamente 260) por lo que el método no resultó ser muy adecuado.

Por otro lado se evaluaron muestras de hules con antioxidante provenientes del proceso de reacción en masa a una temperatura de 170° C sin atmósfera inerte utilizando el

método de la ultracentrífuga (ver apéndice 6) y el de ASTM D 3616-95 ⁽⁵²⁾. Los resultados se muestran en la Tabla 5.6

Tabla 5.6 Comparación de resultados de porcentaje de gel

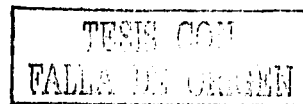
Muestra analizada	% de gel	
	método Ultracentrífuga	método ASTM D 3616
Solprene 200 180 min	3.15	3.43
	3.07	2.82
Taktene 1202 60 min	38.09	40.63
	39.43	40.63
Ubepol BR 15H 180 min	27.39	29.01
	27.62	28.04
Ubepol 450	52.15	54.34
	51.99	54.63

5.3. ANÁLISIS DEL ERROR EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo réplicas de las reacciones en masa a 140° C de hules con antioxidante y sin nitrógeno, los resultados del porcentaje de gel medido se presentan en la Tabla 5.7. En la columna nombrada "1ª vez" se dan los valores del porcentaje de gel calculados para las reacciones que se hicieron por primera vez, en la columna "Réplica" se presentan los resultados de porcentajes de gel obtenidos de las reacciones reproducidas a las mismas temperatura y condiciones (con antioxidante y sin nitrógeno). Como se había mencionado en el capítulo 4, cada muestra se evaluó dos veces, por lo que se tienen dos valores de porcentaje de gel para cada muestra, en total, se tienen cuatro resultados de porcentaje de gel en cada intervalo de tiempo.

El objetivo del presente análisis consiste en saber si el error experimental varía o permanece constante con el avance de la reacción.

En las Figuras 5.25-5.27 se han graficado los valores promedio de los porcentajes de gel obtenidos, unos que corresponden a las reacciones de "1ª vez" y los otros a las de "Replica". Enseguida, se obtuvo un promedio de los cuatro valores y se calculó la diferencia que hay entre ese promedio con respecto a cada uno de los valores de porcentajes de gel, dos diferencias para "1ª vez" y dos para "Réplica", de tal manera que



en cada intervalo de tiempo se tienen cuatro diferencias, y con estos valores se obtuvieron unas gráficas semejantes a las que se proponen en el texto de Box *et al*.^(6B) para llevar a cabo un análisis de residuales, y poder observar cuál es la tendencia de los resultados a lo largo del tiempo, dichas gráficas se presentan en las Figuras 5.28-5.30.

Posteriormente se obtuvo un promedio entre los resultados de "1ª vez" y un promedio de los resultados obtenidos en "Réplica" y se evaluó la diferencia que hay entre estos promedios con el promedio total de los cuatro valores, esto se representa en las Figuras 5.31-5.33. Debido a que las diferencias en los valores de porcentajes de gel altos son más grandes que las que corresponden a los valores de porcentajes de gel bajos pertenecientes a Taktene[®] 1202 y Solprene[®] 200 respectivamente, se procedió a dividir cada diferencia entre el valor promedio de porcentaje de gel, para tener un estimado relativo y poder comparar los valores, los cuales están representados en las Figuras 5.34-5.36.

Tabla 5.7 Resultados de reacción "1ª vez y "Réplica" reacción en masa con antioxidante y sin nitrógeno

Solprene 200 Reacción en masa 140° C con antioxidante sin nitrógeno

Tiempo	1ª vez		Réplica		Promedio de 4 valores	Diferencias de cada valor con respecto al promedio				Promedio 1ª vez	Promedio Réplica	Diferencia de promedio 1ª vez con respecto al promedio total (relativo)	Diferencia de promedio réplica con respecto al promedio total (relativo)	Diferencia de promedio 1ª vez con respecto al promedio total	Diferencia de promedio réplica con respecto al promedio total
	%gel	%gel	%gel	%gel											
						1ª vez	Réplicas								
60	1.7522	2.2115	1.1786	1.1372	1.5698	0.1824	0.6417	-0.3912	-0.4326	1.9819	1.1579	0.2625	-0.2624	0.4121	-0.4119
180	1.8131	2.1745	2.7651	3.0132	2.4415	-0.6284	-0.2670	0.3236	0.5717	1.9938	2.8892	-0.1834	0.1834	-0.4477	0.4477
270	2.7181	1.1683	2.1100	1.9875	1.9960	0.7221	-0.8277	0.1140	-0.0085	1.9432	2.0488	-0.0265	0.0264	-0.0528	0.0528
300	2.6408	1.3729	2.4290	2.1827	2.1564	0.4844	-0.7835	0.2726	0.0263	2.0069	2.3059	-0.0694	0.0693	-0.1496	0.1495
420	1.8577	2.3622	2.1584	3.0024	2.3452	-0.4874	0.0170	-0.1868	0.6572	2.1100	2.5804	-0.1003	0.1003	-0.2353	0.2352

Taktene 1202 Reacción en masa 140° C con antioxidante sin nitrógeno

Tiempo	1ª vez		Réplica		Promedio de 4 valores	Diferencias de cada valor con respecto al promedio				Promedio 1ª vez	Promedio Réplica	Diferencia de promedio 1ª vez con respecto al promedio total (relativo)	Diferencia de promedio réplica con respecto al promedio total (relativo)	Diferencia de promedio 1ª vez con respecto al promedio total	Diferencia de promedio réplica con respecto al promedio total
	%gel	%gel	%gel	%gel											
						1ª vez	Réplicas								
60	5.5412	4.5986	6.5420	6.9703	5.9130	-0.3718	-1.3144	0.6290	1.0573	5.0699	6.7562	-0.1426	0.1426	-0.8431	0.8432
120	9.9215	10.0291	10.6688	7.1754	9.4487	0.4728	0.5804	1.2201	-2.2733	9.9753	8.9221	0.0557	-0.0557	0.5266	-0.5266
180	10.9589	11.4121	11.0159	10.8868	11.0684	-0.1095	0.3437	-0.0525	-0.1816	11.1855	10.9514	0.0106	-0.0106	0.1171	-0.1171
300	16.7890	17.1686	16.1245	15.4594	16.3854	0.4036	0.7832	-0.2609	-0.9260	16.9788	15.7920	0.0362	-0.0362	0.5934	-0.5935
420	12.9625	13.1340	15.7400	16.1284	14.4912	-1.5287	-1.3572	1.2488	1.6372	13.0483	15.9342	-0.0996	0.0996	-1.4430	1.4430

Ubeplon BR 15H Reacción en masa 140° C con antioxidante sin nitrógeno

Tiempo	1ª vez		Réplica		Promedio de 4 valores	Diferencias de cada valor con respecto al promedio				Promedio 1ª vez	Promedio Réplica	Diferencia de promedio 1ª vez con respecto al promedio total (relativo)	Diferencia de promedio réplica con respecto al promedio total (relativo)	Diferencia de promedio 1ª vez con respecto al promedio total	Diferencia de promedio réplica con respecto al promedio total
	%gel	%gel	%gel	%gel											
						1ª vez	Réplicas								
60	1.8376	1.3726	0.9604	1.1347	1.3262	0.5114	0.0464	-0.3658	-0.1915	1.6051	1.0476	0.2103	-0.2101	0.2789	-0.2787
120	2.4997	2.2432	2.0376	2.7328	2.3783	0.1214	-0.1351	-0.3407	0.3545	2.3715	2.3852	-0.0029	0.0029	-0.0069	0.0069
180	2.8637	2.9825	3.7021	4.2557	3.4510	-0.5873	-0.4685	0.2511	0.8047	2.9231	3.9789	-0.1530	0.1530	-0.5279	0.5279
270	4.7723	5.8202	3.7292	3.6333	4.4887	0.2836	1.3315	-0.7595	-0.8554	5.2963	3.6813	0.1799	-0.1799	0.8076	-0.8074
300	5.4308	6.5894	5.2272	4.3587	5.4015	0.0293	1.1879	-0.1743	-1.0428	6.0101	4.7930	0.1127	-0.1127	0.6086	-0.6086
420	5.2204	4.7459	6.4635	6.9927	5.8556	-0.6352	-1.1097	0.6079	1.1371	4.9832	6.7281	-0.1490	0.1490	-0.8725	0.8725

TESIS CON
 TALLA DE OMBLEN

Figura 5.25 Porcentaje gel (1ª vez y Réplica) Reacción en masa 140° C con antioxidante sin N Solprano 200

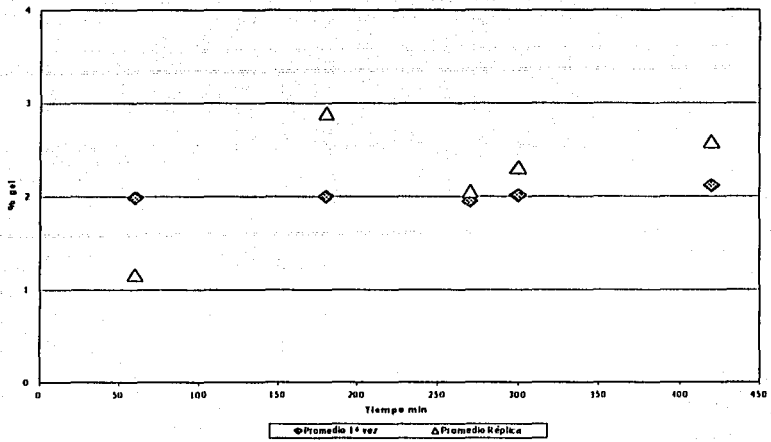


Figura 5.26 Porcentaje gel (1ª vez y Réplica) Reacción en masa 140° C con antioxidante sin N Tektano 1202

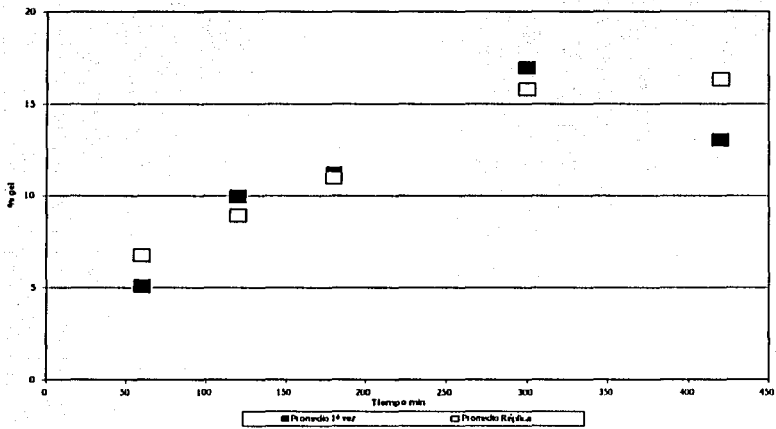


Figura 5.27 Porcentaje gel (1ª vez y Réplica) Reacción en masa 140° C con antioxidante sin N Urapol BR 15H

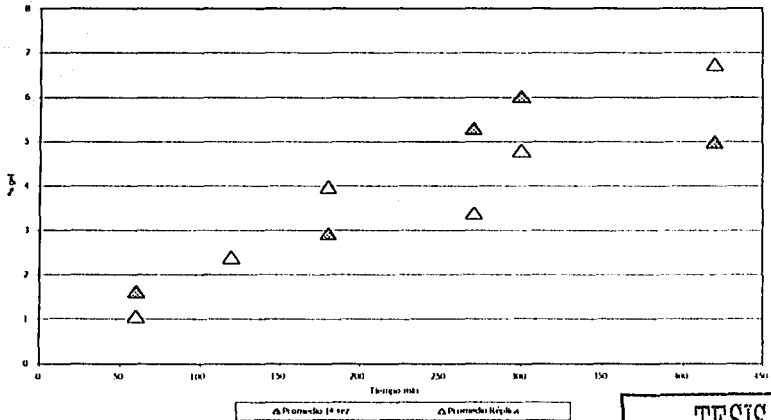


Figura 5.28 Diferencia con respecto a promedio Solprene 200 Reacción en masa 140° C

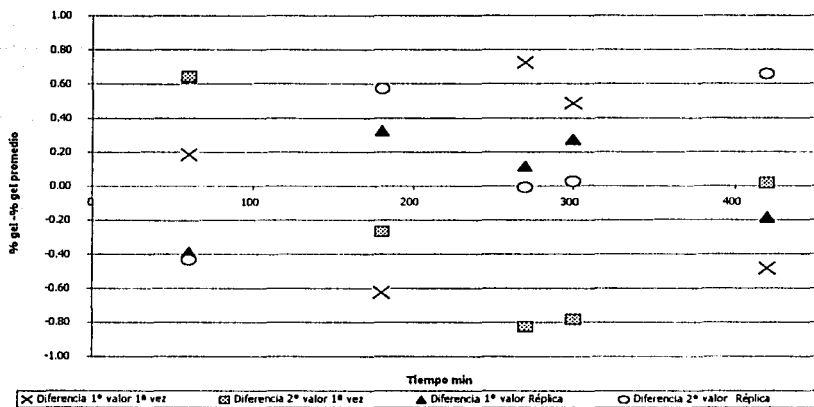


Figura 5.29 Diferencia con respecto a promedio Taktene 1202 Reacción en masa a 140° C

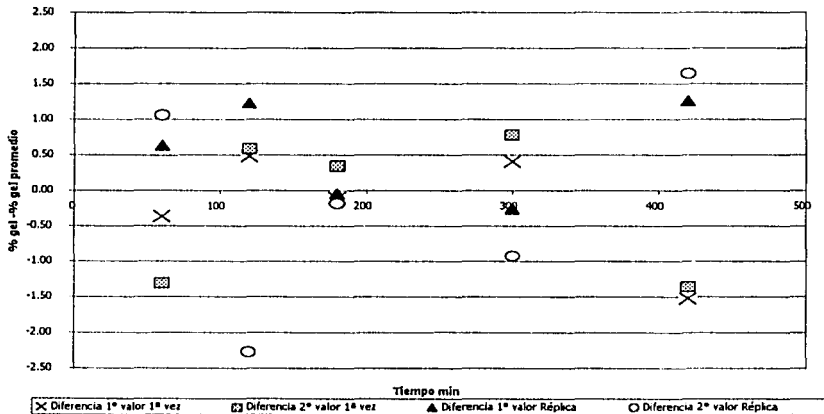
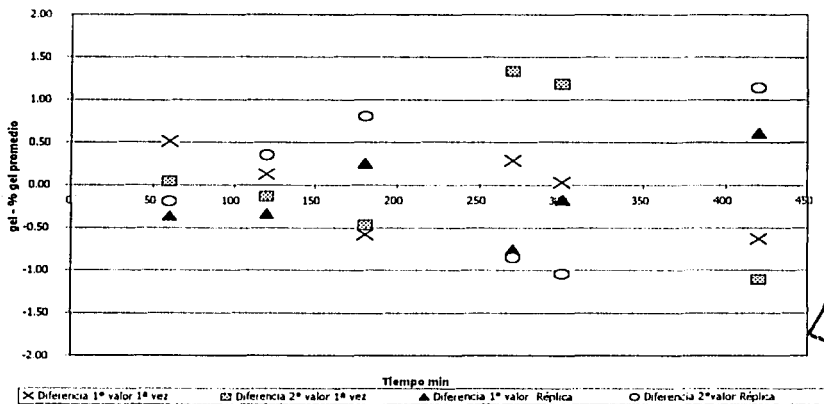


Figura 5.30 Diferencia con respecto a promedio Lubropol BR 15H Reacción en masa a 140° C



TESIS CON
 PAGINA DE ORIGEN

Figura 5.31 Diferencias entre los promedios de 1ª vez y Réplica con respecto al promedio total (Sobrone 200)

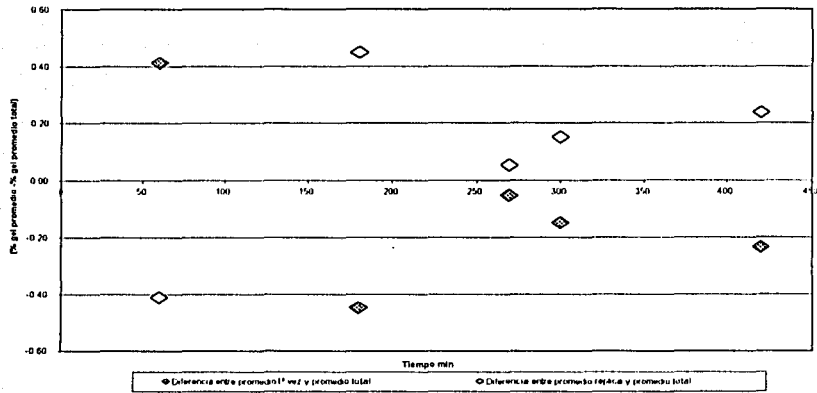


Figura 5.32 Diferencias entre los promedios de 1ª vez y Réplica con respecto al promedio total (Tektene 1202)

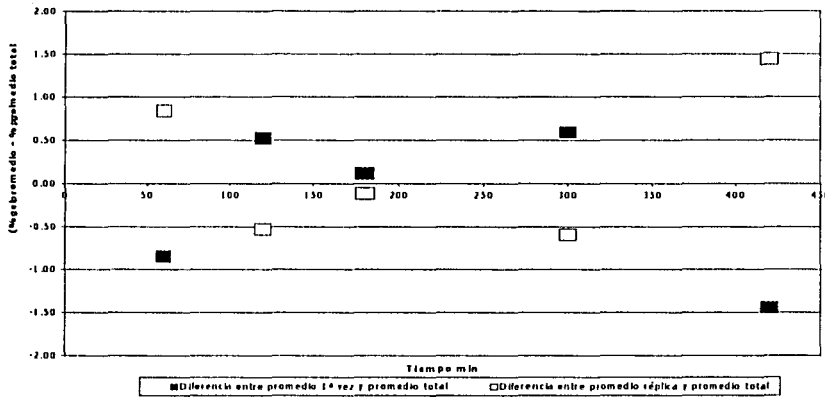
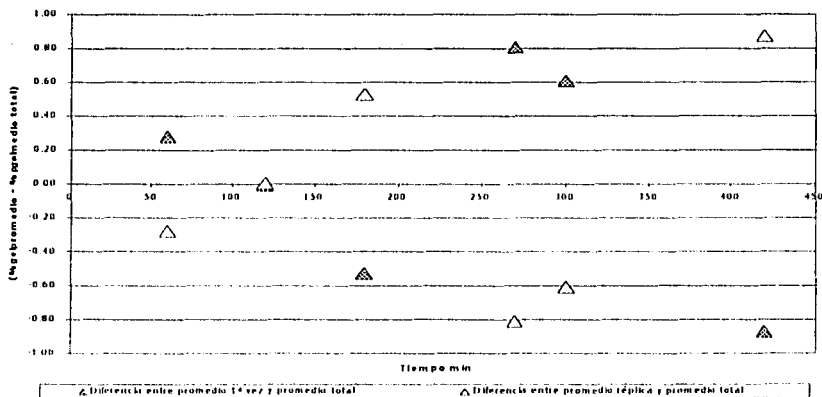


Figura 5.33 Diferencia entre los promedios de 1ª vez y Réplica con respecto al promedio total (Ubapol BR 15H)



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 5.34 Diferencias entre los promedios de 1ª vez y Réplica con respecto al promedio total (relativo) Solprena 200

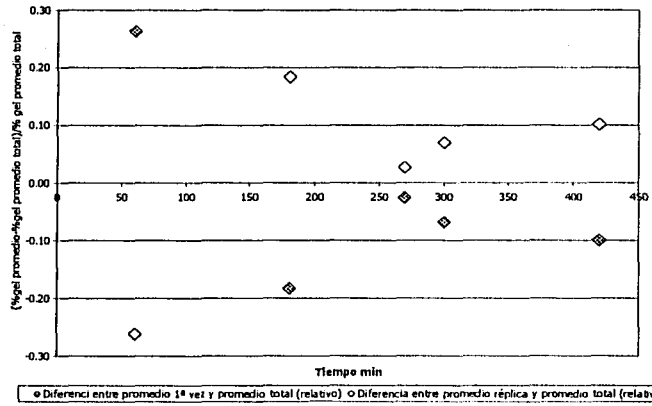


Figura 5.35 Diferencias entre los promedios de 1ª vez y Réplica con respecto al promedio total (relativo) Taktere 1202

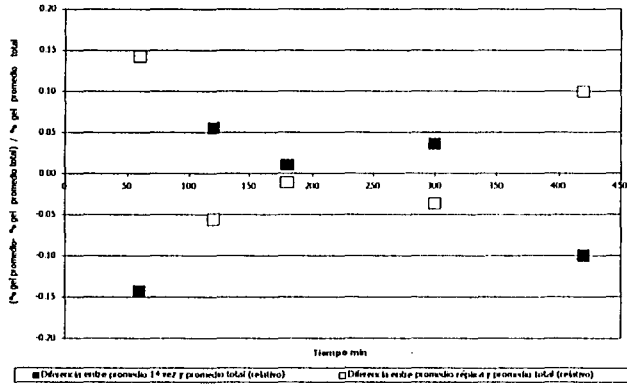
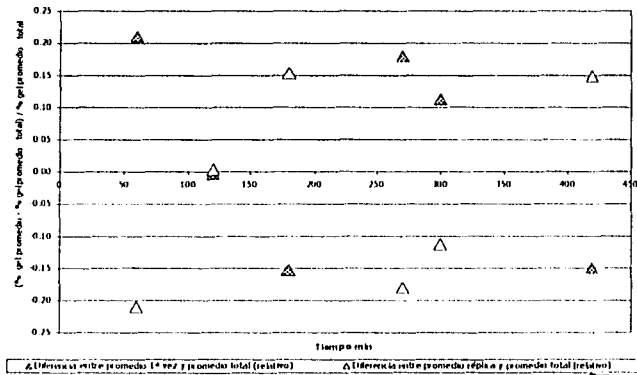


Figura 5.36 Diferencias entre los promedios de 1ª vez y Réplica con respecto al promedio total (relativo) Ubapol BR 134



Al hacer un análisis de las gráficas obtenidas se puede concluir que el error experimental no se mantiene constante y varía a lo largo de la reacción, siendo mayor para porcentajes de gel bajos, menores de 2%; disminuyendo en cierto periodo de tiempo y creciendo a porcentajes de gel mayores de 10%.

Este comportamiento en los resultados se puede deber a que, en la práctica, al maniobrar geles en proporciones pequeñas ($2\% \pm \Delta x$) es factible cometer errores como que el gel se quede adherido en el fondo del frasco de vidrio, o bien que pase una pequeña cantidad a través de la malla debido a que se trata de un "gel flojo", (véase la pag. 47), pero a medida que avanza la reacción el S. I. del gel va disminuyendo y la densidad de entrecruzamiento va aumentando (ver la sección 5.5. "Densidad de entrecruzamiento") por lo que la red del gel se va haciendo más cerrada y a pesar de que el material entrecruzado se hincha, va siendo más manejable de tal manera que al filtrar, el gel se desprende del frasco en su totalidad y se puede retener muy bien el material en la malla.

Ahora bien, al aumentar el porcentaje de gel, se complica su manejo, ya que a pesar de que no se queda adherido al frasco, es difícil controlar todo el gel en la malla, debido a que el material se hincha demasiado, por ejemplo, en estas reacciones analizadas (140°C con antioxidante y sin nitrógeno) el S. I. tiene un valor de alrededor de 50.

A continuación se determina la varianza experimental con el objetivo de hacer un estimado de los intervalos de confianza.

La varianza experimental, s^2 , fue obtenida por medio de la ecuación $s^2 = \sum d_i^2/2g$ ⁽⁶⁸⁾ donde, en este caso, d_i es la diferencia entre los valores promedio de "1ª vez" y los valores de "Réplica", y g es el número de mediciones de porcentaje de gel.

Los valores de s^2 y de $\sqrt{s^2} = s$ (desviación estándar o error estándar) obtenidos para las reacciones en masa de los tres hules se encuentran en las dos últimas columnas de la Tabla 5.8.

Para obtener el coeficiente de confianza, t_c , y poder establecer los límites de confianza, se hizo uso de la llamada distribución t de "Student" (Teoría exacta del muestreo o Teoría de pequeñas muestras) dado que N , el número de observaciones es menor que 30 ⁽⁷⁸⁾.

Para saber si los resultados experimentales caen dentro de los límites de confianza se utilizó la Tabla t ⁽⁶⁹⁾ con $v=8$ (número de grados de libertad, $2g-2$, siendo g el número de mediciones), para un nivel de confianza de 99% se obtiene el valor de $t_c = 2.896$.

Entonces, se tiene que los límites de confianza son:

$$\bar{X} \pm t_c \frac{S}{\sqrt{2g - 2}}$$

donde \bar{X} es el valor promedio de gel.

Haciendo los cálculos correspondientes, los límites de confianza obtenidos para los experimentos estudiados fueron

$$\text{Solprene}^{\circledR} 200 : \bar{X} \pm 0.4346 \quad \text{Taktene}^{\circledR} 1202 : \bar{X} \pm 1.2004$$

$$\text{Ubepol}^{\circledR} \text{ BR 15H} : \bar{X} \pm 0.8647$$

En las Figuras 5.37-5.39 se graficaron los valores promedio de gel de "1ª vez" y "Réplica" y los promedios de los cuatro valores correspondientes a la sexta columna de la Tabla 5.7, tomando como barras de error los límites de confianza obtenidos anteriormente.

Tabla 5.8 Cálculo del error estándar, reacciones en masa "1ª vez" y "Réplica".

Solprene 200 Reacción en masa 140° C

Tiempo	1ª vez		Réplica		Promedio		d _i	d _i ²	S ² = Σ d _i ² / 2g	s
	%gel	%gel	%gel	%gel	1ª vez	Réplica				
60	1.7522	2.2115	1.1786	1.1372	1.9819	1.1579	0.8240	0.6789	0.1802	0.4245
180	1.8131	2.1745	2.7651	3.0132	1.9938	2.8892	-0.8954	0.8017		
270	2.7181	1.1683	2.1100	1.9875	1.9432	2.0488	-0.1056	0.0111		
300	2.6408	1.3729	2.4290	2.1827	2.0069	2.3059	-0.2990	0.0894		
420	1.8577	2.3622	2.1584	3.0024	2.1100	2.5804	-0.4705	0.2213		

Taktene 1202 Reacción en masa 140° C

Tiempo	1ª vez		Réplica		Promedio		d _i	d _i ²	S ² = Σ d _i ² / 2g	s
	%gel	%gel	%gel	%gel	1ª vez	Réplica				
60	5.5412	4.5986	6.5420	6.9703	5.0699	6.7562	-1.6863	2.8434	1.3745	1.1724
120	9.9215	10.0291	10.6688	7.1754	9.9753	8.9221	1.0532	1.1092		
180	10.9589	11.4121	11.0159	10.8868	11.1855	10.9514	0.2342	0.0548		
300	16.7890	17.1686	16.1245	15.4594	16.9788	15.7920	1.1869	1.4086		
420	12.9625	13.1340	15.7400	16.1284	13.0483	15.9342	-2.8860	8.3287		

Ubepol BR 15H Reacción en masa 140° C

Tiempo	1ª vez		Réplica		Promedio		d _i	d _i ²	S ² = Σ d _i ² / 2g	s
	%gel	%gel	%gel	%gel	1ª vez	Réplica				
60	1.8376	1.3726	0.9604	1.1347	1.6051	1.0476	0.5576	0.3109	0.7134	0.8446
120	2.4997	2.2432	2.0376	2.7328	2.3715	2.3852	-0.0138	0.0002		
180	2.8637	2.9825	3.7021	4.2557	2.9231	3.9789	-1.0558	1.1147		
270	4.7723	5.8202	3.7292	3.6333	5.2963	3.6813	1.6150	2.6082		
300	5.4308	6.5894	5.2272	4.3587	6.0101	4.7930	1.2172	1.4815		
420	5.2204	4.7459	6.4635	6.9927	4.9832	6.7281	-1.7450	3.0449		

TESIS COM
 FALTA DE CUBIEN

Figura 5.37 Porcentaje de gel, reacción en masa, con antioxidante, sin nitrógeno 140°C, Solprene 200

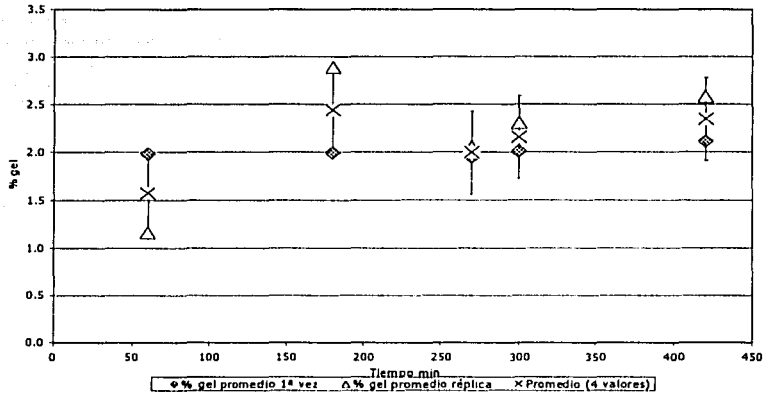


Figura 5.38 Porcentaje de gel, reacción en masa, con antioxidante, sin nitrógeno, 140 C Taktene 1202

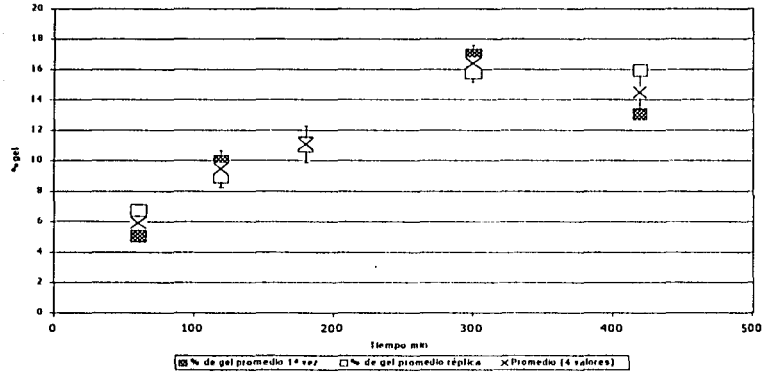
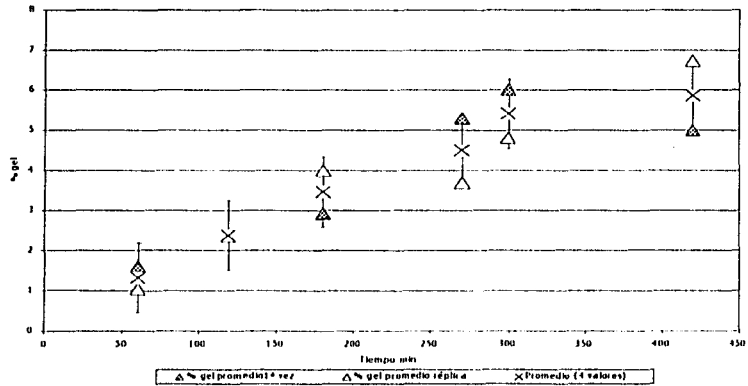


Figura 5.39 Porcentaje de gel, reacción en masa, con antioxidante, sin nitrógeno 140° C Ubeopof BR 15H



5.4. DISMINUCIÓN DE ERRORES EXPERIMENTALES

Como se mencionó en el capítulo 4, al principio de la presente investigación se estuvieron cometiendo errores de distintos tipos en los primeros experimentos que se llevaron a cabo, los cuales se vieron reflejados en los resultados obtenidos, pues los porcentajes de gel eran muy diferentes entre muestras de hules sometidas a las mismas condiciones, por los que varios experimentos se tenían que repetir.

