

*Nuevas tecnologías en la industria del caucho**

Marco Antonio Cardello

Representante de Uniroyal Chemical de Brasil

Introducción

La vulcanización es esencial para convertir compuestos elastómeros moldeables, altamente viscosos, en productos sólidos, útiles y estables. La misma importancia tiene el método y el equipo empleado para realizarla. La elección es amplia y depende de la forma y de la demanda del artefacto que será vulcanizado, los métodos de vulcanizado y los equipos existentes para obtener los resultados deseados de la forma más eficaz y eficiente posible.

Los agentes de vulcanizado son los reactivos esenciales en un compuesto de caucho. Sin los agentes de vulcanizado sería imposible mantener unidos en una cadena o en una red gigante un amplio número de moléculas necesarias para transformar un elastómero en neumáticos, mangueras, burletes o suelas de calza-

* Resumen de la conferencia ofrecida por el autor en la Universidad de Lima, 1995.

do. Los acelerantes orgánicos, por otro lado, permiten que la mezcla, el moldeado y la forma se haga con facilidad, aún a altas temperatura. El proceso de vulcanizado es rápido y atiende la demanda de productividad exigida en la industria del caucho por los consumidores de artefactos de goma.

El formulador que adquiere conocimientos para utilizar combinaciones ilimitadas de agentes de vulcanizado y acelerantes orgánicos y aplica con éxito estos conocimientos, concretando el máximo de propiedades físicas de acuerdo con su equipo para manufacturar artefactos de goma, recogerá como resultado incalculables beneficios.

Vulcanización

Todos los elastómeros son gigantes macromoléculas poliméricas, principalmente hidrocarburos naturales que poseen movilidad y que se mueven cuando son sometidos a la acción de una fuerza y están esquemáticamente representados en la figura 1. Durante la vulcanización estas macromoléculas se unen unas a otras formando una red gigantesca de macromoléculas con menos movilidad y movimiento. La unión se hace a través de enlaces cruzados entre las moléculas. Los enlaces cruzados se producen normalmente entre dos átomos de carbono, pertenecientes a diferentes cadenas moleculares, algunas veces sin carbono entre ellos. Esta red de macromoléculas cuyo movimiento y movilidad están ahora limitados, está también representada en la figura 1.



Figura 1

La velocidad con que la vulcanización o cura ocurre es directamente proporcional a la cantidad de calor y energía aplicada. Ya que la mayoría de los procesos de vulcanización son dependientes del calor, se puede concluir que cuanto más alta es la temperatura de vulcanización, menor será el tiempo empleado.

La figura 2, describe gráficamente esta relación.

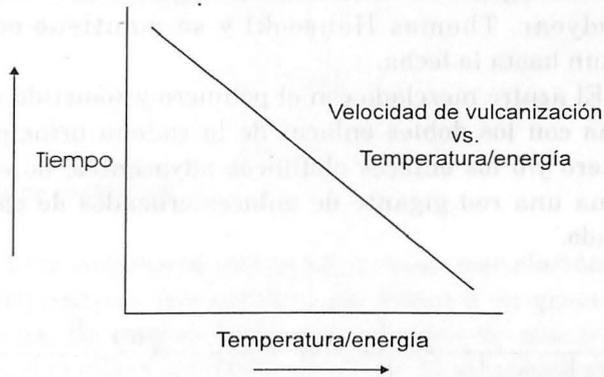


Figura 2

Métodos de vulcanización más conocidos

Los métodos de vulcanización más conocidos son:

Vulcanización estática:

Por compresión, por transferencia, por inyección y por vapor abierto (autoclave).

Vulcanización continua:

Puede ser por vapor abierto (tubo), por aire (caliente), baños de sal (LCM).

Microondas:

La diferencia entre los métodos estáticos y continuos es que, en el primero la pieza de goma permanece estática (sin movimien-

to) junto a una fuerza de calor, mientras que en el segundo el artefacto de caucho se mueve dentro de una fuerza de energía.

Agentes de vulcanización

Azufre:

Es el agente de vulcanización originalmente usado (Charles Goodyear, Thomas Hansook) y se mantiene como el más común hasta la fecha.

El azufre mezclado con el polímero y sometido a calor reacciona con los dobles enlaces de la cadena principal del elastómero y/o los enlaces olefinicos adyacentes; de esta manera forma una red gigante de enlaces cruzados de caucho vulcanizado.

