

# VESTENAMER<sup>®</sup>

## El hule con propiedades únicas

La demanda de productos de hule ha ido incrementando constantemente. Por lo tanto, las características técnicas de los compuestos de hule son cada vez más exigentes y precisas. Sin embargo, muchos compuestos de hule son difíciles de procesar y no pueden ser mejorados usando las ayudas de proceso tradicionales. Aquí es donde el trans-polioctenámero **Vestenamer<sup>®</sup>**, conocido desde hace muchos años, ha probado su valor como ayuda de proceso. Debido a sus propiedades, este versátil polímero puede ser usado para solucionar una amplia variedad de problemas asociados con la formulación y procesamiento de hules.

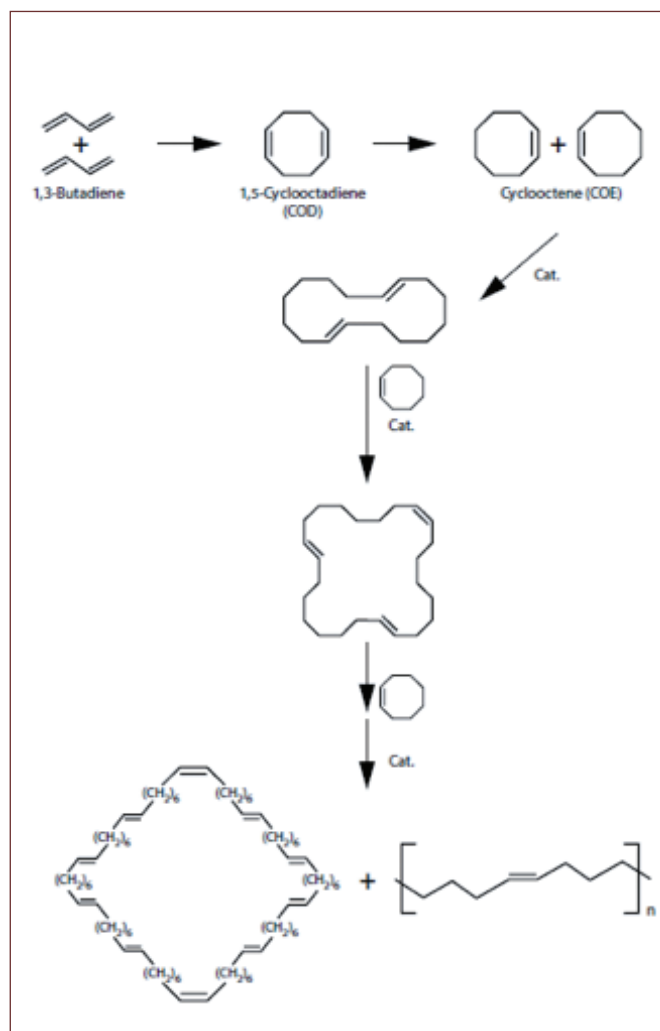
### SÍNTESIS Y ESTRUCTURA DEL VESTENAMER<sup>®</sup>

La materia prima para la fabricación del **Vestenamer<sup>®</sup>** es el ciclo-octeno, el cual a su vez se sintetiza a partir del 1,3-butadieno vía conversión en 1,5-ciclo-octadieno. El ciclo-octeno se polimeriza a octenámero (TOR) en una reacción de transposición la cual produce macromoléculas lineales y cíclicas (figura 1). La proporción cis/trans, la cual determina la cristalinidad del TOR, se logra controlando cuidadosamente las condiciones de polimerización. Actualmente existen comercialmente dos **Vestenamer<sup>®</sup>** de diferente cristalinidad -8012 y 6213-. Las excepcionales y únicas ventajas del **Vestenamer<sup>®</sup>** están caracterizadas por cuatro propiedades estructurales:

- Cristalinidad.
- Viscosidad muy baja a alta temperatura.
- Alta proporción de macrociclos.
- Contenido de dobles enlaces.



FIGURA 1



## CRISTALINIDAD

Como se mencionó anteriormente, la proporción cis/trans de los dobles enlaces en el octenámico determina el grado de cristalinidad. En general, si se incrementa el contenido del trans-, se obtiene una alta cristalinidad y por lo tanto, un punto de fusión más alto. La cristalinidad es térmicamente reversible y el grado de cristalización es excepcionalmente alto. El **Vestenamer® 8012** tiene una cristalinidad aproximada del 30%. La cristalinidad es termalmente reversible y la velocidad de cristalización es excepcionalmente alta. Este efecto puede ser usado para reducir el flujo en frío de los compuestos suaves, para mejorar la resistencia de perfiles extruidos, incrementar la dureza de los vulcanizados y reducir el encogimiento y la anisotropía en calandrados.