Al analizar la metodología fue posible identificar algunas fuentes de error, en la Tabla 5.9 se mencionan éstas y la manera en que fueron eliminadas o disminuidas.

Es importante mencionar que una vez que se identificaron los errores y se hicieron las correcciones adecuadas, se repitieron los primeros experimentos, lo cual permitió tener mejores resultados.

Tabla 5.9 Errores experimentales identificados

Error identificado	Manera de eliminarlo
Se ocupaba todo el espacio interno del horno de vacío. La temperatura interna no es uniforme en todo el espacio interior.	Se ocupó sólo el espacio central del horno.
Dentro del laboratorio hay lugares con corrientes de aire que hacen que no permanezca constante la temperatura de los equipos.	Se colocó el horno donde no hubiera corrientes de aire.
Se utilizaban indistintamente dos balanzas analíticas, una de doble disparo y una digital, dependiendo de su disponibilidad.	Se utilizó sólo una balanza analítica.
Un alto porcentaje de charolas de aluminio que se adquirían con un proveedor estaban defectuosas, tenían orificios.	Se adquirieron Charolas de aluminio de mayor calidad.
Al hacer los cálculos correspondientes para obtener el porcentaje de gel no se tomaba en cuenta la cantidad de disolvente contenido en el gel.	Se hicieron correcciones a la ecuación para el cálculo del % de gel modificando el factor "5" de la siguiente forma: $(100 - \text{la cantidad de disolvente en el gel hinchado})/20$. 20 es la cantidad de ml de la alícuota que se toma del sol.
No hubo control en el tiempo transcurrido entre la producción de los hules y la realización de los experimentos (envejecimiento).	No se pudo eliminar.

5.5. DENSIDAD DE ENTRECruzAMIENTO

Se determinó la densidad de entrecruzamiento para algunas muestras de hule entrecruzado por el método de hinchamiento al equilibrio a temperatura ambiente, por medio de la ecuación de Flory-Rehner.^(51, 62)

$$\nu = \frac{1}{M_n} = \frac{- \left[\ln(1 - \nu_r) + \nu_r + \chi \nu_r^2 \right]}{\rho_r V_0 \left(\nu_r^{1/3} - \nu_r/2 \right)}$$

Donde

ν_r = fracción volumétrica del hule en el gel hinchado con el disolvente

ν = densidad de cadenas en la red en moles de cadenas por gramo de hule

M_n = peso molecular promedio de las cadenas en la red entre los puntos de entrecruzamiento

χ = constante de interacción característica entre el hule y el disolvente denominada comúnmente como "constante de Huggins de interacción polímero-disolvente"

ρ_r = densidad del hule no entrecruzado

V_0 = volumen molar del disolvente

Los valores de ν_r se determinaron de las diferencias de peso de las muestras hinchadas en el equilibrio y las no hinchadas a partir de la siguiente ecuación⁽⁶¹⁾:

$$V_r = \left(\left(\frac{\rho_r}{\rho_s} \right) \left(\frac{W_s - W_u}{W_u} \right) + 1 \right)^{-1}$$

Donde

ρ_s = densidad del disolvente

W_s = peso de una muestra de hule hinchado en el equilibrio

W_u = es el peso de la muestra no hinchada

A continuación se presentan los valores de los parámetros correspondientes al sistema polibutadieno-tolueno utilizados para evaluar la densidad de entrecruzamiento:

- 1) χ para el sistema polibutadieno-tolueno tiene un valor reportado de 0.14-0.12 a 40-100° C ⁽⁷⁴⁾
- 2) V_0 del tolueno es 106.26 cm³/mol
- 3) ρ_r para los hules se tomó como 0.913 g/cm³
- 4) ρ_s del tolueno es 0.867 g/cm³

En la Tabla 5.10 se muestran los valores de densidad de entrecruzamiento obtenidos a partir de estas ecuaciones.

Aunque las determinaciones se hicieron a temperatura ambiente y ésta no permanece constante, a pesar de ello se puede decir que los resultados son aceptables ya que coinciden en magnitud con valores obtenidos en algunos trabajos publicados ^(22, 28, 61).

Tabla 5.10 Valores obtenidos de densidad de entrecruzamiento para Taktene® 1202 y

Solprene®200.

% gel	S. I.	Tiempo min	muestra no hinchada g	muestra hinchada g	V_r fracción volumétrica	Densidad de entrecruzamiento
Taktene 1202 con antioxidante sin N ₂ a 170° C						
40	88	60	0.4044	13.9322	0.0275456	1.00228E-05
50	43	180	0.4177	9.4291	0.0420730	2.09103E-05
70	23	240	0.3980	6.2525	0.0605175	3.97074E-05
Taktene 1202 sin antioxidante sin N ₂ a 190° C						
65	56	15	0.4034	16.1843	0.0236488	7.70885E-06
79	23	30	0.4197	8.1522	0.0489145	2.72400E-05
75	27	45	0.4072	8.3786	0.0461683	2.46079E-05
83	20	60	0.4120	7.0274	0.0557237	3.42928E-05
Solprene 200 sin antioxidante sin N ₂ a 190° C						
47	76	15	0.4520	19.5239	0.0219634	6.79029E-06
62	47	30	0.4009	13.3940	0.0284058	1.05688E-05
67	40	45	0.4072	11.3345	0.0341055	1.45037E-05
90	17	60	0.4132	6.6236	0.0593047	3.83025E-05

Figura 5.40 Densidad de entrecruzamiento Taktene 1202, reacción en masa con antioxidante y sin nitrógeno

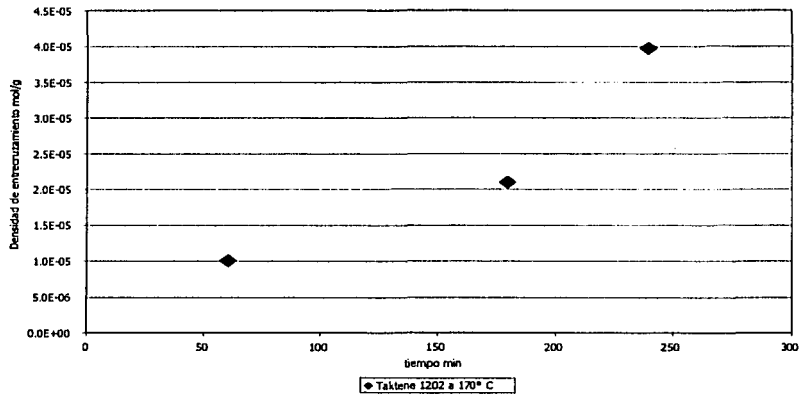


Figura 5.41 Densidad de entrecruzamiento a 190° C reacción en masa a 190° C sin antioxidante y sin nitrógeno

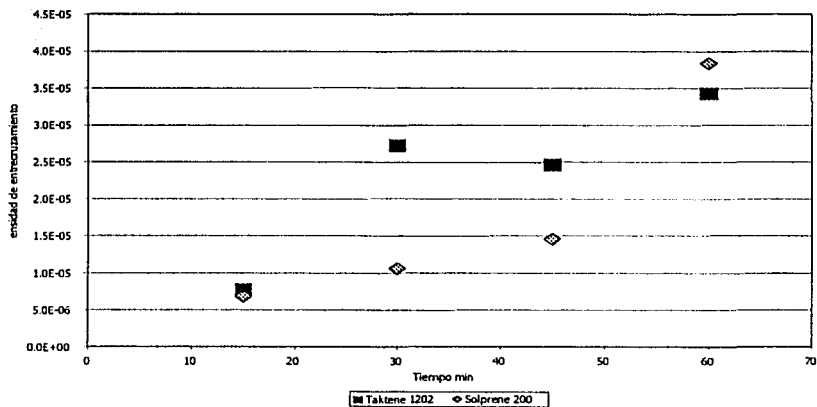
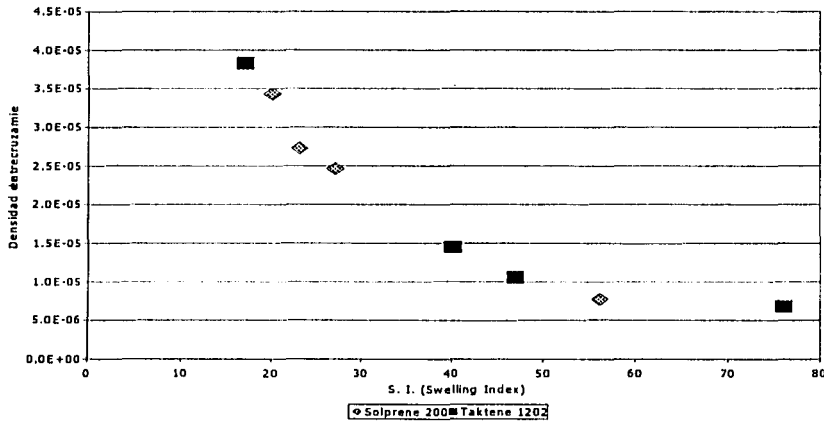


Figura 5.42 Densidad de entrecruzamiento vs S. I.



Al analizar la Figura 5.40 que corresponde a la reacción en masa de Taktene[®] 1202 a 170°C, con antioxidante y sin nitrógeno, se puede observar que conforme avanza la reacción, la densidad de entrecruzamiento va aumentando, como ya se había visto en el capítulo 5, a medida que transcurre el tiempo las reacciones de entrecruzamiento que se van dando provocan entrecruzamientos en las cadenas de hule.

En la Figura 5.41 se observa que al hacer reaccionar Taktene[®] 1202 y Solprene[®] 200 a las mismas condiciones, en el hule Taktene[®] 1202 se observa mayor densidad de entrecruzamiento que en el hule Solprene[®] 200, recuérdese que en el hule Taktene[®] 1202 se producía mayor cantidad de gel.

Y por último, la Figura 5.42 representa valores de densidad de entrecruzamiento graficados contra el índice de hinchamiento (S. I.), se ve que a medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento menor cantidad de disolvente puede penetrar en el gel, debido a que va habiendo mayor número de puntos de entrecruzamiento provocando una red más cerrada.

Todas estas tendencias coinciden bastante bien con los resultados reportados en trabajos publicados que se consultaron ^(17, 22, 28).

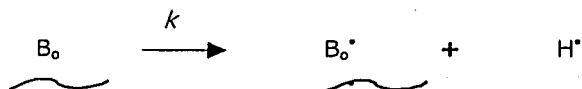
Capítulo 6. MODELAMIENTO

6.1. MODELO CINÉTICO

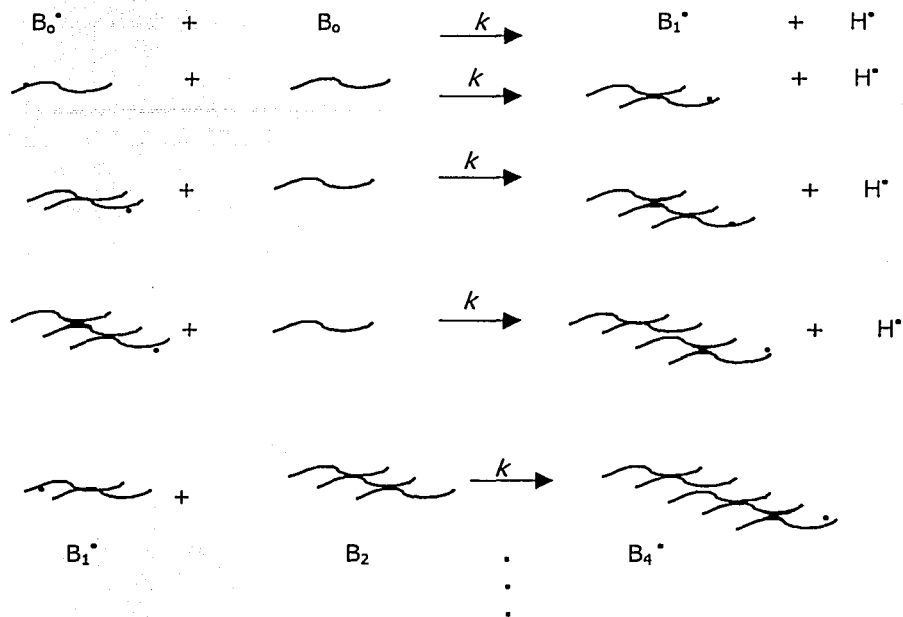
En este capítulo se presenta un modelo cinético para la formación de gel en el entrecruzamiento térmico del polibutadieno. Para poder proponer un mecanismo de reacción se realizó un análisis sobre los mecanismos propuestos tanto de entrecruzamiento por peróxidos como entrecruzamiento térmico reportados en la literatura.

Como se vio en el capítulo 2.1, en las páginas 42 y siguientes del presente trabajo, los mecanismos se basan en la formación de radicales por medio de la abstracción de un átomo de hidrógeno en la posición alílica y la unión de dos radicales libres poliméricos o bien la adición de un radical libre polimérico a un doble enlace para dar un entrecruzamiento.

El mecanismo de reacción usado para desarrollar nuestro modelo incluye la generación térmica de un radical polimérico y un radical primario:



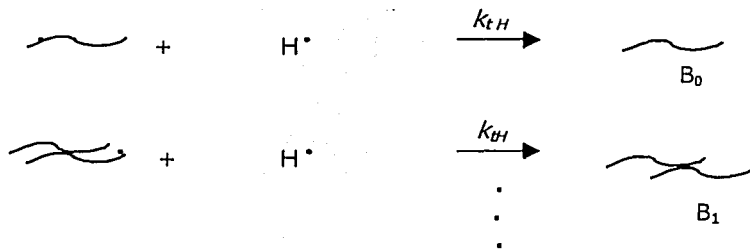
El entrecruzamiento derivado del ataque de un radical polimérico a cualquier molécula de polímero inactivo:



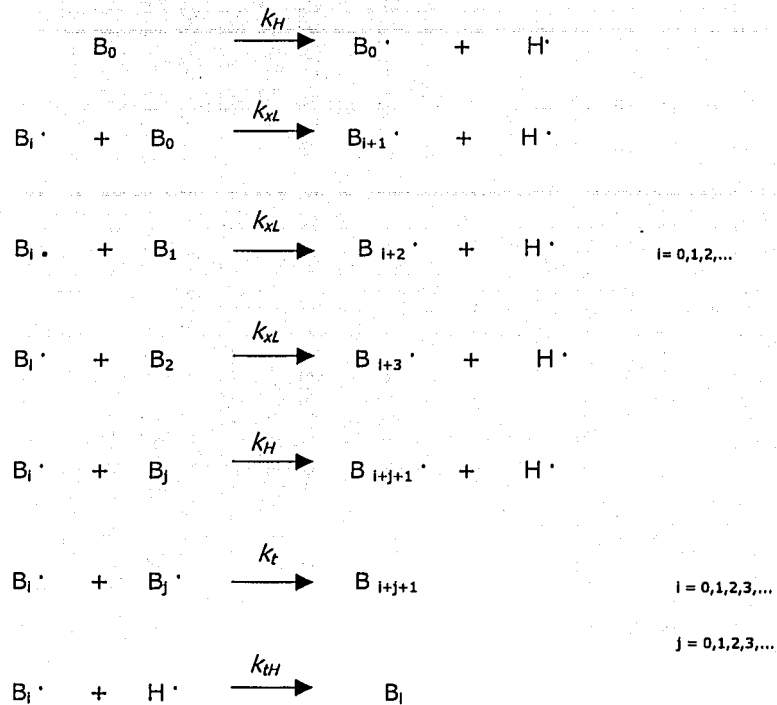
Terminación radical bimolecular entre cadenas de cualquier grado de ramificación:



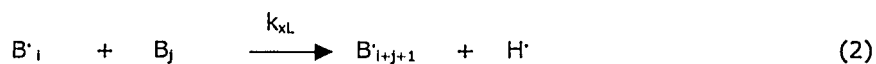
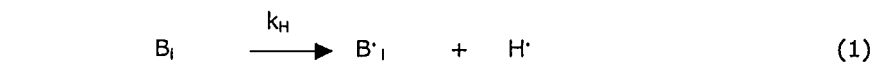
Terminación radical entre un radical polimérico y un radical primario:



Las cuales se pueden simplificar como:



Este mecanismo de reacción se puede resumir en las siguientes reacciones químicas:




En el mecanismo de reacción previo el subíndice "i" representa el número de cadenas primarias de hule unidas a una molécula lineal precursora. Un valor "cero" denota una molécula de polímero lineal. Un valor de "uno" indica dos moléculas primarias unidas a través de un entrecruzamiento; un valor de "dos" indica una molécula que consta de tres cadenas primarias unidas por dos entrecruzamientos y así sucesivamente. Aquí se considera que todas las cadenas lineales pertenecen a la llamada "generación cero". Todas las cadenas con dos moléculas primarias y un entrecruzamiento pertenecen a la generación uno. Las moléculas de polímero con tres cadenas primarias y dos entrecruzamientos se clasifican como generación dos, etcétera, como se ilustra:

B_i : Molécula de polibutadieno de generación i

B_0 : 

B_1 : 

B_2 : 

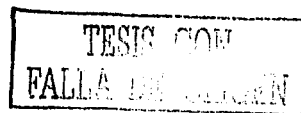
Nuestro concepto de generación es similar al usado por Teymor y Campbell ⁽⁷³⁾ en su técnica de fraccionación numérica, en el sentido de que las moléculas con estructura y

tamaño similar se agrupan en un sólo grupo o generación. Sin embargo en la técnica de fraccionación numérica el polímero de una generación determinada puede mantener unidas a él agregados de generaciones mas bajas y pertenecer a la misma generación. Sólo cuando dos moléculas de la misma generación se unen a través de un entrecruzamiento, ocurre la transferencia a la siguiente generación. En nuestra situación, la transferencia de una generación a otra toma lugar cuando una molécula lineal de hule reacciona por entrecruzamiento con la molécula de referencia. Si una molécula de generación "i" entrecruza con una molécula de generación "j", se producirá una molécula de generación "i + j". La Tabla 6.1 indica una equivalencia aproximada entre nuestras generaciones (n_{gen}) y las generaciones usadas por Teymor y Campbell ⁽⁷³⁾, en su técnica de fraccionación numérica (n_{NF}).

Tabla 6.1 Relaciones entre generaciones en nuestra metodología y en la técnica de fraccionación numérica.

Número de generación en la técnica de fraccionación numérica (n_{NF})	Número aproximado de cadenas primarias	Número de generación en nuestra metodología (n_{gen})	Número aproximado de cadenas primarias
0	1	0	1
1	2	1	2
2	4	2	3
3	8	3	4
4	16	4	5
5	32	5	6
6	64	6	7
7	128	7	8
8	256	8	9
9	512	9	10
10	1024	10	11

Del esquema de reacción representado por las ecuaciones (1) a (4), se puede derivar el siguiente balance de ecuaciones para hule lineal, hule ramificado, polímero muerto o



inactivo, radicales de polímero lineal, radicales de polímero ramificado y radicales primarios, respectivamente:

$$\frac{d[B_0]}{dt} = -k_{11}[B_0] + k_{11}[B_0^*][H^*] \quad (5)$$

$$\frac{d[B_i]}{dt} = -k_{11}[B_i] - k_{x1}[B_i] \sum_{j=0}^{n_{gen}} [B_j^*] + k_{11}[H^*][B_i^*] + k_i \sum_{j=0}^{i-1} [B_{i-j}^*][B_j^*] \quad (6)$$

$$\frac{d[B_0^*]}{dt} = k_{11}[B_0] - k_{x1}[B_0^*] \sum_{j=0}^{n_{gen}} [B_j] - k_i [B_0^*] \sum_{j=0}^{n_{gen}} [B_j^*] - k_{11}[H^*][B_0^*] \quad (7)$$

$$\frac{d[B_i^*]}{dt} = k_{11}[B_i] - k_{x1}[B_i^*] \sum_{j=0}^{n_{gen}} [B_j] + k_{x1} \sum_{j=0}^{i-1} ([B_j][B_{i-j}^*]) - k_i [B_i^*] \sum_{j=0}^{n_{gen}} [B_j^*] - k_{11}[B_i^*][H^*] \quad (8)$$

$$\frac{d[H^*]}{dt} = k_{11} \sum_{i=1}^{n_{gen}} [B_i] + k_{x1} \sum_{j=0}^{n_{gen}} \left([B_j] \sum_{k=0}^{n_{gen}} [B_k^*] \right) - k_{11}[H^*] \sum_{i=0}^{n_{gen}} [B_i^*] \quad (9)$$

El subíndice "i" (o "j") en las ecuaciones (1) a (9) se refiere a la generación "i" (o generación "j"), i (o j) toma los valores 0, 1, 2, 3, . . . n_{gen}, donde n_{gen} es el número máximo de cadenas primarias que una molécula de polímero ramificado se supone que posee. Teymour y Campbell⁽⁷³⁾ encontraron que el proceso de gelación en polimerización por radicales libres con reacciones de transferencia al polímero y de terminación por combinación podía ser descrito adecuadamente si la transición de sol a gel ocurría después de que se hubiese producido la generación 5. Las moléculas de polímero de generaciones 6 y más grandes podrían ser consideradas como "pseudogel". En nuestra metodología, se asumirá que la transición de sol a gel toma lugar cuando las moléculas del

polímero de la generación 32 (equivalente a la generación 5 de la técnica de Fraccionación Numérica) alcancen una concentración perceptible. En nuestras simulaciones, el número máximo de generaciones se fija en 64. En otras palabras, se asume que el polímero de las generaciones 0 a 32 pertenece a la fracción sol y que las moléculas del polímero de generaciones 33 a 64 pertenecen a la fracción gel. El punto de gelación se asume que toma lugar cuando la concentración de polímero perteneciente a la generación 33 sobrepasa un límite bajo de alrededor de 10^{-10} mol/L.

En el mecanismo de reacción y sus ecuaciones cinéticas correspondientes indicadas arriba, se asume que las unidades cis, trans y vinilos de moléculas de hule tienen la misma reactividad. De lo contrario, debería usarse un modelo de copolimerización (terpolimerización, asumiendo que las unidades estructurales pueden ser tratadas como unidades repetitivas) y sería necesario incluir otro subíndice en nuestra representación de especies poliméricas.

Con las concentraciones de polímero inactivo y viviente (radicales poliméricos) en todas las generaciones, se pueden calcular dos cantidades de interés, a saber, fracción de gel y fracción de moléculas ramificadas. La fracción de sol se calcula por la relación de la concentración de polímero total para las generaciones 0 a 32 a la concentración de polímero total de todas las generaciones (0 a 64) como se indica en la ecuación (10). La

fracción de polímero ramificado se define como la concentración de polímero para las generaciones 1 a 64 (todas de polímero ramificado), a la concentración de polímero de todas las generaciones (generaciones 0 a 64), como se indica en la ecuación (11).

$$w_{sol} = \frac{\sum_{i=0}^{32} ([B_i] + [B_i^*])}{[B_0]_0}, \quad w_{gel} = 1 - w_{sol} \quad (10)$$

$$\rho_{xl} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{gen}} ([B_i] + [B_i^*])}{\sum_{i=0}^{n_{gen}} ([B_i] + [B_i^*])} \quad (11)$$

La concentración de especies en todas las ecuaciones previas está definida como moles de unidades repetitivas enlazadas a las moléculas del polímero. Por lo tanto, la concentración inicial de hule lineal (generación cero del polímero) está dada por la relación de la densidad del hule a la masa molar del butadieno (monómero). De esta manera, las condiciones iniciales están definidas en las ecuaciones (12) a (14).

$$[B_0]_0 = \frac{\rho_{PB}}{Mn_{Butadiene}}, \quad \text{at } t = 0 \quad (12)$$

$$[B_1] = [B_2] = [B_3] = \dots = [B_{n_{gen}}] = 0 \quad \text{at } t = 0 \quad (13)$$

$$[B_1^*] = [B_2^*] = [B_3^*] = \dots = [B_{n_{gen}}^*] = 0 \quad \text{at } t = 0 \quad (14)$$

6.2. RESULTADOS

6.2.1. PROGRAMAS DE SIMULACIÓN Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Nuestro modelo cinético, representado por las ecuaciones (5) a (14), se implementó en un programa de simulación, llamado "xlrubber_lsode.exe", usando el paquete Visual Fortran 6.0 para generar la versión ejecutable del programa fuente en Fortran. Ya que el número máximo de generaciones fue fijado en 64, el número total de ecuaciones diferenciales por resolver simultáneamente fue de 131: 65 ecuaciones para las generaciones "0" a "64" de polímero muerto o inactivo, 65 ecuaciones para las generaciones "0" a "64" de especies de polímero radical y una ecuación para la concentración de radicales primarios. Este conjunto de 131 ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) fue integrado numéricamente usando la opción "Gear" del paquete numérico "LSODE". LSODE es una subrutina en Fortran que contiene varios métodos del tipo predictor/corrector para resolver ODEs.

Para propósitos de estimación de parámetros, se creó otro programa en Fortran para llevar a cabo una regresión no lineal usando el "método de error en variables" (EVM). El programa previo, xlrubber_lsode.f, se vuelve una subrutina del nuevo programa de estimación de parámetros, llamado xlrub_reg.f (extensión exe una vez compilado). Además de los datos cinéticos y físicos requeridos para nuestro modelo cinético, los datos de entrada adicionales requeridos por el programa de regresión incluyen el número de parámetros a ser estimados, la varianza de los datos experimentales, los datos

experimentales (tiempo y fracción gel), valores mínimo y máximo permitidos para los parámetros estimados, tolerancia para los procedimientos de cálculo, y algunos otros parámetros numéricos asociados a los algoritmos EVM.

6.2.2. ESTUDIOS DE SIMULACIÓN

Se llevaron a cabo estudios de simulación para definir el intervalo de valores para los parámetros cinéticos ya que nuestro modelo cinético requiere 4 constantes cinéticas, k_{th} , k_{xt} , k_t y k_{th} , de las cuales poco se reporta en la literatura. El valor de k_t fue calculado usando la correlación semi-Arrhenius reportada por Verazaluce-García et al. ⁽¹⁵⁾. Se asume que k_{th} es igual a k_t , debido a que ambas están relacionadas a las reacciones de terminación entre dos radicales libres (la diferencia es el tamaño de una de ellas en k_{th}). Por lo tanto, se desconocían dos parámetros, k_{th} y k_{xt} . El entrecruzamiento térmico del hule Solprene[®] 200 en decalina a 170° C, con adición de N₂, fue elegido como un caso de estudio para probar el modelo, ya que estos datos experimentales presentan una variación aparente menor que otros conjuntos de datos y también porque este conjunto contiene varias mediciones con un intervalo más amplio de valores de la fracción gel.

Comenzando con valores de constantes cinéticas con ordenes de magnitud razonables, tomando como referencia valores estimados para reacciones similares en producción de HIPS (Verazaluce-García et al.,⁽¹⁵⁾), se llevó a cabo un estudio de simulación dirigido a

hallar estimados iniciales adecuados de los parámetros desconocidos. Las Figuras 6.1 - 6.7 indican algunos de los resultados, analizados en la Tabla 6.2. Es importante señalar que k_{H1} se varió también y se llevaron a cabo varias simulaciones, pero el valor de k_H parece tener un efecto más pronunciado en la cantidad y en la rapidez de producción de gel.

Tabla 6.2 Simulaciones exploratorias

Figura	Valor de k_H	Valor de k_{H1}	Descripción/Comentarios
6.1	1	1	Se observa cómo la concentración de generación cero del polímero decrece lentamente. También se muestran los incrementos graduales en la concentración de la generación 1 a la 9 del polímero muerto. Todas las curvas son suaves (no hay evidencia de errores numéricos), y la tendencia esperada de $[B_0] > [B_1] > [B_2] > [B_3] > \dots$ es bien predicha por el modelo. Aunque no se muestra, la fracción de gel decrece de 1.4×10^{-5} a 1.2×10^{-6} , en ese intervalo de tiempo (formación de gel insignificante).
6.2	10	1	El comportamiento es similar al observado en la Figura 6.1, pero se observó que el aumentar en un orden de magnitud el valor de k_H incrementa significativamente la rapidez de consumo de B_0 , e incrementa la rapidez de producción de polímero de generaciones más altas. También se observa que el polímero muerto de generaciones 1 y 2 alcanza un máximo en concentración, y entonces decrece similarmente al perfil de B_0 . La fracción de gel varía de 2.6×10^{-5} a 5.9×10^{-3} en el periodo de reacción de 8 hr indicado en la gráfica (también insignificante).
6.3	10	1	El comportamiento de la población de radicales poliméricos es similar a la del polímero muerto, a saber B_0 decrece gradualmente, y B_1, B_2, \dots , crecen con los radicales de polímero de las generaciones 1 a 4 alcanzando un máximo en concentración y luego decrecen. La concentración de radicales de polímero está en el orden de 10^{-8} a 10^{-5} mol/L, la cual está dentro del intervalo esperado para radicales libres de polímeros.
6.4	1000	1	El comportamiento es similar a la Figura 6.2, pero todas las generaciones graficadas alcanzan un máximo en menos de dos minutos, y la concentración de polímero de las más altas generaciones alcanza la concentración del polímero de la generación cero bastante rápido. Aunque no se muestra, una fracción de gel de 0.5 se alcanza en menos de un minuto, y un valor final de 0.8 se alcanza después de 8 hrs. de tiempo de reacción.
6.5	100	1	Comportamiento similar al de las Figuras 6.2 y 6.4, pero la dinámica de cambio es intermedia entre esos dos casos (el valor de k_H es intermedio entre estos dos).
6.6	100	1	Comportamiento similar a la Figura 6.3, pero con una dinámica más rápida.
6.7	100	1	Se obtuvo un perfil gradual para la fracción de gel, lo cual hace que los parámetros cinéticos sean adecuados para ser usados como estimados iniciales para el procedimiento de regresión no lineal.

