Ing. Carlos Troncoso R.

El caucho

1. Caucho Natural

A) HISTORIA

La primera noticia sobre la **goma** se encuentra en la Crónica de la Conquista de Méjico.

En 1520, el emperador azteca Moctezuma dió una fiesta en honor de los españoles y los hizo presenciar un partido de pelota entre muchachos indígenas. El gran rebote que daban las pelotas llamó la atención de los expedicionarios y averiguaron que eran hechas con el jugo extraído de un árbol. Esta substancia se obtenía, según les informaron, mediante incisiones hechas en la corteza del árbol, en forma muy semejante a la que se usa hoy día.

Muchos años después, un viajero que regresaba del Brasil contaba que en la región del Amazonas había un árbol productor de goma al que los nativos llamaban **heve** (jeve).

Este árbol es el que se designa hoy día con el nombre de **Hevea Brasiliensis** y es el que produce el caucho de mejor calidad. En 1770, Priestley, descubrió que un trozo de caucho podía borrar la escritura a lápiz y por eso lo llamó **India Rubber;** de ahí viene el nombre de Rubber con que se designa el caucho en los países de habla inglesa. También se usa la palabra **gum.**

Los indígenas de Cayena usaban la palabra **cauchu;** de ahí los franceses transformaron a **caoutchouc** y los españoles a **caucho.** En Perú la palabra más usada es **heve;** en México y Venezuela se usa también la palabra **hule;** el término correspondiente en portugués es **borracha.**

B) DESARROLLO

Pasó mucho tiempo antes que el **látex**, que así se llama el jugo del árbol, pudiera ser exportado porque se descomponía en el viaje y no se conocía la manera de conservarlo. Finalmente, por medio del amoníaco se consiguió estabilizarlo de manera que permitió la exportación.

Como queda dicho, el árbol que produce la mejor calidad de caucho es el Hevea Brasiliensis. Aunque éste es originario de la cuenca del Amazo-

nas, ha obtenido su mayor importancia en la parte sur-oriental del Asia y en el Archipiélago Malayo.

En 1876, una expedición inglesa encabezada por Sir Henry Wickham, se internó por el Amazonas hasta la región del Tapajos y ahí reunieron una cantidad apreciable de semillas de Hevea, que fueron llevadas a Inglaterra a pesar de la prohibición de exportarlas que había dictado el gobierno brasileño. Estas semillas fueron llevadas al Kew Gardens de Londres, donde se procedió a formar los almácigos con gran cuidado. Estos almácigos fueron más tarde transplantados a tierras de Ceylán y Malasia con gran éxito. Así crecieron los ejemplares primeros de Hevea fuera de su tierra natal y de ellos descienden los millares de árboles de goma que se cultivan actualmente en Malasia, las Indias Orientales, Ceylán, Filipinas y en algunos lugares de Africa.

Recién, en los últimos diez o quince años, ha empezado la vuelta del hijo pródigo a su tierra natal. Los esfuerzos de las esferas gubernamentales de los Estados Unidos en combinación con Brasil y algunas naciones centroamericanas, más la iniciativa privada de algunas empresas como la Ford Motor Co. y la Goodyear Rubber & Tire Co. han iniciado plantaciones experimentales en la zona amazónica y en Centroamérica, utilizando semillas traídas de los mejores ejemplares de Oriente. Hay grandes dificultades; enfermedades hasta hoy no conocidas atacan a los vástagos que vienen a crecer junto a sus abuelos. Especialmente difícil es la lucha contra una enfermedad que ataca las hojas de los nuevos árboles y que los arruina rápidamente. Los técnicos agrícolas trabajan actualmente en hacer posible la vuelta industrial del caucho a América.

Debe anotarse también las plantaciones de Firestone en Liberia, las que están actualmente en plena producción, constituyendo el principal rubro de la actividad de este país.

Existen otros tipos de caucho natural, tales como los producidos por las siguientes especies botánicas: Ficus Elástica-Castilloa Elástica-Manihot-Hancornia Speciosa-Funtumia Elástica y por último, las Lianas. Estos tipos de caucho se usan en la industria aunque son de escasa importancia comercial, y salvo unas pocas plantaciones experimentales, son cosechadas únicamente por los indios en condiciones que hacen aún menos aconsejable su uso. Un tipo de caucho que merece una mención especial es el **guayule,** que se obtiene del arbusto del mismo nombre en plantaciones de Estados Unidos y México. Una estricta selección de las plantas ha permitido obtener un aumento del rendimiento individual. Esto, unido a la mecanización del plantío y de la cosecha, junto con métodos más eficientes para los procesos de extracción y obtención del caucho, ha llegado a producir una materia prima que es especialmente indicada para muchos usos y que tiene una importancia comercial que justifica su explotación.

