

Epoxyprene: un polímero de especialidad

Los *EPOXYPRENES* son cis 1,4-poliisoprenos con grupos epóxido dispersados aleatoriamente a lo largo de la columna polimérica. Las empresas Muang Mai Guthrie Public Company Limited de Tailandia tienen dos grados disponibles comercialmente, *Epoxyprene 25* y *Epoxyprene 50*, que indican un 25% y 50% de epoxidación, respectivamente.

La epoxidación produce un aumento sistemático en la polaridad y la temperatura de transición vítrea; estos aumentos se reflejan en las propiedades del vulcanisato. Las propiedades que varían con el aumento de nivel de epoxidación incluyen:

- aumento de la amortiguación;*
- reducción del hinchamiento en los aceites hidrocarbonados;*
- disminución en la permeabilidad gaseosa;*
- aumento en la absorción de energía de microondas;*
- aumento en el refuerzo de sílice; compatibilidad mejorada con polímeros polares como el cloruro de polivinilo;*
- resistencia a la rodadura y mayor adherencia en húmedo.*

El proceso de epoxidación también reduce el nivel de proteína inherente del caucho natural de partida.

Las propiedades de resistencia y fatiga de los *Epoxyprenes* aún son elevadas dada su calidad de polímeros estereorregulares.

Los *Epoxyprenes* someterse a cristalización por deformación.

Las propiedades generales de los *Epoxyprenes* se muestran en la tabla 1. Los *Epoxyprenes* presentan un conjunto de propiedades únicas y deben considerarse donde existen problemas con el uso de polímeros actuales y se deban cumplir nuevas especificaciones.

Procesamiento

Las características generales de procesamiento son similares a las de un caucho natural y pueden emplearse ciclos estándares de mezclado. No obstante, los *Epoxyprenes* no necesitan premastizarse aunque sus viscosidades Mooney son altas, dado que la desintegración en un molino o en un mezclador interno es rápida. La desintegración inicial rápida de *Epoxyprene 25* permite una fácil dispersión de los materiales de relleno y ahorros de energía. La tasa de desintegración posterior, más lenta, permite el reprocesamiento de las mezclas sin cambios sustanciales en la viscosidad. La tasa de

desintegración de *Epoxyprene 50* es mayor que la de *Epoxyprene 25*.



Tabla 1: Propiedades típicas de los *Epoxyprenes*.

| Property | Epoxyprene25 | Epoxyprene 50 |
|---|--------------|---------------|
| Nivel de epóxido, % | 25 ± 2 | 50 ± 2 |
| Temp. transición vítrea C° | -47 | -24 |
| Densidad, mg/m ³ | 0,97 | 1,02 |
| Parámetro solubilidad, (j _m ⁻³) ^{0.5} | 17,4 | 18,2 |
| Color Lovibond | 4,5 | 3,5 |
| Viscosidad de Mooney | 70-90 | 70-90 |
| ML(1+4), 100 C° | 80-100 | 80-100 |
| Nivel de proteína, caucho am | 0,0008 | 0,0008 |
| Actividad alérgenos látex, ^b unidad normalizada | 2 - 4 | 2 - 4 |

- Método de Lowry utilizado para determinar los niveles de proteína. Niveles de proteína de SMR CV y AMR 10 determinados en < 0,02 mg/g de caucho.
- Método de RAST utilizado. Muestras de control: guantes sin tratamiento, 362: látex natural sin procesar, 100.

Las características de gran adherencia de los *Epoxyprenes* pueden hacer que sus componentes se adhieran a los rodillos de los molinos en ciertas condiciones de procesamiento. Tales problemas pueden resolverse mediante un cuidadoso control de la temperatura del molino o mediante la simple incorporación de un aditivo como *Struktol A60*.

Composición

Los *Epoxyprenes* pueden vulcanizarse de la forma habitual aplicable a los polímeros insaturados. Sin embargo, para una mejor resistencia al envejecimiento, se recomienda el uso del azufre en 1,5 partes pcc o menos. Por lo tanto, normalmente se utilizan sistemas semi-EV o EV, formulaciones con donadores de azufre o sin azufre para los *Epoxyprenes*.¹ Al igual que con otros cauchos, los inhibidores de prevulcanización pueden utilizarse para ampliar la seguridad de procesamiento.

