

Índice

Introducción 2

Caucho natural 2

Caucho butadienestirénico 3

Caucho butadiénico 3

Caucho butílico (isobutenisopropeno) 3

Caucho cloropréxico 4

Cauchos etilenpropilénicos, cauchos EPM, ASTM clase M 4

Caucho nitrílico 5

Producción del Caucho 6

Látex de polímeros 6

Caucho natural sólido 7

Vulcanización 8

Cargas 9

Negro de carbono 9

Características básicas 9

Manufactura 10

Efecto sobre los compuestos 11

Procesos de fabricación 12

Mezcla 12

Conformación previa 13

Lámina calandrada gruesa 14

Ensayos 15

Ensayo de tracción 15

Ensayo de dureza 16

Introducción

En muchas ocasiones se dice que el caucho es un elastómero sin dar más explicaciones al respecto. Pero no resulta tan simple puesto que existen diversas formas de clasificar los cauchos. La principal de ellas es clasificar los cauchos en cauchos termoestables y termoplásticos.

De estos dos grupos, los cauchos termoestables constituyen la industria más antigua que usa materiales poliméricos. Originalmente sólo se trabajaba con caucho natural, pero ahora hay muchos tipos de elastómeros sintéticos.

Así, los cauchos también pueden clasificarse en naturales y sintéticos. Los cauchos sintéticos se subdividen a su vez de acuerdo con su tipo químico o su uso (como por ejemplo resilientes, pirotardadores, resistentes a los aceites...). A nivel químico la clasificación se detalla a continuación.

• Caucho natural:

El caucho natural es el poliisopropeno.

Tiene excelentes propiedades de resiliencia y baja histéresis (medida de la energía que absorbe al caucho cuando se deforma.). Los cauchos de baja histéresis se usan donde es importante la baja absorción de energía, por ejemplo, en las paredes neumáticas del automóvil donde la baja absorción de energía evita el calentamiento cuando se flexionan las paredes. Por otro lado se usan cauchos de alta histéresis para la parte de los neumáticos en contacto con el suelo donde propiedades de baja resiliencia y de absorción de energía reducen el rebote y ayudan a que se adhiera la llanta a la carretera. El caucho natural constituye el 30% del uso total.

En la actualidad existen procesos para producir caucho natural sintético que se basan en la polimerización del monómero isopropeno.

• Caucho butadienestirénico:

El caucho butadienestirénico es el volumen que más se produce de todos los cauchos, un 60% del total. Se trata de un copolímero aleatorio de estireno y butadieno; cuando se elabora un copolímero en bloque, se forma el elastómero termoplástico conocido como estireno-butadieno-estireno. Las proporciones de estireno y butadieno varían con diferentes propósitos; el gran volumen es del caucho de uso general que tiene 23% de estireno y 77%

de butadieno. Este es un caucho de alta histéresis que se utiliza en la parte en contacto con el suelo de las llantas del automóvil. Se usan mayores proporciones de estireno en grados especiales de refuerzo para mezclas que mejoran la tenacidad y la resistencia a la abrasión; dichas mezclas pueden tener proporciones de 50% de estireno o más, lo cual las hace mucho más duras y resinosas.

• Caucho butadiénico:

Se ve que la estructura química de este elastómero es la más simple de todos los cauchos diénicos.

El caucho natural tiene un grupo metilo (CH_3) en lugar de un átomo de hidrógeno. Todos los cauchos diénicos se polimerizan a partir de monómeros diénicos, lo cual genera un doble enlace insaturado que se mantiene en la molécula de polímero.

El caucho butadiénico es el caucho con más baja histéresis de todos. Tiene una resiliencia muy alta (rebote). Se elabora mediante métodos de polimerización en solución que producen poca distribución de pesos moleculares. Debido a esto, es un material difícil de tratar y por lo común se utiliza en mezcla.

- **Caucho butílico (isobutenisopropeno)**

El caucho butílico no se elabora a partir de un monómero diénico, sino de isobuteno que tiene sólo una insaturación simple; el polímero es entonces, saturado. Con el fin de generar algunos sitios de insaturación para la vulcanización, se copolimeriza con un 0,5–3,0% de isopropeno. El caucho butílico tiene propiedades opuestas a las del butadiénico. Posee muy alta histéresis y muy baja resiliencia, aunque similar a la del caucho natural a 100 C, temperatura a la cual se incrementa la movilidad de sus grupos metilo substituyentes.