C) EXPLOTACION

Alrededor del 95% del caucho natural que se usa hoy día viene del Sudeste de Asia y del Archipiélago Malayo y es en su totalidad extraído del Hevea. Cerca de la mitad de éste es cultivado en reductos indígenas, sin los cuidados de una explotación científica, y en ellos el rendimiento depende principalmente del precio del caucho en el mercado y del posible deseo del nativo de tener

más dinero. Los gobiernos que controlan dichas áreas de producción han desarrollado enormes esfuerzos para enseñar a los nativos y convencerlos de que produzcan un caucho de mejor calidad. Estas campañas han producido un notorio progreso, pero a pesar de ello, el caucho producido por los indígenas contiene una apreciable cantidad de materias extrañas y los métodos de preparación son todavía muy rudimentarios.

Las mejores clases de caucho son las que se producen en las grandes plantaciones dirigidas por fuertes compañías europeas o norteamericanas. Estas han desarrollado un sistema de injertos que ha conducido a resultados realmente fantásticos en cuanto a rendimiento y a mantener la uniformidad del producto dentro de una excelente calidad.

En cuanto a condiciones para el cultivo, puede decirse que el Hevea crece en su mejor forma cuando está en buen suelo, en un clima caliente y húmedo. Las zonas más indicadas son las que se encuentran dentro de una faja que se extiende hasta 15° de latitud hacia cada lado del Ecuador. Las otras condiciones son: una altura sobre el nivel del mar no superior a 300 m. y un volumen de lluvias que abarque las tres cuartas partes del año y que no baje de unos 2.000 mm. anuales.

El látex se encuentra en unos vasos capilares bajo la corteza. Para obtenerlo se hace una ligera incisión en ella a unos 35° con la horizontal, que se extiende alrededor de un tercio del contorno del árbol. Se usa tanto un solo corte como dos en forma de V. El látex fluye por el corte hacia abajo y cae en vasos especiales dispuestos para el efecto.

Cada plantación tiene sus características en lo que se refiere al tratamiento del látex. Al fluir el látex, se reúnen bacterias que podrían causar la coagulación en pocas horas, lo que debe ser evitado porque este fenómeno espontáneo no produce una coagulación uniforme como se requiere para obtener un material de buena calidad. Para evitar esto, se lleva el látex a la fábrica lo antes posible y se cuela a fin de separar cualquiera pequeña cantidad de coágulo o de materia extraña. Si se hace necesario, por la distancia que hay que recorrer u otra demora, se usan substancias estabilizadoras, tales como amoníaco o sulfito de sodio. En todo caso, los estabilizadores deben usarse en cantidades mínimas porque producen mayor uso de coagulantes en el proceso final. Al llegar el látex a la fábrica, es disuelto en agua hasta una concentración de 15 a 20% en contenido de caucho sólido. El látex contiene un 33 a 38% de caucho sólido al salir del árbol, y el objeto de la disolución es uniformar la preparación para facilitar el proceso.

La coagulación se lleva a efecto en bandejas o estanques de un tamaño que depende del tipo de caucho que se desea obtener. El tipo «Smoked Sheet», por ejemplo, es coagulado en láminas de una y media pulgada de espesor, en grandes estanques con divisiones; las divisiones son colocadas después de agregar el coagulante y antes de que se estabilice el coágulo. Los agentes coagulantes son generalmente ácidos suaves, tales como el ácido fórmico o el acético al 2%.

Cuando el coágulo ha adquirido la firmeza necesaria para resistir la laminación es pasado a través de pares sucesivos de rodillos, el último de los cuales es del tipo de rodillos estriados, lo que le comunica al caucho ese aspecto característico. Este proceso exige mucha agua y, al terminarlo, las láminas son sumergidas en agua corriente por espacio de quince a treinta minutos. Luego

se cuelgan en unos postes para dejar que el agua escurra libremente, y en seguida se pasan al ahumador, donde se dejan secar bajo la acción directa de fogatas de leña. La temperatura del secador es mantenida entre 40° y 50° C. El tiempo necesario para completar el secado depende del espesor y varía entre 5 y 12 días. Las láminas son finalmente embaladas a presión dentro de cajas o en forma de balas.

Nos resta agregar que la recolección de látex se efectúa en los meses de Julio a Noviembre y que la explotación de un árbol se empieza cuando ha cumplido siete años, pero no alcanza su volumen normal hasta pasados los diez años. El rendimiento máximo lo da entre los 13 y 17 años.

D) PROPIEDADES

El caucho se encuentra en suspensión, en forma de glóbulos diminutos, en el jugo o látex. Este jugo es distinto de la savia de la planta.

El estado del caucho es intermedio entre el líquido y el sólido; pero en el látex, el caucho se encuentra en estado coloidal; éste es un sistema disperso en que los corpúsculos en suspensión son moléculas complejas de un polímero del isopreno (Beta-metilbutadieno). Estos agregados son de forma ovalada, con un diámetro medio de 1 micrón, pero sus tamaños varían de 0,2 a 0,3 micrones.

Otras propiedades físicas del caucho son las siguientes: color pardo rojizo, que varía desde el muy claro, casi blanco, de algunos cauchos de calidad superior, hasta el casi negro de cauchos silvestres ahumados. Olor del tipo resinoso, no desagradable. (Algunos cauchos de calidad inferior son fétidos por la descomposición de las albúminas que provienen del jugo original). Muy elástico, pero en frío pierde esta propiedad haciéndose quebradizo; con el calor se pone pegajoso. Se reblandece a 100° C, y se funde completamente a los 180° C.