## VISCOSIDAD BAJA

El alto contenido de macrociclos permite una considerable reducción del peso molecular; en contraste a las moléculas lineales, los macrociclos pueden formar redes tridimensionales en los vulcanizados, aún a bajos pesos moleculares. Este bajo peso molecular en combinación con una distribución de peso molecular amplia, conlleva a la excepcionalmente baja viscosidad del producto fundido a temperaturas apenas por arriba de su punto de fusión. Ambos grados de **Vestenamer®** presentan bajos valores de viscosidad Mooney (menos de 10 UM @ 100°C). Por lo tanto, el efecto plastificante del **Vestenamer®** mejora la procesabilidad de los compuestos de hule de muchas maneras (figura 2).

## ALTA PROPORCIÓN DE MACROCICLOS

El **Vestenamer®** contiene al menos el 25% en peso de macrociclos con peso molecular aproximado de 100,000. Estos macrociclos imparten la alta resistencia al colapso de los compuestos de hule adicionados con **Vestenamer®** a temperaturas muy por encima de sus puntos de fusión. Esto es como resultado del mezclado entre las moléculas lineales básicas del hule y los macrociclos del **Vestenamer®**. Estas macromoléculas cíclicas tienen posteriormente una influencia en las propiedades

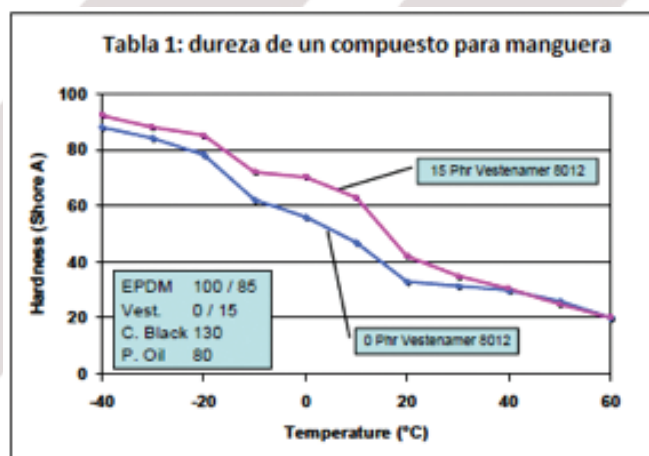
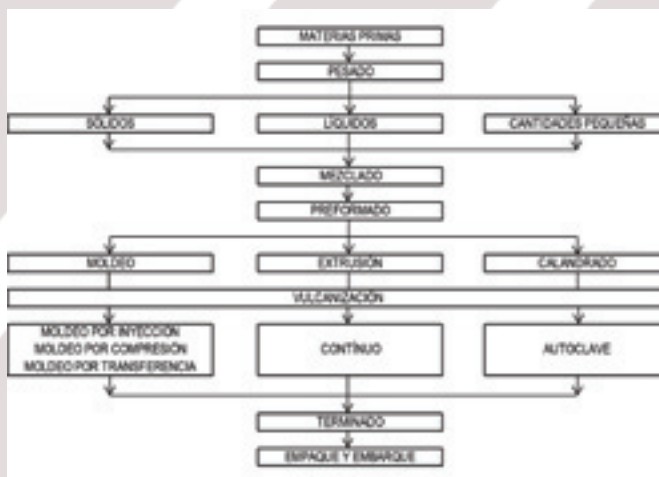


FIGURA 2



físicas de los vulcanizados, por ejemplo, el incremento en la resiliencia. Por otro lado, la falta de grupos terminales en los macrociclos y las altamente lineales (sin ramificar) moléculas restantes, reducen significativamente la pegajosidad de los hules sin vulcanizar. Dependiendo de la aplicación, esto puede ser un efecto negativo, por ejemplo, en los compuestos de hule natural; o positivo, en el caso de compuestos de hule natural con cloropreno (neopreno).

## CONTENIDO DE DOBLES ENLACES

En la polimerización por transposición, el doble enlace del ciclo-octeno es preservado, por eso el trans-polioc-tenámero contiene un doble enlace cada ocho átomos de carbono. Debido al grado de insaturación, la velocidad de vulcanización es algo más baja que en el hule estireno-butadieno (SBR).