No debe confundirse este polímero con el polibutileno que se elabora a partir del butileno normal, el cual es una poliolefina relacionada con el polietileno y el polipropileno.

- **Caucho cloroprénico**

Este es otro caucho diénico. Un átomo de cloro substituye al hidrógeno del butadieno.

Los cauchos más conocidos de esta clase son los neoprenos que fabrica DuPont. El cloro los hace autoextinguibles, lo que justifica su uso en bandas transportadoras de minas de carbón. Tiene una resiliencia moderada y alguna resistencia a los aceites.

- **Cauchos etilenpropilénicos, cauchos EPM, ASTM clase M**

Los cauchos etilenpropilénicos son copolímeros del etileno y el propileno. Contienen un 60 a 80% de etileno, la función principal del propileno es evitar la cristalización del etileno. Se selecciona el método de polimerización que dé un copolímero aleatorio. Al hidrogenar el caucho natural se obtiene un copolímero completamente alternante. El caucho etilenpropilénico es el único polímero adecuado para aislar cables de potencia de 60 kV; sólo el papel parafinado tiene mejores propiedades de aislamiento.

Un tercer monómero se copolimeriza frecuentemente en el sistema etilenpropileno para conferir insaturación a la molécula y con ello facilitar su vulcanización. Este tercer monómero tiene que ser un dieno, como en el caso del caucho butílico que se mencionó antes. El caucho resultante se designa como etileno–propileno–monómero diénico. Existen variaciones en el dieno seleccionado, pero se usa el etilidennorboreno.

Nótese que la insaturación que resulta no se hace en la cadena principal del polímero. Esto da buena resistencia a la intemperie y principalmente al ataque del ozono, el cual es un viejo problema con los cauchos diénicos.

- **Caucho nitrílico**

En este caso, el hidrógeno del butadieno se substituye por un grupo nitrilo (CN), para dar el acrilonitrilo, el cual se copolimeriza luego con el butadieno. El caucho nitrílico es entonces un copolímero de acrilonitrilo–butadieno. Es el que más resiste a los aceites de todos los productos de caucho comercializados y se usa en sellos y partes del automóvil que funcionan en contacto con aceites minerales. Hay diferentes grados del caucho nitrílico, esto depende del contenido de nitrilo. Los de alto contenido en nitrilo (35–40%) resisten más a los aceites, pero son más caros, tienen mayor Tg y por eso, poseen pocas propiedades a bajas temperaturas y son más rígidos. Los grados medios (25%) y bajos (18%) en contenido de nitrilo, se usan donde no es tan importante la resistencia a los aceites.

Producción del Caucho

Los cauchos sintéticos son, desde luego, productos de la industria petroquímica. Se hacen mediante métodos químicos para monómeros que también se utilizan para otros polímeros. A diferencia de los polímeros que se tratan de otra forma, como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección o moldeo por compresión, los elastómeros sintéticos por lo común no se suministran en gránulos, sino como balas de 100kg para igualar las balas tradicionales del caucho natural para las que está equipada la industria. (Mirar foto superior.)

Látex de polímeros

El caucho natural se extrae del árbol *Hevea brasiliensis* como látex natural. Un látex es una dispersión coloidal de partículas de polímero en agua, o sea, un coloide de un sólido en agua o sol en el cual el sólido o partículas de fase dispersa son macromoléculas.

Otros polímeros se suministran como látex para su uso en las llamadas pinturas emulsionadas y en recubrimientos de superficies industriales y en adhesivos. El método de polimerización de emulsiones, con el cual se elabora el polímero a partir de una emulsión (un coloide de aceite en agua) del monómero, produce un látex polimérico que tiene que secarse para obtener el polímero sólido. Cuando se requiere, puede retenerse el látex. Los polímeros que se obtienen al usar otros métodos pueden convertirse en látex, con frecuencia precipitándolos a partir de una solución bajo condiciones determinadas, en presencia de agentes tensoactivos y estabilizadores para evitar que se coagule el coloide.