Las principales propiedades químicas son: insoluble en agua; parcialmente soluble en benzol; soluble en éter, sulfuro de carbono y esencia de trementina; se hincha con los disolventes, y los corpúsculos revientan por presión osmótica porque en realidad, están compuestos de dos capas distintas, una delgada exterior que es muy viscosa, poco soluble en benzol y que actúa como una membrana porosa y una parte interior poco viscosa y muy soluble. El caucho resiste la acción de los ácidos, con excepción de los ácidos nítrico y sulfúrico concentrado.

El conocimiento de la molécula del caucho es todavía muy incierto. Sólo se sabe que responde a la fórmula genérica C_5H_8, con un grado de polimerización variable y muy ramificado.

E) TIPOS COMERCIALES

Las clasificaciones del caucho varían en cada plaza comercial.

La lista que indicamos a continuación comprende los principales tipos enumerados por la Asociación de Elaboradores de Caucho de Nueva York. (Rubber Manufacturers Association Standards).

RIBBED SMOKED SHEET. Es el tipo más usado en la industria.

PALE CREPE. Este tipo es preparado por métodos especiales que producen una mayor limpieza de producto, lo que permite fabricar artículos blancos o semitransparentes.

BROWN CREPE. Este es un caucho de calidad variable que se usa principalmente en combinación con el tipo indicado en primer término.

Otros tipos de esta lista son: Remilled Blanket Crepes, Para Rubber (Brasil), Guayule, etc.

Aun cuando el caucho se compra de acuerdo con su aspecto, se han establecido métodos normales de ensayo que permiten apreciar y comparar sus propiedades más importantes en cada caso.

2. Caucho sintético

Lo primero que debe decirse al empezar a hablar de este tema es que nadie ha producido todavía un caucho igual al caucho natural. Pero los químicos han logrado producir algunos materiales que son bastante parecidos al caucho natural y que aun, en ciertos aspectos, son más útiles que éste. Esto es lo que se ha denominado **cauchos sintéticos.**

A) METODOS DE OBTENCION

Como punto de partida para hacer caucho sintético se usan algunos hidrocarburos o, también, algunos hidratos de carbono.

Así, se puede iniciar la preparación de caucho sintético a partir de algunos subproductos de petróleo o de carbón, y también se puede obtener de substancias que contienen hidratos de carbono, tales como melazas, papas, cereales u otros materiales fermentescibles. Los hidratos de carbono son generalmente fermentados para producir alcohol, el que es luego convertido en hidrocarburo.

Una de las fases principales de la fabricación de caucho sintético es la obtención del **butadieno**, que es un hidrocarburo semejante al que constituye la base del caucho natural.

La segunda fase importante es la polimerización del butadieno, ya que el caucho no es más que un polímero o un conjunto de polímeros de hidrocarburos del tipo del butadieno.

Enumeraremos aquí algunas maneras de obtener el butadieno industrialmente:

1. En la destilación fraccionada del petróleo.
2. Por tratamientos especiales con el butano obtenido del petróleo o como gas natural, o con el butileno obtenido de las refinaciones de gases.
3. Haciendo pasar alcohol sobre una mezcla caliente de óxidos de aluminio y zinc.

4.—Por una serie de reacciones a partir del butileno.

5. Por fermentación de hidratos de carbono, obteniendo como producto intermedio glicol butilénico.

Puede haber todavía varias otras maneras de obtener el producto citado. Naturalmente que la materia prima empleada y el procedimiento adoptado

dependerán exclusivamente de las posibilidades locales y de la capacidad de construcción de los equipos industriales necesarios.

Los alemanes, que desarrollaron mucho la industria del caucho sintético, obtenían el butadieno principalmente a partir del carbón. Producían primeramente carburo en un horno; tratado con agua mediante el método conocido, el carburo era transformado en acetileno y éste, a su vez, en butadieno a través de varias etapas: aldehido acético, aldol, glicol butilénico y butadieno.

Una vez obtenido el butadieno es necesario proceder a la polimerización. De hecho, este fenómeno tendría lugar espontáneamente, si se le diera el tiempo necesario. Pero esto no es aceptable, industrialmente hablando; de modo que para acelerar el proceso, se recurre al uso de catalizadores.

Los alemanes usaban sodio metálico como catalizador; por eso llamaban **buna** al caucho sintético: **bu** por butadieno y **na** por natrium (sodio).

Para mejorar las características del caucho sintético, se recurre al procedimiento de agregar otros hidrocarburos, que se polimerizan junto con el butadieno y forman parte de la cadena del polímero final. Este procedimiento se llama **co-polimerización.**

Los dos tipos más usados de caucho sintético son el **buna s** y el **buna n.** El primero es el co-polímero de butadieno y estireno; el segundo, de butadieno y acrilonitrilo.

