

Capítulo 1: Los polímeros y el caucho

En el **capítulo 1 "Los polímeros, el caucho"** se desarrolla un análisis de los diferentes tipos de polímeros y se realiza un detalle del avance histórico y su incidencia en las actividades humanas. Se avanza en una clasificación de los mismos y se describe la relación existente entre las diferentes cadenas poliméricas y sus propiedades químicas y físico-mecánicas.

Así mismo se muestra una descripción detallada de los cauchos naturales, su origen y descubrimiento, su proceso de extracción y la situación actual del recurso. Se aborda además, el carácter modelador de la geopolítica en la región amazónica que tuvo el auge de la extracción del caucho. Se realiza la descripción detallada de los cauchos sintéticos, se analiza en forma particular el caucho estireno butadieno goma, SBR, principal polímero constituyente de los neumáticos.

1. LOS POLIMEROS.

1.1. Definición.

Existen en la naturaleza conglomerados de átomos formando grandes moléculas, llamadas precisamente macromoléculas. Constituidas por cientos de miles de átomos que le confieren la característica de poseer pesos moleculares muy elevados. Los polímeros son un caso particular de macromolécula, tienen una unidad que se repite a lo largo de toda la misma. (McMurry J. , 2012)

Se denominan monómeros a estas pequeñas moléculas que se combinan entre sí mediante un proceso químico, llamado reacción de polimerización. La unión de todas estas pequeñas moléculas da lugar a una estructura de constitución repetitiva en el polímero y la unidad que se repite regularmente a lo largo de toda la molécula, se conoce como unidad monomérica. Existen dos grupos de polímeros: aquellos producidos artificialmente denominados sintéticos o industriales y los que produce la naturaleza denominados biopolímeros. (Hermida Elida, 2011)

El término polímero proviene del griego *poli* y *mers*, que significan muchas partes, y una definición de estas grandes moléculas sería *"sustancias de mayor masa molecular entre dos de la misma composición química resultante de un proceso de polimerización"*. (Askeland Donald R, 1998)

1.2. Historia de los polímeros.

Dado que la mayoría de los químicos e ingenieros químicos están involucrados en alguna fase de la ciencia o tecnología de los polímeros, algunos han llamado a esta era como la edad de la química de los polímeros. Pero esto en realidad no es tan así, ya que siempre hemos vivido en la era de los polímeros. Los antiguos griegos clasificaban toda la materia como animal, vegetal y mineral. Los alquimistas enfatizaron en las propiedades de los minerales, pero los artesanos medievales pusieron el acento en la materia animal y vegetal. Todos en gran parte polímeros y de gran importancia en la vida tal cual la conocemos.

Los primeros humanos aprendieron como procesar, teñir y tejer las proteínas naturales. Fibras de lana y seda, y las fibras de carbohidratos de lino y algodón. Civilizaciones americanas precolombinas como los aztecas utilizaban el caucho natural proveniente de la jeba (*hevea brasiliensis*) para hacer artículos elásticos.

El término polímero, deriva más concretamente de polimérico, fue acuñado en 1832 por Berzelius, pocos años luego del experimento de Wohler quién sintetizó urea a partir de compuestos inorgánicos, marcando del fin de la teoría de la fuerza vital, que asumía que las sustancias orgánicas, que se encontraban en los seres vivos, poseían dicha fuerza y era imposible de replicar. En realidad, hubo poco progreso en la química orgánica hasta la década de 1850, cuando Kekulé desarrolló la técnica actualmente aceptada para escribir formulas estructurales. Sin embargo, esto hay que remarcarlo, los científicos de polímeros mostraron un talento importante para realizar descubrimientos empíricos antes de que la ciencia les proveyera de la herramienta necesaria. (García Perez J. M., 2014)

Aunque el caucho de la Hevea había encontrado un uso limitado por un tiempo, se convirtió en una importante materia prima luego del descubrimiento de la

vulcanización por parte de Goodyear en 1839, seguido por el masticador de caucho y la vulcanización en moldes de acero. La profundización de este tópico se desarrollará más adelante cuando abordemos el tema del caucho específicamente.

En 1846 Shoenbein sintetiza el primer polímero natural modificado, la nitrocelulosa, por esterificación de la celulosa con una mezcla sulfonítrica. En 1862, Alexander Parkes creó la "Parquesina" el cual era un producto derivado de la celulosa. Las fibras de nitrocelulosa se patentaron en 1883 y se aplicaron a los textiles, obteniendo Hilaire de Chardonnet la "seda artificial" por hilado de disoluciones concentradas de nitrocelulosa. (García Perez J. M., 2014)

En 1870 se creó el celuloide, obtenido de la dilución de la celulosa (polímero natural) en alcanfor y etanol. Durante un tiempo utilizada entre otras cosas, para elaborar películas de cine, pero fue sustituida por acetato de celulosa debido a su inflamabilidad y fragilidad. Aunque hay que reconocer que sin este material no hubiese podido ser posible el inicio de la industria cinematográfica. (Hermida Elida, 2011)

Tanto el celuloide como la seda Chardonnet, eran polímeros creados mediante la alteración de polímeros naturales.

El primer polímero verdaderamente sintético llegó en 1909, año en que el inventor norteamericano Leo Hendrik Baekeland sintetizó un polímero a partir de moléculas de fenol o ácido fénico, otro derivado del alquitrán, con formaldehído sometido a calor y presión. El resultado fue la baquelita, dura, inerte a las sustancias químicas fuertes, aislante eléctrico y resistente al calor. Fue reconocida justamente como el primer polímero sintético de la historia. (Hermida Elida, 2011)

La teoría estructural condujo al avance espectacular de la química, que aún carecía de la base matemática necesaria para el desarrollo de la disciplina como ciencia, que se comenzó a desarrollar con la estructura electrónica de los átomos propuesta por Borh en 1910, y con el concepto de enlace en 1916, a partir del modelo atómico de Rutherford en 1911. Solamente con la comprensión de la naturaleza del enlace químico se comenzó a entender porque tenían lugar determinadas reacciones así como los mecanismos de éstas. (García Perez J. M., 2014)

En 1919 Herman Staudinger desarrolló la teoría de que los polímeros eran en realidad moléculas gigantes o macromoléculas, formadas por largas cadenas de pequeñas unidades por enlaces covalentes. Luego los trabajos de síntesis de Carothers en la preparación del nailon y del caucho artificial, y sobre todo por el aporte de Paul Flory, quien sentó las bases científicas y desarrolló las bases teóricas de la ciencia de los polímeros. (Tuñón García I, 2020)

En las décadas de 1920 y 1930 aparecieron un buen número de nuevos productos, como el etanoato de celulosa (llamado originalmente acetato de celulosa), utilizado en el moldeo de resinas y fibras; el cloruro de polivinilo (PVC), empleado en tuberías y recubrimientos de vinilo, y la resina acrílica, desarrollada como pegamento para vidrios laminados.

También durante ese período se desarrolló uno de los plásticos más populares, el metacrilato de metilo polimerizado, (conocido en español como plexiglás). Este material tiene propiedades ópticas excelentes; puede utilizarse para gafas y lentes, o en alumbrado público o publicitario. Las resinas de poliestireno, comercializadas

alrededor de 1937, se caracterizan por su alta resistencia a la alteración química y mecánica a bajas temperaturas y por su muy limitada absorción de agua. Estas propiedades colocan al poliestireno como un material apto para aislamientos y accesorios utilizados a baja temperaturas, como en instalaciones de refrigeración y aeronaves destinadas a vuelos a gran altura. (Tuñón García I, 2020)

El PTFE (politetrafluoretileno), comercializado como Teflón en 1950, fue sintetizado por primera vez en 1938. Otro descubrimiento fundamental de la década de 1930 gracias a los esfuerzos por el químico de la Du Pont, Wallace Hume Carothers, fue la síntesis del nylon, una poliamida sintética, siendo el primer plástico de ingeniería de alto rendimiento. Por su parte Bayer en Alemania hacía avances significativos en el campo de los poliuretanos.

En 1955 gracias a los trabajos combinados de Karl Ziegler y Giulio Natta se obtuvo el polipropileno cristalino, bajo condiciones de baja presión utilizando como catalizador, el cloruro de titanio y trietilaluminio, surgió el concepto de estereorregularidad que les valió la concesión del premio Nóbel de ese año (García Perez J. M., 2014)

A partir de entonces el desarrollo de nuevas tecnologías, materiales y aplicaciones de los polímeros ha sido explosiva. Enumerar las aplicaciones actuales de los polímeros resulta una tarea casi imposible. En el mundo contemporáneo, los polímeros sintéticos han copado todos los ámbitos de desarrollo y la elaboración de productos manufacturados, sustituyendo materiales usados desde tiempos inmemoriales, tales como la madera, metales y materiales cerámicos. Estos nuevos materiales encuentran aplicaciones en campos tan diversos como la medicina (se emplean como prótesis, válvulas cardíacas, etc.), ingeniería (partes de vehículos y computadoras, tableros, y un largo etcétera). Se utilizan también en los deportes (pelotas, cascos, pisos, etc). El uso de estos materiales crece a diario, por lo que se hace menester conocer en profundidad las ventajas que ofrecen y más importante aún, los inconvenientes que causan debido a su acumulación cuando ya no nos resultan útiles. Este desfase supone un reto científico y una oportunidad en ámbito tecnológico e industrial en términos de reutilización, reciclado y, en este caso, la valorización de los residuos generados (García Perez J. M., 2014)

1.3. Tipos de polímeros

Existen diversas formas de clasificarlos, pero en este punto resulta necesario en razón de los que a continuación se desarrollará, esbozar una primera clasificación y esta es por su origen.

Naturales.

Existen en la naturaleza muchos polímeros, como la celulosa o el caucho natural. Los seres vivos estamos constituidos por macromoléculas biológicas o biopolímeros (proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos).

Sintéticos orgánicos.

Es el grupo más importante de polímeros y comprenden todos aquellos que se pueden sintetizar a partir de monómeros orgánicos. Son ejemplos el poliestireno o el PVC.

Semi sintéticos.

Obtenidos a partir de reacciones químicas aplicadas a polímeros naturales. Son ejemplos de éstos, la nitrocelulosa, los esteres o esteres de celulosa y el caucho natural vulcanizado. Fueron parte de la serie de descubrimientos que a tientas, los científicos del siglo diecinueve, y que derivaron en aplicaciones prácticas importantes, abriendo la puerta la revolución en los materiales del siglo siguiente.

Inorgánicos

En principio se consideran polímeros inorgánicos a todos los que presentan en su cadena átomos distintos de C, O y N. Estrictamente serían los silicatos naturales y los polisiloxanos sintéticos. (Tuñón García I, 2020)

1.4. Características

A continuación, se tratan algunas características a tener en cuenta al momento de la polimerización de los polímeros.

Grado de polimerización.

La longitud promedio de un polímero lineal se representa por su grado de polimerización (x) depende del número de unidades monoméricas que se repiten en la cadena, y es igual a la razón entre el peso molecular del polímero y el peso molecular de la unidad de repetición. (Askeland Donald R, 1998)

En el proceso de polimerización, se obtiene una mezcla de cadenas moleculares que, teniendo la misma estructura química, difieren en su tamaño o grado de polimerización. Estos polímeros son conocidos como polidispersos. En cambio, si todo el polímero tiene un tamaño molecular bien definido se llama monodisperso, pero estos sólo se consiguen en condiciones especiales (polímeros biológicos). Los polímeros sintéticos son polidispersos en mayor o menor medida en la práctica y por esta razón en que en estos últimos, se obtiene un peso molecular promedio. (Tuñón García I, 2020)

Funcionalidad.