El látex de caucho natural se usa directamente en algunos procesos. El de inmersión es el que más se usa. El producto se elabora al sumergir un molde con determinada forma en el látex y se precipita una capa de polímero sólido sobre ella; un ejemplo es la producción de guantes de caucho.

El látex natural se usa en forma concentrada como soporte de la unión de alfombras realzadas. Las borlas de hilaza no están ancladas al tejido de respaldo que por lo común es yute o arpillera trenzada o polipropileno, como en una alfombra tejida; la función del látex es la de proporcionar soporte. Después de fijar las borlas con el látex se recubre, mediante rodillos, la parte superior de la alfombra. El material recubierto pasa por una estufa seca y elimina así el agua del látex. Con esto, las borlas quedan firmemente ancladas en una resistente capa de caucho. El mismo látex concentrado se usa como adhesivo, bajo los nombres *Copidex* o *Revertex*.

El látex natural contiene aproximadamente 30% de sólidos y se usa aproximadamente un 10% del mismo como látex. El látex concentrado antes mencionado se prepara a partir de éste por centrifugación, evaporación y desnatado hasta un 60% de sólidos. Se añade amoníaco (un 0,2%) para estabilizar el producto concentrado.

Caucho natural sólido

La masa de caucho natural se convierte en hojas ahumadas acostilladas, que es la forma en que se suministra normalmente el caucho natural. Para lograr esto, se siguen las siguientes etapas.

- El látex se diluye al 15%.
- Se coagula con ácido fórmico y se almacena de 1 a 18 horas para madurar el coágulo.
- El coágulo se prensa haciéndolo pasar a través de rodillos para eliminar la mayor parte del agua, hasta no lograr una hoja de 5 mm de espesor. Los últimos rodillos tienen ranuras que dan a la hoja el patrón característico de líneas cruzadas.
- Las hojas se secan con el humo proveniente de la combustión de madera del árbol del caucho, de aquí el nombre hoja ahumada acostillada. El humo contiene fungicidas naturales que evitan el crecimiento de moho.

Una clase superior llamada *crepé pálido* se elabora con un método modificado. El látex se diluye hasta un 20% y, luego, se coagula por reacciones para eliminar la fracción que contiene el pigmento amarillo *-caroteno; otra opción es que se puede blanquear. Siguen la coagulación con ácido fórmico y laminado, pero se usa aire caliente para secar en vez de humo.

Existen otros procesos y alrededor de 25 variedades de caucho natural. En años recientes, el sistema de clasificación RSS ha sido reemplazado por el *Standard Malaysian Rubber*, SMR (Caucho estándar de Malasia).

Vulcanización

Los primeros usos del caucho natural, recuperado en crudo del látex o aplicado directamente, como en la impermeabilización contra agua, revelaron algunas limitaciones. Se volvían tiesos y frágiles a bajas temperaturas, y blandos y pegajosos cuando estaban calientes. La invención de la vulcanización venció estos problemas rápidamente y permitió muchos nuevos usos. No menos importante fue su uso en los neumáticos de vehículos, especialmente por la invención simultánea de la llanta neumática de Dunlop.

Se sabe que en la vulcanización se producen el entrelazamiento de las cadenas de polímeros para reducir el deslizamiento de las cadenas y con ello estabilizar la estructura morfológica. Se usan diversos métodos químicos, incluyendo el entrelazamiento con peróxido y el uso de óxidos metálicos para cauchos cloroprenicos, pero el soporte principal de la industria es aún la vulcanización con azufre. Una moderna fórmula de vulcanización contiene no solamente azufre, sino también otras sustancias químicas que controlan la velocidad y la regularidad de la acción. Pero la mejor manera de examinar estas es seguir la evolución del proceso.

Cargas

Las cargas o rellenos en el caucho son sólidos finamente divididos que se añaden al mismo durante la mezcla. Se dividen en tipos de refuerzo y no reforzantes. Esto depende de si intensifican las propiedades del caucho o simplemente actúan como plastificantes dilatadores. Por mucho, el más importante es el negro de carbono, el relleno de refuerzo dominante.

Negro de carbono

Características básicas

Este material se conoció durante miles de años como un pigmento negro de tintas y pinturas. Alrededor de 1915, S.C.Mote descubrió la resistencia que tenían a la abrasión las llantas en que se utilizaba negro de carbono.