Figura 6.1 ($K_H=1$; $K_{xl}=1$)

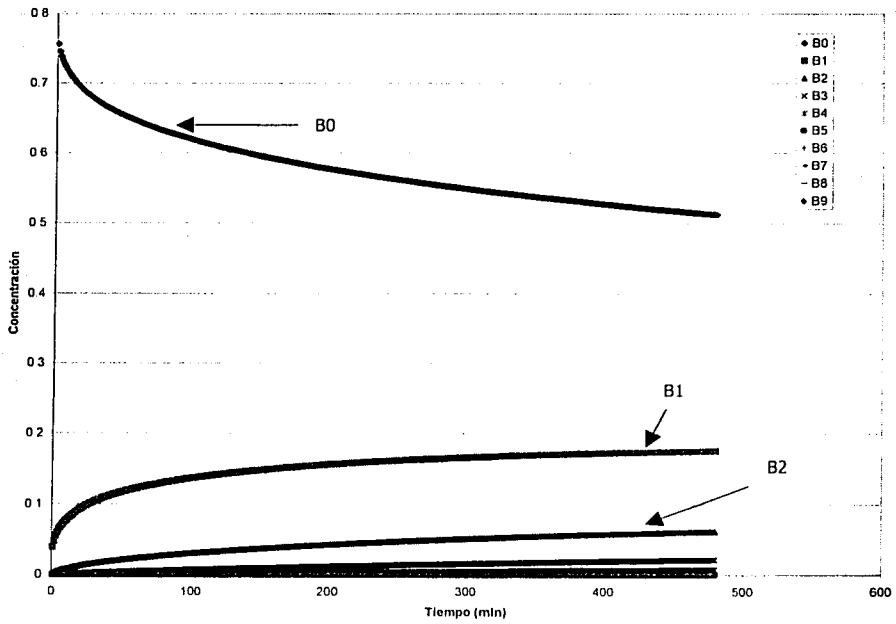


Figura 6.2 ($K_H=10$; $K_{xl}=1$)

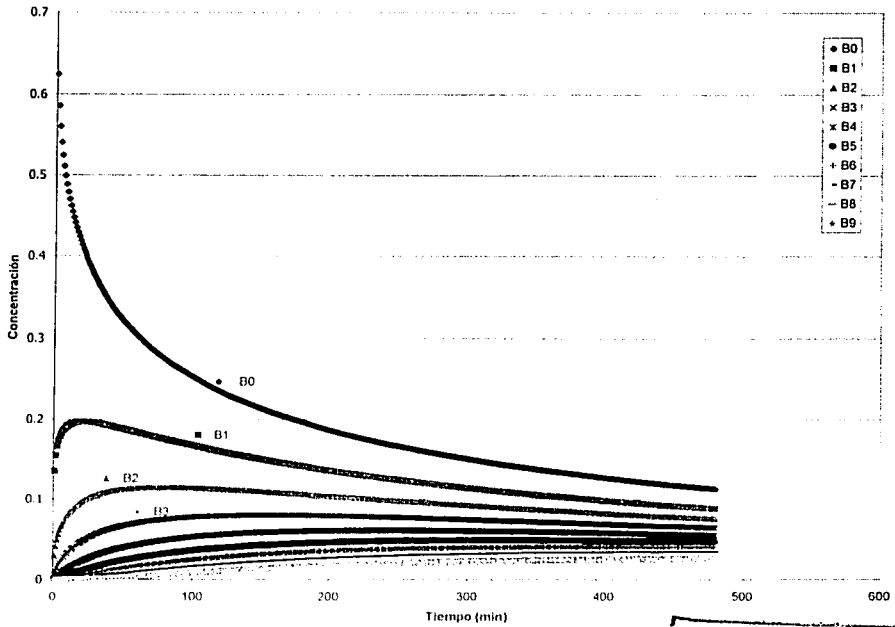


Figura 6.3 ($K_H=10$; $K_{tr}=1$)

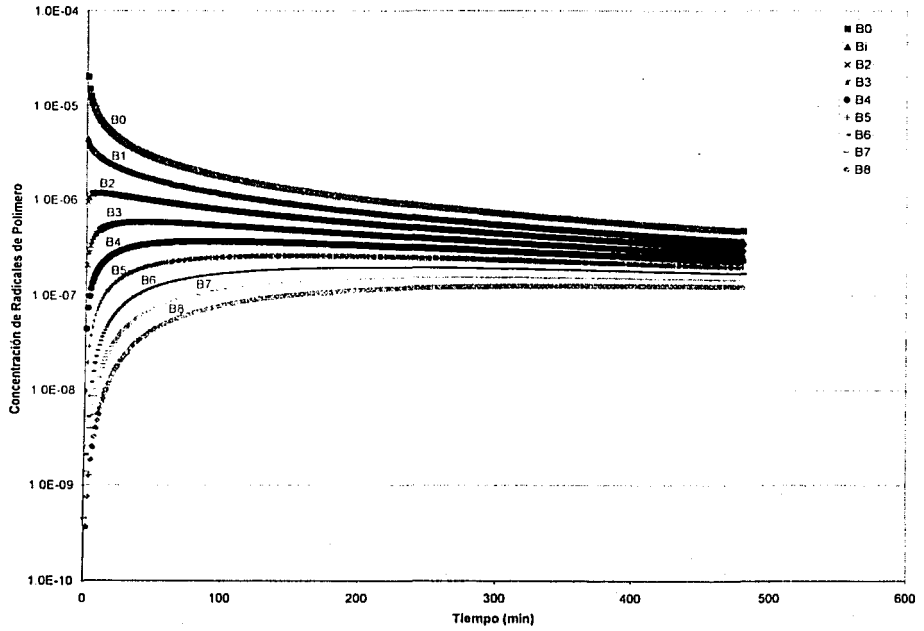


Figura 6.4 ($K_H=1000$; $K_{tr}=1$)

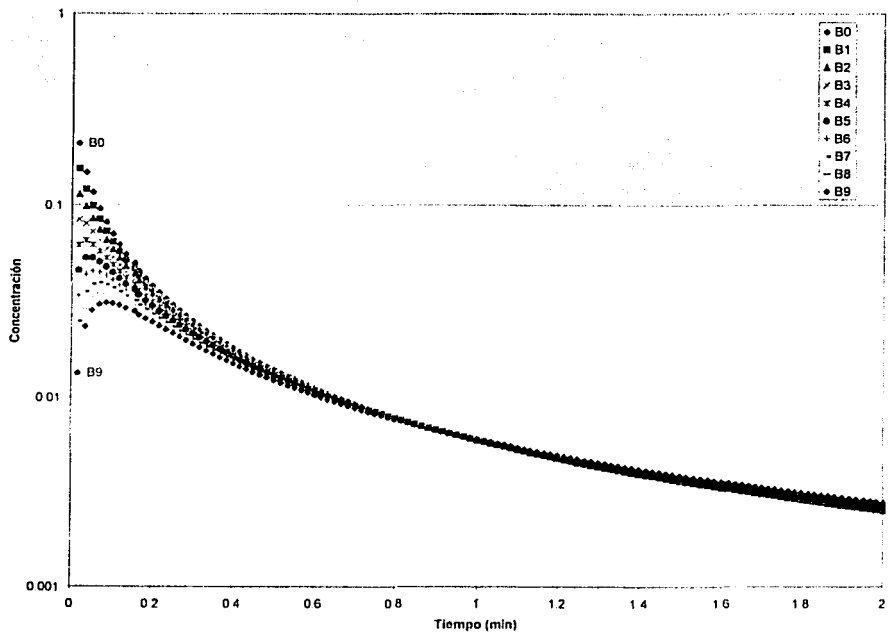


Figura 6.5 ($K_{tr}=100$; $K_{ti}=1$)

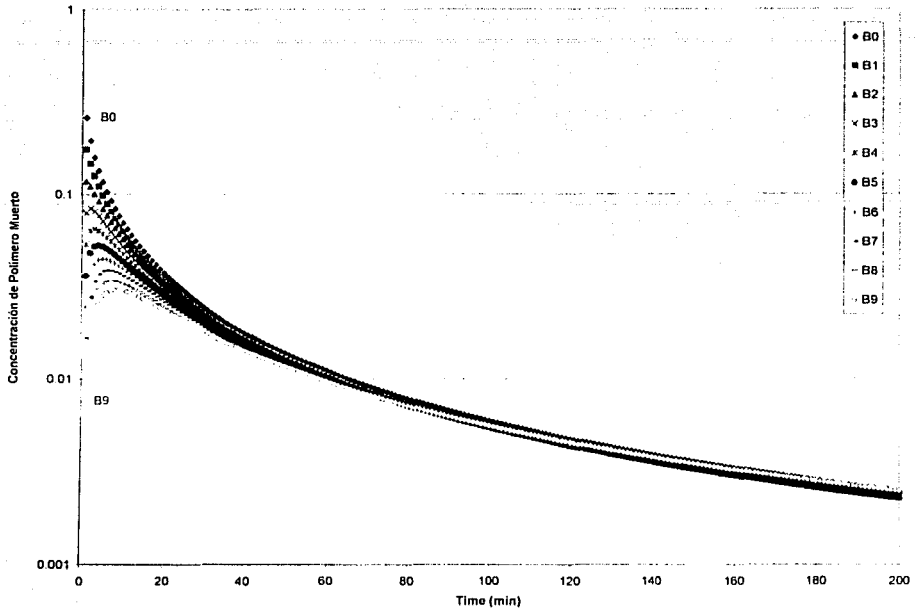


Figura 6.6 ($K_{tr}=100$; $K_{ti}=1$)

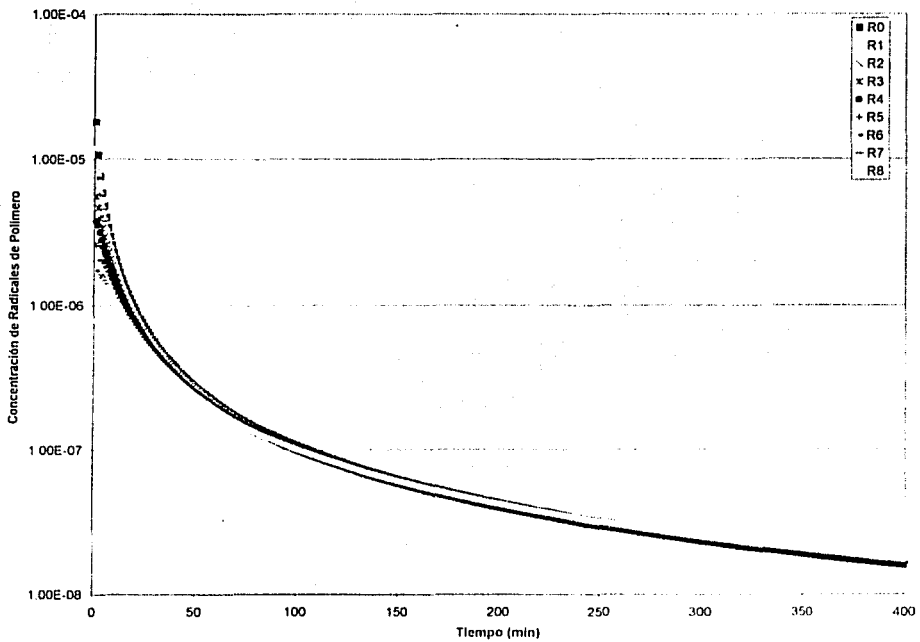
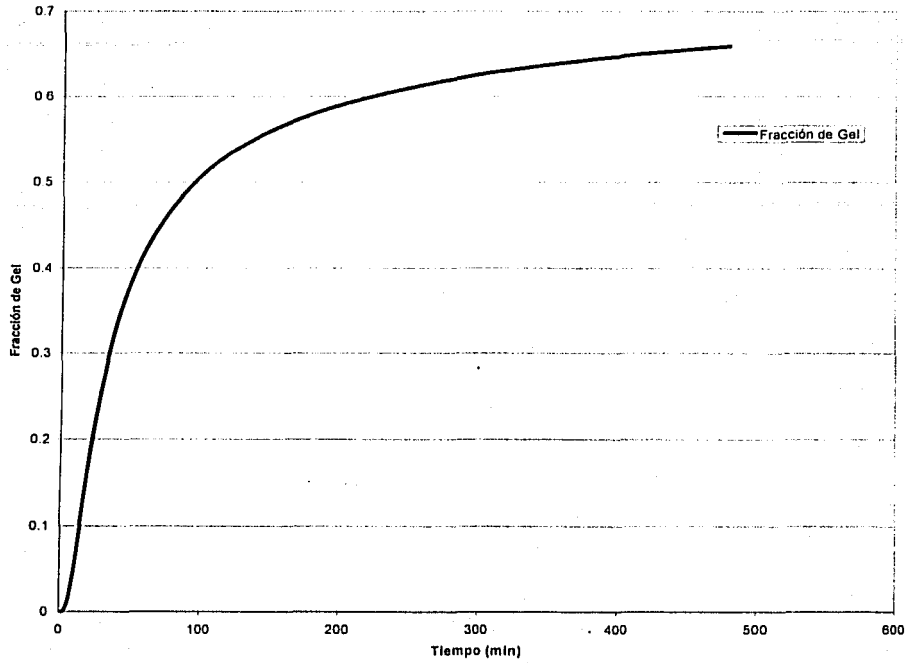


Figura 6.7 ($K_H=100$; $K_{XL}=1$)



6.2.3. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS USANDO EL EVM

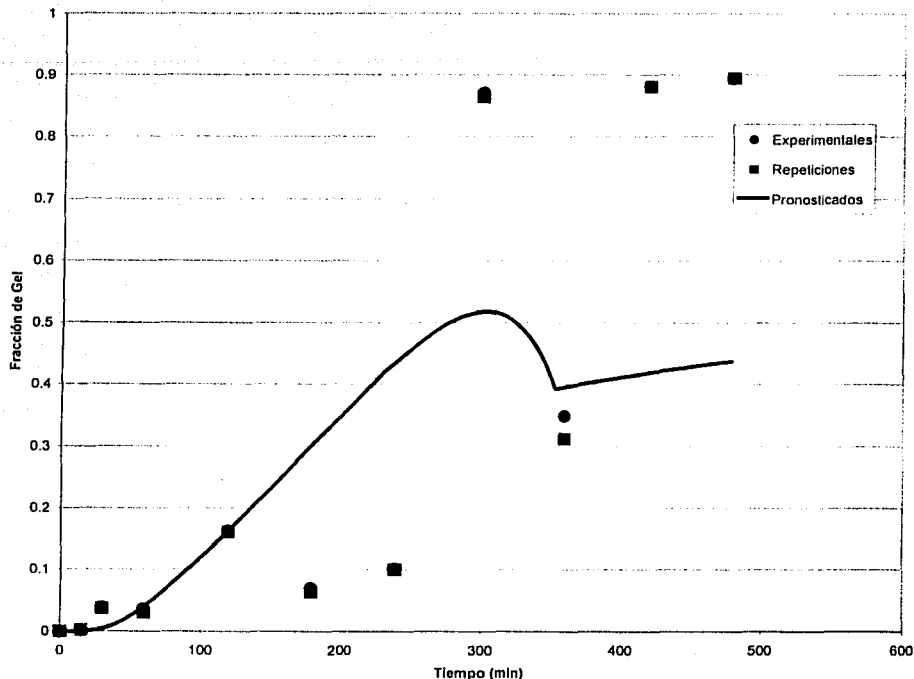
Usando los valores de k_H y k_{XL} que producen el perfil indicado en la Figura 6.7, y usando los datos experimentales indicados como círculos en la Figura 6.8, el programa de regresión no lineal con el EVM se usó para estimar k_H y k_{XL} . Sólo se usó uno de los dos conjuntos de datos disponibles, debido a que los datos experimentales indicados como "repeticiones" no fueron verdaderas réplicas de los experimentos sino una segunda evaluación de la misma muestra. En otras palabras, las "repeticiones" dan una idea de la reproducibilidad de la técnica de caracterización (la cual es bastante buena), pero no de la

reproducibilidad de los resultados experimentales. Después de 5 iteraciones del programa de regresión, se obtuvieron los valores reportados como "Reg-1" en la Tabla 6.3.

La Figura 6.8 muestra una comparación de los datos experimentales contra el perfil simulado (generado con el programa `xlrubber_lsode.exe`) con los parámetros ajustados obtenidos del primer intento de regresión (Reg-1) para fracción de gel contra tiempo. De manera sorprendente, el perfil predicho indica un máximo seguido por un decremento, y luego un repentino incremento en la fracción de gel. El carácter suave del perfil en la vecindad del máximo sugiere que algo físico y no necesariamente un error numérico podría producir este extraño comportamiento. El incremento brusco alrededor de los 360 minutos (una discontinuidad en el perfil) es sospechoso, y podría ser causado por problemas numéricos con el algoritmo para integrar las ODEs (método Gear). A primera vista, los resultados experimentales a los 360 minutos son sospechosos y los datos parecen ser incorrectos. Dada la naturaleza del algoritmo de optimización usado en el EVM, pareciera que el procedimiento de regresión fuerza al perfil a seguir la tendencia experimental con un decremento aparente a los 360 minutos. Ya que podría ser altamente especulativo el tratar de encontrar una justificación física para este comportamiento, se decidió llevar a cabo simulaciones adicionales con los parámetros estimados pero usando valores de tolerancia más pequeños para el algoritmo de integración Gear del paquete para integrar ODEs, y hacer más regresiones con diferentes situaciones, respecto a los

datos experimentales (concretamente, quitando algunos de los datos experimentales sospechosos).

Figura 6.8 Reg.1 ($K_I=1.58 \times 10^6$; $K_H=38.96$; $K_M=2.632$)



Es importante mencionar que todas las corridas de regresión se hicieron usando un valor de tolerancia (absoluto y relativo) de 10^{-6} en el método de Gear. Esto debido a que usando tolerancias más pequeñas se incrementa tremendamente el tiempo computacional y en algunos casos la integración numérica se detenía debido a fallas en la convergencia. Con los parámetros obtenidos en Reg-1, se intentó llevar a cabo simulaciones con valores de tolerancia más pequeños. Se usaron valores de 10^{-10} y 10^{-8} , pero en ambos casos el

programa de simulación abortó debido a fallas de convergencia (requiriendo un tamaño de paso del orden de magnitud de la precisión de la máquina). En ambos casos la falla del método ocurrió antes de los 50 minutos del tiempo de reacción, mucho más pronto que en la zona del "comportamiento extraño". Este comportamiento indica que la forma extraña del perfil indicado en la figura podría haber sido causada por problemas numéricos con el método para resolver las ecuaciones, y no causado por algunos "fenómenos físicos o químicos extraños".

La Figura 6.9 indica predicciones de fracción sol y fracción de moléculas ramificadas. La forma de la fracción sol indica el mismo fenómeno extraño (en dirección opuesta) explicado antes para la fracción gel. Se observa que la cantidad de moléculas ramificadas incrementa bastante rápido. A los 50 minutos, el 90% de la población del polímero tiene algún grado de ramificación, es decir, sólo el 10% de la población del polímero es lineal a los 50 minutos. Las Figuras 6.10 a 6.12 indican la evolución de la concentración del polímero muerto para generaciones de orden bajo (0-9), intermedio (30-39) y de orden más alto (59-64). Las Figuras 6.13 y 6.14 muestran los perfiles correspondientes a las generaciones de orden bajo y alto para polímero vivo (radicales poliméricos). El comportamiento observado concuerda bien con la tendencia esperada, dado el mecanismo de reacción, y los resultados obtenidos en la etapa de simulación previa en este estudio.

La Figura 6.15 muestra el perfil de la concentración para el radical protón (primario). Se observa que hay un incremento en la producción de radicales primarios, manifestado por una alta concentración de estos radicales ("alta", relativa a la concentración de unidades repetitivas en las moléculas del polímero). La discontinuidad observada en el perfil de la fracción del gel contra el tiempo alrededor de los 360 minutos es homóloga al perfil de la concentración de radicales primarios contra el tiempo, y es también perceptible para muchos perfiles de concentración para polímero vivo y muerto.

Figura 6.9

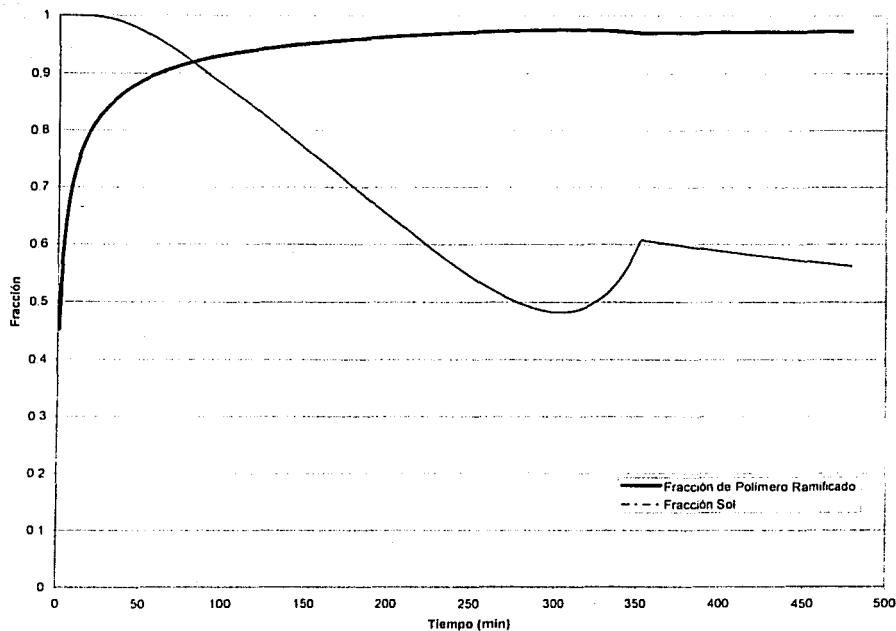


Figura 6.10

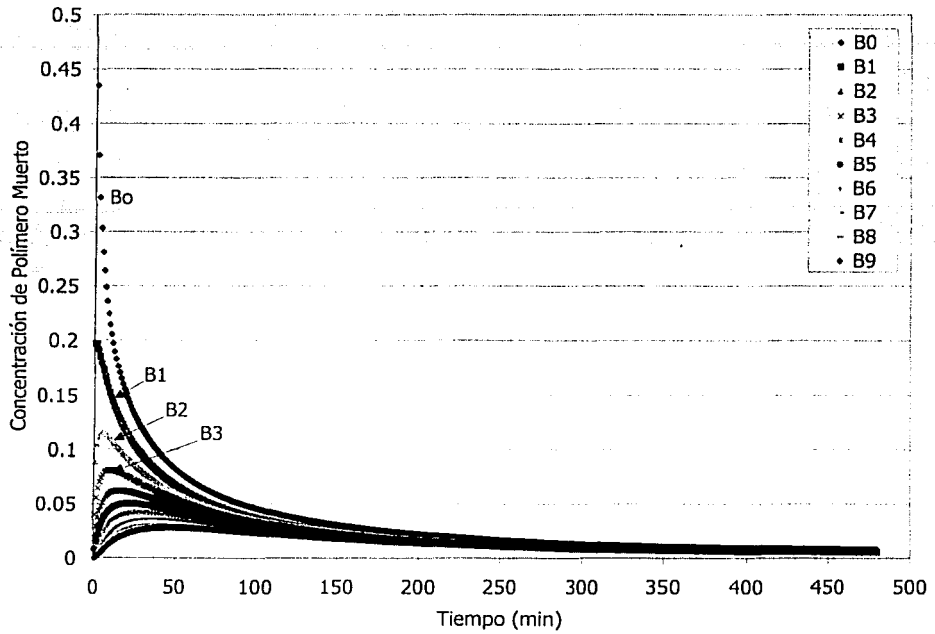


Figura 6.11

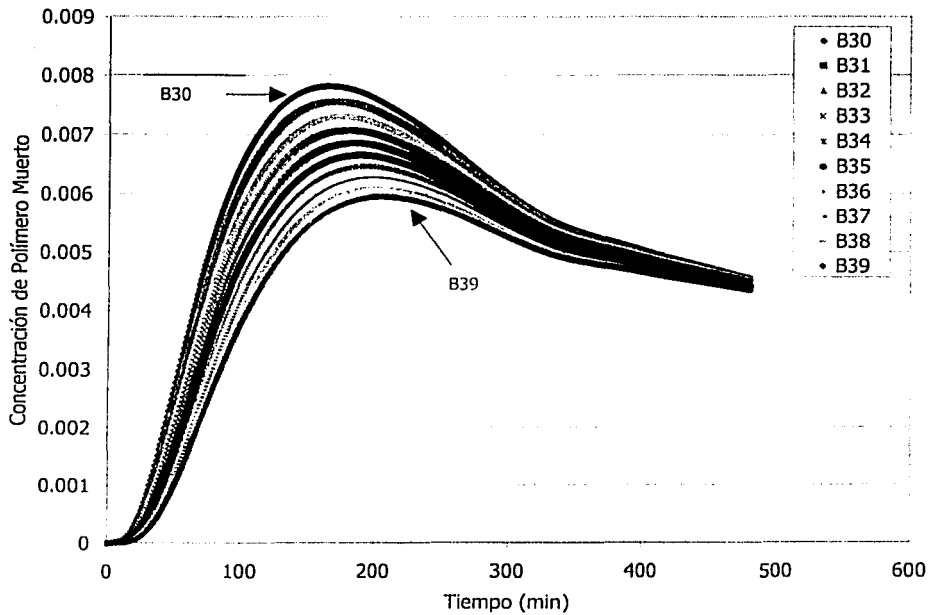


Figura 6.12

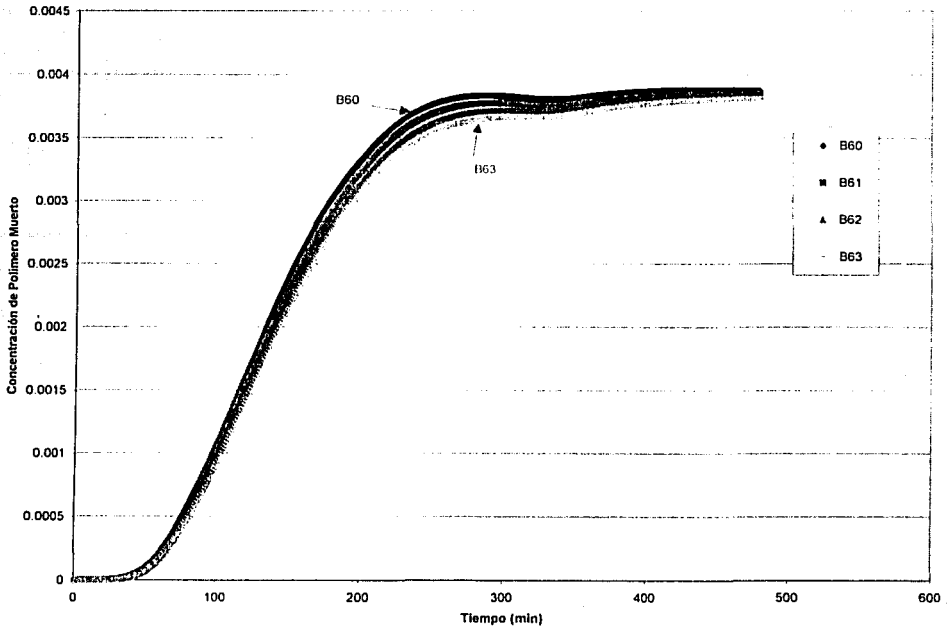


Figura 6.13

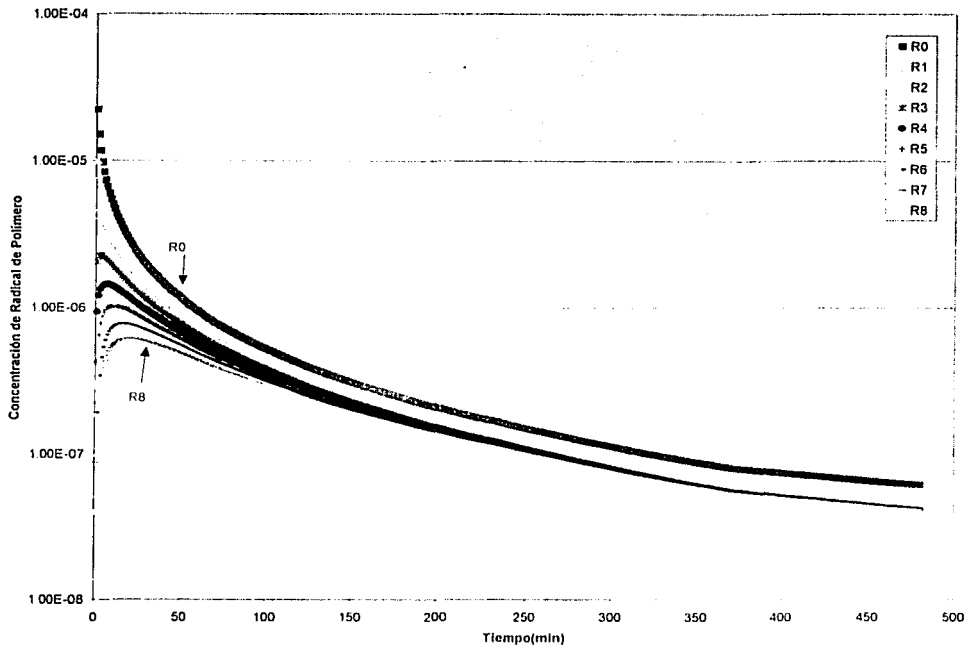


Figura 6.14

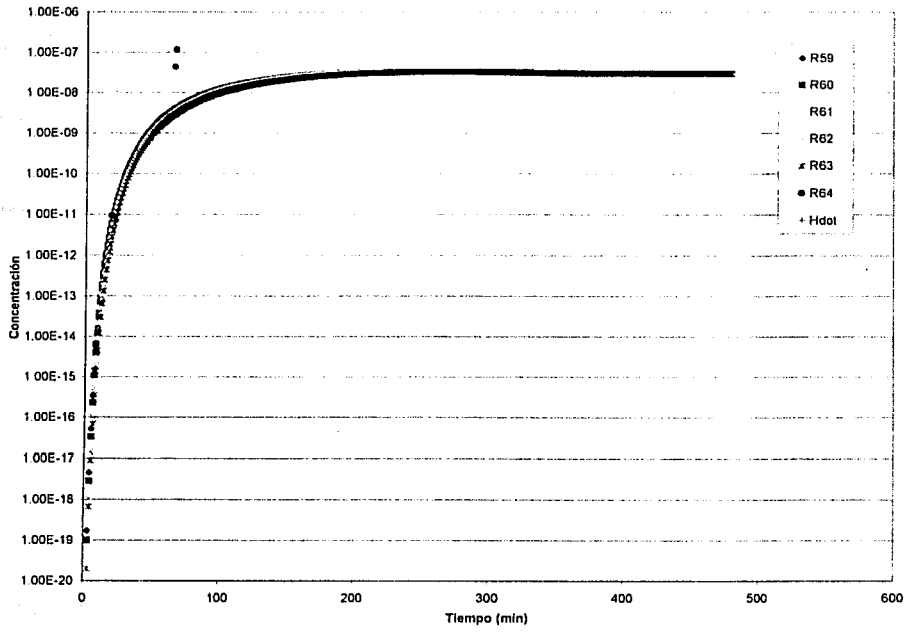
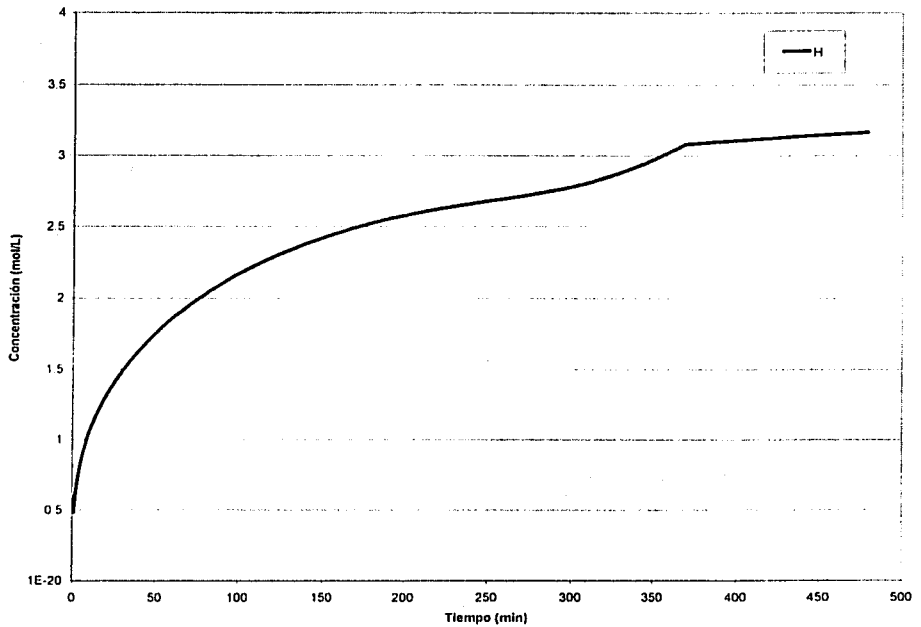


