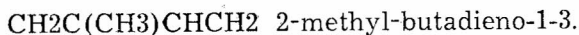


# Caucho Sintético

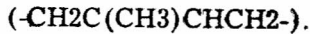
Por William GAVIRIA G.

Hoy en día, dada la gran demanda del caucho en las industrias y en la guerra, y teniendo de presente que el caucho natural es insuficiente para abastecer la demanda, han surgido numerosas y variadas patentes que obtienen tan indispensable producto a partir de la industria del petróleo.

**Caucho sintético vs. Caucho natural. - Composición química del caucho.** - El caucho natural está compuesto exclusivamente de los elementos Carbono e Hidrógeno en composición química definida ya sintéticamente, denominada "**Estireno**". El caucho natural se conoce desde tiempos inmemoriales y se tiene noticia de haberlo encontrado en las antiguas tumbas. Las primeras plantaciones de caucho denominadas en su terreno "caucheras", se encontraron en el Brasil, extendiéndose de ahí la semilla por otros grandes centros que hoy en día abastecen gran parte del mercado. En este artículo nos ocuparemos única y exclusivamente del proceso de elaboración de este material por vías sintéticas que han dado como fruto de arduas experimentaciones una calidad de caucho superior en muchos aspectos al obtenido de procesos naturales. De todas las experimentaciones hasta ahora recogidas se ha logrado deducir que la mejor fuente o base para la preparación del sintético, es un compuesto orgánico denominado "**Butadieno**". El Isopreno es la unidad constituyente del caucho; tales investigaciones se deben en gran parte a un experimentador inglés, quien en 1860 extendió por todo el mundo aquel formidable hallazgo. Hoy en día se considera el Isopreno como uno de los miembros más simples de la familia de las diolefinas, o... hablando más explícitamente, un integrante de la familia de hidrocarburos que tienen dobles enlaces. El isopreno aparece con la siguiente fórmula estructural:



La molécula de caucho natural puede considerarse como una larga cadena de unidades de isopreno que, químicamente hablando, puede detallarse así:



El descubrimiento del isopreno encaminó a todos los investigadores en la línea de elaboración de caucho sintético. No fue hasta 1884 cuando se hicieron los primeros ensayos experimentales a este respecto. Sir William Tilden encontró que el isopreno podría obtenerse de la turpentina y luego polimerizarla para dar como resultado de este tratamiento el caucho. La polimerización del isopreno como materia base no es una verdadera síntesis desde muchos puntos de vista; la polimerización en sustancias similares al caucho, que tienen unas veces propiedades superiores y en otros casos inferiores, pueden ir acompañadas de otros hidrocarburos o derivados como: Butadieno, dimetil-butadieno, cloropreno y butenos. Numerosas clases sintéticas se han elaborado hasta el momento derivándose en su totalidad de un hidrocarburo en  $-\text{CH}_4-$ .

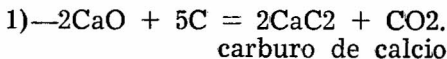
Entre los sintéticos de más cotización en el mercado de los Estados Unidos, citaremos detalladamente los siguientes:

**BUNA S:** - Hacia el año de 1900 empezaron a perfilarse las primeras muestras que pudieran cotizarse en el mercado intenso del caucho; por aquél entonces fue olvidado el isopreno y se concentró toda la atención en el butadieno, que viene a ser en su constitución química una unidad de isopreno, menos un grupo metílico ( $-\text{CH}_3$ ), y en el dimetil-butadieno que, en presencia de sodio podían conducir a un buen sintético. De estas investigaciones surgió el "Buna S", derivando su nombre del butadieno y sodio (natrium). Pero... en 1926, tras largas experimentaciones se encontró que tal polimerización no conducía a resultados muy satisfactorios; entonces los experimentadores se lanzaron en la búsqueda de una mejor solución; por fin encontraron que, por adición de ciertos agentes modificantes al butadieno, y conduciendo el proceso por una polimerización diferente se llegaba a un resultado mucho más halagüeño. Los agentes modificantes fueron:

El vinyl benceno ( $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ )  
y el vinyl cianuro, ó nitrito de acrílo ( $\text{CH}_2\text{CHCN}$ ).