Para polimerizar un monómero deben existir dos enlaces químicos activos. Cuando un monómero posee tales enlaces puede reaccionar con otros dos monómeros y por sucesivas uniones de otros monómeros del mismo tipo se puede formar una cadena larga de un polímero lineal. El número de enlaces activos se denomina funcionalidad. Monómeros bifuncionales dan lugar a polímeros lineales, pero si los monómeros son polifuncionales (tres o más sitios de enlace), dan lugar a polímeros ramificados; y de este modo se abre la posibilidad a distribuciones en redes tridimensionales. (Tuñón García I, 2020)

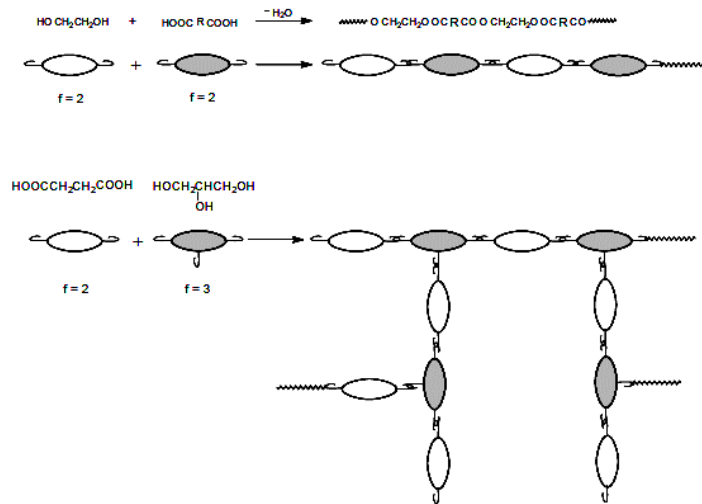


Figura 1: estructura de los polímeros según la funcionalidad de los monómeros.

Si todas las unidades estructurales son idénticas, el polímero se llama homopolímero, en cambio, si este procede de dos o más monómeros recibe el nombre de copolímero. (Hermida Elida, 2011)

Tacticidad de un polímero

La forma en que los grupos funcionales se encuentran orientados en el espacio importa, y da lugar al concepto de estéreo regularidad o tacticidad.

Esto es particularmente importante pues, en algunos procesos de polimerización como, por ejemplo el de un monómero de vinilo, el polímero resultante puede contar con numerosos centros quirales en su cadena. Pudiendo quedar todos los grupos funcionales del mismo lado del esqueleto de la cadena, en cuyo caso el polímero se denominará **isotáctico**; pero puede también quedar los grupos funcionales alternados a ambos lados del esqueleto, al polímero en esta disposición se la denomina **sindiotáctico**; y por último, los grupos funcionales pueden quedar orientados aleatoriamente, resultando un polímero **atáctico**.

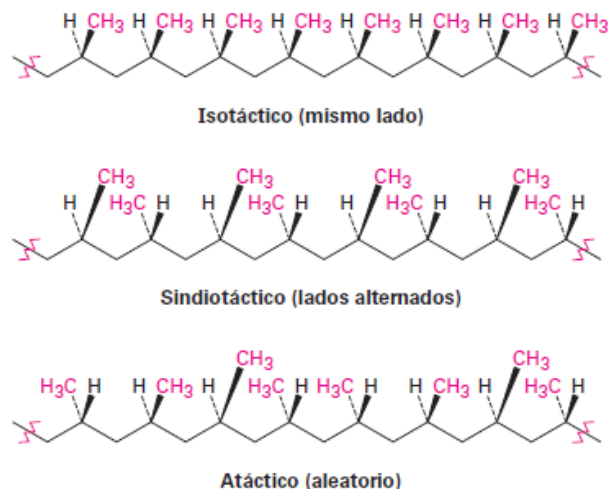


Figura 2: configuración de la tacticidad en la polimerización del propileno. (McMurry J. , 2012)

En la figura precedente se han representado las distintas configuraciones mencionadas para el caso de la polimerización del propileno, siendo el grupo funcional enlazado con los átomos de carbono de la estructura de la cadena, el metilo. (McMurry J. , 2012)

Estructura de los polímeros.

Los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos y amorfos. En los primeros, las moléculas se encuentran ordenadas en las tres dimensiones, esto es lo que se denomina ordenamiento periódico y lo pueden tener los sólidos cristalinos constituidos por moléculas pequeñas.

En el caso de los polímeros, las cadenas son muy largas tendiendo a enmarañarse mientras que en estado fundido se mueven en un medio muy viscoso. De manera que no puede esperarse de ellos un ordenamiento tan perfecto. Es por ello que los polímeros exhiben ordenamientos parciales.

Los polímeros no son muy diferentes de otras moléculas orgánicas, ven modificado su tamaño, siendo su estructura química similar. Otro punto a observar entre estas moléculas se centra en sus propiedades físicas. Por ejemplo, su gran tamaño, hacen significar que los polímeros experimentan fuerzas de van der Waals sustancialmente mayores. Pero debido a que estas fuerzas sólo actúan en pequeñas distancias, son más fuertes en polímeros de alta densidad en el cual se busca que las cadenas estén muy unidas y en forma regular. (McMurry J. , 2012)

De esta manera tendremos distintos arreglos de moléculas en los polímeros:

Cristalinos: consisten en porciones muy ordenadas en que las fuerzas de van der Waals conservan juntas las cadenas en zigzag del polímero. El polietileno lineal es muy cristalino, los polímeros de alto grado de cristalinidad suelen ser duros y durables. Cuando se calientan las regiones cristalinas se funden a la temperatura de transición de fusión (T_m) y dan un material amorfo.

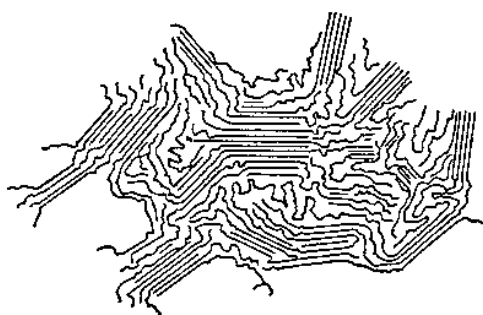


Figura 3: Polímero de estructura cristalina.

Amorfos: los polímeros amorfos, como el poli(metil metracrilato), conocido como Plexiglás, tienen un ordenamiento corto o poco largo entre las cadenas, pero pueden ser muy duros a temperatura ambiente. Cuando se calientan hasta llegar a un punto llamado temperatura de transición de vidrio (T_g), los polímeros amorfos duros se hacen blandos y flexibles. Debido a esto es que la ciencia moderna de los polímeros se aboca a encontrar los métodos para regular el grado de cristalinidad y la temperatura de transición vítrea, para poder dotarlos de propiedades útiles.

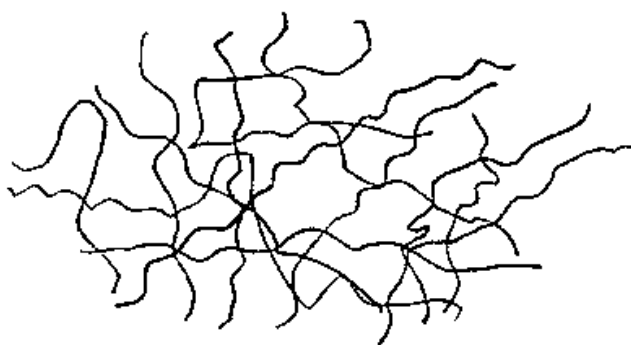


Figura 4: Polímero de estructura amorfa

1.5. Propiedades térmicas

Se han explicado los conceptos de tacticidad y cristalinidad previamente, pero para terminar de comprender los polímeros hay que definir algunos otros parámetros, como por ejemplo algunas de sus propiedades térmicas.

Temperatura de degradación (T_d):

Los enlaces covalentes entre los átomos de la macromolécula pueden destruirse a muy alta temperatura. La temperatura a partir de la cual se evidencia este fenómeno se denomina Temperatura de degradación (T_d), limita la utilidad del polímero y representa la temperatura superior a la cual el polímero puede ser conformado en forma útil.

Temperatura de fusión (T_f): Es la temperatura por debajo de la cual las cadenas se organizan para formar regiones cristalinas.

Temperatura de transición vítrea (T_g): Es de especial interés para la fabricación de los polímeros sintéticos. Es la temperatura a la cual se produce la transición de comportamiento elastomérico (o tipo goma) a comportamiento vítreo. Esta temperatura puede modificarse mediante la manipulación del grado de ramificación o entrecruzamiento de sus cadenas o mediante el agregado de plastificantes (Hermida Elida, 2011)

1.6. Polímeros sintéticos

Los polímeros sintéticos se han desarrollado desde hace relativamente poco tiempo y al avance de la tecnología moderna, en principio para sustituir algunas macromoléculas naturales como el caucho y la seda, pero en la actualidad ya se han logrado desarrollar cientos de sustancias que no tienen análogos naturales y que resultan imprescindible para el desenvolvimiento de la vida moderna.

Clasificación de los polímeros sintéticos

Existen varias maneras de clasificar a los polímeros sintéticos, además de la ya explicada, sobre el origen de los polímeros en general, a continuación se verán distintos tipos de clasificaciones.

Según la composición de los monómeros.

Homopolímeros: Formados por monómeros idénticos.

Copolímeros: Se obtienen cuando dos o más monómeros diferentes se dejan polimerizar conjuntamente. En la práctica son más importantes que los homopolímeros y se pueden dividir en:

Copolímeros estadísticos o aleatorios: La distribución de dos monómeros en la cadena es al azar, pero influenciada por las reactividades individuales de los monómeros. En la práctica no se encuentran con regularidad, copolímeros perfectamente aleatorios o perfectamente alternados. La mayor parte de los copolímeros tienen imperfecciones aleatorias. (McMurry J. , 2012)

Copolímeros alternados: con un ordenamiento regular

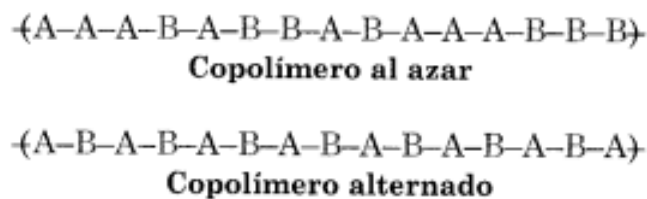


Figura 5: Copolímeros al azar y alternado.

Copolímeros en bloque: formados por bloques sucesivos de monómeros.

Copolímeros de injerto: donde sobre los puntos específicos de la cadena del polímero, se hace crecer una ramificación de otro monómero. Este procedimiento se realiza mediante la irradiación de alta energía que separa los átomos de hidrógeno de la cadena del homopolímero, por lo que genera sitios de radicales libres que pueden iniciar la polimerización del monómero agregado. (McMurry J. , 2012)

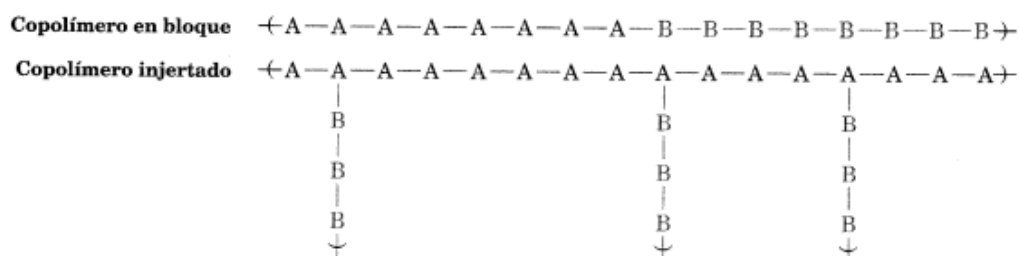


Figura 6: Copolímero en bloque e injertado.

Copolímeros entrecruzados: en los que uno de los co monoméros tiene una funcionalidad mayor que dos y da lugar a estructuras ramificadas tridimensionales.

En la tabla siguiente se enuncian algunos copolímeros comerciales comunes y sus usos.

Monómeros	Nombre comercial	Usos
Cloruro de vinilo (20%) + Cloruro de vinilideno (80%)	Sarán	Envolturas para alimentos, fibras
Estireno (25%) +1,3-butadieno (75%)	SRB (caucho de estireno-butadieno)	Neumáticos, artículos de goma.
Hexafluoropropileno + Fluoruro de vinilideno	Viton	Juntas, sellos
Acrilonitrilo + 1,3-butadieno	Goma de nitrilo	Adhesivos, mangueras para nafta.
Isobutileno + isopreno	Goma de butilo	Tubos interiores
Acrilonitrilo+1,3 –butadieno + estireno	ABS (iniciales de los monómeros)	Tuberías con resistencia de alto impacto.

Tabla 1: Copolímeros comerciales y sus usos

Terpolímeros: formados por más de dos monómeros. (Tuñón García I, 2020)

Clasificación según la estructura de la cadena.

Cadena lineal: formados por una cadena de monómeros.

Cadena ramificada: La cadena lineal de monómeros presenta ramificaciones

Redes poliméricas: estas redes se forman en dos o tres dimensiones entrecruzándose debido al enlace entre átomos de distintas cadenas.

Polímeros en escalera: esto sucede cuando se unen dos cadenas mediante distintos enlaces.

Clasificación por su comportamiento térmico.