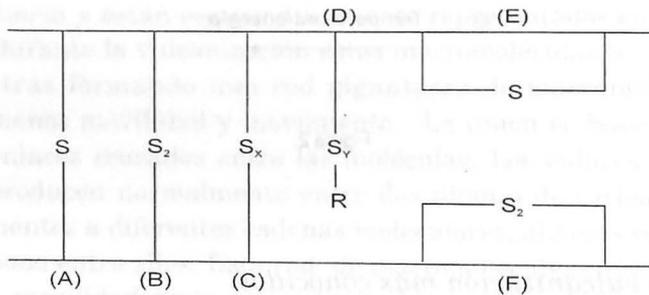


Figura 3

Perióxido

Para la vulcanización se emplean diversos perióxidos (dicumila, benzoilo) para lograr las uniones cruzadas.

Tienen la ventaja de que puede emplearse en polímeros tanto en insaturados (dobles enlaces) como con los saturados, ya que los oxidantes están en los átomos de hidrógeno de la cadena polimérica formando radicales poliméricos (Figura 4).

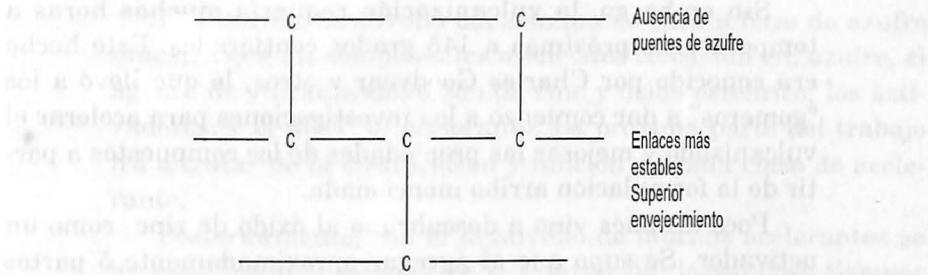


Figura 4

Óxidos metálicos

Este sistema se utiliza para vulcanizar elastómeros como el policloropreno, que contiene un átomo o un grupo activo en la cadena. Se emplea óxido como el óxido de zinc donde normalmente también interviene el óxido de magnesio para ayudar a controlar la reacción.

Resina

Existe un grupo de compuestos disfuncionales que son usados como agentes de vulcanización para ciertos elastómeros. De entre estos compuestos están:

a P-quinona dioxima, usada en la vulcanización de poliisobutelino-isopreno; la trietilenotetramina, usada en la vulcanización de elastómeros poliacrílicos; la hexametilenodiamina, usada en la vulcanización de elastómeros fluorados y las resinas fenol formaldehído, usadas en la vulcanización de los cauchos, etileno-propileno y polisobutileno-isopreno.

Sistema de cura por azufre

Un considerable progreso en la vulcanización del caucho con azufre ocurrió desde su invento. Inicialmente, los productores de caucho poseían una fórmula sencilla para trabajar que incluía los siguientes ingredientes:

- 100 partes de caucho natural
- 8 partes de azufre

Sin embargo, la vulcanización requería muchas horas a temperaturas próximas a 145 grados centígrados. Este hecho era conocido por Charles Goodyear y otros, lo que llevó a los "gomeros" a dar comienzo a las investigaciones para acelerar el vulcanizado y mejorar las propiedades de los compuestos a partir de la formulación arriba mencionada.

Poco después vino a descubrirse al óxido de zinc como un activador. Se supo que al agregar aproximadamente 5 partes de óxido de zinc a la fórmula caucho natural y azufre, reducíase a la mitad el tiempo de vulcanización. Aún así el proceso llevaba horas.

A principios del siglo XX, se descubrió que la anilina y algunos de sus derivados aceleran bastante el proceso de vulcanizado, cuando se asocia a los ingredientes ya conocidos por los formuladores. Este descubrimiento marcó el primer uso de un acelerante orgánico y permitió que el tiempo de vulcanización se redujera a una o dos horas.

El progreso en el aumento de la velocidad de vulcanización ocurrió muy rápidamente después que se descubrió que la anilina y algunos de sus derivados aumentaban sensiblemente la tasa de vulcanización.

Casi setenta años pasaron desde que se descubrió la vulcanización pero en apenas dos décadas, a comienzos del siglo XX, con el descubrimiento de otro acelerante orgánico, el mercaptovenzotiazol (MBT) y el hecho de que el ácido esteárico, naturalmente presente en el caucho natural, tenía un efecto activador en la vulcanización del caucho, se redujo considerablemente el tiempo a minutos usando una temperatura 145 grados centígrados.

Por lo tanto, la fórmula "patrón" de caucho llegó a los siguientes ingredientes:

	PR
Caucho natural	100
Azufre	3
Óxido de zinc	5
Acido esteárico	1
MTB	1

El histórico desarrollo del sistema de cura a base de azufre muestra que los componentes esenciales consisten en: azufre, el agente de vulcanizado; óxido de zinc y ácido esteárico, los activadores; y el MBT, el acelerante. La próxima parte del trabajo irá a tratar de la clasificación y función de cada clase de acelerante.