Figura 6.15



En la Tabla 6.3 se presenta un resumen de las corridas de regresión dirigidas a obtener valores estimados confiables de las constantes cinéticas. La Figura 6.16 muestra los perfiles obtenidos con varios de los parámetros estimados reportados en la Tabla 6.3. Además del perfil obtenido con los parámetros de la "regresión 1", la cual ya se discutió, otros perfiles anómalos se observan cuando se usan los parámetros obtenidos en la regresión 2 para producir un perfil usando una tolerancia de 10^{-6} . Dos picos repentinos se observan alrededor de 320 y 540 minutos, alcanzando valores pico cercanos a los datos experimentales de la región de alto contenido de gel. Este perfil es sospechoso. Como en el caso de la regresión 1, se llevó a cabo una simulación usando una tolerancia muy estricta (10^{-10}) y se observó que el comportamiento anómalo fue efectivamente causado por problemas numéricos de integración del paquete de ODEs. La simulación usando una tolerancia de 10^{-10} produce un perfil suave sin esos dos picos.

Por lo general, se observa en la Figura 6.16 que a pesar de las diferentes estrategias para la estimación de parámetros y los distintos valores estimados para las constantes cinéticas, no hay mucha diferencia en los perfiles predichos usando los diferentes valores estimados. También se observó que las estrategias para mover los perfiles hacia fracciones de gel más altas funcionaron en forma adecuada, pero el incremento fue modesto, y lejos de los valores altos obtenidos experimentalmente.

Las Figuras 6.17-6.32 muestran perfiles detallados obtenidos con el programa de simulación, para la fracción de moléculas ramificadas (Figura 6.17), los perfiles de la evolución de la concentración para todas las generaciones de polímero muerto (generaciones 0 a 64, mostradas en las Figuras 6.18 - 6.24), los perfiles de la evolución de la concentración para todos los radicales poliméricos (generaciones 0 a 64, mostradas en las Figuras 6.25 - 6.31) y la evolución de la concentración de radicales primarios, la cual se muestra en la Figura 6.32.

Una de las suposiciones del modelo fue que las moléculas del polímero de la generación 32 en adelante son bastante grandes y que, por lo tanto, podían ser consideradas como "pseudo-gel". El cálculo de la fracción gel fue hecho tomando la relación de la concentración de moléculas de polímero de las generaciones 33 a 64 a la concentración total del polímero (concentración del polímero de las generaciones cero a 64). Para evaluar la validez de esta suposición, se realizaron varias simulaciones con los parámetros cinéticos obtenidos en la regresión 7, pero cambiando el número de generación que define al pseudo-gel, usando valores diferentes a 32 como criterio para dividir el sol del gel.

La Figura 6.33 muestra una gráfica de la fracción de gel contra tiempo variando el "número de generación" ("ngenge"), desde 3 hasta 61. Se observa que el perfil de la fracción de gel depende fuertemente del "número de generación" elegido. El valor de 32

no parece ser suficientemente alto. Además, escogiendo un límite de 64 generaciones parece todavía ser insuficiente para representar a toda la población de moléculas. Sería posible usar "ngenge" como un parámetro ajustable con el presente número de ecuaciones, pero una estrategia más adecuada sería incrementar el número de generaciones hasta que no cambie la predicción de la fracción de gel observada, pero esto implicaría tener que resolver un número cada vez mayor de ecuaciones. Es importante recordar que por cada nueva generación, hay dos ecuaciones más que resolver (una para el polímero muerto y una para el radical del polímero).

Aunque el modelo desarrollado en este trabajo captura bastante bien el comportamiento del crecimiento de moléculas durante el proceso de entrecruzamiento, los parámetros estimados dependen del modelo. Ellos podrían no cambiar mucho si se escoge un valor más adecuado de ngen, pero mientras no se realice un estudio más detallado en ese sentido, deben ser usados con cautela.

Figura 6.16

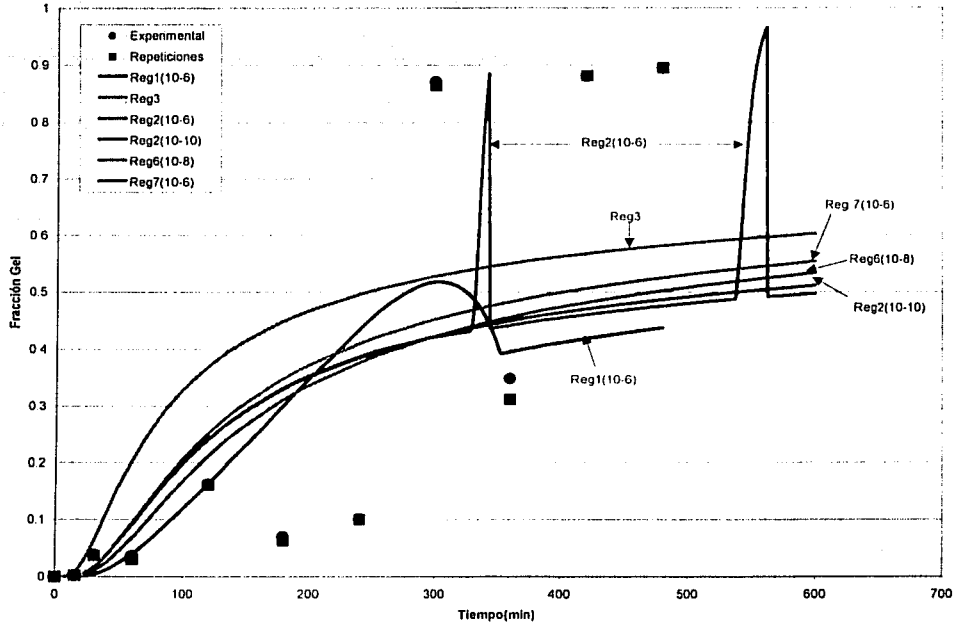


Figura 6.17

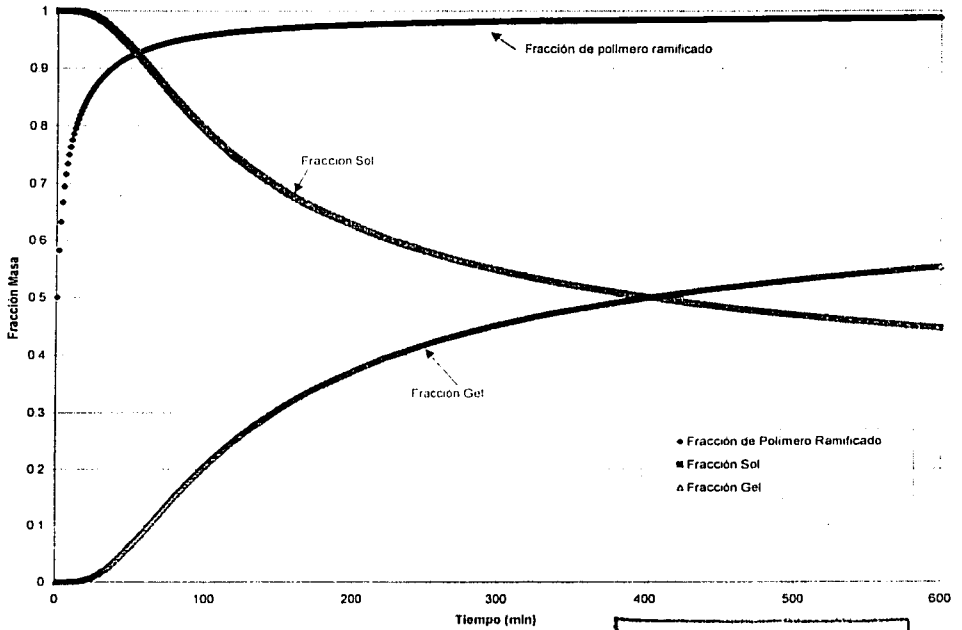


Figura 6.18

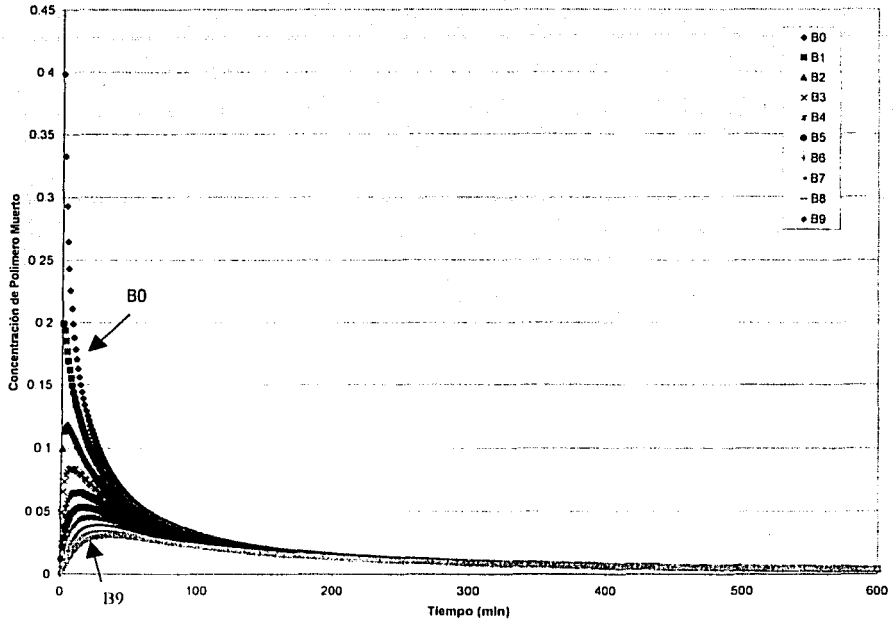
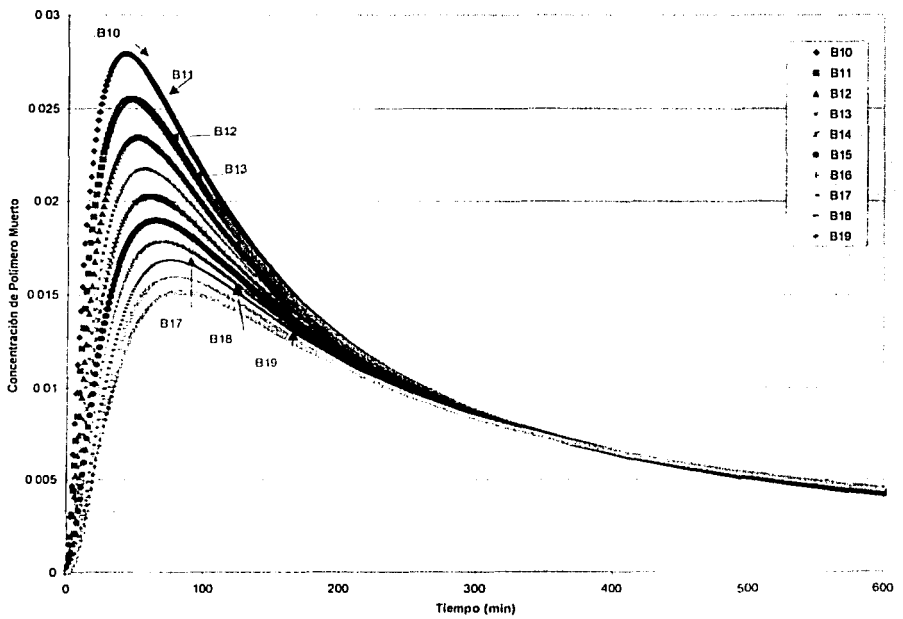