La siguiente clasificación se constituye en una de las más utilizadas para distinguir los diferentes tipos de polímeros:

Termoplásticos: se componen de largas cadenas monoméricas, generalmente sin ramificaciones y se comportan de una manera plástica y dúctil. Si se calientan a temperaturas elevadas por encima de su punto de fusión, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso. Al enfriarse solidifican, recuperando su dureza, resistencia original. Por esta razón se pueden reciclar fácilmente. (Kalpakjian S. Schmid S., 2002)

Son los que se asocian inmediatamente a la palabra plástico, dadas sus especiales características pueden moldearse en forma de juguetes y una infinidad de aplicaciones. Estos polímeros tienen un escaso o nulo entrecruzamiento, las cadenas pueden deslizarse unas sobre otra en el estado fundido.

Para evitar que se vuelvan quebradizos a temperatura ambiente se les agregan plastificantes, que son pequeñas moléculas orgánicas que funcionan a modo de lubricante entre las cadenas del polímero.

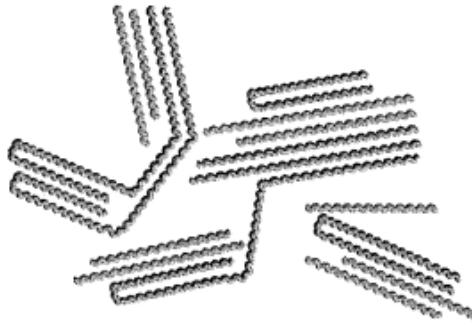


Figura 7: Cristalitas no orientados en un termoplástico.

Termoestables: están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas conformando redes tridimensionales. Estos polímeros son más resistentes, aunque más frágiles, que los termoplásticos. Los polímeros termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil de reprocesarlos una vez que se formaron los enlaces cruzados (Askeland Donald R, 1998).

Elastómeros: Tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que se formen algunos enlaces cruzados entre las cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanentemente. Aquí, en este grupo, se incluye al caucho. (Askeland Donald R, 1998)

Al estirarse, las cadenas enrolladas al azar se extienden y se orientan en dirección de la fuerza aplicada. Como las fuerzas de Van der Waals son débiles y escasas, no pueden mantener esta orientación y entonces, el elastómero vuelve a enrollarse cuando se libera la fuerza aplicada. (McMurry J. , 2012)

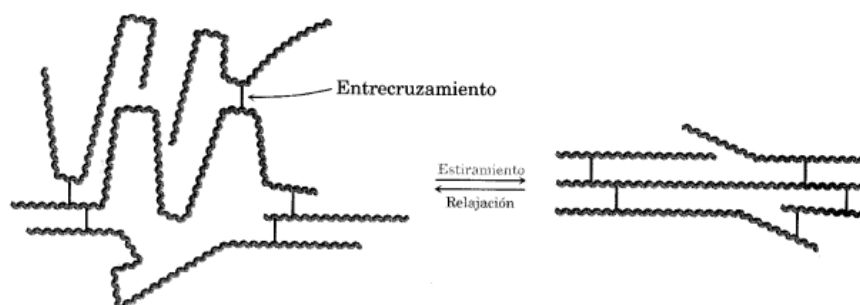


Figura 8: Formas no estiradas y estirada de un elastómero. (McMurry J. , 2012)

Clasificación por su aplicación.

Plásticos o termoestables, como el poliestireno, el polietileno o el policarbonato, que poseen, durante un intervalo de temperaturas, propiedades de elasticidad y flexibilidad que permiten moldearlos y adaptarlos a diferentes formas y aplicaciones.

Fibras sintéticas o semi sintéticas como el nylon. En la actualidad, entre los diversos polímeros se encuentran una gran variedad de fibras sintéticas como el acrilán o el

orlón (suéteres y alfombras) y dacrón, tela de planchado permanente que se emplea en la confección de vestimenta. Las fibras son hebras largas y finas de polímero, del espesor de un cabello humano, que se emplean para fabricar tejidos.

Elastómeros, hules o cauchos: presentan propiedades elásticas y pueden sufrir grandes deformaciones, con una recuperación de su forma original una vez que cesa la causa que lo deformó. Un claro ejemplo es la goma de caucho.

Recubrimientos: se lo denomina así a un material depositado sobre una superficie de un objeto, sustrato. Se realizan para mejorar algunas propiedades o cualidades de la superficie del sustrato, tales como el aspecto, la adhesión, las características de mojado, la resistencia a la corrosión, al desgaste o a las rayaduras, etc.

Adhesivos: es una sustancia que tiene la capacidad de mantener unidos a dos o más cuerpos por contacto superficial. La adherencia puede deberse a distintos mecanismos de naturaleza física y química, como el magnetismo o fuerzas electrostáticas, aunque desde el punto de vista tecnológico, los adhesivos son materiales naturales o sintéticos, que permiten obtener una fijación de carácter mecánico. Dentro de los adhesivos sintéticos están los derivados del petróleo como los pegamentos de poliacetato de vinilo, etilénicos, de caucho sintético, adhesivos anaeróbicos o de cianoacrilato y los pegamentos a base de resinas poliuretánicas. Esta últimas se desarrollarán más en profundidad más adelante, ya que constituyen un elemento sustancial en la preparación del material objeto de esta tesis. (Tuñón García I, 2020)

1.7. Polimerización (Proceso de obtención de los polímeros).

Los polímeros sintéticos se producen mediante un proceso denominado polimerización. En este proceso se produce la reacción de miles de monómeros que pasan a formar parte de una larga cadena macromolecular. (Hermida Elida, 2011)

Crecimiento en cadena o polímeros de adición.

Estos son producidos por la polimerización de una reacción en cadena, en la cual el iniciador se añade a un doble enlace carbono-carbono de un sustrato insaturado (un monómero vinilo) y forma un intermediario reactivo. Este intermediario reacciona con una segunda molécula del monómero y da otro intermediario, el cual reacciona con una tercera unidad del monómero, etc. (McMurry J. , 2012)

El iniciador puede ser:

- ✓ *Un radical* (polimerización del etileno), es la más común y se puede efectuar casi con cualquier monómero vinilo. Esta polimerización implica la adición de radicales libres al doble enlace del monómero y se lleva a cabo en tres etapas bien diferenciadas: iniciación, propagación y terminación.
- ✓ *Un ácido* (polimerización del isobutileno), sólo es efectiva con monómero de vinilo que contengan un grupo donador de electrones capaz de estabilizar el carbocatión intermediario de la cadena portadora.
- ✓ *Un anión* (ion anión), los monómeros de vinilo con sustituyentes atractores de electrones (GAE) se pueden polimerizar con catalizadores anionicos, estabilizando la carga negativa. Un ejemplo particular de polimerización anionica explica las notables propiedades de "la gotita". El superpegamento es una

solución de alfa-cianoacrilato de metilo puro. Puesto que el doble enlace carbono-carbono tiene dos grupos atrayentes de electrones, la adición aniónica es muy fácil. Bastan cantidades traza de agua o de bases en la superficie de un objeto para iniciar la polimerización del cianoacrilato y pegar las superficies. La piel es una buena fuente de iniciadores básicos necesarios y muchas personas, me incluyo, se han quedado con los dedos pegados luego de tocar el superpegamento. (McMurry J. , 2012)

Catalizadores de Ziegler Natta

Cuando se explicó el concepto de tacticidad se puso como ejemplo la polimerización del propileno; y que esta podía dar lugar a tres formas de que los grupos funcionales del metilo se ubiquen en el esqueleto de la cadena de carbonos.

Estas distintas formas estereoquímicas tiene propiedades diferentes y pueden prepararse si se usa el catalizador correcto para la polimerización. El uso de los radicales libres como iniciadores no funciona bien, lograr la forma estereoquímica deseada recién fue posible cuando se introdujeron en la industria los catalizadores de Ziegler – Natta.

Estos catalizadores se preparan en distintas formulaciones y son complejos organometálicos de metales de transición preparado por el tratamiento de un alquilaluminio con un compuesto de titanio. Un catalizador Ziegler – Natta típico es el trietilaluminio y el tetracloruro de titanio.



Figura 9: Fórmula química de un catalizador Ziegler-Natta

Descubiertos en la década del cincuenta por trabajos conjuntos de ambos científicos, en Alemania y en Italia, revolucionaron el campo de la química de los polímeros debido a dos ventajas:

Los polímeros resultantes son lineales sin prácticamente ninguna ramificación en la cadena. Son estereoquímicamente controlables, pueden producirse las formas isotáctica, sindiotáctica y atáctica, dependiendo del catalizador utilizado.

Otro ejemplo de su utilización es la fabricación del polietileno de alta densidad, que es un polímero altamente cristalino con 4000 a 7000 unidades de etileno por cadena y pesos moleculares en el intervalo de 100.000 a 200.000 uma. Este producto tiene mayor fuerza y resistencia al calor que el polietileno de baja densidad, un polietileno ramificado por acción de los radicales libre utilizados como iniciadores de la cadena y ampliamente utilizado para producir botellas de plástico, entre otros usos. (McMurry J. , 2012)

Ejemplo de polimerización por adición del polietileno.

La formación del polímero más común, el polietileno (PE) a partir de moléculas de etileno, es un caso de crecimiento de cadenas o por adición. El etileno es un gas (C_2H_4), los dos átomos de carbono están unidos por un enlace covalente doble. Cada uno de esos átomos comparte dos electrones con el otro y dos átomos de hidrógeno están enlazados a cada átomo de carbono. La molécula de etileno es un monómero.

En las condiciones apropiadas de calor, presión y catalizadores, se rompe el enlace doble entre los átomos de carbono y este se reemplaza por un enlace covalente único.

Quedando así los extremos de los monómeros como radicales libres y constituirá el bloque constructivo del polímero, o mejor dicho, será la unidad de repetición.

La polimerización ocurre porque al cambiar el monómero el enlace doble no saturado a un enlace simple, los átomos de carbono siguen unidos, pero se convierten en activos, y se pueden agregar a ellos otras unidades de repetición para producir la cadena polimérica.

Un aspecto a tener en cuenta es que el etileno es bi funcional y solamente podrá formar cadenas y no redes tridimensionales.

La polimerización comienza al añadir un iniciador que formará radicales libres con un sitio reactivo, que atrae a uno de los átomos de carbono del monómero y se empieza a formar la cadena. Una segunda unidad de repetición de etileno se fijará en el nuevo sitio alargando la cadena; y así continuará extendiendo la cadena por adición. Una vez iniciada la cadena, las unidades de repetición se unirán a gran velocidad, del orden de miles de adiciones por segundo; y cuando la polimerización esté próxima a finalizar, los pocos monómeros restantes deben recorrer grandes distancias para alcanzar el sitio reactivo del extremo de alguna cadena, y en consecuencia, la velocidad de crecimiento disminuye.

Las cadenas pueden terminar mediante dos mecanismos. Primero, los extremos de las cadenas pueden unirse (combinación) genera una sola cadena larga a partir de dos más cortas Segundo, el extremo activo de una cadena puede quitar un átomo de hidrógeno de otra mediante un proceso llamado desproporciónación, esta reacción formará dos cadenas en lugar de combinarlas en una más larga. (Askeland Donald R, 1998)

Crecimiento en etapas o polímeros de condensación.

Actualmente los términos etapas y condensación, así como adición y cadena son utilizados sinónimamente.

Los polímeros de crecimiento por etapas o pasos se producen por reacciones en las que cada enlace en el polímero resultante se forma por pasos, independientemente de los otros. La mayoría de las veces este crecimiento por pasos se produce por la reacción de dos reactivos bifuncionales. (Askeland Donald R, 1998)

Las características generales de la polimerización en etapas (condensación) son las siguientes:

La polimerización se efectúa mediante reacción entre grupos funcionales, usualmente de distinta naturaleza, tales como el hidroxilo, cloruros de acilo, carboxilo, amina, etc., y por lo general con la eliminación de una molécula pequeña.

El grupo funcional resultante de la reacción de los grupos funcionales de los monómeros forma parte de la cadena principal del polímero, repitiéndose ininterrumpidamente a lo largo de ella.

En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción consiste en una distribución continua de tamaños moleculares que comprende desde el mismo monómero hasta polímero de elevado peso molecular.