En realidad, al final del proceso de polimerización, lo que se tiene es un látex sintético, del cual se obtiene el caucho sintético por coagulación con un ácido en forma semejante al caucho natural. En otras palabras, lo que se tiene es un polímero del tipo de caucho con muchas de las características del caucho natural. Puede ser vulcanizado; forma compuestos y puede ser mezclado con otros materiales, obteniendo propiedades semejantes a las de los compuestos y mezclas que se obtienen con el caucho natural.

Para completar esta reseña, nombraremos los diferentes tipos de sintéticos que son los más usados hoy día por la industria de la goma.

Indicaremos en primer lugar la familia química y luego, el nombre comercial de algunos de los productos más representativos.

1. Polímeros y co-polímeros del butadieno: **buna s** y **buna n.**
2. Polímeros del isobutadieno: **butilo.**
3. Polímeros del cloropreno: **neoprene.**
4. Polisulfuros orgánicos: **thiokol.**
5. Polímeros del cloruro de vinilo: **koroseal y vinilyte.**

Los tipos enumerados como N.os 4 y 5 no son precisamente cauchos, pero son substancias similares que tienen usos de importancia en la industria de la goma, y que han creado nuevos campos para esta industria.

B) HISTORIA

En 1826, Faraday descubrió la fórmula que indica la composición química del caucho: $C_5 H_8$.

Años después, en 1860, el químico inglés Grenville Williams consiguió aislar el isopreno por medio del calor.

El francés Bouchardat (1879) transformó el isopreno en una substancia parecida al caucho y sugirió que la molécula de éste era un polímero.

El primer caucho sintético de que se habla en la historia se produjo cuando William Tilden preparó isopreno a partir de la trementina y una pequeña cantidad del preparado quedó olvidada en un armario y fué encontrada varios meses después convertida en una goma pegajosa (1892). Se trataba de un caso de polimerización espontánea.

En 1910, Kiriakides, de la Hood Rubber Co. desarrolló el método para producir butadieno a partir del aldol, que fué el que usaron los alemanes para obtener el buna.

El profesor Friedrich Gergius, de Heidelberg, desarrolla en 1917 el proceso de la hidrogenación. Llega a obtener hidrocarburos mediante la introducción de carbón pulverizado en una atmósfera de hidrógeno a presión. Esos experimentos fueron de una importancia incalculable en el desarrollo de la química de los hidrocaburos, y mostraron la manera de obtener gasolina del carbón y la forma de modificar muchos hidrocarburos naturales no saturados para fines útiles.

En 1908, Bone y Coward habían estudiado la descomposición térmica del etano y etileno y llegaron a la conclusión de que uno de los efectos era la obtención de compuestos no saturados más activos, mediante la remoción de parte del hidrógeno.

N. Jelinskii fué uno de los primeros que usaron medios catalizadores en la descomposición térmica de los hidrocarburos y fué seguido en este camino por muchos competentes investigadores. Alrededor de 1930 se empezó a apreciar en toda su importancia la descomposición por deshidrogenación catalítica y produjo cambios revolucionarios en la preparación de combustibles para motores.

Sin todo este fundamento, habría sido imposible desarrollar los procesos para preparar butadieno a partir del butano o buteno por medio de la deshidrogenación catalítica.

En 1914, antes de la primera guerra mundial, los alemanes descubrieron la manera de polimerizar el dimetil-butadieno. Durante la guerra fabricaron sintéticamente unas 2.350 ton. de caucho metílico, pero esta producción no se justificaba comercialmente porque se obtenía un producto de bastante mala calidad con un proceso excesivamente largo.

Las investigaciones sobre caucho sintético, llevadas a cabo por los doctores Ostromislensky y Maximoff de la U. S. Rubber Co. en 1921, los llevan a producir sintéticamente el butadieno a partir el alcohol etílico y del aldehido acético y dos años más tarde obtienen el caucho sintético por la polimerización del butadieno emulsionado en una solución de jabón.

En 1925, Du Pont inició la investigación sobre caucho sintético, basado en los trabajos del padre Julius Nieuwland de la Universidad de Notre Dame. Esto tuvo como resultado el desarrollo del neoprene, que fué lanzado al mercado en 1932. Este es un polímero del cloropreno desarrollado por W. H. Carothers, continuando las experiencias del padre Nieuwland sobre polimerización del acetileno.

Durante esta misma época, la I. G. Farbenindustrie continuaba las investigaciones que permitieron iniciar, en 1935, la producción industrial de caucho sintético tipo buna, en Alemania.

La experiencia de los resultados obtenidos por los alemanes y la necesidad de atender las exigencias de la industria de la goma durante la última guerra

mundial, consolidaron la industria del caucho sintético en forma tal,que se puede prever un reemplazo total del producto natural por el sintético dentro de un futuro no muy lejano.

C) DESCRIPCION

Los principales tipos de caucho sintético son: Buna S (GR-S) - Neopreno (GR-M) - Butilo (GR-I) - Buna N (GR-A).

1. BUNA S (GOVERNMENT RUBBER, STYRENE)

Este es el caucho sintético que fué usado para reemplazar al natural en la fabricación de neumáticos y en la mayoría de sus aplicaciones con ocasión de la segunda Guerra Mundial. Fué seleccionado para esto por el Gobierno de los Estados Unidos por recomendación de los industriales del caucho en atención a su gran semejanza con el caucho natural en sus propiedades y comportamiento, y por ser especialmente apto para entrar en la elaboración de los productos con la maquinaria existente en la industria. También contribuyó a esto la existencia de materias primas apropiadas para elaborarlo.