Todos los procesos de producción de negro de carbono utilizan el mismo principio. El carbón elemental se deposita de la fase de vapor a temperaturas muy altas como resultado de la descomposición térmica de hidrocarburos. No se elabora por la carbonización de sustancias orgánicas. El proceso produce un humo del cual se depositan partículas fuliginosas. Las características son:

- Partículas agregadas de dimensiones coloidales y gran área superficial.
- Los átomos se acomodan en una formación cuasigrafítica, o sea, sistemas con anillos aromáticos pero menos ordenados, menores y con más defectos que las estructuras gráficas clásicas.
- Los agregados primarios se fusionan a partir de estas partículas y varían desde los agregados arracimados, como las uvas, hasta las formas más ramificadas, voluminosas y filamentosas. Hay dos propiedades importantes para caracterizar diferentes clasificaciones. Estas son:

- *Estructura*: para un área superficial constante, el número de partículas o nódulos dentro de cada agregado, y
- *Área superficial*.

La estructura se determina mediante la prueba de *absorción de dibutilftalato*. Se hace gotear el dibutilftalato líquido sobre una muestra pesada de negro y se mezcla en un instrumento que está diseñado para este propósito, hasta que ya no puede absorberse más, lo que sucede cuando aumenta repentinamente el momento de torsión necesario en el mezclador. Así se encuentra el volumen de huecos, el cual se relaciona con la estructura. El área superficial se determina mediante una prueba de adsorción de yodo, en el cual éste se absorbe cuantitativamente sobre la superficie.

Manufactura

Las dos formas más importantes para hacer negros de carbono son el proceso en horno y el térmico. Para cantidades menores se usan también el de canal, de choques o de negro de humo y el proceso de acetileno.

En el método de horno se alimenta con sustancias residuales de la corriente aromática de la refinación del petróleo. estas se inyectan en una corriente de alta velocidad de gases de combustión que se obtienen al quemar por completo un combustible con un exceso de aire. Se quema una parte de la alimentación para mantener la temperatura de la flama, pero la mayor parte se descompone en carbono e hidrógeno. Se produce 50 a 70% de carbono, lo que depende del área superficial. La estructura se ajusta con trazas a metales alcalinos. La planta es un horno cilíndrico revestido con refractario, de 2 a 7 m de longitud y de 15 a 90cm de diámetro. La temperatura es de 1200 a 1700°C. El tiempo de residencia es del orden de segundos o milisegundos. Corriente abajo, se enfría rápido en agua 1000°C y, después, en una serie de sistemas de intercambio de calor. El producto se colecta en filtros de bolsa como un polvo fofo a 240°C. Esta temperatura de filtración requiere mallas de filtro resistentes al calor, que se elaboran con tejidos de fibra de vidrio, *Nomex* o *Teflón*, Las telas *Nomex* y *Teflón* tienen una superficie levantada y fieltroacicular para tener la correcta permeabilidad al filtrar las partículas de negro de carbono de tamaño coloidal que vienen de la corriente de gas caliente.

En el proceso térmico se descompone por medio de temperaturas el gas natural, en ausencia de aire, a 1300°C. Se obtiene el negro de carbono con el máximo tamaño de partícula, con bajas estructura y área superficial. Se produce de 40 a 50% del carbón disponible.

El proceso de acetileno es una variante del térmico que utiliza alimentación de acetileno; una vez que se inicia la reacción, mantiene su temperatura gracias a una reacción exotérmica.

El proceso en canal fue el que más se usó hasta que lo superó el que se lleva a cabo en horno. Miles de pequeñas flamas de gas natural inciden sobre los canales de hierro para depositar el carbón, el cual se retira. El rendimiento es bajo, se recupera un 5% de carbón. Los negros de carbono del canal tienen un área superficial de cerca de 100mg·g⁻¹ y con una estructura que va desde la normal hasta la baja. Este método de producción por combustión genera una superficie oxidada, acida con la que se vulcaniza mejor y más lentamente el caucho y, por tanto, resiste el chamuscado y refuerza mejor. Estos negros de carbono son caros debido a su producción ineficiente; el método de obtención contamina el ambiente.