Figura 6.19



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 6.20

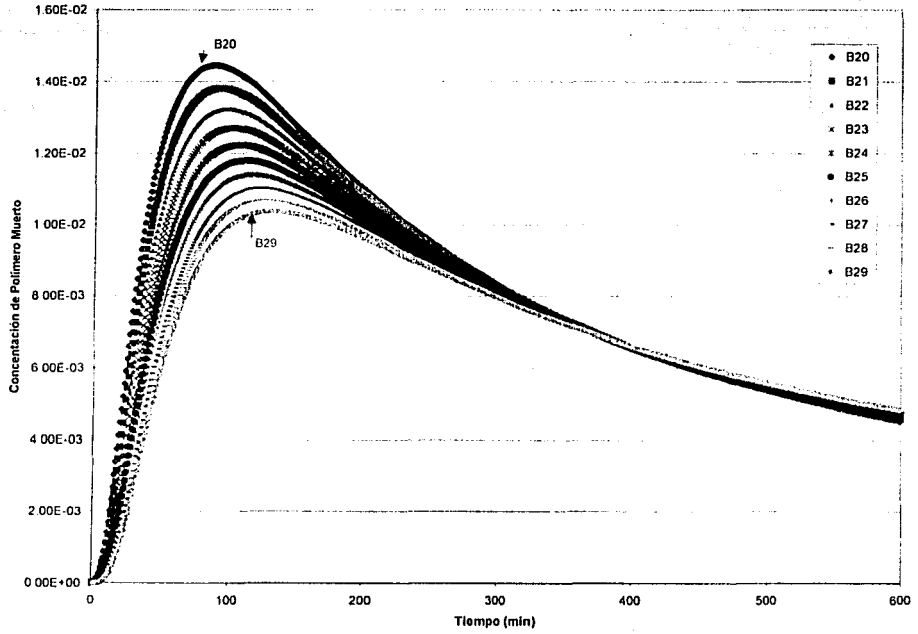


Figura 6.21

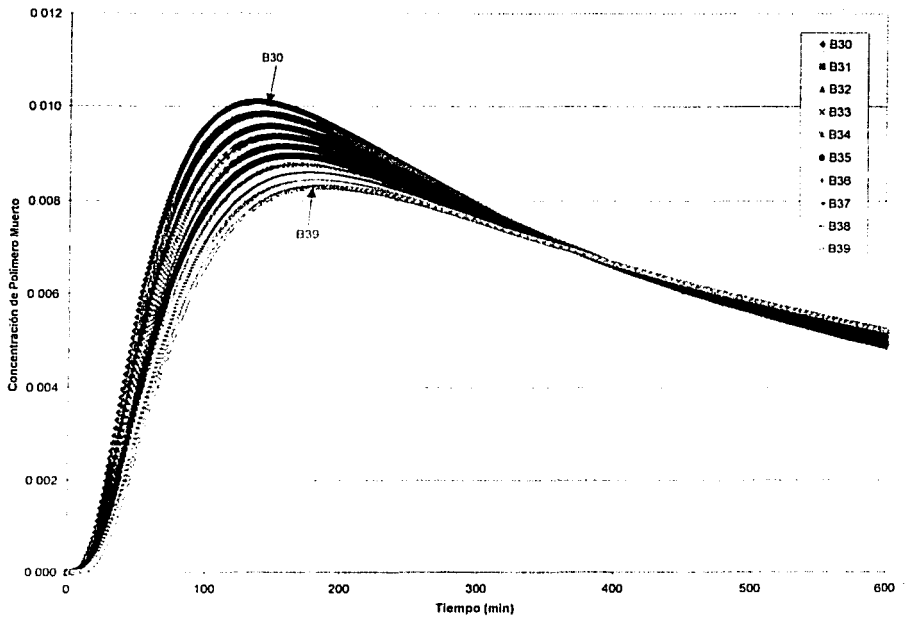


Figura 6.22

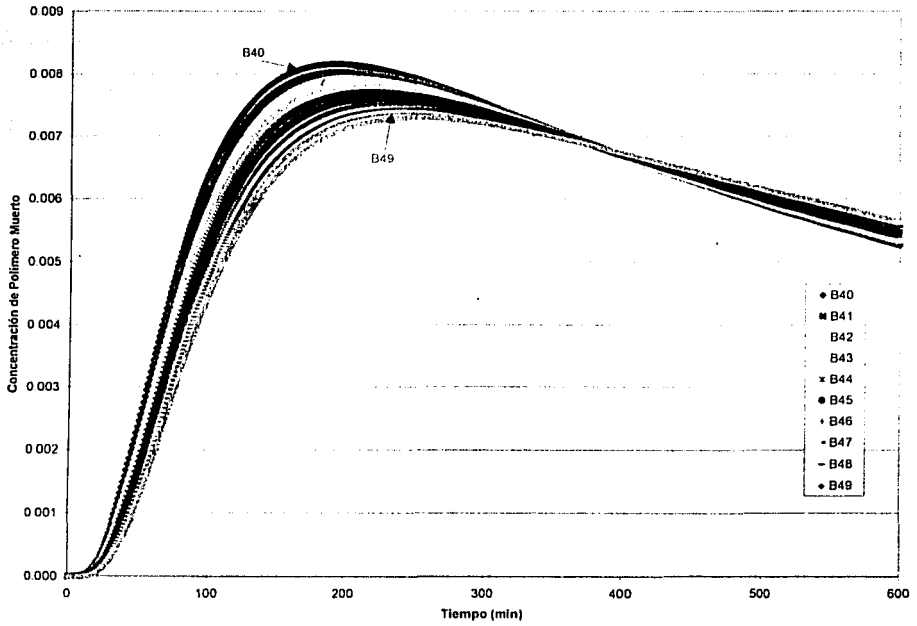


Figura 6.23

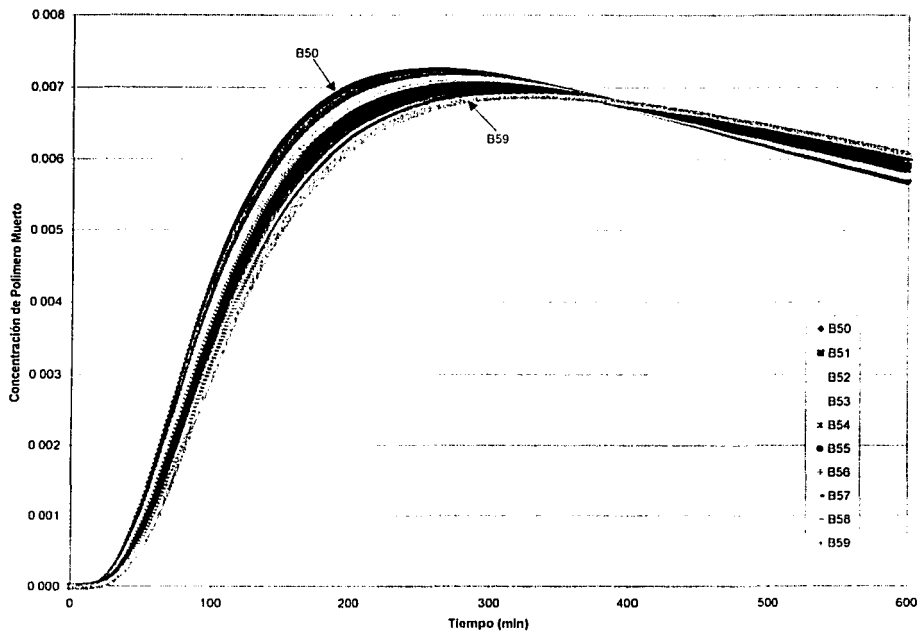


Figura 6.24

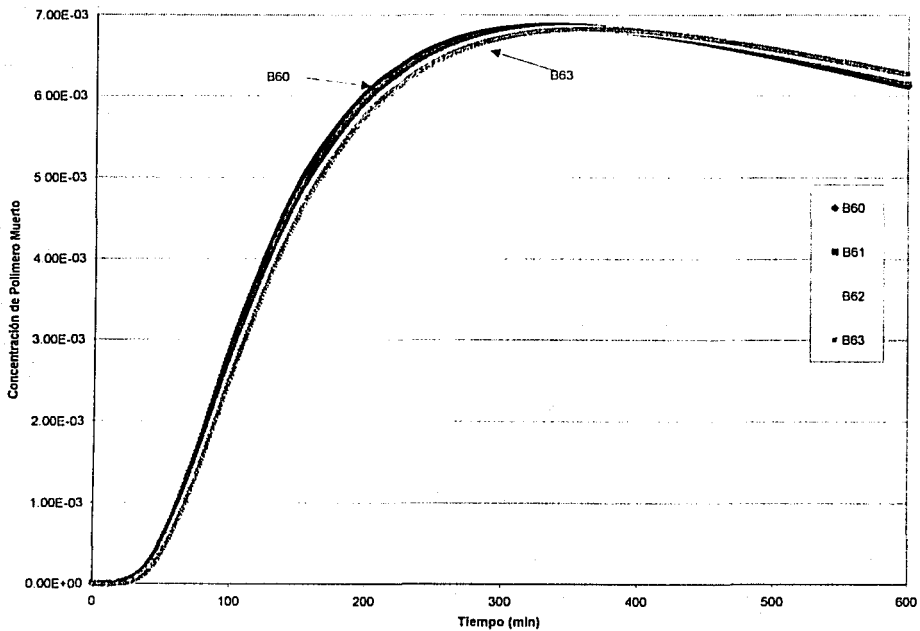


Figura 6.25

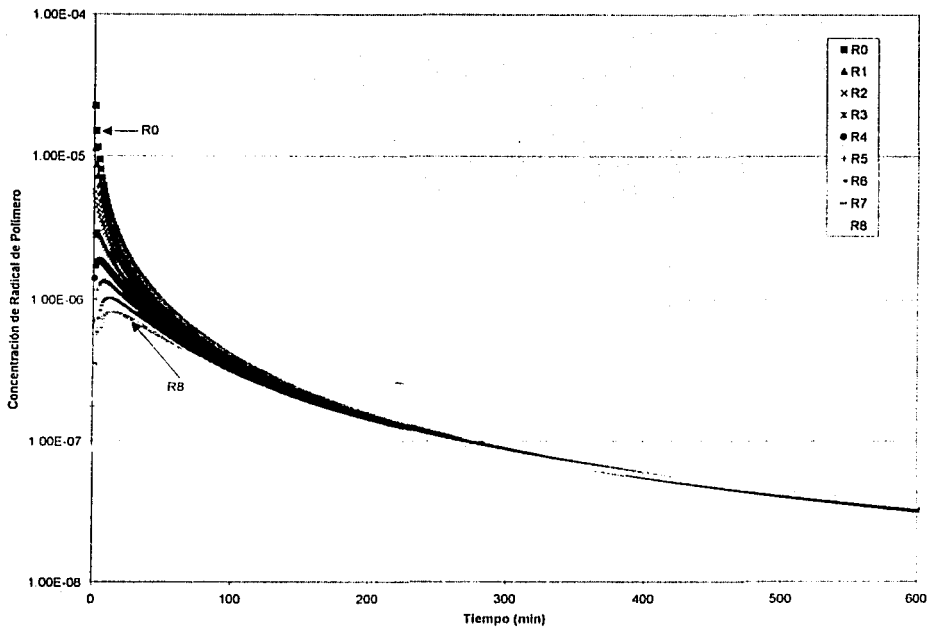


Figura 6.26

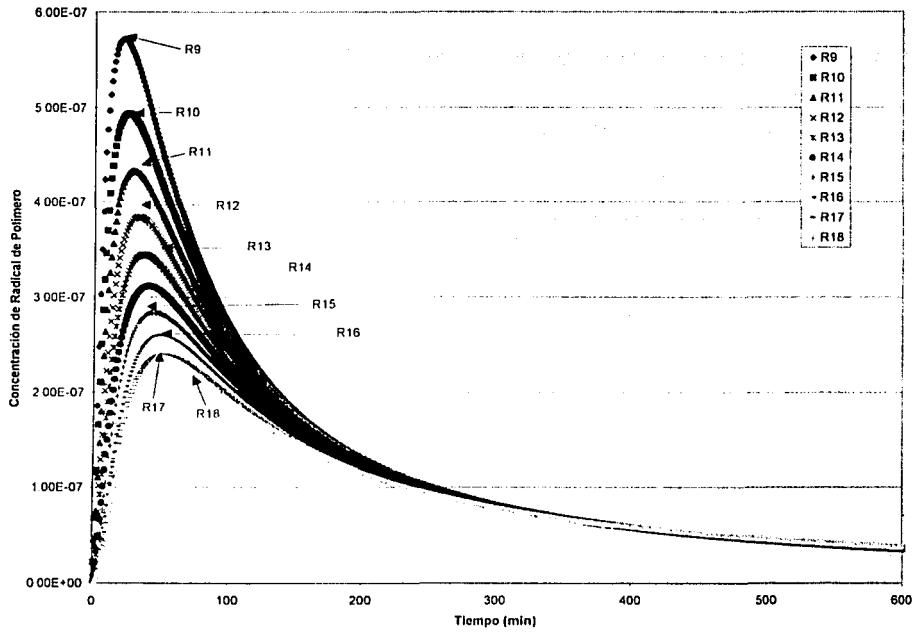


Figura 6.27

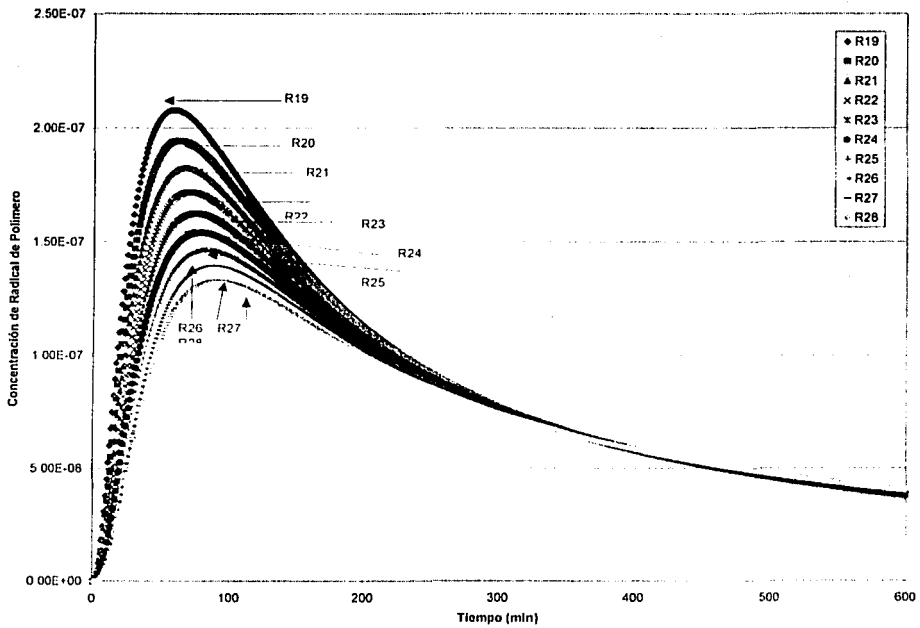


Figura 6.28

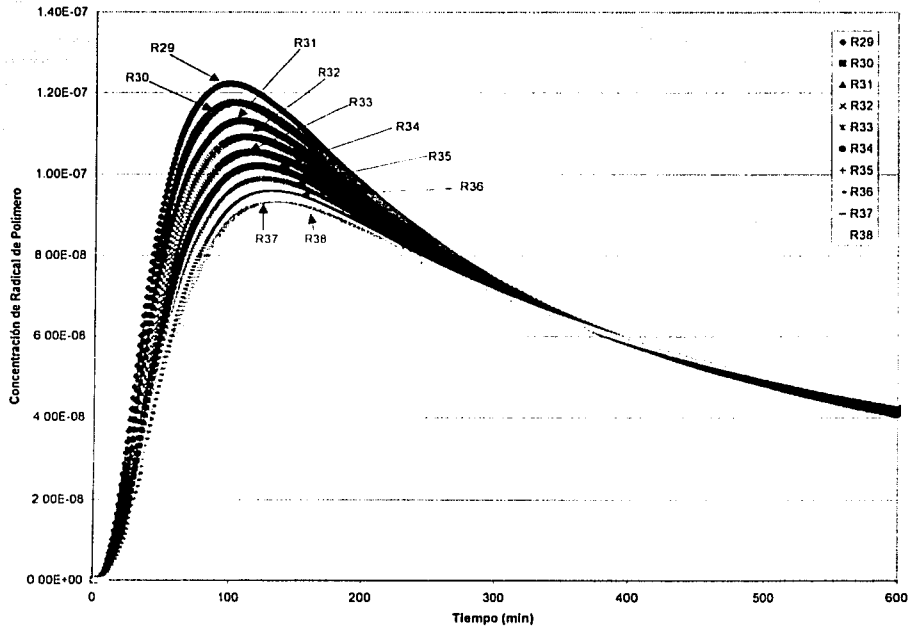


Figura 6.29

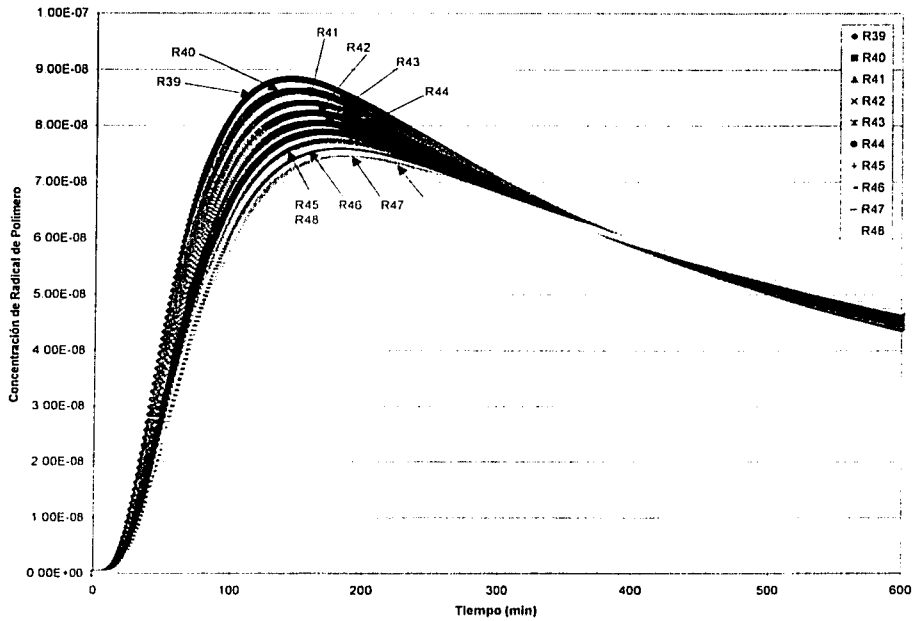


Figura 6.30

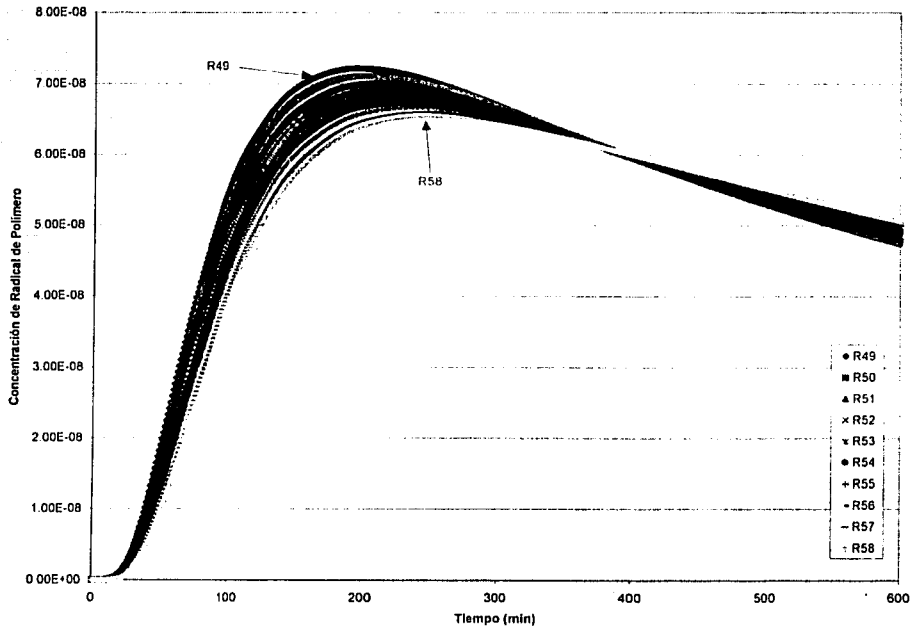


Figura 6.31

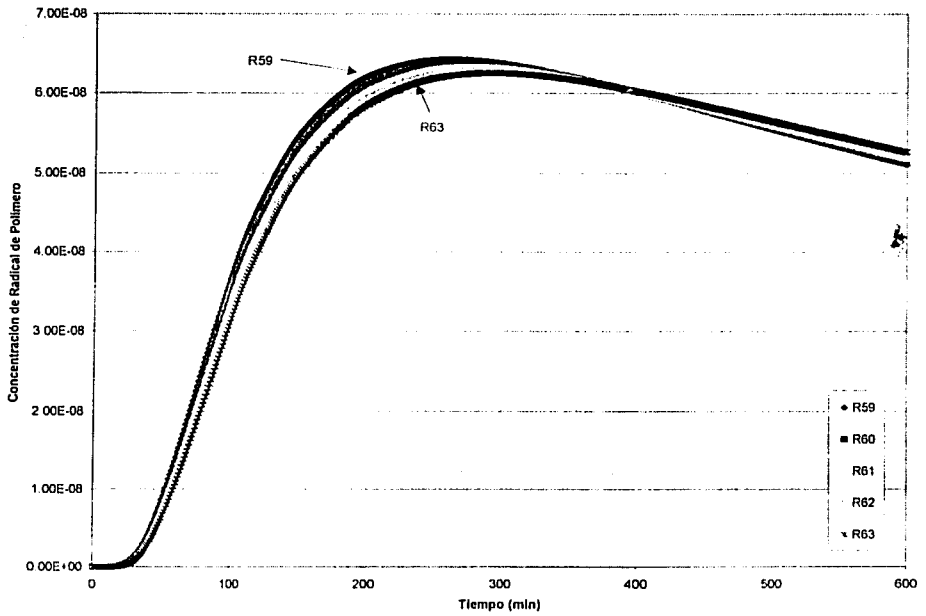


Figura 6.32

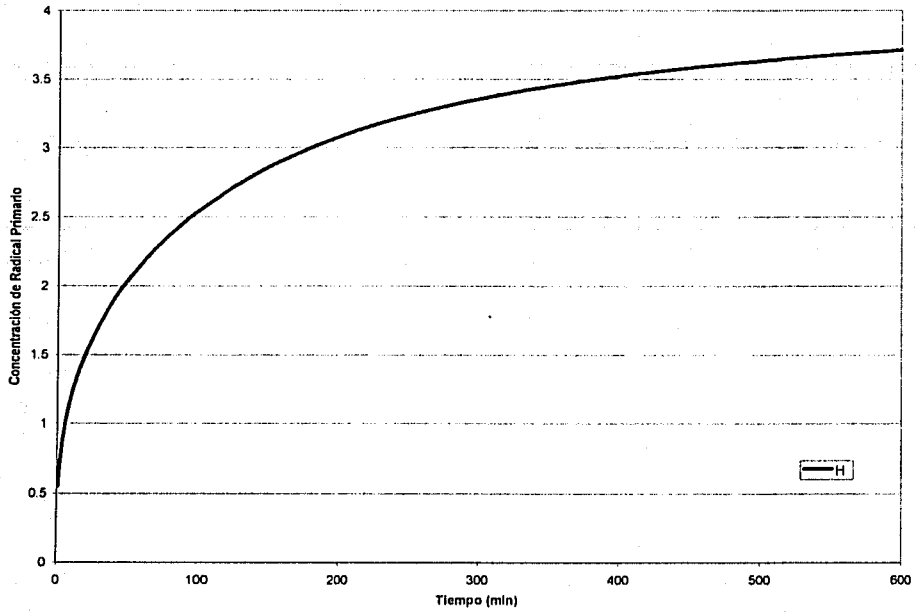


Figura 6.33 Influencia del "Número de Generación" en la Fracción Gel

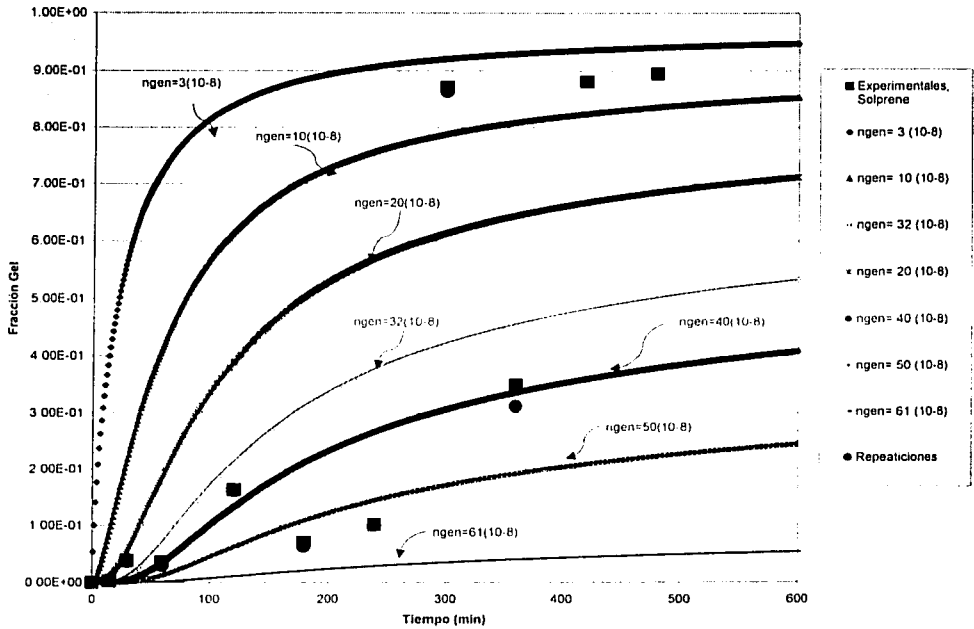


Tabla 6.3 Resumen de las regresiones

Corrida de Regresión	k_t	k_H	k_{xl}	Comentarios
Reg. 1	1.58×10^6	38.96 ± 0.09	2.632 ± 0.006	Usando el total de los datos experimentales (círculos de la Figura 16).
Reg. 2	1.58×10^6	44.34	13.06	Quitando el punto experimental a los 360 minutos, el cual es probablemente un error. El programa de regresión fue abortado, ya que le tomó casi un día de tiempo de cálculo y no terminaba.
Reg. 3	1.58×10^6	62.0 ± 18.67	0.8673 ± 0.26	Se quitaron los puntos correspondientes a 180, 240 y 360 (valores bajos aparentes) para forzar al programa a proporcionar estimados que produjeran estimaciones más altas de fracción de gel.
Reg. 4	1.58×10^6	60.302 ± 0.12	0.8792 ± 0.0004	Lo mismo que en la 3, pero la varianza experimental fue arbitrariamente reducida de 0.04 (calculada de datos experimentales) a 0.004, para tratar de forzar al programa a producir predicciones más altas de la fracción de gel (para dar más importancia a los datos con contenido de gel alto). Mejores estimados de Reg. 4 usados como estimados iniciales.
Reg. 5	1.58×10^6	61.894 ± 0.675	0.8528 ± 0.002	El valor de la varianza se regresó a 0.04, se excluyó el dato de 360 minutos, pero se incorporaron "repeticiones" al programa de regresión.
Reg. 6	1.58×10^6	44.65 ± 0.02	0.0249 ± 0.0004	"Valores mayores a la tendencia" (se quitaron los datos a 120 y 300 minutos), dejando todos los otros, y usando las "repeticiones".

Reg. 7	$(1.52 \pm 0.63) \times 10^6$	47.45 ± 14.79	0.0127 ± 0.006	Todos los datos (con repeticiones), excepto el de los 360 minutos, pero agregando k_t como un parámetro de ajuste (tres parámetros de estimación).
--------	-------------------------------	-------------------	--------------------	--

NOMENCLATURA

- B_i Molécula de polímero inactivo (muerto) de generación "i" (molécula de polímero no lineal (con "i+1" cadenas primarias), $i = 0, 1, 2, \dots$)
- B^*_i Molécula de radical de polímero de generación "i" (molécula radical de polímero no lineal conteniendo "i+1" cadenas primarias de polibutadieno), $i=0,1,2,\dots$
- H^* Radical primario (protón)
- k_H Constante de rapidez cinética para la generación de radical primario proveniente del calentamiento de una molécula de polibutadieno, s^{-1}
- n_{gen} Número máximo de generaciones (64 en los cálculos del modelo)
- $n_{gen_{gel}}$ Número de generación de la cual se obtiene una molécula de pseudogel
- k_t Constante de rapidez cinética de terminación por combinación, $L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
- k_{tH} Constante de rapidez cinética de terminación entre un radical de polímero y un radical primario, $L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
- k_{xl} Constante de rapidez cinética de entrecruzamiento (ataque de una molécula radical de polímero a una molécula de polímero muerto, produciendo una molécula de radical de polímero ramificado, mas un radical primario), $L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
- w_{gel} Fracción gel, adimensional
- w_{sol} Fracción Sol, adimensional

Símbolos griegos

- ρ_i Densidad en masa de la especie "i", $g \text{ L}^{-1}$
- ρ_{xl} Fracción de moléculas de polímero ramificado, como definidas en la ecuación (11), adimensional

Capítulo 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. CONCLUSIONES

Es importante mencionar que si bien es cierto que no se controlaron como variables la cantidad ni el tipo de antioxidante, ya que no se sabe exactamente ni el tipo ni el porcentaje que contiene cada hule, fue importante hacer los experimentos con los hules con antioxidantes ya que tiene un interés de tipo industrial o comercial. Por otro lado, la remoción del antioxidante permite obtener estimados más precisos de las constantes cinéticas de reacción.

El entrecruzamiento térmico de los hules polibutadieno sí se da, y es directamente proporcional a la temperatura, es decir a mayor temperatura se presenta mayor grado de entrecruzamiento, a diferencia de lo que menciona Peng ⁽¹³⁾.

De acuerdo a la literatura consultada acerca del mecanismo para formar radicales en polibutadieno, se encontró que el principal mecanismo es la abstracción de H^{*}, por las evidencias experimentales que presentan los investigadores.

Los hules que tienen una estructura alto cis (Taktene[®] 1202 y Ubepol[®] BR 15H) presentaron mayor porcentaje de gel que el hule Solprene[®] 200 a 135° C, sin embargo, a la temperatura de 190° C las dos estructuras (alto cis y bajo cis) presentan igual comportamiento por lo que se infiere que a alta temperatura las estructuras cis y trans reaccionan de igual manera.

El hule Solprene[®] 200 tiene un buen sistema de antioxidantes, por un lado es bueno pues puede ser almacenado por largos periodos sin que llegue a sufrir reacciones de oxidación causadas por el intemperismo, pero por otro, en el ámbito industrial, alarga el tiempo de producción de los materiales para los cuales este hule es precursor (por ejemplo, producción de HIPS).

En el modelo propuesto en el capítulo 6 se supone que las estructuras trans y cis tienen igual reactividad, lo que se justifica parcialmente con los resultados experimentales de la Figura 5.16 del capítulo 5, donde no se aprecia diferencia en reactividad entre esas estructuras.

La presente investigación no nos permite emitir ninguna conclusión acerca del comportamiento de la estructura conocida como vinilo o tipo 1,2 pues no se pudieron obtener hules que tuvieran diferentes niveles de estructuras 1,2.

Se propuso un modelo cinético para entrecruzamiento térmico de polibutadieno y se obtuvieron estimados de los parámetros cinéticos del modelo.

Se implementaron o modificaron distintos métodos para medición del contenido de gel y estimación del índice de hinchamiento (S. I.). Se puede decir que el método de medición del gel utilizado en mayor medida (modificación del método ASTM D 3616-95 ⁽⁵²⁾) funciona bien para caracterizar materiales con geles debajo de 60% pues a porcentajes mayores se tiene mayor dispersión de los resultados.

Todo lo anterior nos permite afirmar que se alcanzaron satisfactoriamente los objetivos propuestos para este trabajo de investigación.

7.2. RECOMENDACIONES

El presente documento es el resultado de un trabajo de laboratorio muy laborioso y meticuloso. Este trabajo sienta las bases para hacer un estudio más profundo y sistemático sobre las reacciones que ocurren en el proceso de producción de HIPS.

Debido a que no se encontraron reportados estudios sistemáticos de investigaciones parecidas en entrecruzamiento de hules polibutadieno, toda la metodología realizada se

propuso sin contar con referencias que nos ayudaran a facilitar el trabajo o bien, a tener claros los experimentos a realizar, desde averiguar cuales serían los valores de temperatura a nivel alto y bajo, hasta la manera de hacer los experimentos.

Si bien es cierto que la parte experimental presenta algunos errores en cuanto a la forma de llevar a cabo los experimentos, susceptibles de críticas, éstos se hicieron evidentes al estar en las etapas finales de la investigación. No obstante, el aceptar y reportar los errores u omisiones cometidos ayuda a que no se repitan en las investigaciones futuras que se tienen contempladas en las siguientes etapas del proyecto global sobre HIPS. Uno de estos errores experimentales consistió en no realizar un análisis del aire contenido dentro del horno al meter gas nitrógeno, por lo que no se sabe la concentración de oxígeno que pudiera permanecer dentro del horno, ya que el gas nitrógeno puede tener trazas de oxígeno debido a que es de una pureza de 99.998%, y el vacío alcanzado tiene una presión de 0.8 mm de Hg. En este trabajo se supuso que la atmósfera era inerte para proponer el modelo cinético.

No se hicieron reacciones en solución a 135° C para poder saber que porcentaje de gel se pudiera obtener a esa temperatura y poder comparar con los procesos en masa, lo cual hubiera sido muy conveniente, sobre todo para efectos de validación del modelo propuesto en el capítulo 6, como se comenta al final de esta sección.

Se propone manejar sólo dos hules, (dos estructuras diferentes) porque en el presente trabajo se trabajó con tres hules, de los cuales dos tienen estructuras químicas iguales que aunque sirve para tener una evidencia más del comportamiento de la estructura cis, aumentó considerablemente la carga de trabajo.

En cuanto a la estructura 1,2, se propone trabajar con dos hules que contengan niveles diferentes de dicha estructura para poder averiguar cual es su comportamiento.

El presente trabajo resultó muy laborioso, y se hubieran acortado los tiempos si se contara con mayor cantidad de equipo. En especial hacen falta mas hornos de vacío, o bien contar con un equipo más grande ya que este equipo se utilizó tanto para llevar a cabo las reacciones, como para hacer las caracterizaciones, así como también para secar los hules a los que se les había eliminado el antioxidante. Al ser este horno el único disponible, no se podían efectuar acciones simultáneamente lo que hizo que los tiempos contemplados para llevar a cabo los experimentos se alargaran considerablemente.

El modelo cinético se desarrolló en forma paralela al estudio experimental y estuvo terminado casi al mismo tiempo que la culminación de los experimentos. Si se hubiera contado con el modelo al inicio, el trabajo experimental se habría simplificado considerablemente. Un siguiente estudio sobre entrecruzamiento térmico de polibutadieno

podría enfocarse a realizar experimentos en solución (decalina) a una temperatura más baja y aumentando la frecuencia de toma de muestras, para poder obtener estimados más precisos de las constantes cinéticas.

Se propone que para futuras investigaciones se hagan otro tipo de caracterizaciones para geles como por ejemplo métodos mecánico-dinámicos usando un reómetro para medir el módulo de corte G , que nos permita relacionarlo con el grado de entrecruzamiento; y que se hagan análisis térmicos de materiales entrecruzados y no entrecruzados con equipos de calorimetría de barrido diferencial (DSC) y poder relacionar la temperatura de transición vítrea (T_g) con el grado de entrecruzamiento.

REFERENCIAS CITADAS

- (1) Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, John Wiley & Sons, 4^a ed. U.S.A. V. 8 pp 905-921 y 1031-1045, 1993.
- (2) Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana, Asociación de la Industria Química Mexicana, pp 218-222, 2000.
- (3) Molau, E. G., Keskkula, H., "Heterogeneous Polymer Systems IV Mechanism of Rubber Particle Formation in Rubber-Modified Vinyl Polymers", *J. Poly. Sci., Part A-1*, **4**, 1595 (1966).
- (4) Platt, A. E., Rubber Modification of Plastics en *Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization Reactions & Applications of Polymers*, Vol 6, Polymer Reactions, Pergamon Press, pp 437-450, 1989.
- (5) Turley, S. G., Keskkula, H., "Effect of rubber-phase volume fraction in impact polystyrene on mechanical behaviour", *Polymer*, **21**, 466 (1980).
- (6) Keskkula, H., Optimum Rubber Particle Size in High-Impact Polystyrene, Advances in Chemistry Series 222, American Chemical Society, Washington D. C., 1989.
- (7) Echte, A., Rubber- Toughened Styrene Polymers. A review, Advances in Chemistry Series 222, American Chemical Society, Washington D. C., 1989.
- (8) Fisher, M., y Hellmann, G. P., "On the Evolution of Phase Paterns during the High-Impact-Modified Polystyrene Process", *Macromolecules*, **29**, 2498 (1996).
- (9) Brydon, A., Burnet, G. M. Cameron G. G., "Free-Radical Grafting of Monomers to Polydienes: I. Effect of Reaction Conditions on Grafting of Styrene to Polybutadiene", *J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed.*, **11**, 3255 (1973).
- (10) Brydon, A., Burnet, G. M. Cameron G. G. "Free Radical Grafting of Monomers to Polydienes: II. Kinetics and Mechanism of Styrene Graftin of Polybutadiene", *J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed.*, **12**, 1011 (1974).
- (11) Gasperowics, A. y Laskawski, W., "Grafting of Styrene onto Low Molecular Weight Polymers and Copolymers of Butadiene", *J. Poly. Sci.*, **14**, 2875 (1976).
- (12) Maneresi, P., Passalacqua, V., y Pilati, F., "Kinetics of graft polymerization of styrene on *cis*-1,4-polybutadiene", *Polymer*, **16**, 520 (1975).
- (13) Peng, M. F., "Polybutadiene Grafting and Crosslinking in High-Impact Polystyrene Bulk Thermal Process", *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1289 (1990).

- (14) Estenoz, A. D., Meira R. G. Gómez, N., y Oliva M. H., "Mathematical Model of Continuous Industrial High-Impact Polystyrene Process", *AIChE J.*, **44**, 427 (1998).
- (15) Verazaluce, G. J. C., Flores, T. A., Saldívar, G. E., "Steady-State Nonlinear Bifurcation Analysis of a High-Impact Polystyrene Continuous Stirred Tank Reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1972 (2000).
- (16) Fisher, H. L., y Gray, A. E., "Chemical Unsaturation of Rubbers Vulcanized with Polynitro Compounds and Benzoyl Peroxide and Its Possible Bearing of Vulcanization", *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 294 (1928).
- (17) González, L., Rodríguez, A., Marcos, A., y Chamorro, C., "Crosslink Reaction Mechanisms of Diene Rubber with Dicumil Peroxide", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 203 (1996).
- (18) Loan, L. D., "Peroxide Crosslinking Reactions of Polymers", *Pure Appl. Chem.*, **30**, 173 (1972).
- (19) Loan, L. D., "Mechanism of Peroxide Vulcanization of Elastomers", *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 149 (1967).
- (20) Thomas, D. K., "Crosslinking Efficiency of dicumil Peroxide in Natural Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 613 (1962).
- (21) Farmer, H. E., y Michael, E. S., "Rubber, Polyisoprenes and Allied Compounds, Part II, The Molecule-linking Capacity of Free Radicals and its Bearing on the Mechanism of Vulcanisation and Photo-gelling Reactions", *J. Chem. Soc.*, p. 513 (1942).
- (22) Loan, L. D. "Crosslinking Efficiencies of Dicumyl Peroxide in Unsaturated Synthetic Rubbers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 2259 (1963).
- (23) Farmer, H. E., y Moore, C. G., "Radical Mechanism in Saturated and Olefinic Systems. Part II. Disubstitutive Carbon-Carbon Cross-linking by tert-Alkoxy-radicals in Isoprenic Olefins and Rubber", *J. Chem. Soc.*, p. 142 (1951).
- (24) Farmer, H. E., y Sutton, A. D., "The Course of Autoxidation Reactions in Polyisoprenes and Allied Compounds. Part II Hydroperoxidic Structure and Chain Scission in Low-molecular Polyisoprenes", *J. Chem. Soc.*, p. 139 (1942).
- (25) Van der Hoff, B. M. E., "Reactions Between Peroxide and Polydiolefins", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Dev.*, **2**, 273 (1963).
- (26) Bolland, J. L., "Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials", *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 358 (1950).
- (27) Chodák, I., y Rado, R., "Polymer Crosslinking by a Bimolecular Peroxide Decomposition", *J. Poly. Sci. Symposium No. 53*, 133-140, 1975.

- (28) Bellander, M., Stenberg, B., y Persson, S., "Crosslinking of Polybutadiene Rubber without any Vulcanization Agent", *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1254 (1998).
- (29) Zeng, X. R., y Ko, T. M., "Thermal Crosslinking of cis-1,4-polybutadiene at Ultrahigh Pressures", *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2131 (1998).
- (30) Luttrupp, H., "The Thermal Vulcanization of Synthetic Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 132 (1958).
- (31) Saltman, W. M., "Butadiene Polymers", en *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol 2, N.Y., Wiley, pp. 678-754, 1965.
- (32) Morrison, T. R., y Boyd, N. R., *Química Orgánica*, México, Fondo Educativo Interamericano, pp. 181-230, 269-285 y 1052-1074, 1973.
- (33) Tate, D.P., y Bethea, T. W., "Butadiene Polymers", en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol 2, 2ª ed., New York, Wiley, pp. 537-590, 1985.
- (34) Morton, M., *Rubber Technology*, 3ª ed. Van Nostrand Reinhold Company, pp. 257-269, 1987.
- (35) Montaña, A. E., *Integración de la Petroquímica en México*, Facultad de Química, UNAM, pp. 120-121 y 188-189, 1992.
- (36) Hofmann, W., 3.3.1 Polybutadiene 4. Rubber Chemicals and Additives, *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, pp. 53-67 y 216-253, 1989.
- (37) Brydson, J. A., *Rubbery Materials and their compounds*, Elsevier Applied Science, pp. 125-146, 1988.
- (38) Adams, H. E., Bebb, R. L., Forman, L. E., y Wakefield, L. B., "The Impact of Lithium Initiators on the Preparation of Synthetic Rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1252 (1972).
- (39) Wake, W. C., *Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers*, 3ª ed., Applied Science Publishers LTD, pp. 3, 20-38 y 129, 1983.
- (40) Blow, C. M., *Rubber Technology and Manufacture*, London, Newness- Butterworths, 1992.
- (41) Jastrzebski, D. Z., *Naturaleza y Propiedades de los Materiales para Ingeniería*, 2ª ed., México, Nueva Editorial Interamericana, pp. 196-197 y 396-401, 1979.
- (42) Morrison, J. N., y Porter, M., "Crosslinking of Rubbers", en *Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization Reactions & Applications of Polymer*, Vol 6, Polymer Reactions, Pergamon Press, pp. 115-133, 1989; y en *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63 (1984).

- (43) Coran, A. Y., "Vulcanization", en Mark, J.E., Erman, B., y Eirich, R. F., *Science and Technology of Rubber*, 2^a ed., Academic Press, Cap. 7, pp. 339-384, 1994; y en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2^a ed., John Wiley & Sons, Vol. 17, 1989.
- (44) Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca N. Y., Cornell University Press, Cap. 11, 1953.
- (45) Billmeyer, W.F., *Textbook of Polymer Science*, 2^a ed., John Wiley & Sons, pp 49-100, 1970.
- (46) Billmeyer, W.F., *Textbook of Polymer Science*, 3^a ed., John Wiley & Sons, pp. 280-327, 1984.
- (47) Bailey, H. C., y Godin, G. W. "The Thermal Decomposition of Dibenzoyl and Di- α -cumil Peroxides in Cumene", *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 68 (1956).
- (48) Schnabel, W., *Polymer Degradation Principles and Practical Applications*, Hanser international, pp 25-31 y 192-193, 1981.
- (49) Kavanagh, M. G. y Ross-Murphy, B. S. "Rheological Characterisation of polymer Gels", *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 533 (1998).
- (50) Wood, A. L., "Modulus of Natural Rubber Crosslinked by Dicumyl Peroxide", *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 233 (1977).
- (51) Flory, P. J. y Rehner, J. J., "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks", *J. Chem. Phys.* **11**, 512 (1943).
- (52) Annual Book of ASTM Standards 2000, Section Nine Rubber, Volume 09.02 y 09.01, 2000.
- (53) Lee, S., Pawlowski, H., y Coran, A. Y., "Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 854 (1994).
- (54) Lee, S., Pawlowski, H., y Coran, A. Y., Paper # 76, presented at a meeting of the Rubber Division, ACS, Louisville, Ky, May 19-22, abstract in *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 867 (1992).
- (55) Medalia, A. I., "Elastic Modulus of Vulcanizates as Related to Carbon Black Structure", *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 877 (1973).
- (56) Saville, B., y Watson, A. A., "Structural Characterization of Sulfur-Vulcanized Rubber Networks", *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 100 (1967).
- (57) Mullins, L., "Determination of Degree of Crosslinking in Natural Rubber Vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 1 (1959).