Químicamente, es un copolímero de butadieno y estireno (feniletileno), en una proporción de 71% y 29%, respectivamente. Es preparado emulsionando los componentes en presencia de un agente ad hoc, p. ej. estearato de sodio. La copolimerización se produce por acción catalítica en un proceso que toma de 12 a 16 horas y una temperatura de cerca de 130°F.

Se toman precauciones para evitar un peso molecular muy alto que significaría un caucho muy difícil de trabajar. El proceso es detenido cuando se tiene un 80% de los componentes ya polimerizados; esto se realiza agregando un agente negativo, como la hidroquinona. El saldo de los componentes es separado por destilación. El látex resultante es uniformado, coagulado, lavado, secado y comprimido en balas que se despachan con un peso de 75 lbs.

Por ser el GR-S un producto sintético, es posible producir diferentes tipos con propiedades específicas para muchas y diversas aplicaciones. Como ilustración de lo anterior puede citarse el hecho de que hasta la fecha se han producido más de 400 polímeros del tipo GR-S.

Otra razón del éxito del GR-S es la posibilidad de incorporar al látex, antes de la coagulación, otras materias como el negro de humo, óxido de zinc, etc., lo que representa una gran economía en las faenas posteriores, ya que se evita el trabajo de mezclar el caucho con estos productos, que entran en gran escala en la constitución de las mezclas definitivas, significando una fuerte disminución de los costos de elaboración de los artículos de goma.

CAUCHO FRIO

Un aspecto muy importante e interesante de la industria del caucho sintético ha sido el desarrollo del caucho frío; éste es un caucho tipo GR-S que ha sido producido a temperaturas inferiores a la ya citada de 130°F. Las más usuales son 41°F, 14°F y 0°F. Normalmente, un descenso de la temperatura del proceso produciría un enorme incremento del tiempo empleado en el mismo. Ha

sido necesario, para llegar a este estado de avance, el descubrimiento de las propiedades de ciertos productos químicos que aceleran notablemente la polimerización.

La estructura molecular mucho más uniforme del caucho frío hace que sus propiedades mejoren notablemente en comparación con los tipos corrientes. Esto se debe a que mientras más baja es la temperatura del proceso hay menos diversificación en el proceso de la polimerización.

2. NEOPRENO (GOVERNMENT RUBBER-MONOVINYLACETILENO)

Ya se han dado algunos datos relativos a la historia de este tipo de caucho. Siendo éste un producto sintético, tal como el GR-S, este nombre es genérico para una serie de polímeros del cloropreno, cada uno de los cuales ha sido desarrollado para un uso específico.

El GR-M se obtiene en forma de pequeños tallos de 14" de largo, que se van formando a partir de una película que se obtiene por coagulación del látex respectivo.

El neopreno tiene en alto grado una serie de características que no tiene el caucho natural. Es especialmente resistente a la acción de los aceites, luz solar y ozono. Tiene gran resistencia a la oxidación y calor, y hasta cierto punto, se puede decir que es resistente al fuego. Todo esto hace que, aunque sus propiedades dieléctricas no son tan buenas como las del caucho natural, se use como aislación en los casos en que la resistencia a los aceites, ozono y efecto corona es de gran importancia.

El neopreno vulcaniza con óxido de zinc, o litargirio. El azufre actúa como acelerador. Al usar litargirio se obtienen productos de gran resistencia al agua y al vapor. Con el neopreno no se puede hacer caucho duro.

3. BUTILO (GOVERNMENT RUBBER-ISOBUTYLENE)

Este sintético es un copolímero de isobutadieno e isopreno; este último entra en 2-2.1|2%.

Se produce mezclando los componentes con ayuda de un disolvente común y tratándolos a 40° C con un catalizador especial que los convierte en butilo. No se obtiene en forma de látex. Su estado varía desde un agua blanca hasta un sólido de color ámbar, muy sensible al calor y a la compresión.

Comercialmente se entrega mezclado con pequeñas cantidades de un antioxidante.

El butilo es químicamente muy diferente del caucho natural y de los otros sintéticos. Es totalmente incompatible con el natural y no deben mezclarse en crudo. Tampoco puede hacerse caucho duro con el butilo.

La gran ventaja del butilo es su gran resistencia a las acciones químicas y su muy baja permeabilidad a los gases. Su permeabilidad a los gases es sólo 10% de la del caucho natural, lo que lo hace muy indicado para su uso en las cámaras de aire para neumáticos, y es en esto que se consume la mayor parte de la producción de butilo.

4. BUNA N (GOVERNMENT RUBBER-ACRYLONITRILE)

Estos sintéticos son copolímeros del butadieno y del acrilonitrilo.

Los principales productores del Buna N son los siguientes que se indican junto con el nombre comercial de sus productos:

Firestone Tire & Rubber Co., Butaprene.