El **Vestenamer**<sup>®</sup> vulcaniza con todos los agentes vulcanizantes usados comúnmente en los hules, por ejemplo, azufre, donadores de azufre, peróxidos o resinas.

## COMPATIBILIDAD DEL POLÍMERO Y TÉCNICAS DE MEZCLADO

El **Vestenamer**<sup>®</sup> es compatible con la mayoría de los hules, independientemente de su estructura química o polaridad. Puede compatibilizar hules que de otra manera serían incompatibles, tales como el hule nitrilo (NBR) y el hule etileno-propileno (EPDM), o hules fabricados por proceso de emulsión con los fabricados en solución. En general, el **Vestenamer**<sup>®</sup> se usa sustituyendo entre 5 y 15 pch del hule base, aunque en casos especiales la sustitución puede ser mayor. Generalmente el **Vestenamer**<sup>®</sup> es alimentado al mezclador interno o al molino de rodillos junto con el hule base. Esto facilita y acelera la incorporación de cargas, mejorando su dispersión y reduciendo el consumo de energía, la temperatura de descarga y la viscosidad del compuesto.

## INFLUENCIA DEL VESTENAMER<sup>®</sup> SOBRE EL PROCESADO DE LOS HULES

### Guía básica de formulación

El **Vestenamer**<sup>®</sup> 8012 es compatible con casi todos los hules, independientemente de su estructura química o polaridad y puede por ello compatibilizar polímeros los cuales de otra manera serían incompatibles, tales como el hule etileno-propileno (EPDM) y el hule nitrilo (NBR), o hules polimerizados en emulsión y solución. En general, el **Vestenamer**<sup>®</sup> 8012 se adiciona a las mezclas sustituyendo entre 5 y 15 partes del hule base. El **Vestenamer**<sup>®</sup> 8012 es adecuado para procesarse en molinos o mezcladores internos; la adición se hace durante la primera etapa del mezclado junto con los otros polímeros.

### Aplicaciones típicas

- En mezclas de polímeros, para facilitar la incorporación y compatibilización.
- Mejora el proceso de extrusión.
- Compuestos para llantas.
- Compuestos para rodillos.

## INFLUENCIA DEL VESTENAMER<sup>®</sup> EN LAS PROPIEDADES DE LOS VULCANIZADOS

Las propiedades físicas de los compuestos que contienen **Vestenamer**<sup>®</sup> son determinadas por el contenido de TOR. En general, el módulo y la dureza se incrementan, mientras que la resistencia a la tensión, la elongación y el desgarrar disminuyen ligeramente. Las propiedades dinámicas se ven favorecidas como se demuestra por la reducción del calor acumulado en las pruebas de fatiga. La estabilidad térmica y a los rayos UV es mejor que la del hule estireno-butadieno (SBR). La resistencia al ozono del hule etileno-propileno (EPDM) no se ve afectada. El hinchamiento es similar para EPDM y SBR, la resistencia a la abrasión es muy similar a la del polibutadieno.

## APLICACIONES DEL VESTENAMER<sup>®</sup>

La combinación de propiedades descritas anteriormente expresan la característica dual del **Vestenamer**<sup>®</sup>: durante el procesado actúa como plastificante y ayuda de proceso, pero vulcaniza al igual que el hule. Debido a esto, se utiliza en la industria del hule principalmente para mejorar la procesabilidad de los compuestos sin las desventajas que presentan las ayudas de proceso tradicionales. Los beneficios particulares del **Vestenamer**<sup>®</sup> en las aplicaciones finales se describen a continuación.

### EXTRUSIÓN

El flujo es mejorado por el **Vestenamer**<sup>®</sup>, resultando en una alta velocidad de salida de los extruidos y un mejor acabado superficial. Con TOR es posible procesar compuestos muy duros (que no pueden llevar plastificantes) que no pueden ser trabajados de otra manera sin grandes dificultades. La mejor resistencia al colapso impartida por el TOR también mejora la estabilidad dimensional de los perfiles extruidos. El incremento en la dureza que se obtiene al usar bajas temperaturas puede ser benéfico en la producción de mangueras reforzadas, donde la primera capa debe estar fría para aplicar el refuerzo trenzado. Usando TOR se puede reducir el tiempo de enfriado para lograr la dureza deseada.