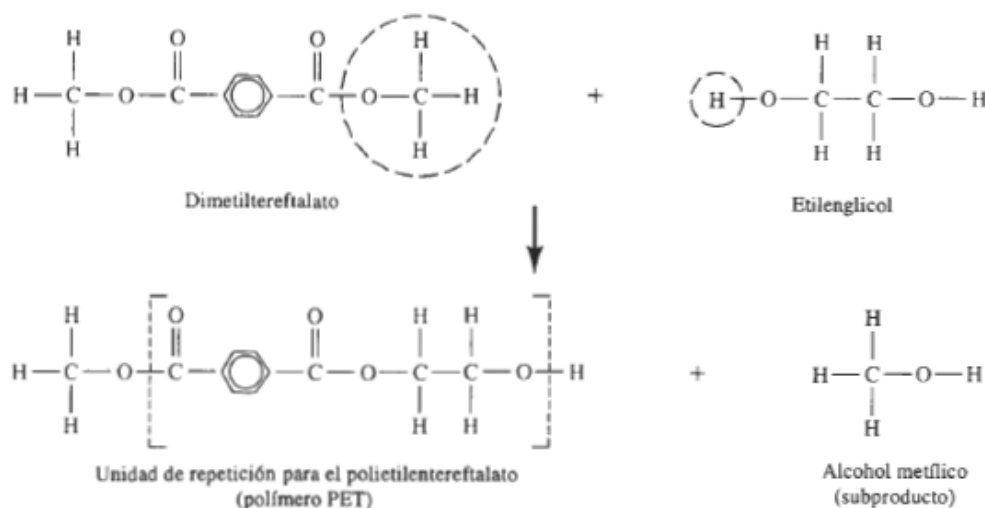
La mayor parte de los polímeros que crecen en etapas se produce mediante la reacción entre dos reactivos bifuncionales. Por ejemplo, el nailon 66 se fabrica haciendo reaccionar ácido adípico de seis carbonos con la hexametildiamina de seis carbonos. Como alternativa se puede polimerizar un reactivo con dos grupos funcionales diferentes (nailon 6).

Otros productos obtenidos a partir de la polimerización por etapas son los poliésteres, los policarbonatos y los poliuretanos. (Askeland Donald R, 1998)

Ejemplo de polímero obtenido por crecimiento en etapas

Se verá el proceso de obtención del poliéster un ejemplo de crecimiento por pasos. Los monómeros intervinientes en la reacción son el dimetiltereftalato y el etilenglicol, durante la polimerización, un átomo de hidrógeno en el extremo del etilenglicol se combina con un grupo OCH₃ del dimetiltereftalato. Lo que se genera como resultante es alcohol metílico, y los dos monómeros se combinan para producir una molécula más grande. Cada monómero es bifuncional, y puede continuar la polimerización por pasos mediante la misma reacción. Finalmente se produce una larga cadena de polímero, es decir un poliéster.

La longitud de la cadena del polímero resultante depende de la facilidad con la cual se puedan difundir los monómeros hacia los extremos e intervenir en la reacción de condensación. El proceso finaliza cuando ya no llegan más monómeros al extremo de las cadenas para continuar la reacción. (Askeland Donald R, 1998)



*Figura 10 Formación de cadenas por el mecanismo de condensación
(Askeland Donald R, 1998)*

1.8. Técnicas aplicables para el procesamiento de polímeros

Las diversas técnicas para el procesamiento de polímeros dependen especialmente de la naturaleza del mismo, en particular si es termoplástico o termoestable. El polímero se calienta a temperaturas cercanas o superior a la fusión para llegar a obtener una baja viscosidad, entonces el polímero se funde o inyecta dentro de un molde, o se lo fuerza a pasar a través de una boquilla para producir la forma establecida.

Para los polímeros termoestables las técnicas para su conformado son menos, ya que una vez producida la polimerización, se establece una estructura reticular que ya no puede volver a conformarse. Similar es la situación de la vulcanización, ya que luego de esta, los elastómeros no pueden ser conformados adicionalmente.

Las técnicas a aplicar pueden ser:

Extrusión: Un mecanismo de tornillo fuerza al polímero termoplástico caliente a pasar a través de una boquilla para producir formas sólidas, películas, láminas, tubos y también bolsas plásticas. Este proceso también puede utilizarse para recubrir alambres y cables.

Moldeo por soplado: Un globo caliente de polímero, conocido como preforma, se introduce en un molde y es expandido mediante un gas a presión contra las paredes del molde. Este proceso se utiliza para la elaboración de botellas plásticas, recipientes y otras formas huecas (Hermida Elida, 2011).

Moldeo por inyección: Los polímeros termoplásticos se calientan por encima de la temperatura de fusión y entonces mediante un émbolo o tornillo sinfín, se los fuerza a llenar una matriz cerrada. Similar al proceso de moldeo por fundición a presión de los metales. Una amplia variedad de productos, como vasos, peines, engranes y tachos de basura se pueden producir de ésta manera. (Askeland Donald R, 1998)

Conformado al vacío: Las láminas termoplásticas se calientan a temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea y se colocan sobre un patrón o molde conectado a un sistema de vacío. Pequeñas hendiduras en el molde permiten que el vacío tire de la lámina caliente de plástico sobre el patrón.

Calandrado: En una calandra se vierte el plástico fundido entre un juego de rodillos con una pequeña abertura; al girar los rodillos generan una película delgada de polímero. Se aplica por ejemplo a las películas de PVC para envolver alimentos, a baldosas de vinilo y a cortinas para baño.

Moldeo por compresión: Es un sistema de fabricación similar a la forja por con plástico. Entre dos moldes complementarios calientes se introduce una pieza de polvo comprimido, éste tomará la forma del molde al presionar las dos partes del mismo. El calor del molde iniciará la reacción química de degradación. El moldeo por compresión se aplica cuando se trabaja con los plásticos termoestables. Se fabrican por ejemplo las tapas de inodoro, material eléctrico, tapones de botellas, etc.

Moldeo por transferencia: Se emplea un doble intercambiador para los polímeros termorrígidos. El polímero se calienta bajo presión en un intercambiador; luego de fundido, se inyecta en el molde adyacente. Este proceso combina elementos del moldeo por compresión y del moldeo por inyección. (Hermida Elida, 2011)

Hilado: se pueden producir filamentos, fibras e hilos mediante este proceso. El polímero termoplástico fundido se empuja a través de un dado, que contiene perforaciones pequeñas. El dado, conocido como hilador, puede girar y producir un hilado. En algunos casos, la fibra puede ser posteriormente estirada para alinear las cadenas a fin de que queden paralelas al eje de la fibra, para incrementar su resistencia. (Askeland Donald R, 1998)

Colado: Muchos polímeros se pueden colar en moldes dejando que solidifiquen. Los moldes pueden ser placas de vidrio o bandas de acero inoxidable para colado continuo de hojas más delgadas. Un proceso especial de colado es el moldeo centrífugo, en donde el polímero fundido se vacía en un molde que gira sobre dos ejes. La acción centrífuga empuja el polímero contra las paredes del molde, produciendo una forma delgada.

Espumas: se producen con el poliestireno, uretano, polimetacrilato y otros polímeros que finalmente contengan espacios vacíos. El polímero, en pequeñas bolitas que contienen un agente espumante, al ser calentado se descompone generando nitrógeno, dióxido de carbono, perntano o algún otro gas. Durante el proceso de preexpansión, las bolitas aumentan su diámetro alrededor de 50 veces y se hacen huecas. Luego las bolitas se inyectan dentro de un dado para fundirlas y unir las. Se generan productos muy livianos que se utilizan en aislaciones y embalajes. (Askeland Donald R, 1998)

1.9. Ejemplo de polímeros.

Resinas

La resina es una sustancia sólida o de consistencia pastosa que, en ocasiones, rezuma espontáneamente de ciertos árboles, pero lo normal es que salga como reacción a las heridas que reciben, sirviendo dicho jugo como cicatrizante de sus propias lesiones. Este jugo en contacto con el exterior, se oxida, cristaliza y se mezcla con variadas impurezas ambientales, recibiendo del nombre de miera. Entre los mejores productores de resina están las coníferas, y dentro de ellas, los pinos. Este producto es insoluble en el agua, soluble en el alcohol y en los aceites esenciales.

El hombre, desde hace más un siglo y medio, aprovechándose de este hecho fisiológico, ha venido practicando en el tronco de éstos árboles, de manera regular y racional, incisiones para conseguir que fluyese dicho líquido resinoso, encargándose después de su recogida, transformación y venta de los productos derivados. (Hernández Muñoz L., 2006)

La resinación es el proceso realizado por el hombre para la extracción de este jugo natural y que conoció mejores épocas; y al igual que lo sucedido con la extracción del látex del caucho, fue un oficio muy sacrificado y mal pago. Pero a diferencia de éste, podía hacerse en distintos lugares, dado la adaptabilidad del pino. El auge en el uso de los productos de resinas naturales se origina en la segunda mitad del siglo XIX, apagándose conforme se avanzaba en los conocimientos de la industria petroquímica.

De esta manera, con el descubrimiento de nuevos polímeros ya entrados en el siglo pasado, las resinas también se obtuvieron de manera sintética, llevando a la

división principal entre las resinas. En la actualidad se conocen las resinas naturales y las resinas sintéticas.

- ✓ Resinas naturales.

Como se explicó precedentemente las resinas naturales se obtienen mediante el proceso de resinación, a partir del sangrado de las coníferas. El producto así obtenido, cristalizado al aire se llama miera. Primitivamente la extracción de la resina se realizaba haciendo incisiones longitudinales lo más profundo y amplia posible, recogiendo luego desde un pozo al pie del árbol. En la actualidad se utiliza el método de pica de corteza, que consiste en realizar incisiones en forma transversal, previo al descortezado del pino y recogéndolo en baldes. Es un proceso que tiene en cuenta la sustentabilidad de los pinares, ya que es realizado con sumo cuidado y en forma progresiva. (Pinillos Herrero F.M., 2009)

Las resinas naturales se clasifican en:

- ✓ *resinas típicas* como el copal y la colofonia, sus componentes primarios son terpenoides y compuestos fenólicos.
- ✓ *gomo-resinas* como la mirra y la asfétida, son polisacáridos.
- ✓ *óleo-resinas* como copaiba y trementina contienen ácidos grasos y glicerol.
- ✓ *los bálsamos* como el estoraque y el bálsamo de Perú contienen fenoles y ésteres.
- ✓ *gluco-resinas* como la jalapa y el podófilo, triptenos, entre otras sustancias.

También se clasifican en:

- ✓ *resinas duras* y suaves, las primeras como el copal, son solubles en alcohol y con un relativo alto punto de fusión, aunque también hay solubles en aceites y agua.
- ✓ *resinas suaves* u *óleo-resinas* son aquellas que tienen un alto contenido de aceites. (Quiroz C., 2015)

Resinas sintéticas

Son polímeros termoestables, son siempre amorfos y no tienen una temperatura de transición vítrea. Se fabrican a partir de precursores líquidos o semisólidos que *endurecen* irreversiblemente. Las diferentes propiedades de los plásticos termoestables se deben a las cadenas transversales que forman enlaces covalentes tridimensionales térmicamente estables. Las reacciones químicas asociadas con el encadenamiento transversal se llaman curado o fraguado.

Luego de curadas, estas unidades moleculares que forman la red, la longitud y densidad de los eslabones de la estructura influirán en las propiedades mecánicas del material. A causa de esto, las resinas líquidas son las más importantes si de materiales compuestos se trata. Las resinas sintéticas poseen la mayoría de las propiedades físicas de las resinas naturales, además de tener muchas propiedades propias. Son muy utilizadas en recubrimientos industriales (pinturas), adhesivos, aglutinantes e impregnación de textiles (Gutiérrez López V.M., 2013)

Una clasificación de las resinas termoestables:

- ✓ Resinas poliésteres las que se obtienen por reacción de condensación entre uno o más poliácidos y uno o más polioles.
- ✓ *Resinas acrílicas* que se elaboran por reacción de adición de diferentes monómeros, como ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico con alcoholes.
- ✓ *Resinas fenólicas* que se utilizan principalmente para la fabricación de chapas de madera, recubrimiento de frenos, partes de maquinarias sujetas a fricción, porque soporta elevadas temperaturas. (Hermida Elida, 2011)
- ✓ *Resinas epoxídicas* son compuestos sintéticos con diferente grado de polimerización; este determina el tipo de resina (líquida, semisólida y sólida). Se utilizan vastamente en la industria de la construcción, se comercializan como composiciones de dos partes que curan a temperatura ambiente.
- ✓ *Resinas poliuretánicas*: abarca productos con funcionalidad isocianato, el curado se realiza con grupos que contienen átomos activos de hidrógeno (agua, alcoholes, ácidos, aminas, et).

Como ejemplo se ahondará en la descripción de las de urea-formaldehído.