Efecto sobre los compuestos

Los negros de carbono modifican en gran medida el comportamiento físico de los compuestos de caucho. Los efectos que ejercen están determinados por las dos propiedades que ya se discutieron, el área superficial o tamaño de partícula y la estructura o tamaño de grano. Áreas superficiales grandes (partículas pequeñas imparten:

- Altos niveles de refuerzo que generan alta resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión y al

desgarramiento.

La alta estructura (agregados grandes) imparte:

- Mejor comportamiento a la extrusión.
- Viscosidad más alta de origen.
- Mejor resistencia sin tratamiento, es decir, la resistencia antes del curado.
- Módulo de elasticidad más alto, es decir, productos más rígidos.

Procesos de Fabricación

enfriar

Caucho, aceites Agentes activos

de carga, etc. de vulcanización

Mezcla

Casi invariablemente, los cauchos se mezclan en mezcladores internos como las máquinas Banbury o la Intermix.

Los cauchos tienen alta viscosidad, la cual se incrementa todavía más cuando se añaden cargas reforzadoras, con el resultado de que pueden alcanzarse fácilmente 150°C. La temperatura sería desastrosa si se añadieran agentes de vulcanización. El resultado sería la pesadilla del técnico en procesos de caucho, un lote chamuscado o prematuramente vulcanizado. Un lote chamuscado significa una pérdida total y se tiene que limpiar el equipo posteriormente.

El caucho y el negro de carbono, junto con otras cargas o rellenos y aceites plastificantes dilatadores y reblandecedores se descarga del mezclador y se enfría antes de continuar con la segunda etapa.

En esta etapa, la mezcla se mantiene fría, más fácilmente y aquí se añaden los agentes de vulcanización. El mezclador-enfriador también permite dispersar los rellenos, debido a la alta viscosidad a temperaturas menores. Es común que en una primera etapa el mezclador Banbury funcione con un motor de 1000 caballos de vapor.

Es esencial la característica de altos esfuerzos de corte de la mezcla del caucho para desintegrar los aglomerados de negro de carbono. Por lo común, se descargan grandes cantidades sobre un molino de dos rodillos, el cual acepta fácilmente las grandes masas descargadas desde el Banbury. En el molino se enfría y se convierte en una lámina que se manipula con facilidad: también podría tomarse una tira del molino para alimentar un extrusor, el cual a su vez podría alimentar una calandra, o se podría aglomerar el compuesto en esferitas. Las esferitas aglomeradas se espolvorean con tiza muy fina o con estearato de calcio para evitar que se peguen.

Uno de los problemas que tienen las mezclas de caucho es el manejo preciso de cantidades muy grandes de ingredientes separados. La mayoría de las formulaciones de caucho requieren aditivos y diferentes cantidades. Además, hay un problema especial con el uso del negro de carbono, ya que su color intensamente negro lo hace un material muy sucio. Esto crea dificultades, ya que contamina las mezclas que no sean de color negro y también es incómodo y ensucia a los trabajadores. En las plantas de mezcla más modernas se usa equipo mecánico para manipular este material y para almacenar y despachar los ingredientes. Los rellenos o cargas, incluyendo los negros, se almacenan a granel en silos. Los ingredientes se pesan y se despacha al mezclador desde una consola de control central que indica al operario las etapas del proceso. En la mayoría de las

instalaciones modernas se registran los detalles de todas las recetas en un banco de datos de una computadora y esta controla también el ciclo de mezcla y descarga.

Conformación previa

Los procesos de conformación preliminar que se usan más son el calandrado y la extrusión. Con ellos se producen láminas y perfiles exactos. La lámina de calandrado se usa principalmente para elaborar productos inmediatamente antes de su vulcanización.

Los extrusores para el caucho son similares en principio a los que se usan para los termoplásticos. Las temperaturas son menores (aproximadamente 100°C) y, por lo común menos críticas. El factor L/D es menor al igual que la relación de compresión. Estas diferencias reflejan los diferentes requerimientos de la extrusión del caucho; especialmente los requerimientos para evitar el chamuscado.

Lámina calandrada gruesa

La producción de lámina gruesa siempre tuvo problemas. La intención de producirla directamente a partir de una calandra o laminador genera inclusiones de aire en el cuerpo de la lámina y genera ampollas superficiales, debido a esfuerzos de corte insuficientes en el centro de la gruesa lámina.

Barril del extrusor

Descarga del dado

Tornillo de extrusion