Posteriormente, con el desarrollo de muchos acelerantes se ha modificado el sistema de vulcanización, lográndose tiempos tan cortos o tan largos como requieran las circunstancias y se ha posibilitado una amplia libertad para controlar las características tanto del proceso como del producto final.

La eficiencia se mide con un instrumento llamado curómetro. El resultado más simple de un análisis de este instrumento nos da una curva como la mostrada en la siguiente página y donde el torque es la fuerza aplicada a la probeta y registrada en la ordenada "Y", mientras que en "X" se registra el tiempo. El torque inicial T (1) es ligeramente mayor que el torque mínimo T (min), porque la temperatura del compuesto está a temperatura ambiente y todavía no ha alcanzado la temperatura de la cavidad. Luego la temperatura del compuesto aumenta llegando a la temperatura de la cavidad. La viscosidad cae y alcanza un grado mínimo T (min). Sin embargo en ese momento se inicia la vulcanización y la viscosidad vuelve a aumentar hasta alcanzar un grado máximo T(max) cuando la vulcanización está completa (Fig. 5).

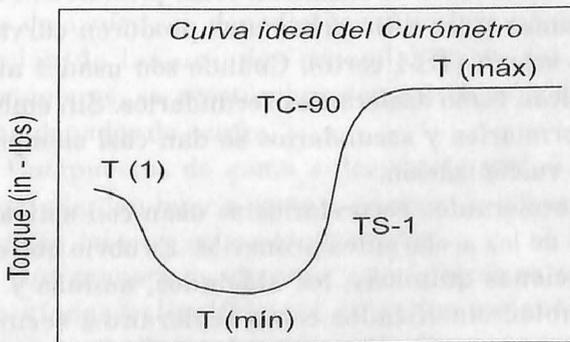


Figura 5

Los puntos críticos a lo largo de la curva (TS-1 y TS-90) dan importantes informaciones a los técnicos. TS-1 es el tiempo necesario para que el torque aumente una unidad arriba de $T(\min)$ torque mínimo. TC-90 es el tiempo necesario para que el torque alcance el 90% (cura óptima) de su troqué máximo $T(\max)$

El tiempo de *scorch* da al formulador la indicación del tiempo, dentro del cual el compuesto permanecerá plástico y moldeable. Este tiempo debe ser utilizado para procesar y dar forma al compuesto antes que se comience a vulcanizar.

Obviamente, la cura óptica (TC-90) es el área de la curva que el formulador tiene por objetivo alcanzar, pues lleva al artefacto a adquirir las propiedades máximas.

Esta simplificación superficial, de la operación del curómetro y la obtención de la curva en un gráfico, fue necesaria para facilitar la explicación de los diferentes tipos y funciones de los acelerantes en un compuesto de goma.

Clasificación y grupos químicos de los acelerantes

Los acelerantes orgánicos están divididos en ciertos grupos químicos, con base en la composición química de cada acelerante. En la tabla 1 están listados dos grupos.

Cada grupo está clasificado como acelerante primario o secundario, dependiendo de la activación del grupo (tasa de vulcanización) en compuestos elastoméricos. Por ejemplo, los tiazoles y sulfenamidas son conocidos por producir curvas de vulcanización reométricas clásicas, con tiempo de *scorch* adecuado; de este modo se clasifican como primarios. Por otro lado, las tiuramas y los ditiocarbamatos producen curvas reométricas más *scorch* (TS-1 corto). Cuando son usados aisladamente se clasifican como acelerantes secundarios. Sin embargo, acelerantes primarios y secundarios se dan casi siempre en el sistema de vulcanización.

Los acelerantes secundarios se usan con activadores o iniciadores de los acelerantes primarios. Es obvio que debido a sus composiciones químicas, los aldehídos, aminas y guanidinas son también clasificados como acelerantes secundarios. La tabla 1 resume este asunto.

Tabla I
Clasificación y grupos químicos de acelerantes

Grupo químico	Clasificación	Tasa de vulcanización
Tiazoles (MBT, MBTS)	Primario	Medio rápido
Sulfenamidas (CBS, TBBS, MBS)	Primario	Rápido de acción
Retardada, Tiuramas (TMTD, TMTT)	Secundario	Rápido
Ditiocarbamatos (ZMDC, ZEDC)	Secundario	Muy rápido
Aldehidoaminas	Secundario	Rápido
Guanidinas (DPG, DOTG)	Secundario	Medio

Para mejorar otras propiedades –como resistencia a la temperatura, al envejecimiento y a agentes atmosféricos– se utilizan diversos aditivos. Para esto se suelen emplear también diferentes sistemas conocidos como: vulcanización eficiente (E-V) y vulcanización semieiciente (SEMI E.V).