Resinas de urea – formaldehído.

Estas resinas son un tipo de polímeros de condensación que se emplean como resinas sintéticas obtenidas a través de la reacción entre la urea (un cristal sólido que se obtiene a partir del amoníaco) y del formaldehído (gas altamente reactivo obtenido a partir del metanol), que suele estar catalizada por cloruro de amonio. Se utilizan principalmente como adhesivos para el encolado de madera contrachapada, tableros de partículas y diversos productos de madera estructurada.

Su producción se hizo masiva a partir de la década de 1929, aunque su utilización se remonta al año 1884, y su proceso industrial tradicional consiste en la producción de una reacción de la urea y formalina (disolución acuosa de formaldehído) en cuatro etapas; la primera de adición, en medio ligeramente alcalino, la segunda de condensación, en medio ácido, la tercera de adición de urea y neutralización, y la cuarta de curado. (Vallejos Calzada S., 2010)

Las resinas de formaldehído tienen características y propiedades interesantes para su aplicación a saber: alta reactividad, buenas propiedades térmicas, ausencia de color durante el curado, buena adhesión, solubilidad en agua, alta capacidad de curado y bajo costo. Sin embargo, presentan una desventaja importante y es su baja resistencia a la humedad que provoca hidrólisis de los enlaces induciendo la emisión de formaldehído.

Dada la alta reactividad de estas resinas se requieren para aglomerar elementos como la viruta de madera, tiempos cortos de presión y altas temperaturas

El formaldehído que se desprende de los productos preparados con estas resinas debe estar dentro de los parámetros normados, ya que se trata de un gas considerado de toxicidad aguda. Además, su prolongada exposición puede conllevar problemas en las vías respiratorias e incluso a ser considerado posible cancerígeno. (Albiano N., 2015).

Resinas poliuretánicas

Los poliuretanos incluyen a los polímeros que contienen un número importante de grupo uretano no necesariamente repetidos en forma regular, sin tener en cuenta la naturaleza del resto de la macromolécula. Se obtienen por reacción de poliisocianatos con moléculas que contengan grupo OH reactivos (macroglícoles), puede contener además de uretanos, grupos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, grupo éster, éter, amida, urea, etc.

Componentes:

La ruta más utilizada en la preparación de TPUs consiste básicamente en la reacción de tres componentes:

- ✓ *Polioles*: también llamados macroglícoles, de tipo poliéster (más usado) o poliéter, que contienen grupo hidroxilos terminales (-OH) en su estructura. Tienen tamaño relativamente grande, de peso molecular alto, los cuales deben ser bifuncional para obtener poliuretanos lineales. Las propiedades químicas de estos compuestos están determinadas por los grupos hidroxilos terminales, el tipo y funcionalidad de los macroglícoles, así como el grado de policondensación alcanzado y la densidad de entrecruzamientos, determinan su estado físico y viscosidad. Constituye entre el 50 y 80% de la masa del poliuretano, por lo que su influencia en las propiedades finales el producto es muy importante. Los poliéteres son menos reactivos con los isocianatos que los poliésteres, motivo por el cual su uso exige el empleo de catalizadores y debido a que los poliésteres tienen excelentes propiedades adhesivas y cohesivas, son los más utilizados. (Aran Asís F, 2000)
- ✓ *Isocianatos (Diisocianato)*: En la síntesis de poliuretanos termoplásticos lineales se utilizan diisocianatos, con dos grupos -NCO en la molécula, que pueden ser aromáticos o alifáticos. Dado que los isocianatos aromáticos son más reactivos y económicos, son los más utilizados. Los isocianatos alifáticos se emplean cuando se requieren productos de propiedades determinadas, como por ejemplo estabilidad mejorada frente a la luz. Los isocianatos se obtienen principalmente mediante la fosgenación de una amina primaria. Los isocianatos más usados en la síntesis de poliuretanos son el TDI, PMDI y el MDI. El MDI (Difenilmetano - 4,4'-diisocianato) es el isocianato de mayor producción en el mundo. Es una mezcla en muchas especies químicas, puro, se utiliza en elastómeros de poliuretano de altas prestaciones. La funcionalidad de los isocianatos influye en las propiedades físicas y en la reactividad. Para el caso del MDI, existen tres isómeros principales (4,4', 2,4' y 2,2'). Para la formación de un poliuretano, el isocianato debe tener una funcionalidad mínima de dos.
- ✓ *Extendedor de cadena*: Son moléculas de bajo peso molecular que se utilizan para facilitar el alargamiento de las unidades macromoleculares durante la síntesis de los poliuretanos y pueden ser glícoles, aminas o agua. Para la obtención de poliuretanos lineales se utilizan extendedores de cadena bifuncionales, debido a que funcionalidades mayores, forman poliuretanos con cadenas cruzadas y estructuras reticuladas. Por norma general, las moléculas de estos extensores de cadenas pueden ser relativamente largas o cortas, aromáticas o alifáticas, hidrofílicas o hidrofóbicas. (Belda Ferrín A., 2013)

Síntesis de los poliuretanos:

Hay dos métodos generales de preparación de los poliuretanos, el método de one shot y el método del prepolímeros.

One shot: es un proceso exento de disolventes y generalmente muy rápido, en presencia de catalizadores. La reacción de polimerización es muy exotérmica y su velocidad depende del catalizador.

Método del prepolímero: Un prepolímero es un estado intermedio en la reacción de poliadición del isocianato. Este reacciona con el macroglicol (total o parcialmente) formando un "prepolímero" que posteriormente reacciona con el extendedor de cadena de manera que este enlace las distintas cadenas de alto peso molecular.

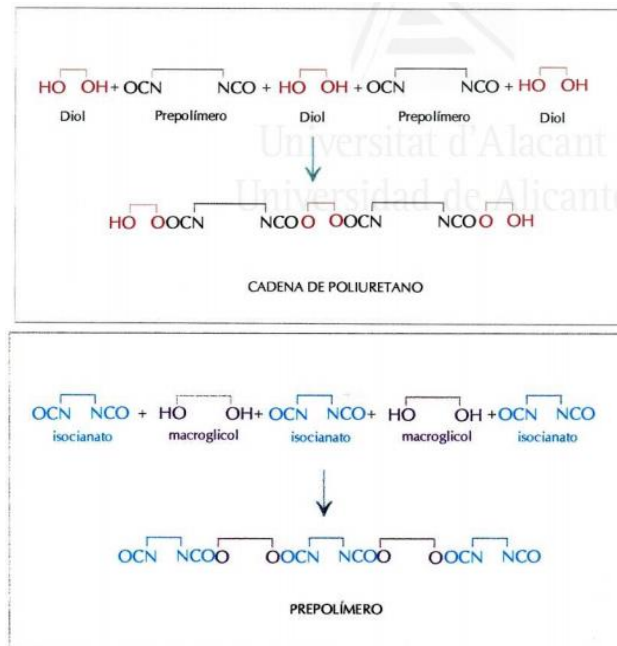


Figura 11: Formación del polímero (Aran Asís F, 2000)

Luego de esto, los grupos NCO restantes se hacen reaccionar con un agente de "capping" (agente de terminación), normalmente un alcohol monofuncional. Este sistema de fabricación del polímero tiene a formar bloques duros de un tamaño relativamente pequeño y uniforme, tendiendo a tener mejores propiedades mecánicas. La reacción de polimerización se hace a temperaturas moderadas, siendo necesario controlar la temperatura para obtener cadenas lineales. Es el método más usual de preparación de los TPUs. (Aran Asís F, 2000)

Estructura y propiedades de los poliuretanos:

Los adhesivos de poliuretano se preparan a partir de elastómeros de poliuretano termoplástico con una configuración corresponde a una estructura segmentada de copolímeros en bloque, compuesta por segmentos o dominios duros y blandos. Los

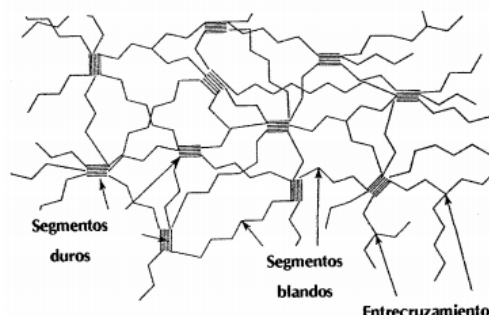


Figura 12: Estructura segmentada de un polímero.

segmentos blandos corresponden a la parte elastomérica del polímero (cadenas de poliéster den el macroglicol).

Los segmentos duros están constituidos por el isocianato y el extendedor de cadena, y presentan una estructura rígida, formada por grupos uretanos unidos a grupos aromáticos. La incompatibilidad entre los segmentos duros y los blandos puede generar una separación de fases en la estructura primaria de los poliuretanos, ver figura, y es la responsable de las propiedades tan particulares de los poliuretanos.

La estructura de un poliuretano termoplástico suele ser lineal, ya que los segmentos duros que contiene es relativamente pequeña, de manera que las propiedades más relevantes de estos poliuretanos vienen de las interacciones secundarias entre segmentos blandos (fuerzas de Van der Waals).

La movilidad de las cadenas moleculares del macroglicol son las responsables de las propiedades elásticas del poliuretano. En cambio los dominios duros producto de la reacción entre el isocianato y el extendedor de cadena determina las interacciones entre cadenas en los elastómeros del poliuretano, es decir determinan su estructura. (Aran Asís F, 2000)

2. EL CAUCHO

El caucho es un compuesto orgánico insaturado obtenido a partir del carbono y el hidrógeno. Un compuesto orgánico insaturado es uno que contiene enlaces carbonos-carbonos dobles o triples, como los que se encuentran en los alquenos o alquinos respectivamente. Precisamente, número de enlaces dobles y triples de un compuesto nos indica su grado de insaturación. (Autino J.C., 2013)

El análisis de su composición ha mostrado que el hidrocarburo del caucho es un polímero formado por la unión de gran cantidad de moléculas de isopreno en largas cadenas de cis 1,4 poliisopreno. (Autino J.C., 2013)

El caucho natural es un producto vegetal procesado que se obtiene de la savia de varias especies de árboles y plantas existentes en distintas partes del mundo, en especial en Africa ecuatorial, el sudeste asiático y de Sudamérica.

La savia de aspecto lechoso, conocida como látex, se extrae generalmente de un árbol de la especie *Hevea brasiliensis*, originaria de Sudamérica, cubre más del 99% de consumo de caucho natural mundial.

El *Hevea brasiliensis*, es una planta de la familia de las Euphorbiaceae, género *Hevea*, se la conoce comúnmente como caucho, hevea hule, jebe y siringueira según la zona donde se encuentra. De raíz larga y pivotante, desarrolla pocas raíces secundarias superficiales de gran longitud. Sus tres hojas en principio cobrizas tienden al verde oscuro cuando maduran, con flores amarillas y frutos en forma de cápsula de tres celdas con una semilla cada una. Se propaga de dos maneras diferentes: por semilla, la cual tiene el inconveniente de una baja producción; y por vía vegetativa que es la recomendada para el establecimiento de plantaciones. (el proceso consta de la preparación del almácigo, el vivero, el jardín clonal, que aportará las yemas y realizar los injertos para obtener las plantas del vivero injertadas) (Rosero H, 2006)

Para que esta planta prospere es necesario que las condiciones climáticas sean las adecuadas, el rango de temperatura óptimo va desde los 22 hasta los 30°, con un promedio ideal de 25° y un mínimo de 15°; necesita alrededor de 2.000 mm anuales de precipitaciones pluviales, aunque importa y mucho, una buena distribución de ésta; alta humedad relativa, principalmente matinal del orden del 80%; y mucho sol, necesita entre 1500 y 1800 horas al año. Obviamente debido a estos parámetros necesarios para su cultivo, es que está restringido a determinadas zonas geográficas, principalmente ecuatoriales, como por otro lado se advierte al ver cuáles son los países productores de hevea brasiliensis. (Rosero H, 2006)

Este producto también puede obtenerse del *Ficus elástica* y de otras plantas africanas que se cultivan con Costa de Marfil, Madagascar, Senegal y Sierra Leona. (World Rubber Conference, 2013)

El *trans.1,4-poliisopreno natural*, conocido como gutapercha o balata y se obtiene de árboles de Sudamérica e Indonesia, proporciona un caucho menos puro y elástico. (Echt A, 2001)

Otras fuentes de caucho natural comercial es el arbusto *Parthenium argentatum* o guayule, que crece en regiones cálidas y áridas, como el suroeste de los Estados Unidos; y la planta de *diente de león*, que crece rápidamente en comparación con el árbol del caucho y no depende de climas tropicales para su cosecha. (www.tecnocarreteras.es, 2013)

Extracción del caucho natural.