- (58) Gumbrell, S. M., Mullins, L., y Rivlin, R. S., "Departures of the Elastic Behaviour of Rubbers in Simple Extension from the Kinetic Theory", *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1495 (1953).
- (59) Gronski, W., Hoffman, U., Simon, G., Wutzler, A., y Straube, E., "Structure and Density of Crosslinks in Natural Rubber Vulcanizates. A Combined Analysis by NMR Spectroscopy, Mechanical Measurements and Rubber- Elastic Theory", *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 63 (1992).
- (60) Rana, M. A., y Koenig, J. L., "Solid-State Carbon-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers. XII Acelerated Sulfur-Vulcanized High-vinyl Polybutadiene", *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 242 (1993).
- (61) Smith, S. R., y Koenig, J. L., "Solid-State Carbon-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers. IX TMTD- Vulcanized Cis-1,4-Polybutadiene at 75.5 MHz", *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 176 (1992).
- (62) Flory, P. J., "Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures", *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
- (63) Ash, M., y Ash, I., Handbook of Plastic Compounds, Elastomers and Resins. An International Guide by Category, Trade Name, Composition and Supplier, VCH Publishers, 1992.
- (64) Curchod, J., "The Physico-Chemical Characteristics of Commercial Elastomers. I. Molecular Dimensions and Distribution Functions of Polybutadienes", *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 1367 (1970).
- (65) Scheirs, J., Pospisil, J., y O'Connor, M. J., "Characterization of Conversion Products Formed During Degradation of Processing Antioxidants" in *Polymer Durability, Degradation Stabilization and Lifetime Prediction Advances in Chemistry Series 249*, American Chemical Society, Washington D. C., 1996.
- (66) Dexter, M. "Antioxidants" en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2ª ed. **2**, pp 73-91, 1985.
- (67) *Manual de Seguridad para los laboratorios de la Facultad de Química*, Coordinación de Seguridad, Prevención de Riesgos y Protección Civil, Facultad de Química, UNAM, 1998.
- (68) Box, E. P. G., Hunter, G. W. y Hunter S, J, *Statistics for experimenters*, Cap. 6, Experiments to compare k treatment means y Cap. 10, Factorial designs at two levels, John Wiley & Sons, 1978.
- (69) Alexeiev, V. N., *Semimicroanálisis químico cualitativo*, Ed. MIR Moscú, 1975.
- (70) Eiss, M. I. y Giesecke, P. "Colorimetric Determination of Organic Peroxides", *Anal. Chem.*, **31**, 1558 (1960).

- (71) Rakoff, H., y Rose C. N., *Química Orgánica Fundamental*, México, Ed. Limusa, pp 693-694, 1975.
- (72) Reid, C. R., Prausnitz, M. J., y Sherwood K. T., *The Properties of Gases and Liquids*, 3ª ed., McGraw-Hill, 1977.
- (73) Teymour, F., y Campbell, J. D., "Analysis of the Dynamics of Gelation in Polymerization Reactors Using the "Numerical Fractionation" Technique", *Macromolecules*, **27**, 2460, 1994.
- (74) Brandrup, J., Immergut, E. H., y Grulke, E. A., *Polymer Handbook*, 4ª ed., John Wiley & Sons, pp VII/252, 1999.
- (75) <http://www.girsa.com.mx>
- (76) <http://www.bayer.com>
- (77) <http://www.ube.com>
- (78) Walpole, R. E., y Myers, R. H., *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*, 2ª ed., México, Ed. Interamericana, pp 174-179, 1982.
- (79) Manual del usuario "Rotors and tubes for preparative ultracentrifuges", Spinco Division, Beckman Instruments, Inc. 1990.
- (80) Conley, R. T., *Espectroscopía Infrarroja*, España, Ed. Alhambra, 1979.

APENDICES

APÉNDICE 1

Pesos moleculares de hules utilizados

Los pesos moleculares de los hules polibutadieno utilizados en el presente trabajo fueron obtenidos por GPC (gel permeation chromatography, cromatografía de permeación en gel), en un equipo de Waters®.

Las columnas que utiliza el equipo son tres (Styragel HR Columns, dimensiones ID 7.8 mm y L 300 mm de Waters®):

Columna	Rango efectivo de peso molecular
HR 5	50 000 - 4 000 000
HR 4	5 000 - 600 000
HR 3	500 - 30 000

La curva de calibración tiene los siguientes estándares:

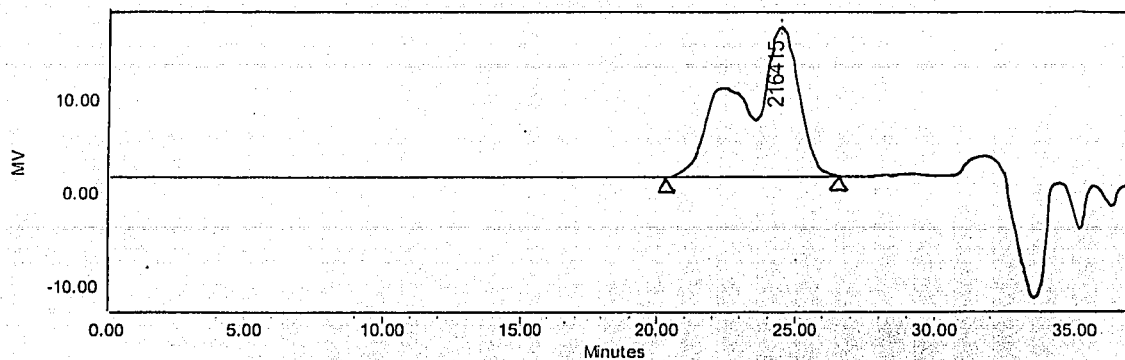
STD 1	STD 2	STD 3
3 150 000	1 240 000	836 000
432 000	190 000	96 400
5 970	2 630	1 050

En la Figura A1-1 se observa que el hule Solprene® 200 es un hule parcialmente acoplado con un Mw de la parte lineal de 130 kg/mol y Mw de la fracción acoplada de 490 Kg/mol. El Mw que se muestra en el cromatograma es de 412 Kg/mol y el Mn de 276 Kg/mol con una polidispersidad de 1.49.

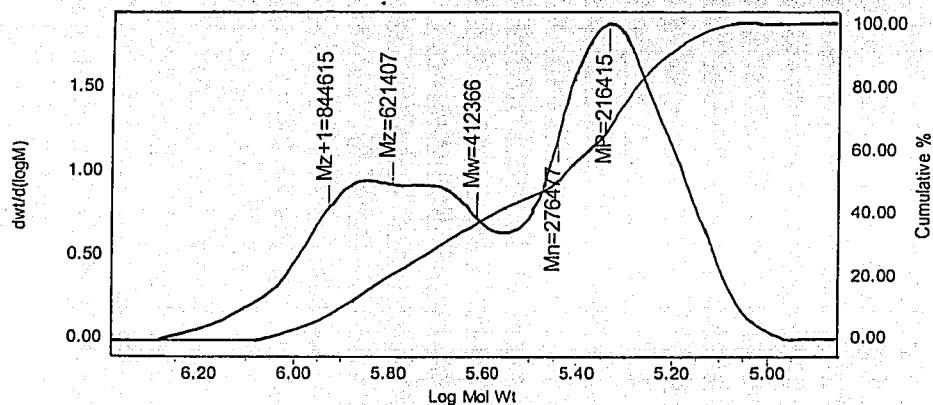
En la Figura A1-2 se indica que el hule Taktene® 1202 tiene un Mw de 416 Kg/mol y un Mn de 167 Kg/mol con una polidispersidad de 2.49.

En la Figura A1-3 se muestra que el hule Ubepol® BR 15H tiene un Mw de 367 Kg/mol y un Mn de 152 Kg/mol con una polidispersidad de 2.42.

Auto-Scaled Chromatogram



SampleName SOLPRENE 200 N Vial 16 Injection 1 Channel 410. Date Acquired 7/2/2001 8:44:25 PM.



— MW Distribution
— Total Area

Sample Set Name I020601A Label R-1806 SampleName SOLPRENE 200 N Vial 16

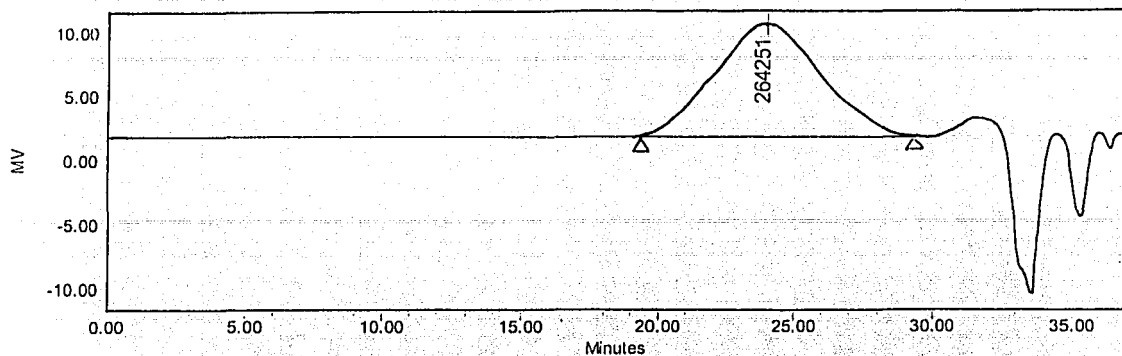
GPC Results

SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1 SOLPRENE 200 N	R-1806	276477	412366	216415	621407	844615		1.491503		

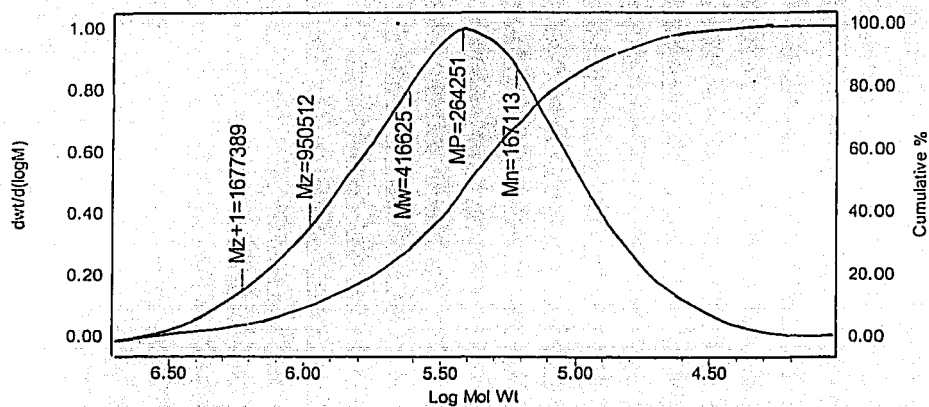
Figura A1-1 Cromatograma de GPC del Hule Solprene® 200.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Auto-Scaled Chromatogram



SampleName TAKTENE 1202 Vial 18 Injection 1 Channel 410 Date Acquired 7/2/2001 10:01:51 PM



— MW Distribution
— Total Area

Sample Set Name I020601A Label R-1808 SampleName TAKTENE 1202 Vial 18

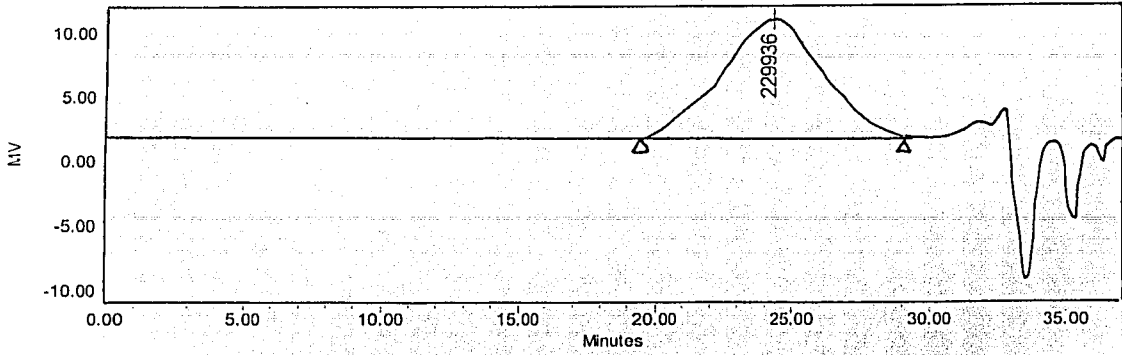
GPC Results

①	SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	TAKTENE 1202	R-1808	167113	416625	264251	950512	1677389		2.493078		

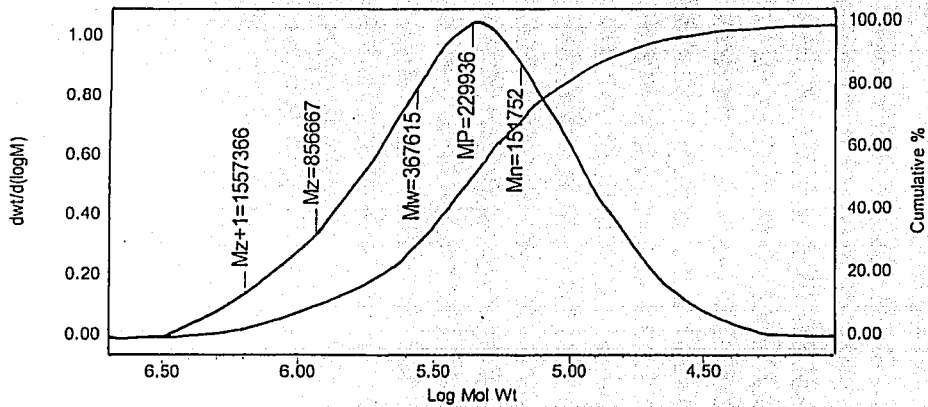
Figura A1-2 Cromatograma de GPC del hule Taktene® 1202.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Auto-Scaled Chromatogram



SampleName UBEPOL Vial 17 Injection 1 Channel 410 Date Acquired 7/2/2001 9:23:08 PM



— MW Distribution
 - - - Total Area

Sample Set Name I020601A Label R-1807 SampleName UBEPOL Vial 17

GPC Results

SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1 UBEPOL	R-1807	151752	367615	229936	856667	1557366		2.422478		

Figura A1-3 Cromatograma de GPC del hule Ubepol[®] BR 15H.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE 2

Análisis de antioxidantes

Se realizaron estudios de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y carbono, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, respectivamente, en un equipo Brüker[®] modelo Advance 400 e infrarrojo (IR), en un equipo FTIR Nicolet[®] modelo 510-P con el objetivo de conocer que tipos de antioxidantes y en que concentración se encuentran en los hules que se utilizaron en el presente trabajo.

Se analizaron muestras de los tres hules con los que se trabajó, unas que contienen antioxidantes, tal como se adquieren comercialmente, y otras a las que se les eliminó el antioxidante.

La manera de eliminar el antioxidante consistió en disolver cada hule en tolueno, precipitándolo con metanol, dos veces consecutivas, extendiendo cada precipitado sobre tela teflón y secando los precipitados de hule en el horno de vacío a 35° C hasta obtener peso constante.

En la Figura A2-1 se presentan los espectros de ^1H -RMN de hule Solprene[®] 200, el de arriba pertenece a una muestra que contiene antioxidante, identificada como BR # 1, y el de abajo pertenece a otra muestra, identificada como BR # 4, a la que se le eliminó el antioxidante. En la Figura A2-2 se presentan los espectros de ^{13}C -RMN de hule Solprene[®] 200, el de arriba pertenece a una muestra que contiene antioxidante identificada como BR # 1, y el de abajo pertenece a otra muestra identificada como BR # 4, a la que se le eliminó el antioxidante.

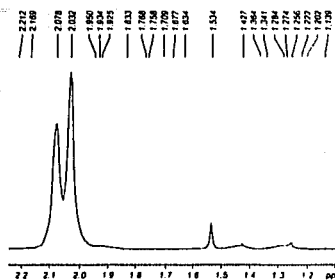
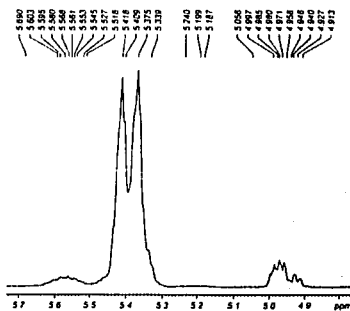
En la Figura A2-3 se presentan los espectros de ^1H -RMN de hule Taktene[®] 1202, el de arriba pertenece a una muestra que contiene antioxidante, identificada como BR # 2, y el de abajo pertenece a otra muestra, a la que se le eliminó el antioxidante, identificada como BR # 5. En la Figura A2-4 se presentan los espectros de ^{13}C -RMN de hule Taktene[®] 1202, el de arriba pertenece a una muestra que contiene antioxidante, identificada como BR # 2, y el de abajo pertenece a otra muestra a la que se le eliminó el antioxidante, identificada como BR # 5.

En la Figura A2-5 se presentan los espectros de ^1H -RMN de hule Ubepol[®] BR 15H, el de arriba pertenece a una muestra que contiene antioxidante, identificada como BR # 3, y el de abajo pertenece a otra muestra, a la que se le eliminó el antioxidante, identificada como BR # 6. En la Figura A2-6 se presentan los espectros de ^{13}C -RMN de hule Ubepol[®]

BR 15H, el de arriba pertenece a una muestra que contiene antioxidante, identificada como BR # 3, y el de abajo pertenece a otra muestra, a la que se le eliminó el antioxidante, identificada como BR # 6.

En cada par de análisis no se observan diferencias, entre los hules que contienen antioxidantes y los hules que no contienen antioxidantes. No se logra detectar la señal de los antioxidantes debido a su baja concentración.

1H de BR#1 en CDCl3
 M.A. Canseco
 Bulker Avance 400
 GCV IIM-UNAM



1H de BR#4 en CDCl3
 M.A. Canseco
 Bulker Avance 400
 GCV IIM-UNAM

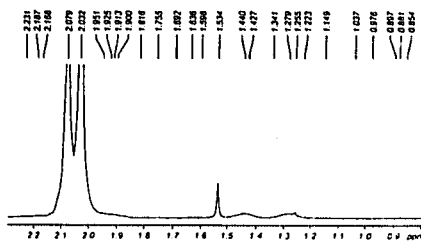
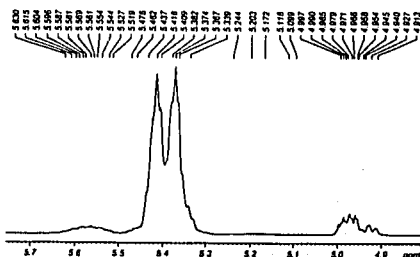
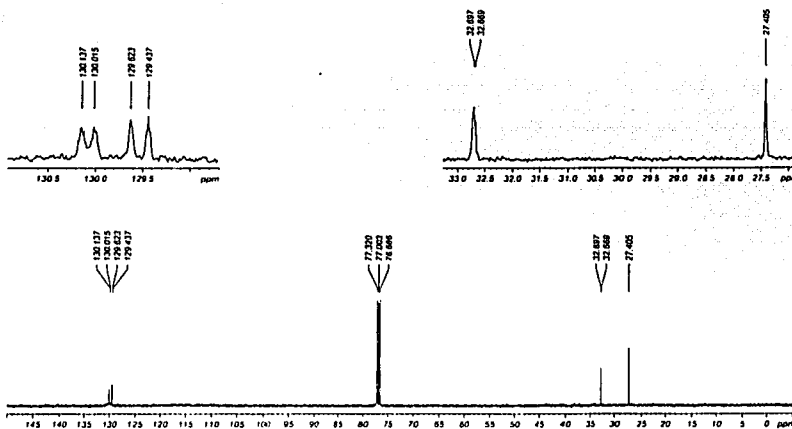
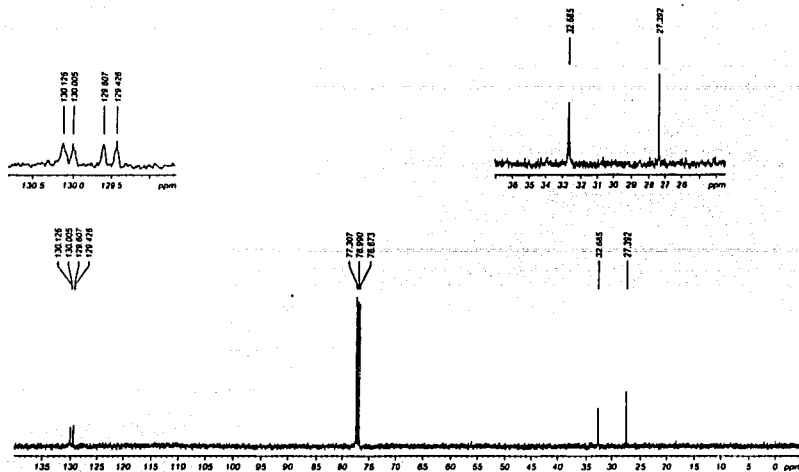


Figura A2-1. Espectros de ^1H -RMN de Solprene[®] 200 en el de arriba el hule contiene antioxidante, identificada como BR # 1 y el de abajo, pertenece a otra muestra del mismo hule, identificada como BR # 4, a la que se le eliminó el antioxidante.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

¹³C de BR#1 en CDCl₃
M.A. Canseco
Brüker Avance 400
GCV IIM-UNAM



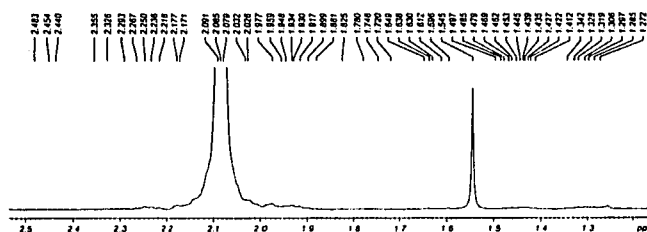
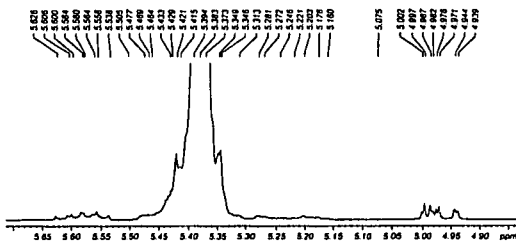
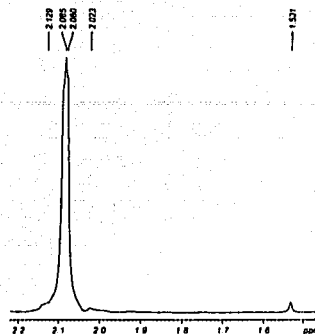
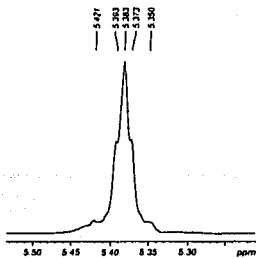
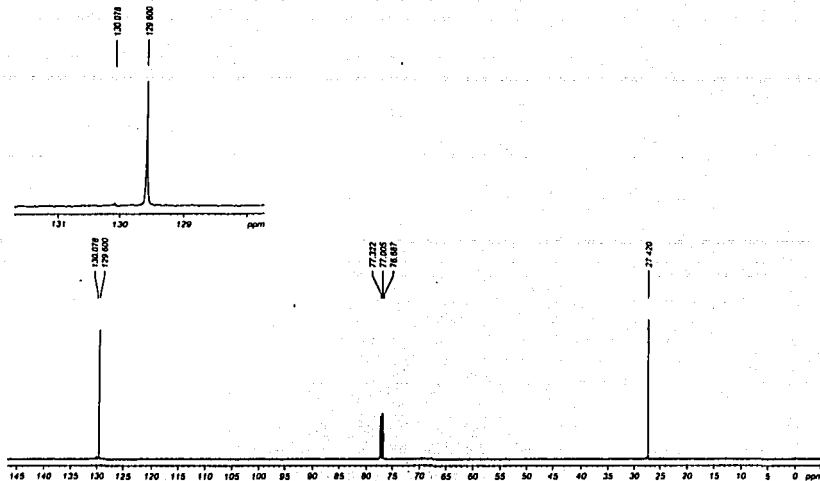


Figura A2-3. Espectros de ^1H -RMN de Taktene[®] 1202 en el de arriba el hule contiene antioxidante, identificada como BR # 2 y el de abajo, pertenece a otra muestra del mismo hule, identificada como BR # 5, a la que se le eliminó el antioxidante.

13C de BR#2 en CDCl3
M.A. Canseco
Bruker Avance 400
GCV IM-UNAM



13C de BR#5 en CDCl3
M.A. Canseco
Bruker Avance 400
GCV IM-UNAM

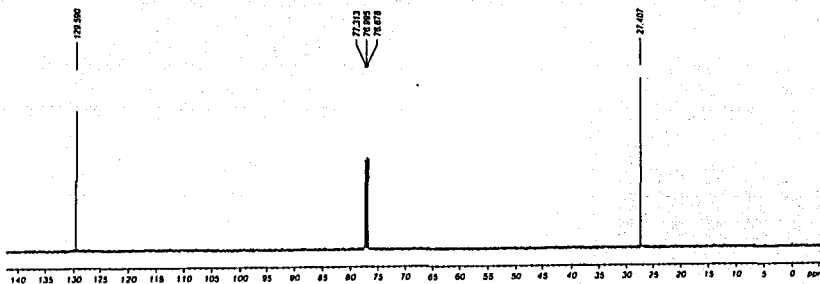


Figura A2-4. Espectros de ^{13}C -RMN de Taktene[®] 1202 en el de arriba el hule contiene antioxidante, identificada como BR # 2 y el de abajo, pertenece a otra muestra del mismo hule, identificada como BR # 5, a la que se le eliminó el antioxidante.

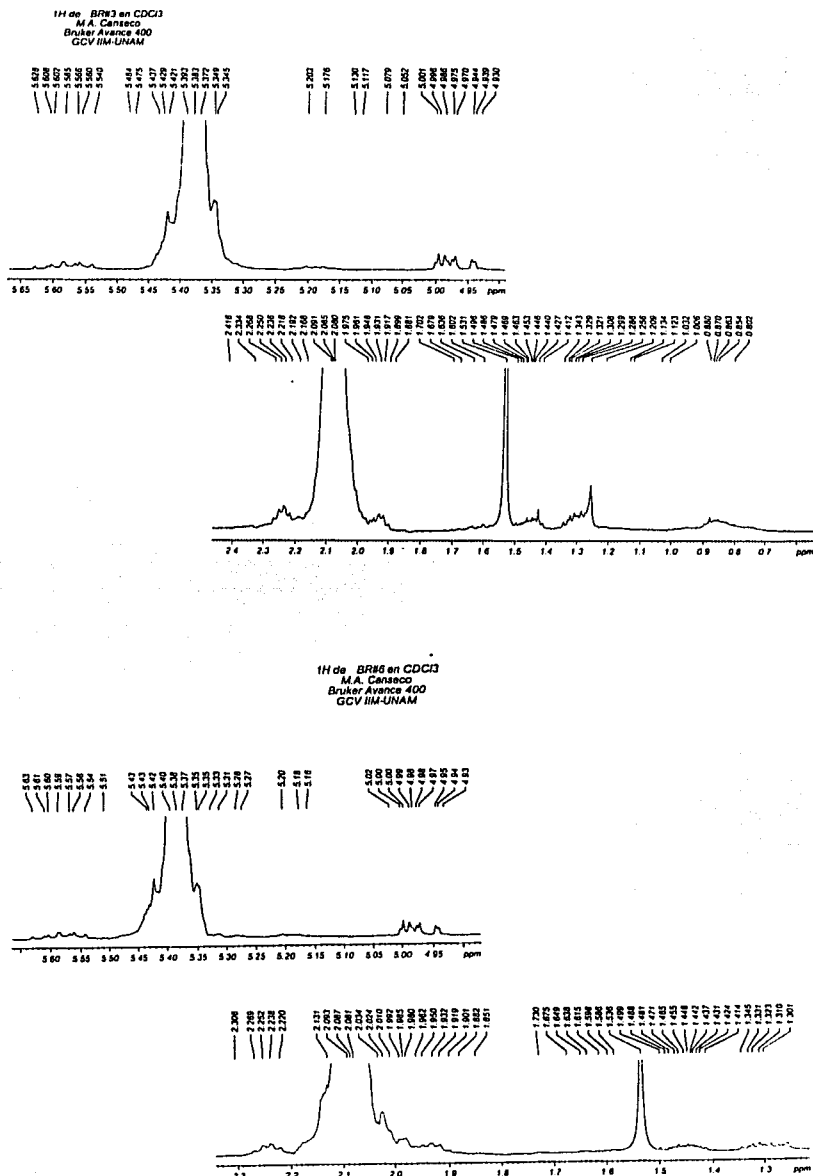
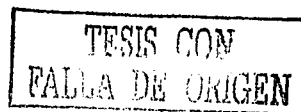


Figura A2-5. Espectros de ¹H-RMN de Ubepol[®] BR 15H en el de arriba el hule contiene antioxidante, identificada como BR # 3 y el de abajo, pertenece a otra muestra del mismo hule, identificada como BR # 6, a la que se le eliminó el antioxidante.