Sistemas de cura eficiente y semieiciente

Los sistemas de cura eficiente y semieiciente derivan del uso más eficiente del azufre en esos sistemas y son muchas veces conocidos como sistemas de cura sin (bajo de) azufre, porque poco o ningún azufre libre se usa en el compuesto. Aunque el término “sin azufre” sea inadecuado, ya que los átomos de azufre son donados por el acelerante orgánico en la formación de las uniones cruzadas entre las cadenas de los elastómeros, se acostumbra denominar este sistema como sistema donador de azufre.

Compuestos de goma vulcanizada por el sistema convencional pierden buena parte o retienen bajas propiedades físicas después del envejecimiento por calor.

Una manera de eliminar estos efectos es reducir el número de uniones polisulfídricas entre las cadenas moleculares y elastómeras. Tal reducción está acompañada del uso de gran cantidad de acelerantes donadores de azufre en relación a pequeña cantidad o ningún azufre libre. Cuando ningún azufre libre se utiliza, el sistema donador de azufre se llama sistema

de vulcanización eficiente (E.V), ya que el uso de azufre disponible para la vulcanización se torna eficiente. Cuando se usa una pequeña cantidad de azufre libre en relación a la cantidad de acelerantes donadores de azufre, el sistema se llama sistema semieiciente o (SEMI-E.V). Estos sistemas poseen gran estabilidad térmica, excelente resistencia al calor y menor tendencia a la reversión en los compuestos de goma natural (Tabla II y III). Por otro lado, estos sistemas poseen menor resistencia a fallas cuando son sometidos a fatiga por flexión, posiblemente en razón del menor número de enlaces polisulfídricas, las cuales contribuyen para una mayor rigidez y menor elasticidad de la red de enlaces de las cadenas moleculares. Por lo tanto, un formulador debe constantemente esforzarse en seleccionar un sistema de vulcanización que pueda producir un buen equilibrio en todas las propiedades deseadas.

TABLA II
Fórmulas para obtener superresistencia al calor y buena seguridad
de proceso con caucho natural

	Masterbach		PHR
Lámina humeada			100.0
Óxido de zinc			5.0
SRF			75.0
Laurex			2.5
Resina hidrocarbónica sat.			3.5
Ostamine			1.0
Total			187.0
	A	B	C
Master de caucho natural	187.0	187.0	187.0
M-B-T-S	1.5	—	—
Azufre	3.0	—	—
TMTD	—	3.0	—
TETD	—	—	3.0
Total	191.5	190.0	190.0
Propiedades del compuesto			
Mooney scorch @ 120° C			
Tiempo de scorch	17'	11'	26'
Tasa de cura	5'	5'	13'
Propiedades físicas no envejecidas			
Prensado 15' @ 145° C			
Tensión de ruptura – PSI	2.460	2.250	1.830
Alargamiento de ruptura – %	460	450	490
Dureza shore A	70	62	56
Propiedades después del envejecimiento de 144 horas @ 100° C			
Prensado 15' @ 145° C			
Tensión de ruptura, % retenido	53	85	91
Alargamiento. 5 retenido	59	64	64
Dureza shore A, variación	+14	+6	+8
Propiedades después del envejecimiento de 144 horas en bomba de oxígeno @ 70° C			
Tensión de ruptura, % retenido	68	84	86
Alargamiento, % retenido	68	93	89
Dureza Shore A, variación	+1	0	+1

TABLA III
Fórmulas para obtener superresistencia al calor y
buena seguridad de proceso con SBR

	Masterbach		PHR
SBR 1503			100.0
Óxido de zinc			5.0
SFR			50.0
Resina hidrocarbónica sat.			5.0
Octamine			1.0
Total			161.0
	A	B	C
SBR Masterbach	161.0	161.0	161.0
M-B-T-S	1.7	—	—
Azufre	2.0	—	—
TMTD	—	3.0	—
TETD	—	—	3.0
Total	164.7	164.0	164.0
Propiedades del compuesto			
Mooney scorch @ 145° C			
Tiempo de scorch	54'	12'	24'
Tasa de cura	Arriba 60'	6'	18'
Propiedades físicas no envejecidas			
Prensado 20' @ 152° C			
Tensión de ruptura — PSI	2.340	2.810	2.600
Alargamiento de ruptura — %	900	740	850
Dureza shore A	54	60	56
Propiedades después del envejecimiento de 72 horas @ 120° C			
Prensado 15' @ 145° C			
Tensión de ruptura, % retenido	57	88	84
Alargamiento, % retenido	11	67	72
Dureza shore A, variación	+24	+4	+4
Propiedades después del envejecimiento de 144 horas en bomba de oxígeno @ 80° C			
Tensión de ruptura, % retenido	81	88	78
Alargamiento, % retenido	73	88	82
Dureza shore A, variación	+8	+5	+3