Goodyear Tire & Rubber Co., Chemigum.

B. F. Goodrich Chemical Co., Hycar.

The Enjay Co., Perbunam.

Variando la relación butadieno-acrilonitrilo, se producen distintos polímeros cuyas propiedades se resumen como sigue: cuanto más acrilonitrilo, mejor resistencia a los aceites; menos acrilonitrilo, mejor flexibilidad a bajas temperaturas.

La mayor ventaja del Buna N es su gran resistencia a los aceites, gasolina y disolventes del tipo aromático.

Es posible producir muy buenos cauchos duros con este sintético.

Por sus propiedades tuvo gran uso como revestimiento de estanques de gasolina a prueba de balas (self-sealing) durante la guerra. Su buena adherencia con los metales ayudó mucho en este sentido. Lo fino de su grano hace que el latex de Buna N se use mucho en la impregnación de papel para producir láminas muy fuertes y con gran resistencia a la acción del agua, aceites y disolventes. Estos papeles son muy usados como envolturas de protección y como empaquetaduras.

3. Caucho regenerado

A) DESCRIPCION

Se denomina con este nombre el producto obtenido por el tratamiento de los residuos de artículos de caucho ya sea como excedentes de la fabricación o como recolección de objetos fuera de uso.

Los diferentes desechos de goma pueden clasificarse en dos tipos principales:

a) AQUELLOS QUE CONTIENEN ALGUN TIPO DE TELA

Neumáticos;

Bolsas de agua (molde interior o alma usado en la vulcanización de los neumáticos).

Calzado;

Artículos mecánicos y otros varios.

b) LOS QUE NO TIENEN TELA

Cámaras de aire;

Llantas sólidas;

Bolsas de agua;

Artículos varios.

Debe tenerse presente que el caucho regenerado no es un caucho «desvulcanizado», ya que el azufre que estaba originalmente combinado con el caucho sigue en esta combinación química después de terminados los procesos de regeneración o recuperación, como también se le llama; y aun más, el poco azu-

fre libre que siempre existe en los artículos de goma, debido al calor usado en los procesos citados, llega a combinarse totalmente.

B) METODOS DE RECUPERACION O REGENERACION:

El tipo de desecho a tratar y la clase de regenerado que se desea obtener determinan el proceso a emplear para la regeneración.

Uno de los métodos más empleados es el siguiente, que en todo caso dará una idea de la forma general de proceder en esta industria.

PROCESO DE REGENERACION POR DIGESTION ALCALINA

Este nombre se deriva del hecho de que los tejidos contenidos en el desecho —principalmente derivados de neumáticos— son extraídos con ayuda de la soda cáustica por un proceso de disolución de la celulosa.

Tratándose de neumáticos, lo primero es separar las pestañas cuya alma está formada por hebras de alambre de acero. Luego los trozos de material son molidos entre rodillos trituradores. El desecho, una vez molido, es pasado entre separadores magnéticos con el objeto de extraer todos los residuos de metales magnéticos que pueda contener.

Luego viene el tratamiento con soda cáustica, que se hace en estanques o autoclaves que tienen doble pared con el objeto de tener una camisa de vapor para proporcionar el calor necesario al proceso a que está sometida la solución, la que se mueve por medio de agitadores mecánicos durante todo el tiempo, que oscila entre 8 y 24 horas. La capacidad de los autoclaves es de dos a cuatro toneladas de material. La solución usada es de una concentración de 4 a 8%, a la que se le agregan algunos otros agentes químicos que le comunican al producto final las cualidades deseadas en cada caso. Se usa vapor de 160 a 200 libras/pulg^2 de presión.

Terminado el proceso de la digestión en soda, el material es pasado a los estanques de lavado y luego sobre mallas, en las que es dejado prácticamente libre de materias extrañas. Luego, es llevado a una prensa estrujadora para extraerle la mayor parte del agua del lavado, y finalmente es secado en transportadores a unos 200° a 250° F de donde sale con un residuo de humedad de 3 a 5%.

Terminado el proceso ya descrito, el material es pasado por un molino laminador donde se le agregan generalmente otros ingredientes, y luego es pasado por un molino refinador con el objeto de separar todos los trozos de material que estén todavía duros y que salen en forma de pequeñas partículas que se separan fácilmente.

Finalizada esta primera refinación, el regenerado está en condiciones de ser colado. Lo que se hace mediante una tubera, que es una máquina que consta de un tornillo que empuja el material a presión por dentro de un tubo horizontal, al extremo del cual se pueden colocar plantillas para conformar el material y que, en este caso, termina en una malla con aberturas de 0,020 o 0,025", mediante la cual se separan los metales no magnéticos, los últimos residuos de acero y cualquier otra impureza dura.

El proceso termina con una última refinación de la que sale el caucho en forma de lámina delgada, que se va enrollando en un tambor de dimensiones adecuadas; y cuando se ha alcanzado el espesor deseado se hace un corte paralelo al eje del tambor, retirando el material en forma de planchas rectangulares que se almacenan en pilas, previo empolvamiento con talco u otro lubricante para evitar que se peguen unas con otras.