### MOLDEO POR INYECCIÓN

El uso de **Vestenamer**<sup>®</sup> mejora el moldeo de piezas grandes o voluminosas así como las piezas de alta precisión. Más aún, permite que compuestos muy duros con pobres propiedades de flujo sean moldeadas por inyección. Debido al incremento en

la facilidad de flujo, los tiempos del ciclo pueden ser reducidos.

## CALANDRADO

El **Vestenamer®** reduce el encogimiento y la anisotropía de las placas calandradas mejorando el acabado superficial y la penetración de tejidos. El laminado de suelas para zapatos se facilita. El incremento de la “resistencia en crudo” (green strength) hace que el recubrimiento de rodillos sea más sencillo, toda vez que las buenas características de flujo mejoran la unión entre capas y eliminan las marcas entre ellas.

## PRODUCCIÓN DE LLANTAS

La producción de llantas representa un importante y amplio campo de aplicación del **Vestenamer®**. Para fabricar una llanta, se usan de diez a quince compuestos. Muchos de estos compuestos tienen requerimientos especiales para los cuales el TOR puede ser útil en la resolución de problemas en el procesado o el manejo. Para las partes muy delgadas, como son los laterales o la tiras, el TOR evita la deformación o el sobre-encogimiento, gracias a su alta “resistencia en crudo” (green strength). Por otro lado, mejora el procesado –por su efecto plastificante– de compuestos muy duros con altas cargas de negro de humo, como son los de las bandas de rodamiento y el hombro de la llanta. En estos casos el uso de resinas reforzantes es limitado por su influencia negativa en las propiedades dinámicas. El **Vestenamer®**, sin embargo, combina el mejoramiento en las propiedades de mezclado con el incremento en las propiedades dinámicas.

## RECICLADO DE HULES

El **Vestenamer®** se disuelve fácilmente en aceites minerales a elevadas temperaturas. Los hules gastados y desechados pueden ser reprocesados triturándolos y mezclándolos con una solución **Vestenamer®** -aceite, usando equipos muy sencillos y adicionándole sus correspondientes vulcanizantes. El hule triturado y tratado puede ser moldeado nuevamente para hacer artículos de consumo o puede ser agregado a hule nuevo como carga reactiva. Comparando el uso de hule recuperado sin tratamiento y el tratado con **Vestenamer®**, las propiedades físicas de los vulcanizados se ven mejoradas.

Basados en nuestra experiencia con el reciclado de hules, encontramos nuevas aplicaciones para el **Vestenamer®** en conexión con el uso de llantas recuperadas para la elaboración de asfaltos. Pavimentos de alta calidad pueden ser preparados mezclando **Vestenamer®** con llantas trituradas finamente y un cemento asfaltante. Pequeñas cantidades de **Vestenamer®** dispersan eficientemente las cargas, promoviendo la compatibilidad y el entrecruzamiento (vulcanización) de las mezclas con asfalto. En suma, se reduce la alta pegajosidad de estas mezclas de hules. Esto permite una compactación previa del cemento asfaltante con rodillos de plástico o acero a temperaturas más altas, lo cual salva tiempo y dinero. Esta habilidad del **Vestenamer®** para entrecruzar (vulcanizar) el hule de las llantas trituradas al asfalto crea una matriz de hule en el pavimento la cual evita el agrietamiento prematuro, los surcos y chipotes. Para mayor información, lea el folleto “**Vestenamer®** Reactive Modifier”.

## USO COMO SOPORTE (BINDER)

Debido a su termoplasticidad y a su bajo punto de fusión, el **Vestenamer®** puede ser usado en la elaboración de masterbatch con diversos productos químicos, los cuales pueden ser usados tanto en plásticos como hules. Esto es especialmente adecuado para masterbatch con productos sensibles a la temperatura, como son los aceleradores, peróxidos o agentes esponjantes. El **Vestenamer®**, por ejemplo, en combinación con EPDM o EVA, sirve como soporte (binder) debido a la facilidad que tienen para incorporar cargas. Debido a su rápida cristalización, los masterbatch pueden ser fácilmente granulados para su manejo y su baja viscosidad permite una rápida dispersión del ingrediente activo en el compuesto final.





## MODIFICACIÓN DE TERMOPLÁSTICOS

Debido a sus características únicas, el **Vestenamer®** también puede ser usado como modificador de impacto en termoplásticos. En la producción de hules termoplásticos basados en poliolefinas, el TOR puede compatibilizar las diferentes materias primas y activar el curado por peróxidos.