Mezclando el estireno con el butadieno, emulsificando en agua con la diolefina y tratando con un catalizador se llega al resultado final del "Buna S.". La reacción típica de esta copolimerización y la obtención de las materias primas a partir del carbón y la cal son las siguientes:

a) **Butadieno - Obtención:**



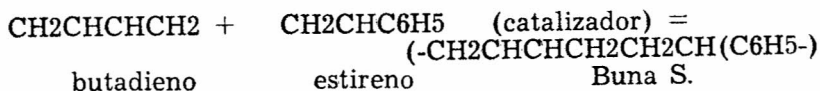
### Caucho Sintético

- 2)— $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{cat}} \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$   
acetileno.
- 3)— $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HOH} (\text{HgSO}_4 \text{ y } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dil}) = \text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$   
acetaldehído
- 4)— $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} (\text{NaOH dil}) = \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CHO}$   
aldol  
(condensación).
- 5)— $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CHO} + \text{H}_2 (\text{cat}) = \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$   
butilenglicol
- 6)— $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} (\text{deshidratación}) =$   
 $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
butadieno

#### b) Estireno - Obtención:

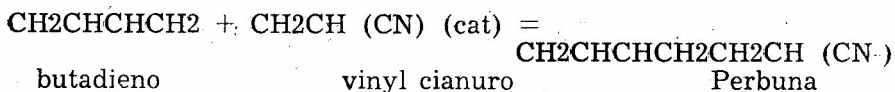
- 1)— $3 (\text{C}_2\text{H}_2) (580^\circ\text{-C}) = \text{C}_6\text{H}_6$  (polimerización)  
benceno
- 2)— $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 (\text{Fe}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$
- 3)— $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + 2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} (\text{éter}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5 + 2 \text{NaBr}$   
etil-benceno
- 4)— $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 (\text{deshid}) = \text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$   
estireno

#### c) Reacción final:



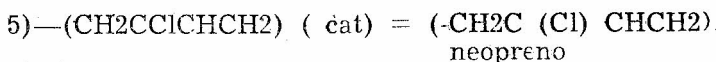
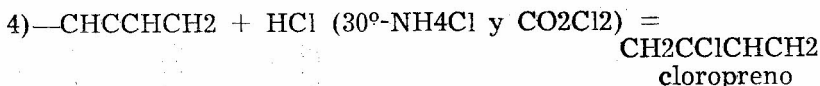
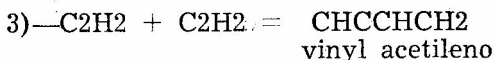
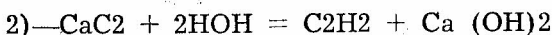
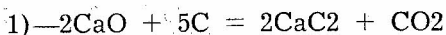
El porcentaje de composición es más o menos el siguiente: Butadieno 75%. Estireno 25%. En muchas ocasiones se ha obtenido el butadieno por conversión del alcohol etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Este método se conoce hace 45 años y fueron los rusos los primeros en ponerlo en uso. Otra base para la obtención del butadieno ha sido la deshidrogenación catalítica del butileno obtenido como subproducto del Cracking catalítico del aceite para producir gasolina de aviación. El Butano es también, después de tratado por el proceso de deshidrogenación, una fuente de obtención del butadieno.

**BUNA N ó PERBUNA:** - Cuando el nitrito de acrílico ó vinil cianuro se usa en lugar del estireno, se tiene como resultado un caucho sintético denominado "Perbuna" que, en determinadas ocasiones supera al anterior. Este copolímero del butadieno y el nitrito de acrílico ha sido de típica reacción:



Esta variedad de caucho, al contrario del natural, no se hincha cuando es sometido a la acción de la temperatura en un baño de aceite; posee además excelentes cualidades de resistencia a los solventes y oxidantes, y es de una solidez tan excelente que a decir de muchos investigadores, es la más apropiada en la manufactura de llantas.