Otros procesos usan ácido sulfúrico o hidroclórico y tratamientos finales por vapor directo.

Finalmente debe anotarse la recuperación por simple molienda en las mismas fábricas donde se produce el desecho, con el fin de aprovecharlo como relleno.

4. Vulcanización

A) HISTORIA

El descubrimiento de la vulcanización, que tuvo lugar en 1839, puso los fundamentos de la actual industria del caucho.

El uso de este material era muy escaso hasta entonces a pesar que sus propiedades eran muy apreciadas. Pero la variación de su elasticidad bajo la acción de los cambios de temperatura, la destrucción provocada por el aire y la luz solar y, finalmente, lo molesto de la pegajosidad hicieron retardar el desarrollo de la industria y el público llegó a ser escéptico respecto de la verdadera utilidad de este material.

Como un síntoma de estos fenómenos, se puede citar la variación de las importaciones de caucho en los Estados Unidos durante años. En 1834, se importaron más de 540 toneladas y en los años siguientes esta cifra fué bajando hasta llegar a 260 toneladas en 1840. Quince años más tarde, la importación de este artículo subía a 2.150 toneladas anuales. En el año 1940 alcanzó a 811.600 toneladas.

Mucho se ha hablado del descubrimiento de la vulcanización como un fenómeno casual, lo que no es exacto. No fué por una mera casualidad que Charles Goodyear, después de una larga y agotadora investigación, llegó a establecer el fenómeno de la vulcanización y a describir las propiedades de la substancia vulcanizada. El conocía de antemano alguno de los efectos del azufre sobre la goma y estaba experimentando de diversas maneras, en busca de un procedimiento para «secar» la goma y poder así fijar sus propiedades.

Damos a continuación algunos datos de interés histórico sobre este asunto.

En el año 1832, el químico alemán Luedersdorff descubrió que al disolver caucho en esencia de trementina y depositarlo luego en forma de película, ésta perdía toda su pegajosidad cuando el disolvente contenía una cierta proporción de azufre.

En los Estados Unidos, más o menos por la misma época, Nataniel Hayward hizo experimentos en la misma y en otras formas para apreciar el efecto del azufre sobre la goma.

Goodyear ayudó a Hayward a obtener una patente para sus procedimientos y posteriormente se la compró. El método de Hayward consistía en exponer a los rayos solares una mezcla de goma y azufre. Goodyear reconoce que

ésta fué la primera idea que tuvo del efecto del azufre sobre la goma y que de ahí partieron todos sus experimentos que lo condujeron al resultado final. Así, no fué una mera casualidad que él se fijara en el efecto del calor directo del fuego sobre una tela impregnada de caucho que él había dejado expuesta a dicha acción. Eso sí que fué una suerte que en las mezclas con que experimentó Goodyear hubiera cierta cantidad de carbonato básico de plomo como impureza, lo que facilitó el fenómeno, ya que actuó como el primer acelerador conocido en la historia de la vulcanización.

En Inglaterra, Thomas Hancock trabajaba desde el año 1819 en productos de caucho y su principal preocupación era «secar» el caucho.

En 1842, un amigo suyo, Mr. Brockedon, le hizo conocer unas muestras vulcanizadas por Goodyear. Al notar la presencia del azufre en las muestras empezó a experimentar con él, hasta que llegó a descubrir él también el proceso de la vulcanización. Se dice que fué el mismo Brockedon el que sugirió el término «vulcanización», durante una reunión de varios amigos, en la que Hancock manifestó su preocupación por encontrar una palabra que designara apropiadamente el fenómeno recién descubierto.

Como dato de interés, anotamos el hecho que a principios de este siglo se ha encontrado en Europa, especialmente en Alemania, caucho vulcanizado fósil. Según se ha establecido, éste proviene de los restos de un arbusto que hoy sólo existe en Africa y que se fosilizaron en un ambiente de lignita que contenía azufre, lo que con el tiempo y la influencia de la presión terrestre, causó la vulcanización del caucho que contenían las ramas del arbusto citado.

B) ASPECTOS TEORICOS DE LA VULCANIZACION

Se denomina vulcanización el proceso que se realiza a cierta temperatura y presión, mediante el cual el azufre se une íntimamente con el caucho; pero sin que se pueda dictaminar, a pesar de las investigaciones que se han hecho, si se trata de una verdadera combinación química o de un fenómeno físico de adsorción. El azufre puede agregarse en estado libre o bajo la forma de sulfuros o polisulfuros metálicos u orgánicos.

Hablamos de caucho y azufre en caliente porque, con la sola excepción del neopreno, es un fenómeno que se cumple exclusivamente entre el caucho y el azufre, y el procedimiento en caliente es de uso casi universal, como se verá más adelante. La temperatura a usar debe ser superior a 120° C (punto de fusión del azufre: 119.25° C) y se usa normalmente 150° C, llegando algunas veces hasta 180° C, que puede considerarse como un máximo para este proceso. El objeto de la mayor temperatura es, según parece, producir una despolimerización apropiada en el caucho, ya que si no, la vulcanización no empieza a producirse.

