

VULCANIZACIÓN

El material caucho es un polímero de cadena larga. Antes de la vulcanización, sus moléculas solo están unidas entre sí por enlaces secundarios (moleculares o de dipolo) y el material, a temperatura ambiente se comporta como una pasta. Mediante el proceso químico de vulcanización, las moléculas del caucho llegan a unirse entre sí adicionalmente a través de puentes covalentes de otros átomos (p.e., azufre), lo cual restringe el desplazamiento molecular, modificando radicalmente el comportamiento del material.

El caucho natural (1,4 poli-isopreno) se obtiene de la savia de varios vegetales; también existe el caucho sintético. Para el caucho vulcanizado, la materia prima básica es el polímero caucho y, por ejemplo, partículas de azufre.

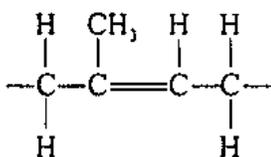


Figura 1. El mero del caucho natural:
1,4 poli-isopreno

El azufre, $S^{\circ}(Z=16)=[Ne] 3s^2 3p^4$, es un elemento del mismo grupo del O ($Z=8$) que, a diferencia de este último, puede formar cadenas de sus propios átomos unidos por enlaces covalentes, ver Figura 2.

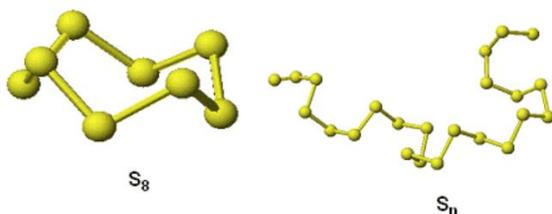


Figura 2. Cadenas de S: molécula
cerrada de S_8 y cadena larga S_n .

En 1839, Charles Goodyear descubrió un proceso de vulcanización para el caucho utilizando azufre y carbonato de plomo; encontró que cuando se calentaban tales componentes el caucho cambiaba de un material termoplástico (una pasta viscosa a temperatura ambiente) a uno elastomérico. Se trata de un proceso químico complejo realizado industrialmente a alta temperatura (100-200 °C).

En el proceso de vulcanización, algunos enlaces dobles de la cadena (ver Figura 1) se abren, en los llamados sitios de cura, ver Figura 3. (Normalmente se usa un catalizador para facilitar la reacción). De esta manera, en algunos meros del caucho, un par de átomos de carbono de la cadena antes unidos por un enlace doble, ahora quedan unidos por enlaces simples y con electrones disponibles hacia afuera de la molécula larga, en forma cercana a la perpendicular al eje de la cadena. Esos electrones disponibles permiten formar enlaces covalentes y unir a través de cadenas de átomos, p.e., de azufre, una molécula de caucho con otra. Tales cadenas (puentes) de azufre unen a moléculas de caucho en esos sitios. Estas cadenas de azufre pueden tener longitudes de 2 a 10 átomos de S. Mientras más azufre participe en la reacción habrá más sitios de unión entre las cadenas, rigidizando más el material.

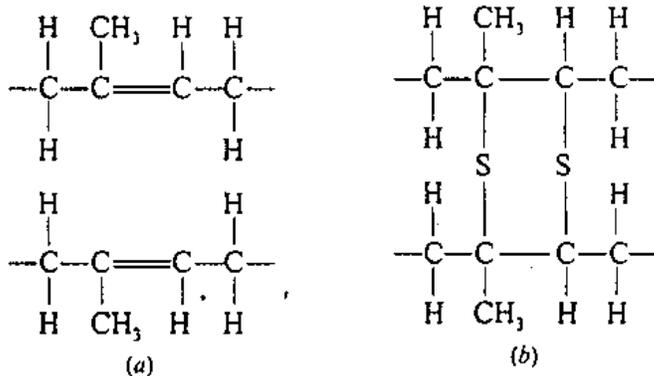


Figura 3. Los meros de dos moléculas largas de caucho ubicados como imagen especular uno respecto del otro: a) antes de vulcanizar y b) después de vulcanizar, presentando ahora enlaces covalentes entre las moléculas por cadena (puentes) de azufre (S_n con típicamente $n=2-10$).

Antes de vulcanizar, el caucho es una pasta termoplástica formada por moléculas largas que pueden deslizarse entre sí al estar unidas por enlaces secundarios. En el caucho ya vulcanizado, al enlace entre moléculas se agregan las uniones por los puentes de azufre, ver Figura 4. En este caso el deslizamiento de las moléculas es limitado y, a nivel macroscópico, hay comportamiento elástico dentro de un amplio rango de deformación ante la aplicación de esfuerzos: al aplicar esfuerzos, el material se deforma en tanto que, al retirar la carga, el material recupera su forma original. De esta manera, el caucho vulcanizado tiene el comportamiento de un elastómero.

El contenido de S va desde 2 a 30% en peso, dependiendo de si se quiere una goma blanda o dura. Más S se traduce en más puentes de S intermoleculares, por lo que el elastómero será más duro, en el sentido de mayor rigidez y menor capacidad de rebote. (El concepto de dureza tiene otro sentido en metales y cerámicas). Con aún más S se obtiene la ebonita, un caucho duro, susceptible de ser mecanizado por arranque de viruta y de sacarle brillo por pulido.

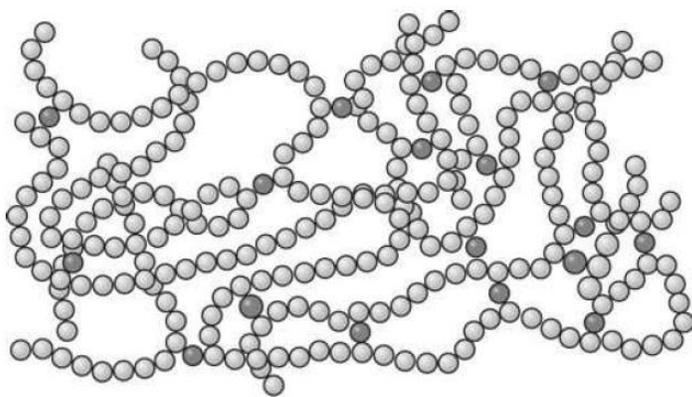


Figura 4. Esquema de caucho vulcanizado. Cada esfera gris representa un mero del caucho, en tanto que las más oscuras representan los puentes de azufre entre moléculas de caucho.

Observaciones:

Existen varios tipos de: caucho; formas de unir las moléculas (no solo por S; p.e., óxidos de Mg, Zn o Pb); y aditivos (antioxidantes; rellenos (como arena y grafito); y aceleradores de ciertas reacciones y retardantes de otras.

La goma de los neumáticos se fabrica sobre la base ya sea del copolímero estireno-butadieno (SBR) o de caucho natural (poli-isopropeno, NR).