

EFFECTO DEL TIPO Y GRADO DE ENTRECruzAMIENTO DE POLIBUTADIENO EN LAS PROPIEDADES DE ABSORCIÓN DE HIDROCARBUROS

J. Enrique González Colomo, César Leyva, Daniel Lardizábal,
Alfredo Márquez, Alfredo Aguilar^a

*Centro de Investigación en Materiales Avanzados.S.C. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial
Chihuahua 31109. Chihuahua, Chih., México.*

Abstract- Mediante la determinación del grado de absorción Q en benceno y del porcentaje de incremento lineal por hinchamiento con gasolina, utilizando equipo de análisis termo-mecánico, se estudia la influencia del grado y del tipo de los entrecruzamientos formados en la vulcanización de polibutadieno, en sus propiedades de absorción de hidrocarburos. Los métodos de entrecruzamiento utilizados para reticular al polibutadieno fueron: entrecruzamiento térmico, sin agentes entrecruzantes, entecruzamiento con peróxido de dicumilo, vulcanización con azufre no acelerada, vulcanización convencional y vulcanización eficiente. Los resultados obtenidos en el estudio permiten confirmar la doble influencia, tanto del grado como del tipo de los entrecruzamientos que se forman en los procesos de vulcanización, presentándose para el caso del polibutadieno el siguiente orden decreciente en la capacidad de absorción de solventes e hinchamiento generada : vulcanización con azufre sin reactivos acelerantes VA > vulcanización eficiente VE > entrecruzamiento por tratamiento térmico TT > vulcanización convencional VC > entrecruzamiento con DCP.

Introducción

Una de las opciones para desarrollar materiales absorbentes sintéticos, utilizados tanto en la recuperación de líquidos o como detectores en sensores químicos, a través de los procesos de adsorción, de absorción o de ambos, lo constituyen los polímeros de tipo elastomérico entrecruzados en su estructura molecular, los cuales además de su carácter hidrofóbico, adquieren la capacidad de absorber líquidos orgánicos experimentando el fenómeno de hinchamiento ⁽¹⁾. El polibutadieno, es utilizado ampliamente en la industria de los hules, siendo un elastómero que constituye un material adecuado para desarrollar absorbentes de hidrocarburos, dado el alto porcentaje de insaturaciones en su estructura que favorecen la reacción de entrecruzamiento por distintos sistemas.

Sección Experimental

En este trabajo se efectuaron principalmente dos etapas de experimentación: en primer lugar la preparación de muestras de cis-polibutadieno Solprene 200 de Negromex,

entrecruzado por los siguientes sistemas: entrecruzamiento térmico sin reactivos químicos (ET), a temperaturas comprendidas entre los 100° y los 200° C, y con tiempos de tratamiento entre los 15 minutos y 5 horas; entrecruzamiento iniciado con peróxido de dicumilo (DCP) Varox DCP-40 CRT, variando la concentración del DCP entre 0.015 y 5.0 pph, con temperaturas de 150° y 175° C y tiempos de tratamiento de 15 a 60 minutos; entrecruzamiento con azufre en cuatro variantes: vulcanización con azufre predispersado Poly-Dispersion SSD-75 de Rhein Chemie, en ausencia de aceleradores y otros agentes químicos (VA), variando la concentración de azufre entre 0.02 y 2.5 pph, a temperaturas de tratamiento de 140° y 175° C, y tiempos de vulcanización de 5 a 300 minutos; vulcanización convencional con azufre predispersado (VC) utilizando como acelerador el Tetrametil Monosulfuro Rhenocure Thiuram MS/C de Rhein Chemie, a concentraciones de azufre de 0.5 y 2.5 pph, temperaturas de 140°, 160° y 175° C y tiempo de vulcanización de 5 a 60 minutos; vulcanización eficiente (VE) a una concentración de azufre de 0.5 pph, temperaturas de 140°, 160° y 175° C y tiempos de vulcanización entre los 15 y los 60 minutos; vulcanización con azufre utilizando como agente donador el compuesto Fosforil Polisulfuro Rhenocure SDT/G de Rhein Chemie a una concentración de 0.5 pph y como acelerante el Tetrametil Monosulfuro Rhenocure Thiuram.