La cantidad de azufre que entra en la reacción es variable, pero tiene un máximo de 47% del contenido de caucho. Hoy día se usan habitualmente proporciones que varían entre 0.5 y 4% en las mezclas habituales; algunos compuestos especialmente duros usan 25 a 30% de azufre y se necesita entre 45 y 50% para obtener el caucho duro propiamente tal.

La teoría química más aceptada es la que considera al azufre formando un punto de enlace entre las moléculas de grado «n» de polimería, dando lugar

a fórmulas de constitución con elementos del tipo siguiente, con lo que disminuye el grado de polimería:

Esto explicaría la posibilidad de una combinación en proporción variable, de azufre, ya que este elemento uniría un mayor o menor número de moléculas reduciendo el grado de polimería de acuerdo con ello; en el caso máximo —caucho duro— el grado de polimería se reduciría a la unidad.

Las principales objeciones a la teoría química residen en el hecho de que el caucho vulcanizado no representa una substancia química definida, es decir, una especie química o cuerpo puro, y que la combinación no está caracterizada por una constante física propiamente tal.

Creemos suficiente la información anotada dado el objeto de esta descripción.

C) METODOS DE VULCANIZACION

Existen varios métodos de llevar a efecto el proceso de la vulcanización. La elección del que sea más conveniente adoptar dependerá tanto de la naturaleza del objeto que se va a fabricar, como de su forma y tamaño, y también del uso a que se va a destinar.

Los principales sistemas son:

1. Vulcanización en prensas;
2. Vulcanización por vapor directo en autoclave;
3. Vulcanización con calor seco en autoclave;
4. Vulcanización en frío o autovulcanización.

D) CAUCHO Y AZUFRE

Como ya se ha dicho, el azufre es un elemento esencial en la industria de goma, y entra en las diferentes mezclas ya sea como un elemento aislado o en forma de combinaciones químicas que liberan el azufre en el proceso de la vulcanización.

El tipo de azufre usado industrialmente es el llamado azufre rómbico; en la fabricación de la goma se requiere que esté finamente dividido y tenga una pureza de 99.9%.

Antes de 1906 era corriente usar proporciones de azufre en relación al caucho del orden de 10% y mayores. Después de la fecha indicada, con el descubrimiento de los aceleradores orgánicos, esta cantidad ha bajado substancialmente. En la mayoría de los artículos se usa hoy día proporciones de 2 a 3% de azufre, llegando en los muy finos a 0,5% y suele subir en otros casos hasta 4%.

No nos referiremos ahora a las gomas duras, en las que aumenta la proporción de azufre, como ya se ha dicho, por otras razones.

En ciertos artículos que requieren una resistencia especial a la acción del tiempo o del calor, se usan bisulfuros orgánicos como agentes vulcanizadores.

Se llega a usar compuestos orgánicos del selenio para producir ciertas características especiales.

El selenio y el teluro, como auxiliares de la vulcanización, se usan en forma de polvos muy finos y contribuyen a dar una especial resistencia al calor, a la vez que aceleran la vulcanización. El selenio, además, contribuye a aumentar la dureza de la goma, por lo que se le usa especialmente en la preparación de caucho duro.

E) AGENTES CATALIZADORES

En un comienzo se usaron mezclas de caucho y azufre solamente: pero bien pronto se descubrió que al agregar ciertos óxidos y sales metálicas se acortaba el tiempo de vulcanización y se podía disminuir apreciablemente la cantidad de azufre.

Los principales productos usados fueron: carbonato básico de plomo, litargirio, cal, magnesia y óxido de zinc. Lo que pasa es que estos productos, en presencia de los ácidos grasos que contiene el caucho, activan la acción de las proteínas, que son de por sí aceleradores suaves. Hasta hoy día, algunos de ellos, muy especialmente el óxido de zinc, son componentes habituales de las diferentes gomas elaboradas.

En 1906, Oenslager descubrió que la presencia de ciertas substancias orgánicas nitrogenadas aceleraba la reacción de la vulcanización. La primera de estas substancias usada en escala comercial fué la anilina, que tenía el grave inconveniente de ser muy venenosa. Posteriormente se vió que el producto de la reacción de la anilina con el sulfuro de carbono —la tiocarbanilida— era mucho menos venenosa y tenía aún mayor poder acelerante, y por esto desplazó a la anilina, siendo por muchos años el acelerador de uso comercial. Varios cientos de derivados y otros productos orgánicos fueron ensayados y usados con este fin, posteriormente. Hoy por hoy, los aceleradores orgánicos se han reducido a menos de una docena en total y casi todos son de la familia de los tiazoles y de las guanidinas. Los óxidos y sales metálicas aún se usan, como se dijo, pero como activadores de los aceleradores orgánicos.

Ya que se ha hablado de agentes catalizadores, deben citarse también los catalizadores negativos o retardadores que cumplen una función indispensable al evitar la prevulcanización en los procesos de elaboración en crudo. Substancias que tienen la propiedad citada son el ácido benzoico, salicílico, ftálico y aún el ácido esteárico. Su uso está limitado por el factor económico, ya que también alargan la vulcanización final.

C. T. R.