El látex se obtiene practicando en la corteza del árbol del caucho una incisión en espiral en días alternos, aunque la frecuencia y el método pueden variar. Se recoge en vasos colgados del árbol, bajo la incisión, y a continuación se transfiere a cubos que se transporta a los lugares de procesamiento.

El caucho así recolectado contiene alrededor de un 70% de agua, en la planta de procesamiento puede tamizarse para eliminar materia extraña, mezclarse, coagularse, enrollarse en láminas y luego secarse en ahumaderos para producir "hojas de ahumado acanalado" (RSS). (Echt A, 2001)

O puede, luego de la coagulación, lavarse, triturarse y granularse en condiciones controladas antes de secarse en secadores de lecho profundo para formar un caucho de "bloque", conocido como caucho técnicamente especificado (TRS).

Sea cual fuera el proceso seguido, la goma se presiona en balas y se envuelve en bolsas de polietileno para su envío. Una proporción pequeña de caucho se procesa y se vende como concentrado de látex. El agua se elimina mediante centrifugación, formación de crema o evaporación para obtener un producto que contiene alrededor del 60% de caucho.

Los tipos de cauchos naturales presentes en el mercado se diferencian en base al color y a la cantidad de impurezas, su valor de venta depende de ello, y son: el látex que se presenta en forma líquida y concentrada; las hojas de caucho ahumadas (RSSX) la X determina la procedencia y se producen sólo a partir del caucho natural; hojas secadas al aire (ADSX) , también producidas a partir del látex natural; y el caucho crepe (NRCX), muy utilizado en la industria del calzado, y el caucho

técnicamente especificado (TSR), estos están disponibles en un grado bien definido, que favorece su industrialización, es comercializado en forma compacta y empacado en polietileno que reduce su degradación. (Andrade Caballero A, 2005)

En la figura 15 se muestran los distintos procesos que se realizan a partir de la sangría en el árbol de hevea, y los distintos productos finales que se obtienen.

Advirtiéndose que la recolección y tratamiento en campo, conduce a la obtención de productos de inferior calidad.

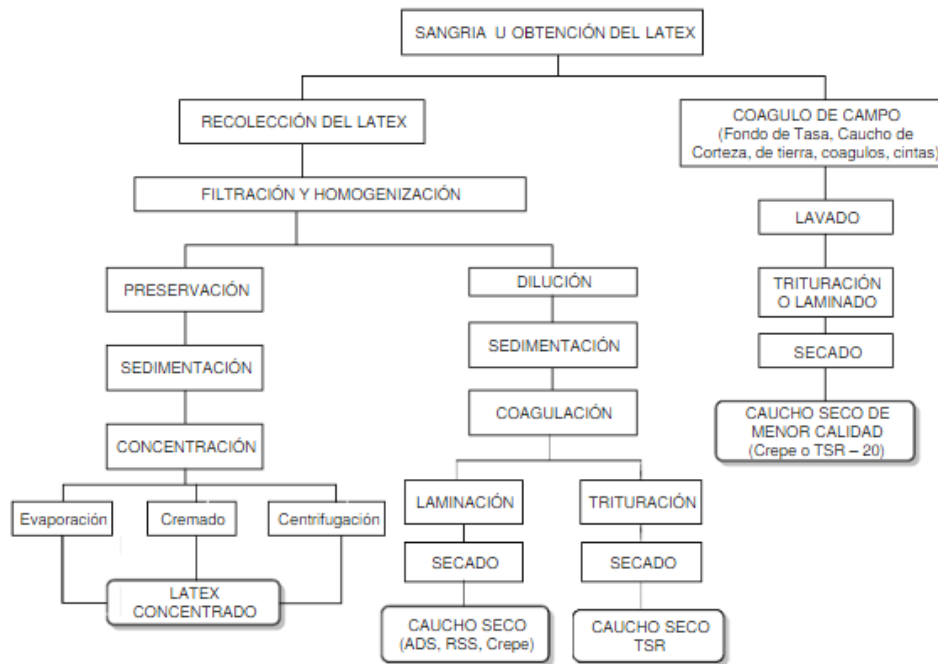


Figura 13: Diagrama de la extracción del caucho natural. (Andrade Caballero A, 2005)

Reseña histórica de su inserción a escala global.

Se cree que los pueblos mesoamericanos utilizaban el látex por sus propiedades de dureza, resistencia y elasticidad al calentarse, en especial cuando lo mezclaban con el jugo de la *Ipomoea violácea*, con lo que se conseguía que el resultado fuera menos quebradizo y más flexible. (World Rubber Conference, 2013)

A principios del siglo XVIII, el caucho natural ingresó a Europa gracias al científico francés, Charles de la Condamine, que en su viaje, encomendado por la Real Academia de Ciencias de París a medir un arco del meridiano a partir del Ecuador, se interesó en el producto y le dio su término francés "*caoutchouc*", derivado de una palabra inca con que significa, "*árbol que llora*".

Allí fue utilizado de diversas maneras; en realidad fueron descubriendo aplicaciones a las cuales se adaptaba el este nuevo material procedente de las colonias. Así fue utilizado como recubrimiento de las ruedas de metal de las carretas, para fabricar tejidos impermeables, para borrar las marcas de lápiz en las hojas de papel. Ya a principios del siglo siguiente, el caucho se utilizaba para tratar textiles y calzados para hacerlos resistentes al agua. (Rosero H, 2006)

El azar lo colocó en el centro de la escena mundial por el año de 1839, fue cuando al inventor estadounidense y comerciante de ferretería Charles Goodyear se le cayó accidentalmente sobre una estufa caliente, una mezcla de caucho, plomo y azufre. Verdad o mito, el material así tratado resultaba ser una sustancia menos pegajosa y se adaptaba mejor a los usos prácticos. De esta manera el polímero de látex natural se modificaba formando interacciones cruzadas entre las cadenas individuales de polímeros. Este material era resistente al agua y a las interacciones químicas y no era conductor de la electricidad por lo que convenía a una multitud de usos. Para la segunda mitad de ese siglo, el proceso de vulcanización se hallaba lo suficientemente perfeccionado, tanto en Estados Unidos como Europa, como para convertir al caucho en un preciado objeto del deseo por parte de las potencias dominantes. (World Rubber Conference, 2013)

A finales del siglo XIX, la fabricación de neumáticos inflados con aire era un negocio floreciente y tanto en el sector incipiente del automóvil como en las máquinas agrícolas y conexas. Sucesivos avances como la introducción de una estructura tubular con válvula, expandieron notablemente su uso. (World Rubber Conference, 2013)

El vapor, el acero, los ferrocarriles y las fábricas requerían cada vez más toneladas de caucho. La demanda era insaciable: cables de telégrafo, artículos militares, juntas, mangueras. La lista de artículos que requerían goma era vertiginosa.

La llegada de la bicicleta en la década de 1890, seguida de cerca por la del automóvil, el mercado no hizo más que crecer. Desde 1850, la cuenca del Amazonas controlaba el comercio del caucho.

Este período conocido como la fiebre del caucho, la primera para ser precisos, moldeó la estructura económica de la región. El monopolio de un recurso tan preciado y tan requerido por la industria mundial introdujo cambios sustanciales, caracterizado por un periodo de extrema bonanza económica para los empresarios de la época. Se vivió este proceso principalmente en Brasil y Perú, pero también en Bolivia, Colombia y Ecuador. Trajo la inmensa prosperidad a la ciudad de Manaos, epicentro del fenómeno, se amasaron grandes fortunas y fugaces epopeyas, a costa de la destrucción de la hevea natural y la explotación de la población local. (Aldabe Sara, 2004)

En este escenario, un aventurero extravagante llamado Henry Wickham, allá por 1873 y a pedido de Londres, cometió un acto infame de biopiratería, definida como el robo cometido por una nación (generalmente rica) de los recursos naturales de otra (generalmente pobre), es un delito que recientemente recibió un nombre. Sin embargo existe desde hace mucho tiempo y Wickham fue el autor de quizás el mayor acto de biopiratería de la historia. (Galeano E, 1971)

Recolectó ilegalmente de la jungla, en la que se adentró profundamente, unas 70.000 semillas de los árboles de *Hevea brasiliensis*. Haciéndolas pasar por "especímenes botánicos extremadamente delicados", para de esta manera no ser controladas por la aduana, las embarcó rumbo a Inglaterra. Allí las llevó a los botánicos de Kew Gardens, quienes pagaron el equivalente actual a unos U\$S 70.000 por ellas. Del total de semillas unas 3.000 crecieron en el jardín botánico y fueron enviadas a los jardines coloniales británicos en Asia como plantas de semillero. (Aldabe Sara, 2004)

Tomaría más de tres décadas de prueba y error, antes de que se pudiera hacer lo que no se había logrado en la selva amazónica: tener una plantación de *Hevea brasiliensis*. En 1913, la goma cosechada de los árboles que crecieron de las semillas contrabandeadas desde Sudamérica inundó el mercado, y el comercio del preciado producto pasó a manos del que todavía era el Imperio Británico. (Aldabe Sara, 2004)

Para poner en contexto, hacia 1900, la región del Amazonas producía el 95% del caucho del mundo. Para 1928, su producción satisfacía apenas el 2,3% de la demanda global.

El cambio resultó permanente: la Asociación de Países Productores de Caucho Natural generaron alrededor del 90% de la producción mundial en 2017. Entre sus 12 miembros, los países con selva amazónica brillan por su ausencia: Bangladesh, Camboya, China, India, Indonesia, Malasia, Papúa Nueva Guinea, Filipinas, Singapur, Sri Lanka, Tailandia y Vietnam. Para mayor abundamiento se puede citar que Malasia, Indonesia y Tailandia producen más del setenta por ciento del caucho natural en el mundo y que América sólo contribuye con el 1% del total (Brasil y Guatemala) (Rosero H, 2006)

La oferta de caucho natural se derrumba a consecuencia de la Segunda Guerra Mundial, las empresas occidentales rápidamente y por necesidad se retoman las investigaciones para desarrollar el caucho sintético, un material derivado principalmente del petróleo que se puede adaptar a materiales con copolímeros o polímeros formados por más de un monómero. Alemania durante la "gran guerra" había comenzado a desarrollarlo, aunque a un alto costo, y tuvo que ceder sus patentes luego del tratado de Versalles, retomando su desarrollo hacia fines de los años veinte. Du Pont lo desarrolla en 1931 pero la abundancia del caucho natural hace que no se lleve a producirlo en volúmenes considerables. Sin bien luego de finalizado el conflicto bélico, se volvió a utilizar el caucho natural, ya en los sesenta las ventas de caucho sintético igualaban a las de caucho natural como materia prima para neumáticos. En la actualidad el caucho natural producido se utiliza en un 70% para la fabricación de los mismos a nivel mundial. (Aldabe Sara, 2004)

Paralelamente, durante la segunda guerra mundial, ante la ocupación japonesa al sudeste asiático durante 1942 cortó los suministros de caucho en un 90% a los aliados, es por esto que los Estados Unidos acuerda con la República del Brasil una campaña de recolección del caucho amazónico para suplir el caucho proveniente de las Indias Orientales. Consideraban improbable desde la administración Roosevelt el éxito en la guerra, sin asegurar el abastecimiento de tan preciado producto a los fines militares. Se desplazaron de esta manera unos 30.000 trabajadores, especialmente del nordeste empobrecido, de los que sólo sobrevivieron alrededor de 6.000; conocidos éstos como los "soldados del caucho". Este período se lo conoce como la segunda fiebre del caucho, aunque para el gobierno del dictador Getulio Vargas la campaña se conoció como la "batalla del caucho" (Vunovic Wilkinson X, 2009)

Extracción del caucho en Sudamérica, un genocidio invisible.