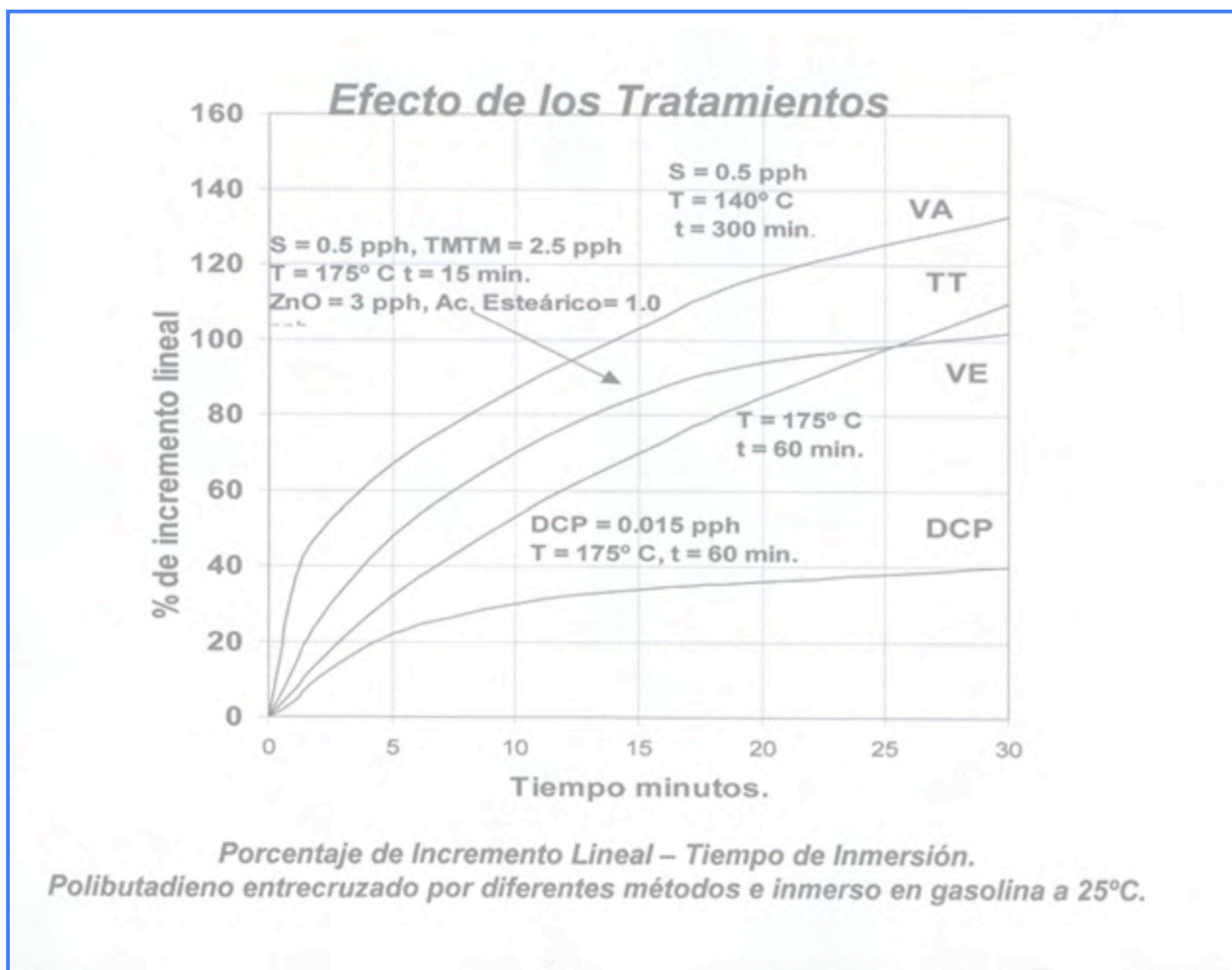
La segunda etapa de la fase experimental fue la caracterización del comportamiento de las muestras de polibutadieno, entrecruzado por los sistemas descritos, como material absorbente al contacto con hidrocarburos líquidos. La caracterización se realizó mediante la determinación de los siguientes parámetros: Grado de Absorción (**Q**), definido como el número de moles del solvente benceno retenidos por absorción en 24 horas, por 100 gramos de polímero entrecruzado; Porcentaje de Incremento Lineal en función del tiempo, (**%IL**), determinado mediante una adaptación del equipo de análisis TMA y Porcentaje de Gel en el polibutadieno entrecruzado mediante la técnica de disolución en un solvente de la fracción soluble en el polímero.

Resultados y Discusión

De las pruebas de absorción realizadas con polibutadieno entrecruzado destacan los siguientes resultados: el grado de entrecruzamiento térmico, sin agentes químicos, esta determinado tanto por la temperatura como por el tiempo de la acción térmica,

obteniéndose un valor máximo relativamente alto de Q igual a 17.89, a 175° C y 60 minutos de tratamiento, determinado por la formación reducida de sitios de entrecruzamiento intermolecular⁽²⁾; las muestras entrecruzadas en presencia de peróxido presentaron valores mas bajos de Q , menores a 13.12 e inversamente proporcionales a la concentración de DCP utilizada, debido probablemente al tipo y densidad alta de uniones rígidas carbono-carbono formadas entre las moléculas del polibutadieno⁽³⁾; en cuanto al entrecruzamiento por vulcanización con azufre, los valores mayores de Q , con un máximo de 33.82, se obtuvieron en la vulcanización sin presencia de agentes acelerantes, a concentraciones bajas de azufre, del orden de 0.5 pph, a una temperatura de 140° C y un tiempo de vulcanización de 5 horas. En forma decreciente los valores máximos de Q obtenidos para los sistemas en base a azufre fueron del orden de: 34 para VA, 15 para VE, y 13 para VC. Estos valores se explican en función de dos factores: por una parte el número de átomos de azufre en cada tipo de entrecruzamientos formado, que son de 40 a 55 en la VA⁽⁴⁾, de 1 a 2 en la VE y mayor de 6 en la VC⁽⁵⁾; influyendo, por otra parte, la cantidad de entrecruzamientos generados entre las moléculas, por lo cual es de suponer la formación de un mayor tipo de entrecruzamientos en la VC que en la VE y la VA.

Los resultados de las pruebas de Porcentaje de Incremento Lineal, que se presentan en la Figura 1, concuerdan en general con el comportamiento descrito anteriormente, obteniéndose el siguiente orden de velocidad de incremento lineal para los distintos sistemas de entrecruzamiento probados: $VA > VE > ET > VC > DCP$.



Referencias

- (1) Oil Program. U.S. Environmental Protection Agency. January 7th.2004.
- (2) David D. Jiang et al. Polymer Degradation and Stability. 65 (1999) 387-394.
- (3) Weng S. et al. "Crosslinking with peroxides". Sin Rubtech Shot Notes No. 11, 2nd Revision (2001).
- (4) Gary R. Hamed. Enginniering with Rubber.Chapter 2. Materials and Compounds. Departament of Polymer Science. The University of Akron. 2001.Ohio, USA.
- (5) Soney C. George et al. Journal of Membrane Science. 163 (1999) 1-17.