## PROPIEDADES TOXICOLÓGICAS

El **Vestenamer®** tiene un valor LD50 mayor de 12500 mg/kg vía oral en ratas y no tiene efectos irritantes en los ojos o piel de conejos.

### GRADO VESTENAMER

PROPIEDAD	MÉTODO	UNIDADES	8012	6213
Peso molecular, MW	GPC	-	90,000	110,000
Temperatura de transición vítrea, Tg	ISO 6721 ISO 4663	°C	-65	-75
Cristalinidad@23°C	DSC (2da fusión)	% (aprox.)	30	10
Punto de fusión	DSC (2da fusión)	°C	54	<36
Descomposición térmica	TGA	°C	275	250
Relación de dobles enlaces cis/trans	IR	%	20:80	40:60
Viscosidad Mooney ML(1+4) 100°C	DIN 53 523 ASTM d1646	-	<10	<10
Número de viscosidad J/23°C	ISO 1628-1	ml/gr	120	130
Contenido de cenizas	DIN 53 568, parte 1 ISO/DIS 3451-1	%	0.1 máx.	0.1 máx.
Materia volátil, (1h/105°C)	DIN 53 526 ISO 248	%	0.5 máx.	0.5 máx.
Estabilizador	-	-	Fenólico no manchante	
Densidad	DIN 53 479 A ISO 1183	gr/cm <sup>3</sup>	0.91	0.89
Densidad aparente	ISO 60	gr/l	560	550
Apariencia / forma	-	-	Pastillas opacas	

La administración oral a ratas durante 90 días a concentraciones de hasta 4000 mg/kg no tuvo efectos tóxicos.

El Vestenamer® no muestra efectos mutagénicos en la prueba Ames (in vitro) ni en la prueba de micro-núcleos en células de ratón (in vivo).

El Comité Científico sobre Alimentos de la Comisión Europea, evaluó al ciclo-octeno en contacto con alimentos y aprobó su uso para contenedores de líquidos (restricción: límite de migración específica SML: 0.05 mg/kg). El ciclo-octeno será agregado a la Sección A de la Lista Positiva de Monómeros de la EU-Plastics Directive 90/128/EEC (6ta. revisión). Por lo tanto, el Vestenamer® puede ser usado con seguridad en alimentos líquidos (pero no en contacto con alimentos que contengan grasas o alcohol).

PROPIEDAD	MÉTODO	UNIDADES	GRADO VESTENAMER	
			8012	6213
MVR 190/2.16	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10 min.	18	13
MVR 190/5	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10 min.	50	36
MVR 230/2.16	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10 min.	28	18
MVR 230/5	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10 min.	78	50
Resistencia en el límite elástico	ISO 527-1	MPa	7.5	-
Elongación en el límite elástico	ISO 527-1	%	25	-
Resistencia a la ruptura	ISO 527-1	MPa	8.5	1.2
Elongación a ruptura	ISO 527-1	%	400	300
Resistencia al impacto (Charpy). -20°C	ISO 179/1Eu	kJ/m <sup>2</sup>	No rompe	No rompe
Fuerza de tensión al impacto	23°C	ISO 8256	kJ/m <sup>2</sup>	38
	0°C	ISO 8256	kJ/m <sup>2</sup>	36
	-20°C	ISO 8256	kJ/m <sup>2</sup>	34
Resistencia al impacto Izod	23°C	ISO 180/1 A	kJ/m <sup>2</sup>	-
	0°C	ISO 180/1 A	kJ/m <sup>2</sup>	-
	-20°C	ISO 180/1 A	kJ/m <sup>2</sup>	-

MVR= Velocidad de fundido en volumen (melt volume flow rate)

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

A) EN N <sub>2</sub> , @10°C/MIN, PÉRDIDA DE PESO (%)		
Temp. (°C)	8012	6213
300	0.60	0.73
400	2.03	2.56
425	2.83	3.4
450	9.47	14.66
475	60.59	71.85
500	99.08	98.71
525	99.87	98.85
550	99.95	98.87

B) EN AIRE, @10°C/MIN, PÉRDIDA DE PESO (%)		
Temp. (°C)	8012	6213
300	0.47	1.19
400	1.18	2.35
425	1.3	2.55
450	6.78	7.20
475	98.01	96.84
500	98.39	97.36
525	99.00	98.15
550	99.53	98.88