Luego de enumerar cronológicamente la historia conocida del caucho; y pretendiendo adentrarse en su impacto sobre nuestra región, vale la pena contar una historia horrorosa que nos consterna, nos abofetea, nos interpela en su invisibilidad. La extracción del caucho moldeó de una manera atroz la amazonia, fue responsable

de las más desagradables y desaforadas actitudes aún más perversas que la de la extracción de la plata en el cerro de Potosí. Comparada con las matanzas de nativos en el Congo belga y el genocidio del pueblo judío por parte de la Alemania nazi, estos "barones del caucho" ávidos de fortuna, carentes de todo escrúpulo y con un desprecio supino por el nativo, al que etiquetaba como "infieles y salvajes" para lavar su ignominia, fueron responsables de la extinción de etnias enteras que vivían pacíficamente en el Amazonas. Brasil, Perú, Colombia, Ecuador y Bolivia se vieron envueltos en tensiones que los llevaron incluso a conflictos armados y a tratados ominosos. (Steiner Sampedro C, 2014)

La voracidad capitalista de un recurso que aparecía civilizador ante el avance tecnológico, fundó ciudades para luego abandonarlas; desplazó miles de personas, la mayoría hacia un destino de esclavitud seguido de muerte; convirtió en magnates a seres deleznable que amasaron su riqueza, la que hoy aún perdura e influye, sobre los cadáveres de etnias enteras; de la misma manera que cuando tornó inaceptable ante su propia opinión pública la crueldad del sistema, posó la mirada en otras latitudes, robó el recurso y condenó aún más a la miseria y al olvido a numerosas comunidades.

La fortuna que se generó fue tal que pequeños poblados se convirtieron de la noche a la mañana en prósperas ciudades donde se nadaba en abundancia. Iquitos en Perú o Manaos en Brasil, de hicieron famosas en el mundo por su opulencia.

A modo de ilustración se transcriben dos textos que señalan los hechos, el primero el del antropólogo Wade Davis, que en su libro "El Río" describe escenas cotidianas de esa época de abundancia y el otro del norteamericano Walter Handnrburg, autor del libro "El Putumayo, el paraíso del diablo" quien relata el proceso de extracción del caucho realizado por la compañía de Julio César Aranda, un barón del caucho peruano, a expensas de los indios huitotos en la amazonia hoy colombiana.

"Los magnates del caucho prendían sus habanos con billetes de cien dólares y aplacaban la sed de sus caballos con champaña helado en cubetas de plata. Sus esposas, que desdeñaban las aguas fangosas del Amazonas, enviaban la ropa sucia a Portugal para que la lavaran allá. Los banquetes se servían en mesas de mármol de Carrara, y los huéspedes se sentaban en asientos de cedro importados desde Inglaterra. Después de cenas que costaban a veces hasta cien mil dólares, los hombres se retiraban a elegantes burdeles. Las prostitutas acudían en tropel desde Moscú y Tánger, El Cairo, París, Budapest, Bagdad y Nueva York. Existían tarifas fijas. Cuatrocientos dólares por vírgenes polacas de trece años. Hasta ocho mil dólares por las mujeres más codiciadas, las que se bañaban en champaña fría para que sus clientes arrodillados,...". (Davis W., 1953)

"Armados con machetes, los indios penetran en las profundidades del bosque, destruyendo espantosamente cada árbol de caucho que pueden encontrar, frecuentemente cortándolos tanto y tan profundamente, en sus frenéticos esfuerzos por extraer la última gota de leche, que un gran número de árboles morían anualmente, la leche baja por el tronco del árbol y se seca allí. Unos días después, los indios regresan y, recogiendo las cuerdas de goma, los colocan en canastas, que llevan a sus chozas sobre sus espaldas.

Aquí, para quitar algunas de las piezas de madera, hojas secas, trozos de corteza, arena y otras impurezas, los indios colocan la goma en una quebrada y la

baten bien con palos; de esta manera, se eliminan algunas de las muchas materias extrañas y el caucho se hace más compacto. Luego se enrolla en rollos grandes y, expuesto al aire y la luz, pronto se vuelve de un color opaco, negruzco, y está listo para el envío.

A la expiración de los diez días los esclavos empiezan con sus cargas sobre sus espaldas, acompañado por sus mujeres y niños, que les ayudan a llevar a la goma. Cuando llegan a la sección de casas, el caucho se pesa en presencia del jefe de la sección y sus subordinados armados. Los indios saben por experiencia lo que debe marcar la aguja del equilibrio, y cuando indica que han entregado la cantidad total, saltan y se ríen con placer. Cuando no lo hace, se tiran boca abajo en el suelo, (Handenburg Walter, 1912)

2.1. Caucho natural

El caucho natural, también conocido como *Cauchuc* o *Pará caucho* es un dieno natural del isopreno (2-metil-1,3-butadieno), que se obtienen a partir de la secreción lechosa o látex, de varias plantas, principalmente de la especie *Hebea brasiliensis*.

La forma en que se ubican los enlaces dobles en el compuesto isopreno en la naturaleza da lugar a dos isómeros, el caucho y la gutapercha. Que es un material más duro y frágil que el caucho, razón por la cual posee una variedad de aplicaciones menores. (McMurry J. , 2012)

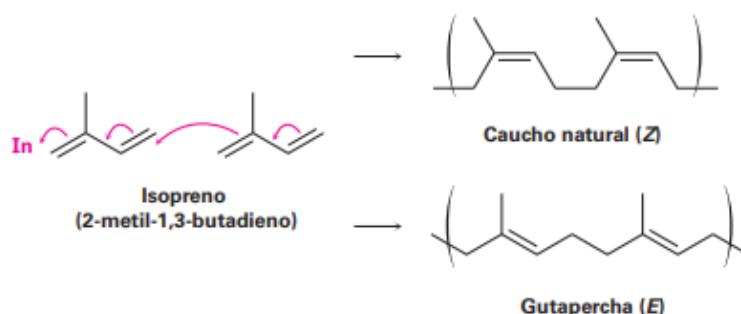


Figura 14 El isopreno y sus dos isómeros (McMurry J. , 2012)

Este látex obtenido a partir de incisiones oblicuas en el tallo del hevea brasiliensis,, presenta una distribución promedio de sus componentes tal como se detalla en la tabla siguiente. Los procesos que se detallarán más adelante serán necesarios para obtener la máxima cantidad de caucho natural posible, que se encuentra dentro del látex en pequeñísimas gotas en suspensión.

Constituyentes	Porcentaje (%)
Agua	55...70
Caucho	30...40
Resinas	1,5...2
Proteínas	1,5...3
Cenizas	0,5...1
Azúcar	1...2

Tabla 2: Constituyentes en porcentajes del látex (Transport Información Service Deustchen, 2020)

La extracción de éste caucho en forma sólida se lleva a cabo por coagulación mediante ácido fórmico o ascético. Para lograr que el caucho sea más maleable y se puedan añadir otros elementos, se rompen parcialmente las largas cadenas de polímeros de la sustancia natural mediante la masticación, proceso mecánico descubierto por Thomas Hancock en 1820, que rompe las cadenas de polímeros y reduce su peso molecular. (World Rubber Conference, 2013)

Posteriormente al caucho natural, luego de la etapa de masticación, se los somete a otros procesos que lo transformará. En el de mezclado se lo amasa junto con aditivos plastificantes hasta obtener una pasta homogénea. Esta mezcla luego es moldeada por compresión, por inyección o calandrado. (Transport Información Service Deustchen, 2020). Finalmente se somete al caucho natural al proceso vulcanización, del que ya se ha comentado y que consiste en someterlo a temperatura (125 – 150°C), el cual en presencia del azufre adquiere mayor resistencia y elasticidad.

El caucho natural se utiliza en muchos diferentes productos finales, pero el sector más importante y que absorbe alrededor del 70% de su producción, es el de neumáticos. Otros usos para el caucho natural como el de mangueras, cinturones, calzado, instrumentos quirúrgicos y telas cauchutadas, utilizan el resto. (World Rubber Conference, 2013)

La producción mayoritaria del mismo se da en países del sudeste asiático y de Africa, ya que el árbol del *Hebea brailiensis* es productivo en un acotado rango de latitudes, y como se ha descrito, se ha alejado de nuestras tierras. Indisolublemente ligado a los ciclos económicos mundiales, a través de la producción automotriz con su alto consumo del caucho para sus neumáticos, el precio del caucho varía acompañándolos. En la actualidad, luego de haber experimentado su máximo luego de la crisis de 2008, con la caída subsiguiente y su lenta recuperación, se encuentra en valores muy bajos. Se explica en parte, por el abultado stock existente luego de la caída mencionada y por el hecho, de que países como India y China, grandes consumidores del producto, ingresaron como importantes productores de caucho a escala global para satisfacer su mercado interno.

Goma Precio Mensual - centavos de dólar americano por libra

Rango 6m 1a 5a 10a 15a 20a 25a 30a jun. 2000 - may. 2020: 0,680 (101,49 %)



Figura 15: Evolución del precio del caucho natural (Rubber N°3 RSS3)I (Index mundi, 2020)

Se prevé que la demanda de caucho natural con destino a los neumáticos se mantenga estable, en un leve crecimiento sostenido; mientras que la demanda para otros usos disminuya paulatinamente. Principalmente debido a la migración hacia cauchos especiales, de diseño, que brinden características especiales que necesite la industria; y que en algunas aplicaciones resulte más simple el reemplazo del caucho natural que en el sector de los neumáticos. (FAO Informe caucho natural, 2004).

La baja en la cotización del caucho ha llevado a una crisis incipiente en los lugares de producción, que ha frenado la expansión de sus plantaciones para reemplazarlos por otros productos agrícolas más rentables. En contraposición con esto, en nuestra región particularmente en Colombia, se ha fomentado desde el estado la conversión de plantaciones ilegales vinculadas al narcotráfico, por plantaciones de árbol de caucho. Esto es particularmente importante ya que el tiempo necesario para la producción requiere de 5 a 6 años desde la plantación del árbol, para poder extraer sustentablemente el látex. La producción se da por espacio de 25 a 30 años y luego se transforma en una madera semidura, con amplia aceptación en el mercado maderero. (Naranjo Osorio L, 2013)

Como reflexión, se cree conveniente advertir que, si bien en la actualidad el caucho sintético desplaza lentamente al caucho natural, en un escenario con un horizonte lejano y en virtud del inexorable agotamiento del recurso hidrocarburoífero, alcance un futuro promisorio. Pueda ser que al fin, este recurso alguna vez inmensamente requerido, que definió para bien o para mal el destino de muchos de nuestros pueblos, retorne como forjador de bienestar y desarrollo, aportando un poco de justicia reparadora.

2.2. Caucho sintético.

La fabricación del caucho sintético forma parte de los procesos del sector petroquímico. Existen más de 20 categorías importantes de caucho sintético, que se definen como sustancias con propiedades similares a las del caucho natural, pero que se produce artificialmente por polimerización de hidrocarburos insaturados de dos subproductos del petróleo, el estireno y el butadieno. (World Rubber Conference, 2013)

Son varios los cauchos sintéticos que se producen en la actualidad, además del SRB que es el más importante en el sector de los neumáticos, como el neopreno, buna, caucho de butilo y otros cauchos especiales.

Tipos de caucho sintético:

Neopreno. Fue uno de los primeros cauchos sintéticos logrados, salió al mercado en 1931 bajo el nombre de DuPrene, representa el 5% del mercado mundial de elastómeros. Se polimeriza el cloropreno (2-cloro-1,3 butadieno), un excelente, aunque caro, caucho sintético con buena resistencia al clima. El neopreno se utiliza entre otras cosas, en la producción de mangueras y guantes industriales. (McMurry J. , 2012)

Buna S: Se sintetizó en Alemania en 1935 y es el primero de una serie de cauchos sintéticos llamados buna, obtenidos por copolimerización. Su nombre remite a las iniciales de sus comonómeros el butadieno y natrium (sodio), empleado como catalizador. Es un elastómero de nitrilo que ofrece buena resistencia a la abrasión,

baja permeabilidad al gas y una alta resistencia dieléctrica. (World Rubber Conference, 2013)

Caucho de butilo: Se produjo por primera vez en 1949, se obtiene por copolimerización del isobutileno con butadieno o isopreno. Es plástico y puede trabajarse como el caucho natural, es difícil de vulcanizar y no es tan flexible como otros sintéticos, es resistente a la oxidación y a la acción de productos corrosivos. Debido a su baja permeabilidad a los gases, se utiliza en los tubos interiores de las llantas de automóviles.

EPDM: Otro tipo de caucho sintético es el monómero dieno propileno etileno (EPDM), es el tercer segmento más importante en el mercado mundial de caucho sintético y se utiliza principalmente en el sector de autopartes, en mangueras y en materiales aislantes eléctricos, entre otras aplicaciones (World Rubber Conference, 2013)

2.3. El caucho SRB

El caucho de estireno butadieno, caucho SBR, es un copolímero del estireno y del 1,3 butadieno, es un material que clasifica como un elastómero artificial

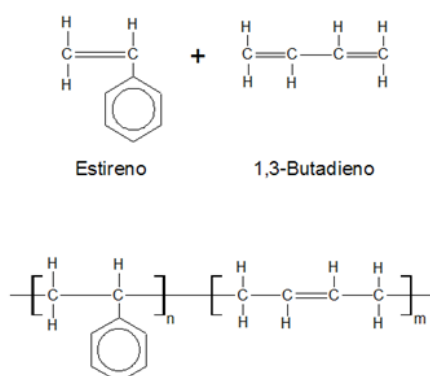


Figura 16: Caucho sintético.