**NEOPRENO.** Un poco más tarde, hacia el año de 1926, surgió el Neopreno ó Dupreno descubierto por Niewland y Carothers; con este descubrimiento se subió un peldaño más en el progreso de la síntesis del caucho. La substancia natural no contiene cloro, en cambio el neopreno se fabrica a partir de la polimerización del cloropreno que viene a ser el isopreno con un átomo de cloro reemplazante del grupo metílico que anteriormente ocupaba su posición. El cloropreno se fabrica tratando el vinyl acetileno con ácido clorhídrico; y a su vez, el vinyl acetileno se ha obtenido por condensación de dos moléculas de acetileno bajo condiciones estrictamente determinadas. Hasta el momento, el vinyl acetileno no se ha podido derivar de las fuentes petrolíferas. Veamos el proceso de sintetización estructural:



El material polimerizado del cloropreno es muy similar en su apariencia al caucho crudo natural. Algunas compañías caucheras mezclan esta variedad con algunos ingredientes, lo someten al proceso de vulcanización y lo siguen tratando en forma análoga al proceso seguido para el caucho crudo natural. El neopreno satisface la necesidad para un material que tenga: elasticidad, fuerza, resistencia a la abrasión, y que sea reactivo a la acción oxidante de algunos compuestos. Es bastante recomendable este producto para la elaboración de neumáticos y llantas. Lástima es, que debido a la gran demanda de guerra por los derivados de petróleo, no se pueda trabajar en grande escala con este método sintético.

**BUTYL RUBBER:** - El caucho natural contiene una gran cantidad de unidades de isopreno como se anotó anteriormente, y cada unidad contiene una doble ligadura que la caracteriza como una dio-

lefina. Pues bien. . . . cuando el isopreno o cualquiera del grupo de los monómeros usados en la fabricación de caucho sintético, se polimerizan, estas unidades se unen entre sí para formar una cadena de polímero mucho más fuerte. Sin embargo, sólo una de las dobles ligaduras de la unidad del monómero se usa para la formación de la cadena, quedando la de la izquierda completamente libre. Una porción de la molécula de caucho podría esquematizarse así:



El porcentaje de composición del "Butyl Rubber" es la siguiente: Isobutileno obtenido de los productos de petróleo 98%, Isopreno 2%.

La teoría de la vulcanización se basa en que el azufre usado en el proceso, une las moléculas del caucho entre sí a través de la doble ligadura; sin embargo, se ha experimentado que, en una buena vulcanización, sólo del 1 al 3% en peso del azufre se necesita en el proceso, indicando lógicamente que sólo unas pocas dobles ligaduras presentes en la molécula son saturadas por el azufre. De manera que muchas de las dobles ligaduras permanecen inactivas. De tales consideraciones se ha creído que la corrosión del caucho se debe a la acción en estas dobles ligaduras de ácidos químicamente fuertes del oxígeno, ozono y otros oxidantes.

Como resultado del caucho tratado en esta forma, el "Butyl-Rubber" tenía solamente una centésima de no saturación, y aún así podía someterse a la vulcanización. Luego de vulcanizado, esta variedad de caucho está substancialmente saturado y no posee dobles ligaduras que puedan ser oxidadas, ozonizadas o corroídas por agentes químicos. El "Butyl-Rubber" no tiene color ni olor y es completamente insípido; se parece bastante al caucho natural, y como constituyente de la familia polímera de hidrocarburos alifáticos posee una baja densidad, atributo éste que le hace recomendable en todos los productos elásticos. Esta variedad de caucho puede moldearse más fácilmente que el natural y presenta mejores coeficientes de resistencia a la flexión dinámica.

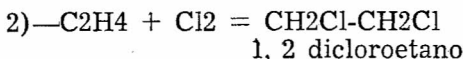
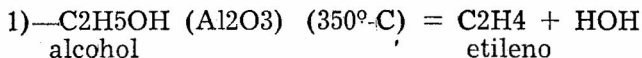
**AMERIPOL:** - Una prestigiosa firma de los Estados Unidos en asocio con la Goodrich Company, ha encontrado, dadas las investigaciones del doctor Waldo L. Semon, una variedad de caucho sintético que en los actuales momentos se está produciendo en escala comercial, sobre todo en el ramo que atañe a la producción de llantas. Esta variedad se denominó "Ameripol" derivando su nombre de "polímero americano". El citado señor Semon descubrió el Ameripol investigando en primer término con los dienos y su capacidad de polimerización; desde aquél entonces (1926) se llegó a la conclusión de que un nuevo producto sintético habría de contribuir a la mayor producción del necesitado producto. La primera planta se estableció por el año de 1939, produciendo 100 lbs de sintético por día. En 1940 se instalaron dos plantas más con objeto de producir dos va-

riedades distintas. La primera destinada a la fabricación de llantas, y la segunda a la confección de un caucho duro y resistente a la acción de los aceites y temperaturas. Ultimamente se ha establecido otra gran planta con capacidad productiva de 2.000 toneladas anuales. Los butadienos empleados en la manufactura del "ameripol" se extraen de los hidrocarburos altos por diferentes vías. La mayoría de las veces se parte del gas natural, el aceite crudo y otros productos de petróleo.