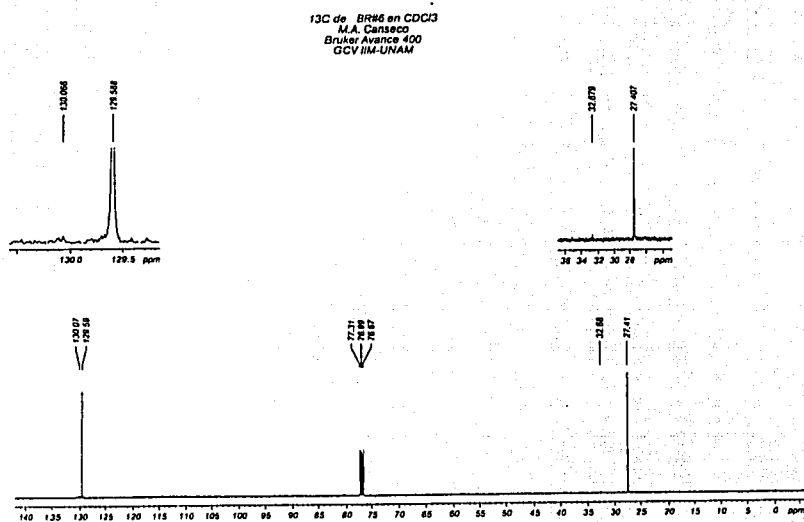
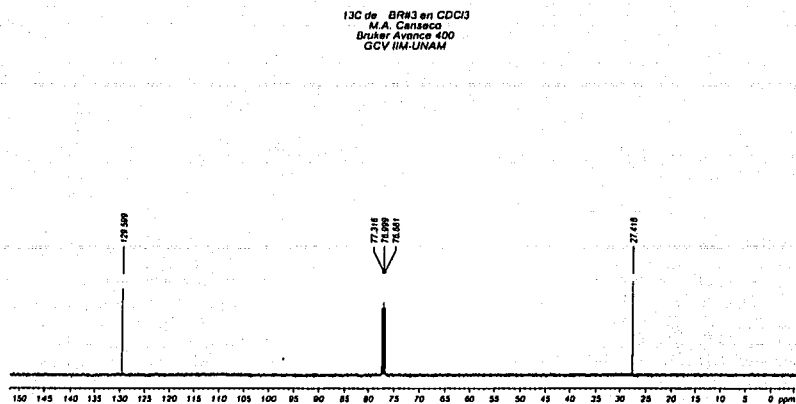


Figura A2-6. Espectros de ^{13}C -RMN de Solprene[®] 200 en el de arriba el hule contiene antioxidante, identificada como BR # 3 y el de abajo, pertenece a otra muestra del mismo hule, identificada como BR # 6, a la que se le eliminó el antioxidante.

En la Figura A2-7 se presentan los espectros de infrarrojo IR del hule Solprene[®] 200, el de arriba con antioxidante y el de abajo sin antioxidante.

En la Figura A2-8 se presentan los espectros de infrarrojo IR del hule Taktene[®] 1202, el de arriba con antioxidante y el de abajo sin antioxidante.

En la Figura A2-9 se presentan los espectros de infrarrojo IR del hule Ubepol[®] BR 15H, el de arriba con antioxidante y el de abajo sin antioxidante.

Al igual que en los espectros de absorción de resonancia magnética nuclear en los espectros de infrarrojo no se presentan diferencias entre las muestras de los hules que contienen antioxidantes y las muestras a las que se les eliminó el antioxidante, es decir, no se presentan las señales debido a que la concentración de los antioxidantes es muy baja pues en la información que se obtuvo sobre estos materiales se menciona que el hule Solprene[®] 200 es estabilizado con el 0.3% en peso del antioxidante Irganox[®] 1076 (octadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnato) (Ciba-Geigy) ^(65, 66), como antioxidante primario, y 0.7% en peso de TNPP (tris (nonilfenil)fosfito) (Argus Chemical Corp.) o NAUGARD[®] P (UNIROYAL CHEMICAL) ⁽⁶⁶⁾, como antioxidante secundario, o bien, Irganox[®] 1520 de 0.07% a 0.12 % y TNPP de 0.10% a 0.28%. Para el hule Taktene[®] 1202 se menciona que contiene los antioxidantes Irganox[®] 1076 y TNPP, aunque no se reporta su concentración ⁽⁷⁶⁾.

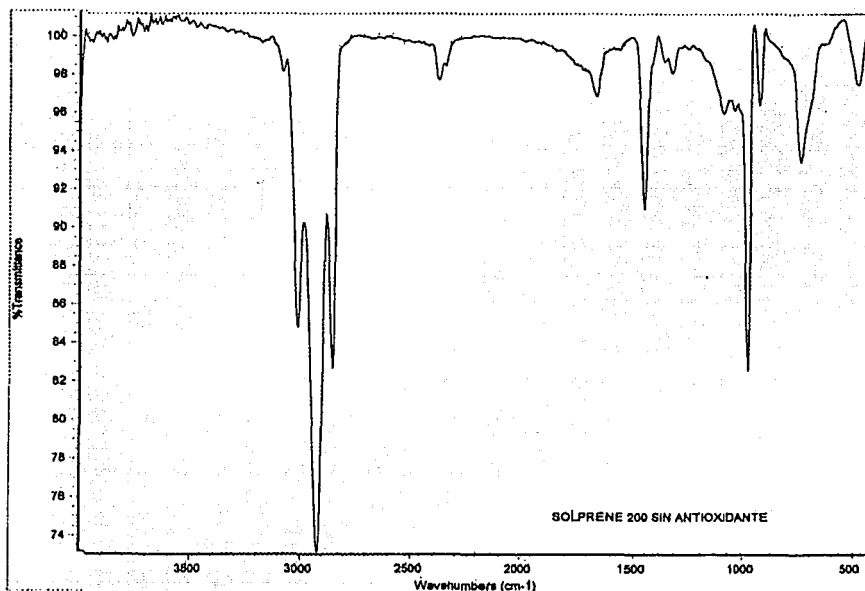
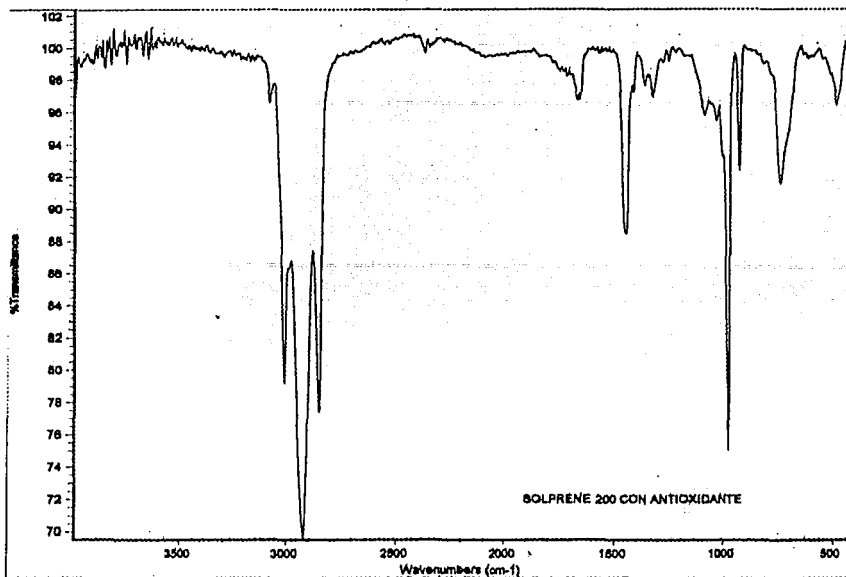


Figura A2-7 Espectros de absorción de IR de muestras de hule Solprene[®] 200 con antioxidante y sin antioxidante.

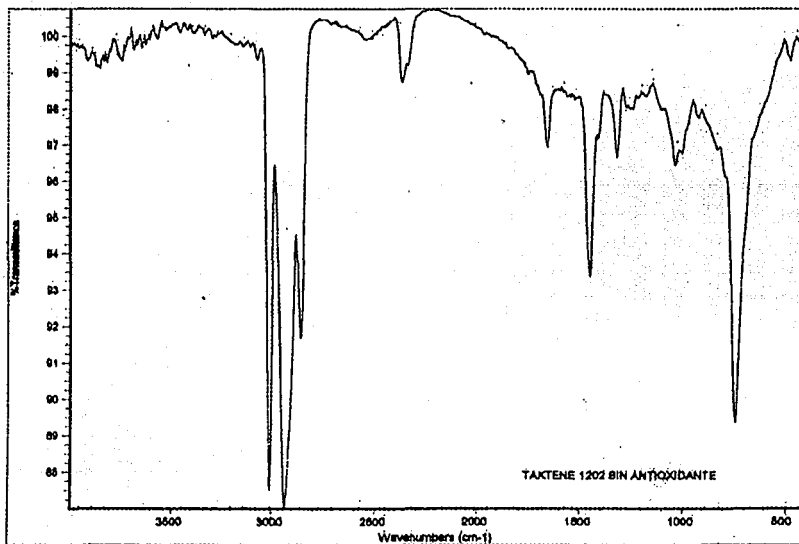
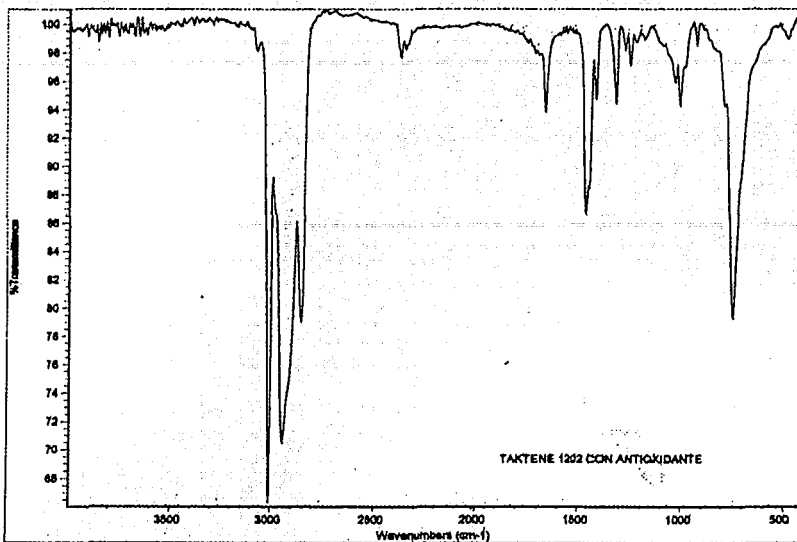


Figura A2-8 Espectros de absorción de IR de muestras de hule Taktene[®] 1202 con antioxidante y sin antioxidante.

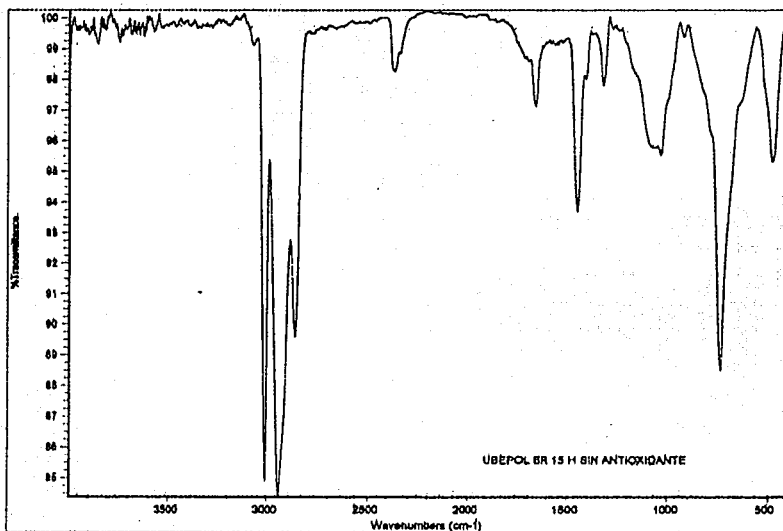
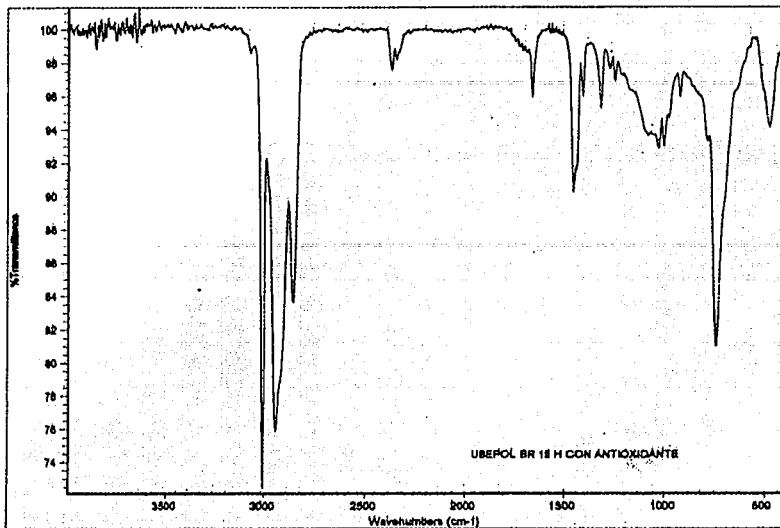


Figura A2-9 Espectros de absorción de IR de muestras de hule Ubepol® Br 15 H con antioxidante y sin antioxidante.

Por último, se realizaron análisis de espectroscopía de infrarrojo para identificar, al menos, las estructuras de los antioxidantes, que se sabe, contienen los hules. Estos análisis se llevaron a cabo con los líquidos sobrenadantes que quedan al precipitar los hules con metanol después de haber sido disueltos con tolueno, con el fin de eliminar el antioxidante.

Los líquidos sobrenadantes contienen metanol, tolueno, antioxidantes y hule polibutadieno que no precipitó.

Se disolvieron 3 g de cada hule por separado en 80 ml de tolueno y posteriormente se precipitó cada hule con 200 ml de metanol y se separaron de las mezclas, estas mezclas de 280 ml, cada una, se evaporaron hasta 50 ml en el horno de vacío a 30° C, después se tomó una alícuota de cada una de ellas de 10 ml y se evaporaron hasta 1 ml. A estos tres líquidos de 1 ml cada uno se les corrieron espectros de IR.

A continuación en las Figuras A2-10, A2-11 y A2-12 se presentan los espectros de IR de los líquidos anteriormente mencionados, en los cuales es posible que se encuentren las señales de absorbancia características de los grupos químicos que conforman a los antioxidantes.

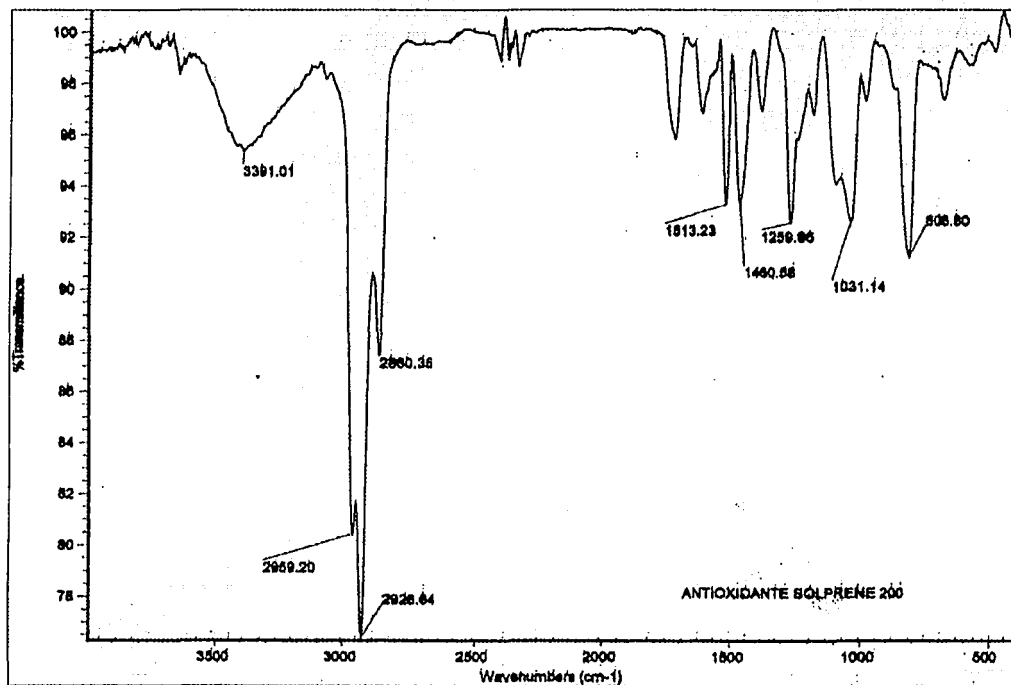


Figura A2-10 Espectro de IR del líquido sobrenadante que quedó al disolver el hule Solprene[®] 200 y precipitarlo con el fin de eliminar el antioxidante.

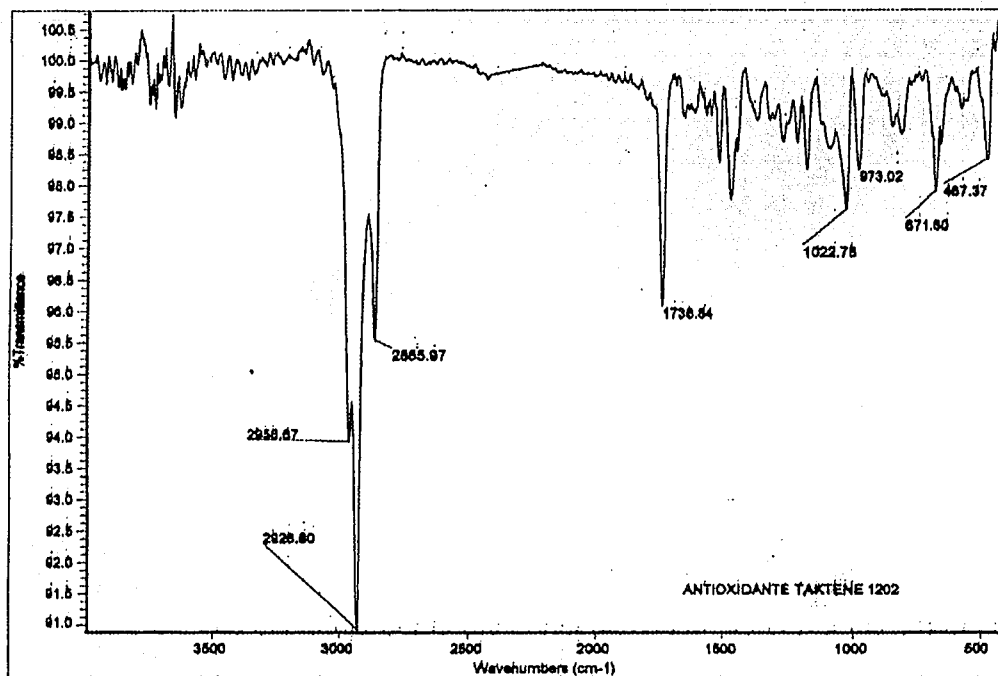


Figura A2-11 Espectro de IR del líquido sobrenadante que quedó al disolver el hule Taktene® 1202 y precipitarlo con el fin de eliminar el antioxidante.

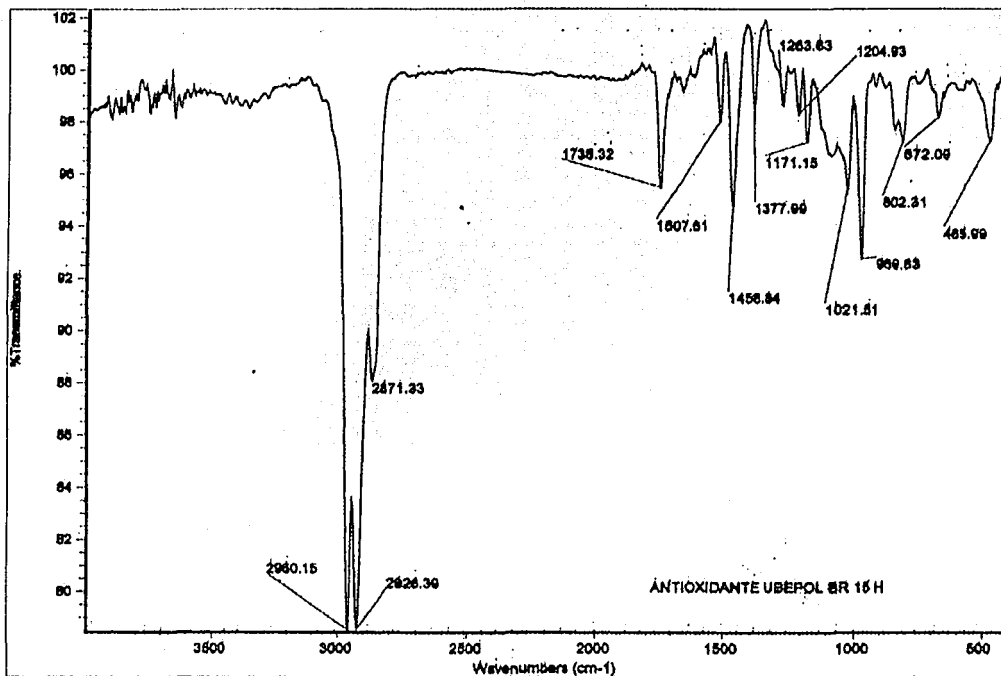


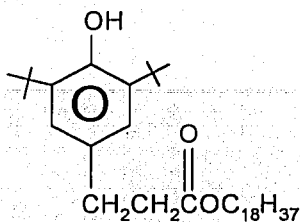
Figura A2-12 Espectro de IR del líquido sobrenadante que quedó al disolver el hule Ubepol® BR 15H y precipitarlo con el fin de eliminar el antioxidante.

En la Figura A2-10 se puede observar en el espectro que corresponde al líquido sobrenadante del hule Solprene[®] 200 que hay una banda a 3391 cm^{-1} característica del grupo Ar-OH cuyo intervalo es $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$; también hay un "pico" a 1462 cm^{-1} característico del grupo (COO) cuya señal se da en el intervalo $1450\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, además, se observan bandas a $800\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ características de *P-O-C aryl* que se dan entre $875\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Se encuentran señales en el intervalo $2900\text{-}2680\text{ cm}^{-1}$, un doblete debido a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del C-H y en 2959 cm^{-1} la absorción del C-H aromático. Por otro lado, en este espectro no se encuentran señales del grupo S-C que se dan en el intervalo de $710\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ ⁽⁸⁰⁾.

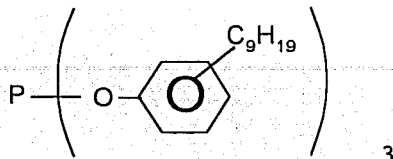
En cuanto a los espectros que corresponden a los líquidos sobrenadantes de Taktene[®] 1202 y Ubepol[®] BR 15H de las Figuras A2-11 y A2-12 se puede observar que hay bandas a $800\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ características de *P-O-C aryl* que se dan entre $875\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, también se encuentran señales en el intervalo $2900\text{-}2680\text{ cm}^{-1}$ y en 2959 cm^{-1} la absorción del C-H aromático. En estos espectros se presentan señales características de S-H que se dan en el intervalo $710\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ ⁽⁸⁰⁾.

Por lo anterior se puede decir que los antioxidantes Irganox[®] 1076 (octadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinamato) (Ciba-Geigy) ^(65, 66) y TNPP (tris (nonilfenil)fosfito) (Argus

Chemical Corp.) o NAUGARD® P (UNIROYAL CHEMICAL) ⁽⁶⁶⁾, cuyas estructuras químicas se indican abajo, es posible que sí estén contenidos en el hule Solprene® 200.

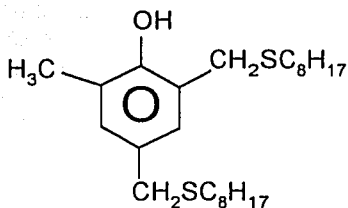


octadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxiidrocinamato
Irganox 1076



tris (nonilfenil)fosfito
TNPP

Es factible pensar que los hules Taktene® 1202 y Ubepol® BR 15H contienen los antioxidantes Irganox® 1520 (Fenol, 2-metil-4,6-bis ((octiltio)metil)) (Ciba-Geigy) y TNPP (tris (nonilfenil)fosfito) (Argus Chemical Corp.) o NAUGARD® P (UNIROYAL CHEMICAL) ⁽⁶⁶⁾



(Fenol, 2-metil-4,6-bis ((octiltio)metil))
Irganox® 1520

APÉNDICE 3

Sustancias, equipo y material de laboratorio

SUSTANCIAS

- Tolueno, Grado reactivo analítico (Reactivo Baker[®] ACS), $C_6H_5CH_3$, ensayo por CG 99.9%. Ver hoja de seguridad, apéndice 4.

- Metanol, Grado reactivo analítico (Reactivo Baker[®] ACS), CH_3OH , ensayo por CG 99.9%.

Ver hoja de seguridad, apéndice 4.

- Decalina[®], Decahidronaftaleno, (Sigma-Aldrich), $C_{10}H_{18}$, cis + trans, F. W. 138.25, pureza > 98.0%, Tetrahidronaftaleno < 1% (cis + trans), bp 189-191° C, mp -125° C.

- Nitrógeno comprimido grado 4.8, No. de parte NI 4.8 VE, ONU 1066, Nitrógeno alta pureza, 99.998 % de Praxair.

- Aceite Silicón, Silicone 210 H Fluid (Dow Corning), (Cole Parmer 01294-60), intervalo de temperatura -65 a 280° C, specific gravity 0.98, viscosidad 98 cp a 26° C.

EQUIPO

- Horno de vacío, (Precision), modelo 19, con cámara de acero inoxidable anticorrosiva contra vapores, con puerta de cristal templado en la parte frontal de 23.2 x 23.2 cm y un espesor de 12 mm, No. de catálogo 51221162, intervalo de temperatura 35° - 200° C, 120 Volts, 500 watts, 50/60 Hz.

- Vacuómetro, (U. S. Gauge).
- Termómetro para horno de vacío, intervalo de temperatura 35° - 200° C.
- Bomba de vacío, (Welch Duo-seal), modelo 1400.
- Balanza analítica, (Explorer OHAUS Co.), modelo E12140, 210 g max., d = 0.1 mg.
- Mufla (Thermolyne Sybron Co.), modelo 1400 Furnace.
- Circulador con controlador digital programable, (Poliscience), modelo 8010.
- Termopar, (Cole Parmer Instrument Co.), modelo 93278-02.
- Ultracentrífuga, (Beckman), modelo Optima XL- 100 K, clase H.
- Rotor de ángulo fijo 60,000 RPM tipo 60 Ti.
- Equipo de sistema de extracción Soxhlet con capacidad de 250 ml y junta 24/40.
- Condensador Allihn Pyrex 300 mm junta 24/40.
- Recirculador de agua (Polyscience), modelo 73.
- Manta de calentamiento semiesférica de 6¹/₂ in x 2³/₄ in, 120 VAC.
- Reóstato (autotransformador variable) (Staco Energy Products Co.), tipo 2PF1010.

- Parrilla de calentamiento/agitador, (Corning), modelo PC 620, intervalo de temperatura 25° - 550° C, agitación 60 – 1100 RPM.

MATERIAL DE LABORATORIO

- soporte metálico de acero inoxidable para introducirlo en el horno de vacío
- frascos de vidrio de 120 ml con tapa de plástico
- malla metálica de acero inoxidable malla 100, para gel (30 piezas de 15 X 15 cm)
- soporte universal y anillo metálico
- embudo de vidrio de 10 cm de diámetro
- pipeta volumétrica de 20 ml
- propipeta
- vasos de precipitado, diferentes capacidades
- probetas de 50 y 100 ml
- botes de plástico de HDPE de 500 ml con boca ancha y tapa hermética
- bureta de 100 ml
- charolas de aluminio VWR Scientific products, cat. No. 25433-008
- cartuchos de extracción de celulosa para soxhlet de 2.6 x 6.0 cm (Whatman)
- papel filtro (Whatman) No. 41 Ashless circles, diámetro 110 mm No.1441110
- desecador de vidrio y desecante
- guantes de hule y de lona

- pinzas y tenazas
- gradillas
- tela teflón
- cajas de petri de 10 cm de diámetro
- viales para Headspace de 20 ml, 23 x 75 mm
- gárgolas de aluminio, 20 ml
- septa TFE/silicone
- engargoladora (Hand Crimper) 20 mm (Alltech Associates, Inc.) part 666020
- pinzas desengargoladoras (Plier Decapper) 20 mm (Alltech Associates, Inc.) part 6663
- tubos de acero inoxidable para ultracentrífuga, marca Beckman 38.5 ml, 25 x 89 mm, No. de parte 301112, con tapas de acero inoxidable, marca Beckman, No. de parte 302133
- mangueras de hule para laboratorio

DIVERSOS

- Tijeras, navajas de acero inoxidable, regla, vernier, película plástica de LDPE, marcadores indelebles
- caja de cartón con tapa
- Equipo de protección personal: bata de algodón, mascarilla 3M[®] 6001 con filtro para vapores orgánicos, goggles y guantes de látex para cirugía.

APÉNDICE 4

Hojas de seguridad

HOJA DE SEGURIDAD XVII ⁽⁶⁷⁾

TOLUENO

FÓRMULA: C_7H_8 , $C_6H_5-CH_3$

COMPOSICIÓN: C: 91.25%, H: 8.75%.

PESO MOLECULAR: 92.13 g/mol

GENERALIDADES:

El tolueno es un líquido incoloro con un característico olor aromático. Es menos denso que el agua, inmiscible en ella y sus vapores son más densos que el aire.

Es utilizado en combustibles para automóviles y aviones; como disolvente de pinturas, barnices, hules, gomas, etil celulosa, poliestireno, polialcohol vinílico, ceras, aceites y resinas, reemplazando al benceno. También se utiliza como materia prima en la elaboración de una gran variedad de productos como benceno, ácido benzoico, fenol, benzaldehído, explosivos (TNT), colorantes, productos farmacéuticos (por ejemplo, aspirina), adhesivos, detergentes, monómeros para fibras sintéticas, sacarinas, saborizantes y perfumes.

Es producido, principalmente, por reformación catalítica de las fracciones de petróleo ricas en naftenos.

NÚMEROS DE IDENTIFICACIÓN:

STCC: 4909305

CAS: 108-88-3

UN: 1294

NIOSH: XS 5250000

RCRA: U220

NOAA: 4654

RTECS: XS5250000

NFPA: Salud:2, Reactividad: 0, Fuego:3

HAZCHEM CODE: 3 YE

El producto está incluido en: CERCLA, 313.