El elastómero SBR es un sustituto del caucho natural. Su resistencia a la tracción después de mezclado con negro de humo y vulcanizado es inferior a la del caucho natural, pero en cambio tiene una mayor elongación. Igualmente, en resistencia superficial es superior al caucho natural y tiene mejor resistencia a los disolventes y a la intemperie. El sector del neumático es el primer sector que utiliza el SBR, ya que consume el 75% de lo fabricado en el mundo.

Tiene la ventaja de que su producción tiene una buena relación de costo-utilidad. El caucho sintético se desarrolló para ser usado en la disminución de las fuentes naturales del caucho como hemos visto previamente, especialmente para la fabricación de neumáticos sustituyendo al caucho natural que en distintos procesos históricos, escaseaba (Juárez D, 2013).

Clasificación de los cauchos SBR:

Una clasificación de los cauchos SRB basada en el proceso de obtención, de acuerdo con el código del "International Institute of Synthetic Rubber Producer" (IISRP), que ordena los copolímeros de SRB en distintas categorías:

Serie 1000: Copolímeros obtenidos por copolimerización en caliente.

Serie 1500: Copolímeros obtenidos por copolimerización en frío. Sus propiedades dependen de la temperatura de reacción, del contenido de estireno y emulsificante. Esta variación en sus parámetros afecta el peso molecular y por lo tanto las propiedades de la mezcla vulcanizada.

Serie 1700: Copolímero de la serie 1500, pero extendida con aceite.

Serie 1600 y 1800: Se mezcla negro de carbón con goma SRB 1500 durante la producción mediante la incorporación de una dispersión acuosa de negro de carbón con látex de SRB previamente extendido con aceite. Se obtiene una mezcla maestra cercana al producto final luego de la coagulación y secado. (Juárez D, 2013)

Propiedades y características del caucho SBR.

En la siguiente tabla se compara al caucho natural con el SBR, se puede apreciar que se debe adicionar otros polímeros al último para igualar las prestaciones del caucho natural, en la fabricación de neumáticos.

Propiedades	Caucho natural	SRB
Rango dureza shore A	20-90	40-90
Resistencia a la rotura	Buena	Regular
Resistencia a la abrasión	Excelente	Buena
Resistencia a la compresión	Buena	Excelente
Permeabilidad a los gases	Regular	Regular

.Tabla 3: Comparación de propiedades entre el caucho natural y el SBR. (Botasso G, 2007)

Los cauchos SBR se procesan en los mismos equipos y del mismo modo que el caucho natural. La primera diferencia radica en que necesita menor masticación inicial para un adecuado procesamiento posterior. Requieren algo más de potencia y generan más calor durante el mezclado. Su viscosidad es más constante y menos sensible a la masticación mecánica, permiten establecer condiciones de trabajo normalizadas con menor riesgo de variación durante el proceso.

Por su mayor capacidad de carga de negro de humo puede mezclarse con secuencia invertida en menor tiempo y con una buena dispersión de mezclado.

Resistencia a la rotura.

Las propiedades dinámicas del caucho SRB limitan su uso para aplicaciones donde la generación de calor es importante. Esa desventaja es crítica, cuando se trata de artículos de goma de gran espesor, sometidos a esfuerzos repetitivos, por la mala eficiencia en la disipación del calor.

Degradación:

El caucho SBR aventaja al caucho natural tanto en resistencia a la reversión como a la resistencia al ozono y al envejecimiento oxidativo en general.

Resistencia a la abrasión:

Este caucho sintético tiene buena resistencia al desgaste, se comporta mejor que el caucho natural en este sentido, y de allí su uso casi universal en las bandas de

rodamiento para neumáticos de automóviles. Se incrementa su resistencia de acuerdo a la cantidad y tipo del negro de humo agregado y se mejora notablemente, si se lo combina con caucho polibutadieno.

Proceso de producción del caucho SBR

La mezcla de estos dos monómeros se polimeriza mediante dos procesos completamente distintos; el proceso de solución (S-SRB) o de emulsión (E-SRB). (World Rubber Conference, 2013)

Las proporciones respectivas del butadieno y el estireno en copolímeros son de aproximadamente el 75% y el 25% en peso para lograr el caucho SBR sintético. Básicamente existen dos procesos industriales diferentes:

Procesos de polimerización en emulsión en frío.

Procesos en los que la polimerización se lleva a cabo mediante el uso de radicales libres en emulsión de agua y a bajas temperaturas (emulsión en frío). El tipo más común de ésta polimerización es una emulsión de aceite en agua, en la que las gotitas del monómero (aceite) se emulsionan con los tensioactivos (surfactantes) en una fase continua de agua.

El método de emulsión en caliente se descartó en favor de la primera con la adopción de sistemas redox. Es la técnica más utilizada y representa alrededor del 90% de la producción mundial. Son procesos continuos, altamente automatizados y se pueden producir distintos tipos de cauchos sintéticos SBR. (todoenpolímeros, 2017) .El proceso consta de cuatro fases principales: preparación de reactivos, polimerización, recuperación de monómeros, y coagulación y secado de goma. Son licenciarios de este proceso Firestone Tire and Rubber, Goodrich, Polymer Corporation e International Syntetic Rubber.

Procesos de polimerización en solución aniónica

Estos procesos representan el 10% de la capacidad mundial, ofrecen la ventaja de una gran flexibilidad, dado que permite la producción de SBR mediante el uso de iniciadores en base de litio. Sin embargo, las gradaciones de SBR en estos procesos son más difíciles de procesar que en los sistemas de procesos en emulsión, dificultando su utilización en neumáticos. El iniciador es butilo de litio, el solvente es un hidrocarburo como el hexano, produce un polímero más viscoso al final de la reacción. Los reactores donde se llevan a cabo las reacciones son de acero vitrificado, encamisado y equipados con un agitador de turbina. La reacción de polimerización se hace a 1,5 bares y a 50°C y se necesitan 4 horas para lograr una conversión del orden de 98% (Castro G, 2008). Son licenciarios de estos procesos Firestone Tire and Rubber Company, Phillips Petroleum Company y Shell.

La tabla 4 muestra la comparación entre estos dos procesos de obtención de la polimerización del SRB.

Propiedades	Emulsión en frío	Solución
Resistencia a la tensión (kg/cm ²)	211	227
Elongación a la rotura (%)	380	470
Módulo (300%) (Kg/cm ²)	155	137
Resistencia al desgarro (lb/in a 20°C)	320	310

Tabla 4: Comparación entre los procesos de polimerización del SBR

3) BIBLIOGRAFIA

- Albiano N., V. L. (2015). *Toxicología laboral: criterio para el monitoreo de los trabajadores expuestos a sustancias químicas peligrosas*. Buenos Aires: Superintendencia de Riesgos de Trabajo - Pag 517.
- Aldabe Sara. (2004). *Química 2: química en acción*. Buenos Aires: Ediciones Colihue s.r.l.
- Andrade Caballero A, P. A. (2005). Diseño básico de una planta procesadora de látex de caucho. *Trabajo final para Ingeniería Industrial*. Bucamaranga, Colombia: Universidad Industrial de Santander.
- Aran Asís F. (2000). *Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos*. Alicante: Universidad de Alicante - Tesis doctoral.
- Askeland Donald R. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Mexico: Internacional Thomsom Editores S.A.de C.V.
- Askeland, D. R. (2001).
- Askeland, D. R. (2001).
- Autino J.C., R. G. (2013). *Introducción a la Química Orgánica*. La Plata: Edulp.
- Belda Ferrín A. (2013). *Diseño de un reactor químico para la fabricación de resinas de poliuretanos*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Botasso G. (2007). *Inclusión de caucho reciclado en mezclas asfálticas*. La Plata: UTN frlp Tesis de magister Ingeniería Ambiental.
- Castro G. (2008). *Materiales y compuestos para la industria del neumático*. Buenos Aires: Facultad de Ingeniería - UBA.
- Davis W. (1953). *El río: exploraciones y descubrimientos en la selva amazónica*. Bogotá: Editorial Planeta Colombiana S.A.
- Echt A. (2001). Cultivo del árbol de caucho. En F. J. Beliczki L, *Industria del Caucho*. Madrid: INSST.
- FAO Informe caucho natural. (2004). Caucho natural. *Perspectivas a plazo medio de los productos básicos agrícolas*. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación - FAO.
- Galeano E. (1971). *Las venas abiertas de América Latina*. Buenos Aires: Siglo veintiuno editores s.a.
- García Perez J. M. (2014). *La edad de los polímeros. Un mundo de plástico*. Burgos: Universidad de Burgos.
- Gutiérrez López V.M. (2013). *Síntesis y caracterización de resinas de curado rápido para la elaboración de componentes hermeticos de iluminación automotriz*. Nuevo León: Universidad de Nuevo León.

- Handenburg Walter. (1912). *El Putumayo, el paraíso dle diablo; viajes en la región amazónica peruana y un relato de las atrocidades cometidas contra los indios en el mismo*. EE UU: Truth Magazine.
- Hermida Elida. (2011). Polímeros. En I. d. Tecnológica, *Materiales y materias primas*. Buenos Aires: Ministerio de Educación de la Nación.
- Hernández Muñoz L. (2006). El antiguo oficio del resinero. En P. y. Ministerio de agricultura, *Hojas Divulgadoras Num. 2116 HD* (págs. 2-6). Madrid: I.G.SALJEN S.L. .
- Index mundi. (9 de julio de 2020). *Goma precio diario*. Obtenido de Precios de mercado: <https://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=goma&meses=240>
- Juárez D, B. R. (2013). Estudio y análisis de los polímeros derivados del estireno-butadieno. *3 Ciencias - Revista de Investigación*, 1-17.
- Kalpajian S. Schmid S. (2002). *Manufactura, ingeniería y tecnología*. México: Pearson.
- McMurry, J. (2012). *Química Orgánica*. Mexico: Cengage Learning.
- McMurry, J. (s.f.). *Química Orgánica*, (Vol. 5ta. Edición).
- McMurry, J. (s.f.). *Química Orgánica*, 5ta. Edición.
- Naranjo Osorio L. (2013). Estudio sobre el mercado del caucho natural. *Escuela de Administracion y Finanzas*. Medellín: Universidad EAFIT.
- Pinillos Herrero F.M., P. N. (2009). *La Resina: Herrmienta de conservación de nuestros pinares*. Soria: Cesefor.
- Quiroz C., M. J. (2015). *Resinas naturales de especies vegetales mexicanas: usos actuales y potenciales*. Mexico: Maderas y Bosques 21 Pags 171-183.
- Rosero H, T. D. (2006). *Manual técnico del cultivo de caucho - Hevea Brasilienis*. Bogotá: Biblioteca Digital - Ministerio de Agricultura de Colombia.
- Steiner Sampedro C, P. B. (2014). *El paraíso del diablo. Roger Casement y el informe Putumayo, un siglo después*. Bogotá: Ediciones Uniandes - Universidad de los Andes.
- todoenpolímeros. (30 de 06 de 2017). *Polimerización en emulsión*. Obtenido de www.todoenpolimeros.com: <https://todoenpolimeros.com/2017/06/30/polimerizacion-en-emulsion/>
- Transport Información Service Deustchen. (2020). *tis-gdv.de*. Obtenido de Natural rubber: https://www.tis-gdv.de/tis_e/ware/kautschuk/naturkautschuk/naturkautschuk.htm/
- Tuñón García I. (2020). Macromoléculas y coloides. En Tuñón García I, *Química Física*. Valencia: Universidad de Valencia.
- Vallejos Calzada S. (2010). *Estudio de la reducción de emision de formaldehido en las resinas de urea formaldehido*. Burgos: Universidad de Burgos.
- Vunovic Wilkinson X. (2009). Tapping the Amazon for victory: Brazil's "Battle for Rubber" of world war II. *Georgetown University*, (pág. 138). Washington.
- World Rubber Conference. (2013). Report World Rubber Conference. www.worldrubberconference.com. Budapest: IndustriALL Global Union.
- www.tecnocarreteras.es. (2013). Caucho de diente de leonn para fabricación de neumáticos. España: Tecnocarreteras.