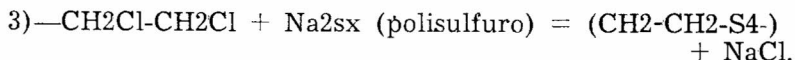
Las moléculas del butadieno polimerizan unas con otras, ó copolimerizan con otras substancias que pueden derivarse por medio de muchas fuentes de extracción, con el objeto de sacar como producto final una larga cadena de moléculas que son necesarias para la fabricación de esta variedad. Cuando el butadieno se emulsifica bajo presión, con jabón y agua, la polimerización se verifica rápidamente dando como resultado una suspensión lechosa bastante semejante al "látex extraído de las caucheras. Luego, se coagula con ácido, de la misma manera que el caucho natural, se hace la masa y se moldea. El mismo equipo de elaboración empleado para tratar el caucho crudo es el usado para el tratamiento del "ameripol". Puede moldearse en cualquier forma, y los efectos del carbón, azufre, aceleradores, dosificadores, óxidos de zinc, y otros pigmentos son los mismos que para el caucho natural. Los coeficientes de fuerza, elongación y presión en esta clase de caucho presentan características mucho más deseables. Además son más resistentes las llantas fabricadas con Ameripol a la deformación por el calor, que las similares obtenidas a base de caucho natural.

**CHEMIGUM:** - Otro de los copolímeros del butadieno es el sintético denominado con este nombre. El material que reemplaza al estireno ó al nitrito de acrílo, no se conoce. Sin embargo se sabe que el "chemigum" se labora en tres grados de dureza distintos: I, II, III.

**THIOKOL:** - Esta variedad es sumamente parecida en su apariencia física al caucho natural. Esta especie se denomina en el campo de la química como un caucho orgánico polisulfurado. Incluidos en el grupo, se encuentran las variedades: A, B, D, F, FA y RD. El thiokol se fabrica aprovechando la acción interna de los haluros orgánicos, ó los cloruros con polisulfuros metálicos inorgánicos. Generalmente la polimerización conduce a un material de alto peso molecular. Este sintético del caucho posee muy buenas cualidades en cuanto a resistencia a solventes se refiere, pero falla en muchas de sus propiedades cuando se trata con calor. Un esquema estructural de su fabricación es el siguiente:



## Caucho Sintético



**VISTANEX:** - La polimerización del isobutano conduce a un material muy similar al caucho natural, pero tiene el inconveniente de que no se puede vulcanizar por los métodos standardizados ordinariamente. Su nombre registrado y de invención alemana es "Op-panol"; más tarde, de acuerdo con las especificaciones y mejoras hechas en los laboratorios de los Estados Unidos, se denominó "Vistanex". La polimerización del isobutano conduce a temperaturas más o menos moderadas y usando como catalizadores, un haluro de aluminio como el cloruro o el boro fluoruro, al sintético en mención; esta reacción es rapidísima y se completa en fracciones de segundo, siempre y cuando que las condiciones de polimerización se encuentren bien definidas. La temperatura sirve en el proceso para controlar el peso molecular del producto. La densidad media del Vistanex es de 0,91 gms./cc.

## ESTADISTICA

	Neopreno	Butadieno	Polisulfuro
1941.....	9.000 tons.....	4.000 tons.....	1.400 tons.

El estudio que acabamos de exponer es una síntesis esquemática del proceso de elaboración de caucho sintético que en los últimos años ha tomado enorme incremento debido a la gran variedad de tipos surgidos en este extenso ramo.

## BIBLIOGRAFIA

Consultas hechas en los siguientes libros y revistas:

The Petroleum Engineer

Chemical Engineering

Organic Chemistry-Hill and Kelley

Organic Chemistry-Norris

Rogers Manual of Industrial Chemistry

Química Industrial-Thorpe.

(Especial para "Universidad Católica Bolivariana")