MARCAJE: LÍQUIDO INFLAMABLE

SINÓNIMOS:

METIL-BENCENO

En inglés:

TOLUENE

FENIL-METANO	ANTISAL 1A
Otros idiomas:	CP 25
TOLUEEN (HOLANDÉS)	METHACIDE
TOLUEN (CHECOSLOVACO)	NCI-C07272
TOLUOLO (ITALIANO)	TOLU-SOL
	TOLUOL

PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS:

Punto de ebullición: 111° C

Punto de fusión: -95° C

Densidad: 0.87 g/ml (a 20° C), 0.8623 (a 25° C)

Densidad de vapor: 3.14

Presión de vapor (a 30° C): 37.7 mm de Hg

Índice de refracción: (a 20° C) 1.4967

Punto de inflamación en copa cerrada (Flash point): 4° C

Temperatura de autoignición: 530-600° C

Límites de explosividad: 1.27-7 % (en volumen en el aire)

Solubilidad: muy poco soluble en agua (0.05 g/100 ml), miscible con éter, acetona, etanol, cloroformo, ácido acético glacial, disulfuro de carbono y aceites.

Temperatura crítica: 318.64° C

Presión crítica: 40.55 atm

Volumen crítico: 0.317 l/mol

Calor de combustión (a 25° C y presión constante): 934.5 Kcal/mol

Calor de vaporización (a 25° C): 9.08 Kcal/mol.

Capacidad calorífica (cal/g K): 0.2688 (gas ideal), 0.4709 (líquido a 1 atm)

Tensión superficial (mN/m): 27.92 (a 25° C)

Calor de formación: (Kcal/mol): 11.950 (gas), 2.867 (líquido)

Energía libre de formación (Kcal/K): 22.228 (gas), 27.282 (líquido)

En la tabla siguiente se presentan algunos de los compuestos con los cuales forma azeótropos el tolueno.

PUNTOS DE EBULLICIÓN DE AZEÓTROPAS DE TOLUENO

Compuesto	P. de ebullición del azeótropo (° C)	% en peso de tolueno
2,5-dimetilhexano	107	35
2,3,4-trimetilpentano	109.5	60
2-metilheptano	110.3	82
1,1,3-trimetilciclopentano	103.8	16
Metanol	63.8	31
Etanol	76.7	32
2-propanol	81.5	23
1-propanol	92.6	50
Agua	84.1	86.5
2-butanol	95.3	45
1-butanol	105.5	72
2-pentanol	107	72
3-pentanol	106	65

PROPIEDADES QUÍMICAS:

Productos de descomposición: monóxido y dióxido de carbono.

Se ha informado de reacciones explosivas durante la nitración de este producto químico con ácido nítrico y sulfúrico, cuando las condiciones no son controladas cuidadosamente. Reacciona de la misma manera con una gran cantidad de oxidantes como trifluoruro de bromo (a - 80° C), hexafluoruro de uranio, tetróxido de dinitrógeno, perclorato de plata, 1,3-dicloro-5,5-dimetil-2,4-imidazolin-2,4-diona y tetranitrometano.

En general es incompatible con agentes oxidantes.

NIVELES DE TOXICIDAD:

RQ: 1000

IDLH: 2000ppm

LD₅₀ (en ratones): 5300 ppm

LD₅₀ (en piel de conejos): 14000 mg/Kg

LD₅₀ (oral en ratas): 7.53 ml/Kg, 5000 mg/Kg

LDL₀ (oral en humanos): 50 mg/Kg

LC5₀ (por inhalación en ratones): 5320 ppm/8 h

Niveles de irritación a ojos: 300 ppm (humanos); 0.87 mg, leve y 2 mg/24 h, severa (conejos).

Niveles de irritación a piel de conejos: 435 mg, leve; 500 mg, moderada.

México:

CPT: 375 mg/m³ (100 ppm)

CCT: 560 mg/m³ (150 ppm. Se absorbe a través de la piel).

Estados Unidos:

TLV TWA: 375 mg/m³ (100 ppm)

TLV STEL: 560 mg/m³ (150 ppm)

Reino Unido:

Periodos largos: 560 mg/m³ (150 ppm)

Alemania:

MAK: 375 mg/m³ (100 ppm)

Francia:

VM: 550 mg/m³ (150 ppm)

Suecia:

Límite máximo: 200 mg/m³ (50ppm)

MANEJO:

Equipo de protección personal:

Este compuesto debe utilizarse en un área bien ventilada, usando bata, lentes de seguridad y, si es necesario, guantes, para evitar un contacto prolongado con la piel. No debe utilizarse lentes de contacto al manejar este producto.

Evitar las descargas estáticas.

RIESGOS:

Riesgos de fuego y explosión:

Es muy inflamable por lo que sus vapores pueden llegar a un punto de ignición, prenderse y transportar el fuego hacia el material que los originó. También, pueden explotar si se prenden en un área cerrada y generar mezclas explosivas e inflamables rápidamente con el aire a temperatura ambiente.

Puede generar peróxidos, por lo que los riesgos de fuego y explosión aumentan.

Evitar las descargas estáticas.

Riesgos a la salud:

La toxicología de este producto es similar a la del benceno; sin embargo, el tolueno no genera los trastornos crónicos a la sangre que se han presentado con el uso del primero. Su toxicidad es moderada. Su principal metabolito es el ácido benzóico, el cual se conjuga con la glicina en el hígado y se excreta por medio de la orina como ácido hipúrico. El seguimiento de este último producto, sirve para determinar niveles de exposición de trabajadores. El abuso de este producto provoca daño al hígado, pulmones y disfunción cerebral. El consumo de alcohol potencializa los efectos narcóticos del tolueno.

Inhalación: Exposiciones a niveles mayores de 100 ppm provocan pérdida de coordinación, por lo que aumenta la probabilidad de accidentes. Los efectos tóxicos del tolueno son potencializados por la ingestión de drogas que interfieren con la actividad enzimática cromosomal, por ejemplo el diazepam.

Si las exposiciones son a niveles mayores de 500 ppm, los efectos son narcosis, náusea, dolor de cabeza, adormecimiento y confusión mental. Estos efectos se potencializan con la presencia de otros disolventes, especialmente con el benceno, el cual se encuentra en el tolueno como impureza.

Contacto con ojos: Causa irritación y quemaduras de cuidado si no se atiende a la víctima inmediatamente.

Contacto con la piel: Causa irritación, resequedad y dermatitis. En algunas personas puede generar sensibilización de la zona afectada. Es absorbido a través de este medio.

Ingestión: Causa náusea, vómito y pérdida de la conciencia.

Carcinogenicidad: No se han encontrado evidencias.

Mutagenicidad: Se tienen evidencias de ruptura e intercambio de cromátidas con este producto químico.

Peligros reproductivos: Se tienen evidencias de que el tolueno es teratogénico y embriotóxico. Se ha encontrado que causa impotencia y anormalidades en los espermatozoides de trabajadores que utilizan tintas que los contienen.

ACCIONES DE EMERGENCIA (PRIMEROS AUXILIOS):

Inhalación: Transportar a la víctima a un lugar bien ventilado. Si no respira, proporcionar respiración artificial y mantenerla en reposo y bien abrigada. En cualquier caso, proporcionar oxígeno.

Ojos: Lavarlos con agua o disolución salina, inmediatamente, asegurándose de abrir bien los párpados.

Piel: Lavar la zona contaminada con agua y jabón, si es necesario, quitar la ropa contaminada.

Ingestión: Lavar la boca con agua y dar a tomar agua para diluirlo. No Inducir el vómito.

EN TODOS LOS CASOS DE EXPOSICIÓN, EL PACIENTE DEBE SER TRANSPORTADO AL HOPITAL TAN PRONTO COMO SEA POSIBLE.

Control de fuego:

Dependiendo de la magnitud del incendio, será la necesidad de utilizar equipo de respiración autónoma, pues se genera monóxido y dióxido de carbono como producto de descomposición.

En el caso de incendios grandes, utilizar espuma de alcohol. Usar agua en forma de neblina (en forma de chorros es inefectiva) para enfriar los contenedores afectados desde una distancia segura.

Para incendios pequeños, pueden utilizarse extinguidores de espuma, polvo químico seco o dióxido de carbono.

Fugas y derramantes:

Usar bata y lentes de seguridad. Dependiendo de la magnitud del derrame, será necesario el uso de otro equipo de seguridad como botas y equipo de respiración autónoma, además del ya mencionado.

Mantener cualquier punto de ignición alejado del derrame o fuga, y evitar que llegue a fuentes de agua o drenajes.

Si el derrame es grande deben construirse diques para contenerlo utilizando tierra, sacos con arena o espuma de poliuretano. Usar agua en forma de rocío para bajar los vapores generados, almacenándola en un lugar seguro para su tratamiento posterior. El equipo derramado se puede absorber con cemento en polvo, arena o algún absorbente comercial, aplicando algún agente gelante para inmobilizarlo.

Si el derrame es en el agua, utiliza barreras naturales o bombas especiales para controlar derrames y evitar que el derrame se extienda. Usar agentes surfactantes activos, como detergentes, jabones o alcoholes. También, utilizar agentes gelantes para rodear con un círculo sólido el derrame e incrementar la eficiencia de las bombas. Si se disuelve

con una concentración mayor de 10 ppm, se usa carbón activado en una proporción 10 veces mayor a la cantidad derramada. Posteriormente, succionar el material y utilizar palas mecánicas para eliminar los sólidos contaminantes.

En todos los casos, el material contaminado debe almacenarse en lugares bien ventilados y alejados de puntos de ignición, hasta que sea tratado adecuadamente.

Para derrames pequeños, puede absorberse con papel.

Desechos:

Deben evitarse fuentes de ignición. En casos de pequeñas cantidades, pueden evaporarse en campanas extractoras de gases. Nunca tirar al drenaje, pues puede alcanzar concentraciones explosivas en él.

En el caso de cantidades grandes, la manera ideal de desechar al tolueno, es por incineración.

ALMACENAMIENTO:

Almacenar en un lugar bien ventilado, libre de fuentes de ignición y alejado de productos químicos con los cuales es incompatible (ver propiedades químicas). Debido a que el tolueno no corroe a los metales, volúmenes grandes pueden almacenarse en recipientes de fierro, acero o aluminio conectados a tierra. En el caso de pequeñas cantidades, pueden utilizarse de vidrio.

REQUISITOS DE TRANSPORTE Y EMPAQUE:

Transportación terrestre:

Marcaje: 1294. Líquido inflamable.

HAZCHEM: 3 YE

Transportación marítima:

Código IMDG: 3108

Clase: 3.2

Marcaje: Líquido inflamable.

Transportación aérea:

Código ICAO/IATA: 1294

Clase: 3

Cantidad máxima en vuelos:

Comerciales: 5 l

Carga: 60 l

HOJA DE SEGURIDAD IX ⁽⁶⁷⁾

METANOL

FÓRMULA: CH₄O, CH₃OH

COMPOSICIÓN: C: 37.48%, H: 12.58% Y O: 49.93%

PESO MOLECULAR: 32.04 g/mol

GENERALIDADES:

Es un líquido incoloro, venenoso, con olor a metanol y cuando esta puro, puede tener un olor repulsivo, Arde con flama no luminosa. Es utilizado industrialmente como disolvente y como materia prima en la obtención de formaldehído, metil-ter-butyl éter, ésteres metílicos de ácidos orgánicos e inorgánicos. También es utilizado como anticongelante en radiadores automovilísticos; en gasolinas y diesel; en la extracción de aceites de animales y vegetales y agua de combustibles de automóviles y aviones; en la desnaturalización de etanol; como agente suavizante de plásticos de piroxilina y otros polímeros y como disolvente en la síntesis de fármacos, pinturas y plásticos.

Durante mucho tiempo se obtuvo por destilación destructiva de madera a altas temperaturas, en la actualidad se produce por deshidrogenación catalítica de monóxido de carbono a presiones y temperaturas altas, con catalizadores de cobre-óxido de zinc; por oxidación de hidrocarburos y como subproducto en la síntesis de Fischer-Tropsch.

NÚMEROS DE IDENTIFICACIÓN:

STCC: 4909230

CAS: 67-56-1

UN: 1230

NIOSH: PC 1400000

RCRA: U154

NOAA: 3874

RTECS: PC1400000

NFPA: Salud: 1, Reactividad: 0, Fuego: 3

HAZCHEM CODE: 2 PE

El producto está incluido en: CERCLA, 313.

MARCAJE: LÍQUIDO INFLAMABLE, VENENOSO

SINÓNIMOS:

ALCOHO METÍLICO

HIDRATO DE METILO

HIDROXIDO DE METILO

En inglés:

METHANOL

METHYL ALCOHOL

WOOD SPIRIT

METIOL	BIELESKI'S SOLUTION
CARBINOL	COLONIAL SPIRIT
ALCOHOL DE MADERA	COLUMBIAN SPIRIT
Otros idiomas:	PYROXYLIC SPIRIT
ALCOOL METHYLIQUE (FRANCÉS)	WOOD NAPHTHA
METHYLALKOHOL (ALEMÁN)	
METANOLO (ITALIANO)	
ALCOOL METILICO (ITALIANO)	

PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS:

Punto de ebullición: 64.7° C (760 mm de Hg)

Punto de fusión: -97.8° C

Densidad: 0.81 g/ml (0/4° C), 0.7915 (20/4° C)

Densidad de vapor: 1.11

Presión de vapor (a 25° C): 127.2 mm de Hg

Índice de refracción: (a 20° C) 1.3292

Punto de inflamación en copa cerrada (Flash point): 12° C

Temperatura de ignición: 470° C

Límites de explosividad: 6-36.5 (% en volumen en el aire)

Temperatura crítica: 240° C

Presión crítica: 78.5 atm

Volumen crítico: 118 ml/mol

Calor de combustión (a 25° C): 22 662 J/g

Calor de vaporización en el punto de ebullición: 1129 J/g.

Calor específico (J/g K): 1.37 (vapor a 25° C) y 2.533 (líquido a 25° C)

Calor de formación: (KJ/mol): -239.03 (líquido a 25° C)

Energía libre de formación (KJ/mol): -166.81 (líquido a 25° C)

En la tabla a continuación, se presentan algunos valores de propiedades físicas para mezclas metanol-agua.

MEZCLA % en volumen	DENSIDAD (g/ml) a 25° C	PUNTO DE CONGELACIÓN (° C)	PUNTO DE EBULLICIÓN (° C)
10	0.9836	-5	92.8
20	0.9695	-12	87.8
30	0.9572	-21	84.0
40	0.9423	-33	80.9
50	0.9259	-47	78.3
60	0.9082	-57	75.9

Solubilidad: miscible con agua, etanol, éter, benceno, cetonas y muchos otros disolventes orgánicos. Disuelve una gran variedad de sales inorgánicas por ejemplo 43% de yoduro de sodio, 22% de cloruro de calcio, 4% de nitrato de plata, 3.2% de cloruro de amonio y 1.4% de cloruro de sodio.

PROPIEDADES QUÍMICAS:

Este producto reacciona violentamente con bromo, hipoclorito de sodio, dietil-zinc, disoluciones de compuestos de alquil-aluminio, trióxido de fósforo, cloruro cianúrico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, sodio, ter-butóxido de potasio y perclorato de plomo.

En general, es incompatible con ácidos, cloruros de ácido, anhídridos, agentes oxidantes, agentes reductores y metales alcalinos.

NIVELES DE TOXICIDAD:

RQ: 5000

IDLH: 25000ppm

LD₅₀ (oral en ratas): 5628 ppm

LD₅₀ (en piel de conejos): 15800 mg/Kg

LDL₀ (oral en humanos): 4.28 mg/Kg

LC₅₀ (por inhalación en ratones): 64000 ppm/4 h

Niveles de irritación a ojos de conejos: 40 mg, moderada.

Niveles de irritación a piel de conejos: 500 mg/24 h, moderada.

México:

Valor ponderado en periodos de 8 h (en piel) 260 mg/m³

Estados Unidos:

TLV TWA: 260 mg/m³ (200 ppm)

TLV STEL: 310 mg/m³ (250 ppm)

Reino Unido:

Periodos largos: 260 mg/m³ (200 ppm)

Alemania:

MAK: 260 mg/m³ (200 ppm)

Francia:

VME: 260 mg/m³ (200 ppm)

Suecia:

Periodos cortos: 310 mg/m³ (250 ppm)

MANEJO:

Equipo de protección personal:

El manejo de este producto debe hacerse en un área bien ventilada, usando bata, lentes de seguridad y, si el uso es prolongado, guantes. No debe utilizarse lentes de contacto al manejar este producto. Al trasvasar pequeñas cantidades con pipeta, utilizar propipeta, NUNCA ASPIRAR CON LA BOCA.

RIESGOS:

Riesgos de fuego y explosión:

Es un producto inflamable. Sus vapores pueden explotar si se prenden en un área cerrada y transportar el fuego hacia el material que los originó. Los contenedores pueden explotar.

Riesgos a la salud:

El envenenamiento puede efectuarse por ingestión, inhalación o absorción cutánea. Y se debe, posiblemente, a su oxidación a ácido fórmico o formaldehído. Esta oxidación se sabe que puede ser inhibida por etanol, pues el etanol es metabolizado de manera muy específica y desintoxica al organismo de metanol por medio de la respiración. Después de la muerte, el efecto más grave de este producto, es la ceguera permanente.

Inhalación: Exposiciones a niveles mayores de 200 ppm produce dolor de cabeza, náusea, vómito e irritación de membranas mucosas. Concentraciones muy altas pueden dañar el sistema nervioso central y causar problemas en la visión. Los metabolitos de este producto (ácido fórmico y formaldehído) son metabolizados lentamente por el organismo, por lo que los efectos del metanol son acumulativos y una exposición constante aún a bajos niveles puede causar muchos de los efectos mencionados arriba. Estos efectos varían con cada individuo.

Contacto con ojos: Tanto los vapores como el líquido son muy peligrosos, pues se ha observado que el metanol tiene un efecto específico sobre el nervio óptico y la retina

Contacto con la piel: Causa dermatitis y los efectos típicos (mencionados arriba) de los vapores de metanol que se absorben por la piel.

Ingestión: El envenenamiento por este medio se lleva a cabo frecuentemente por etanol adulterado y sus efectos dependen de la cantidad ingerida, pues como se mencionó arriba, el etanol afecta el metabolismo del metanol. Generalmente, una dosis de 25 a 100 ml resulta fatal. Al principio se produce una narcosis similar a la producida por el etanol, pero después de 10 a 15 horas se presentan daños más graves sobre el sistema nervioso central, específicamente sobre el nervio óptico y finalmente, se presentan los efectos agudos ya mencionados.

Carcinogenicidad: No se ha observado un incremento en el caso de cáncer en trabajadores expuestos a metanol, en estudios epidemiológicos.

Mutagenicidad: Resultó no ser mutagénico en estudios con *Salmonella typhimurium* y no indujo el cambio de cromátida hermana.

Peligros reproductivos: En estudios con concentraciones altas de vapor (10000 ppm) se incrementan las malformaciones congénitas, las cuales incluyen órganos urinarios y cardiovasculares. A concentraciones de 5000 ppm no se observaron estos efectos.

ACCIONES DE EMERGENCIA:

Primeros auxilios:

Inhalación: Transportar a la víctima a un lugar bien ventilado y mantenerla bien abrigada. Si no respira, proporcionar respiración artificial y oxígeno.

Ojos: Lavarlos con agua o disolución salina neutra en forma abundante, asegurándose de abrir bien los párpados.

Piel: Lavar la zona contaminada con agua y jabón, si es necesario, quitar la ropa contaminada para evitar riesgos de inflamabilidad.

Ingestión: No inducir el vómito. Puede utilizarse de 5 a 10 g de bicarbonato de sodio para contrarrestar la acidosis provocada por este producto y en algunos casos, se ha informado de hemodiálisis como método efectivo para este tipo de envenenamiento.

EN TODOS LOS CASOS DE EXPOSICIÓN, EL PACIENTE DEBE SER TRANSPORTADO AL HOPITAL TAN PRONTO COMO SEA POSIBLE.

Control de fuego:

Usar agua en forma de neblina (en forma de chorros es inefectiva) para enfriar los contenedores afectados desde una distancia segura.

Para incendios pequeños, pueden utilizarse extinguidores de espuma, polvo químico seco o dióxido de carbono.

Fugas y derramantes:

Usar bata y lentes de seguridad y guante y dependiendo de la magnitud del derrame, será necesario el uso de otro equipo de seguridad como botas y equipo de respiración autónoma.

Mantener cualquier punto de ignición alejado del derrame o fuga, y evitar que llegue a fuentes de agua o drenajes.

Si el derrame es grande deben construirse diques para contenerlo utilizando tierra, sacos con arena o espuma de poliuretano. Usar agua en forma de rocío para bajar los vapores generados, almacenándola en un lugar seguro para su tratamiento posterior.

Si el derrame es en el agua, utiliza barreras naturales o bombas especiales para controlar derrames y succionar el material contaminado. El material utilizado para absorber puede quemarse.

El material utilizado para absorber derrame y el agua contaminada debe almacenarse en lugares seguros y desecharlos posteriormente de manera adecuada.

Para derrames pequeños, puede absorberse con papel y llevarse a un área segura para su incineración o evaporación, después lavar el área con agua.

Desechos:

En el caso de cantidades pequeñas, puede dejarse evaporar o incinerarse en áreas seguras.

En el caso de cantidades grandes, se recomienda la incineración controlada junto con otros materiales inflamables.

ALMACENAMIENTO:

El metanol debe almacenarse en recipientes de acero al carbón, rodeado de un dique y con sistemas de extinguidores de fuego a base de polvo químico seco o dióxido de carbono, cuando se trata de cantidades grandes. En el caso de pequeñas cantidades, pueden utilizarse de vidrio.

En todos los casos debe mantenerse alejado de fuentes de ignición y protegido de la luz directa del sol.

REQUISITOS DE TRANSPORTE Y EMPAQUE:

Transportación terrestre:

Marcaje: 1230 Líquido inflamable.

Código HAZCHEM: 2. PE

Transportación marítima:

Código IMDG: 3087

Clase: 3.2

Marcaje: Líquido inflamable, Venenoso

Transportación aérea:

Código ICAO/IATA: 1230

Clase: 3 (6.1)

Cantidad máxima en vuelos:

Comerciales: 1 l

Carga: 60 l

APÉNDICE 5

Determinación de la temperatura (reacciones en solución)

La temperatura de trabajo para las reacciones hechas en solución utilizando decahidronaftaleno (Decalina[®]) como disolvente se calculó por medio de la Ecuación de Antoine ⁽⁷²⁾ tomando en cuenta la presión atmosférica de Cd. Universitaria, y además que se trataba de una mezcla cis-trans de decalina.

La ecuación de presión de vapor de Antoine es la siguiente:

$$\ln P_{vap} = ANTA - \frac{ANTB}{T + ANTC}$$

Utilizando los valores de los coeficientes correspondientes para la decalina cis y trans ⁽⁷²⁾ y a la presión de Cd. Universitaria que es de 585 mm Hg, la temperatura de ebullición calculada para trans-decalina fue de 176.34° C y para cis-decalina 184.72° C. Por cuestiones de seguridad se decidió trabajar a 170° C.

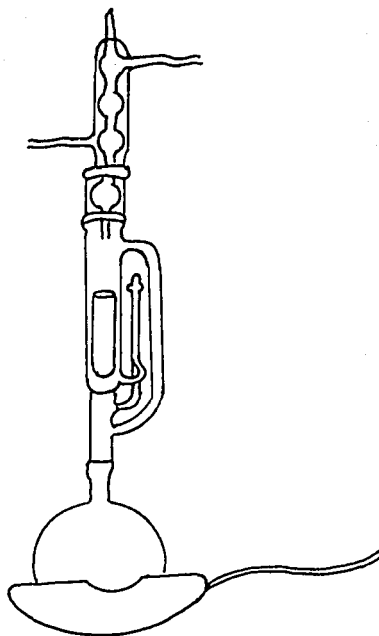
APÉNDICE 6

Técnica de extracción en equipo soxhlet

Esta técnica sirve para determinar el porcentaje de gel y de sol de un hule entrecruzado y se llevó a cabo de la siguiente manera:

- 1) Pesar un cartucho de extracción en la balanza analítica con una tapa elaborada de un círculo de papel filtro en forma cónica de tal manera que embonen bien para evitar fugas de material.
- 2) Colocar aproximadamente 0.2 g de hule entrecruzado dentro del cartucho con su tapa previamente pesado, y pesarlos nuevamente.
- 3) Poner 200 ml de tolueno en un matraz de bola y agregar 3 o 4 perlas de ebullición
- 4) Colocar el cartucho con el hule entrecruzado dentro del equipo soxhlet.
- 5) Montar el equipo como se observa en la Figura A6-1.
- 6) Regular el calentamiento hasta observar un goteo del disolvente condensado constante de 10-15 gotas por minuto.
- 7) Colocar en la salida del refrigerante un tapón de algodón para evitar que el disolvente escape.

- 8) Mantener esta operación por espacio de 72 horas cuidando que el funcionamiento sea adecuado.
- 9) Quitar el calentamiento, una vez que se alcanza el equilibrio, es decir, que la concentración del líquido del matraz sea la misma que la concentración del líquido contenido en el gel porque ya no hay material soluble que extraer y el peso de la muestra ya no varía, se calcula que esto ocurre dentro de las 72 horas.
- 10) Desmontar el equipo.
- 11) Retirar con mucho cuidado el cartucho recuperando en el matraz el líquido contenido dentro del cartucho y en el equipo soxhlet.
- 12) Colocar el cartucho en un vaso de precipitado limpio y seco y ponerlo a secar dentro del horno a 60° C por dos horas.
- 13) Una vez seco, colocarlo dentro del desecador hasta que se enfríe.
- 14) Pesar el cartucho con el gel seco y con su tapa.
- 15) Por diferencia de peso calcular el porcentaje de gel.
- 16) Medir el líquido contenido en el matraz, tomar una alícuota de 20 ml y colocarla en una charola de aluminio previamente pesada y evaporar el disolvente.
- 17) Pesar la charola con la parte soluble del material seco y por diferencia de peso calcular la cantidad de sol y con referencia al líquido total, conocer el porcentaje de gel.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura A6-1 En este esquema se ilustra el equipo soxhlet utilizado como una técnica de extracción para cuantificar el porcentaje de gel.

APÉNDICE 7

Método de ultracentrifugación

El método de ultracentrifugación permite separar la parte insoluble del material entrecruzado mediante el proceso de precipitación/sedimentación. Este método se utilizó en la determinación de gel de hule entrecruzado.

Para hacer los cálculos del tiempo necesario de sedimentación se parte de la siguiente ecuación ⁽⁷⁹⁾:

$$\frac{V_T}{R \omega^2} = S = \frac{2 (\rho - \rho_0) r^2}{9 \eta_0}$$

$$V_T = \omega^2 R S$$

Donde:

R = Radio del rotor

ω = velocidad angular seg^{-1} $(2 \pi * \text{RPM} / 60)^2$

r = radio de la partícula

ρ = densidad del material

ρ_0 = densidad del disolvente, para el tolueno es 0.86 g/cm^3

η = viscosidad del disolvente, para el tolueno es $0.61 \text{ cp} = 6.1 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$

Para darnos una idea del tiempo requerido para separar una muestra de gel hinchado de 2 cm de diámetro, ya que el tamaño de los geles formados es del orden de centímetros; se hizo un cálculo del tiempo requerido, siendo el radio de esta muestra de 1 cm, la velocidad de la ultracentrífuga de 35 000 RPM y el radio promedio del rotor de 81.2 mm (rotor de ángulo fijo) resultó un tiempo de $2.36 \times 10^{-11} \text{ hr}$.

Por lo que se puede ver, la velocidad de centrifugación resulta extremadamente grande para sedimentar partículas tan grandes del orden de centímetros, y sería suficiente con una centrífuga, más bien la ultracentrífuga se requiere para sedimentar microgeles del orden de micras que en un inicio se pensó que se formarían en los hules entrecruzados.

Al emplear este método se encontró que no se formaban microgeles y el equipo se utilizó para separar los geles obtenidos, resultando ser un excelente método de separación de gel coincidiendo bastante bien con los resultados de porcentaje obtenido por el método ASTM D 3616, resultando bastante cómodo ya que se evita el uso de la malla.

A grandes rasgos el método consiste en:

- 1) Pesar aproximadamente 0.2 g de hule entrecruzado y colocarlo cortado en pequeñas tiras dentro de un tubo de ultracentrífuga con su tapa y pesar nuevamente
- 2) Agregar 20 ml de tolueno y cerrar herméticamente
- 3) Dejar reposar por 24 horas
- 4) Preparar tantas muestras como la cantidad de tubos disponibles para colocar dentro del rotor de tal manera que queden balanceados asegurándose que los tubos que quedan en posiciones contrarias tengan el mismo peso
- 5) Colocar el rotor dentro de la centrífuga
- 6) Llevar a cabo la metodología requerida para arrancar la ultracentrífuga (manual de ultracentrífuga), en este caso Beckman modelo óptima XL-100K clase H
- 7) Después del tiempo requerido apagar ultracentrífuga
- 8) Sacar tubos, decantar disolvente y secarlos en horno a 80° C por dos horas
- 9) Dejar enfriar los tubos a temperatura ambiente y pesar
- 10) Por diferencia de peso, calcular porcentaje de gel.

A pesar de ser un buen método no se utilizó ya que había poca disponibilidad del equipo y sólo se contaba con cuatro tubos de acero inoxidable especiales para este tipo de rotor que tiene espacio para 8 tubos, por lo que en cada corrida solo se podían obtener cuatro mediciones, y al tener que hacer 260 análisis aproximadamente, el tiempo hubiera sido

muy grande ya que se requiere de por lo menos tres días para obtener resultados de una corrida.

El equipo utilizado en este método fue:

- Ultracentrífuga, (Beckman), modelo Optima XL- 100 K, clase H.
- Rotor de ángulo fijo 60,000 RPM tipo 60 Ti.
- Tubos de acero inoxidable para ultracentrífuga, marca Beckman 38.5 ml, 25 x 89 mm, No. de parte 301112, con tapas de acero inoxidable, marca Beckman, No. de parte 302133.