Los principios de la protección de los cauchos insaturados contra el envejecimiento oxidativo y el

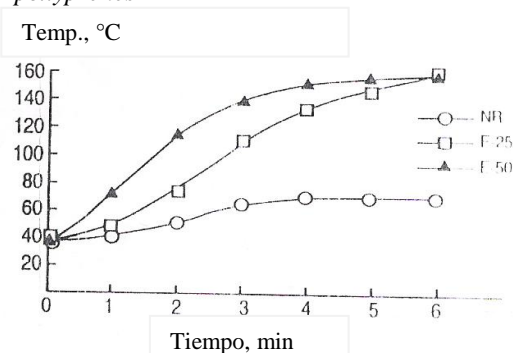
ozone pueden aplicarse a *Epoxyrene*. Además, los ácidos sulfúricos que producen la oxidación de enlaces cruzados de azufre pueden abrir los epóxidos y producir el endurecimiento de los vulcanizados. Estos ácidos también se producen en otros polímeros entrecruzados de azufre, pero no perjudican sus propiedades. La incorporación de una base a las formulaciones de *Epoxyrene* neutraliza estos ácidos sulfúricos e inhibe el endurecimiento de los vulcanizados.

Todas las formulaciones de *Epoxyrene* deben combinarse con una base, y el material preferido es el estearato de calcio a una carga entre 3 y 5 partes pcc. Este nivel de base produce mejoras sustanciales en la resistencia al envejecimiento.

Tabla 2: Propiedades físicas de los *Epoxyrenes* de negro de carbonos y de sílice

| Polímero de relleno (50 partes pcc) | N330 negro de carbono | | | Sílice | | |
|---|-----------------------|------|------|--------|------|------|
| | NR | E-25 | E-50 | NR | E-25 | E-50 |
| Dureza, IRHD | 65 | 69 | 73 | 65 | 67 | 68 |
| Módulo al 300%, MPa | 11,9 | 12,4 | 13,5 | 5,8 | 12,8 | 12,6 |
| Resistencia a la rotura, MPa | 29,5 | 25,5 | 24,5 | 23,5 | 21,0 | 27,5 |
| Elongación de rotura, % | 495 | 435 | 500 | 720 | 405 | 435 |
| Deformación permanente por compresión bajo temperatura, 25%, 24h/70 °C, % | 18 | 17 | 21 | 32 | 18 | 22 |
| Abrasión de Akron, mm ³ / 500 rev | 21 | 14 | 11 | 63 | 15 | 14 |
| Goodrich HBU, °C | 7 | 7 | 23 | 47 | 7 | 19 |
| Elasticidad Dunlop, % , 23 °C | 66 | 49 | 31 | 68 | 51 | 38 |

Figura 1. Absorción de energía de microondas de los *Epoxyrenes*



Los *Epoxyrenes* responden a la incorporación de materiales de relleno de manera similar a otros cauchos con la excepción de las sílices. Aquí se observa un alto grado de refuerzo ante la ausencia de un agente de acoplamiento debido a una interacción específica entre el caucho y el material de relleno. Se observan propiedades

comparables de vulcanizado para vulcanizados con rellenos de negro de carbono y de sílice (Tabla 2) sin la incorporación de un agente acoplador de sílice.

Los *Epoxyrenes* pueden moldearse por compresión, formarse por extrusión e inyección, mediante el empleo de formulaciones estándares, particularmente las asociadas con el caucho natural.

Debido a su naturaleza polar, los *Epoxyrenes* pueden calentarse mediante el uso de energía de microondas y se han utilizado como aditivos para aumentar la tasa de calentamiento por microondas de los polímeros apolares (Figura 1)

Propiedades/Aplicaciones

Las propiedades de los *Epoxyrenes*, y por lo tanto las aplicaciones, están dominadas por su capacidad de cristalización por deformación, su temperatura de

transición vítrea y sus parámetros de solubilidad. Por lo tanto, los vulcanizados presentan baja

Figura 2. Clasificación de permeabilidad al aire a 23 °C

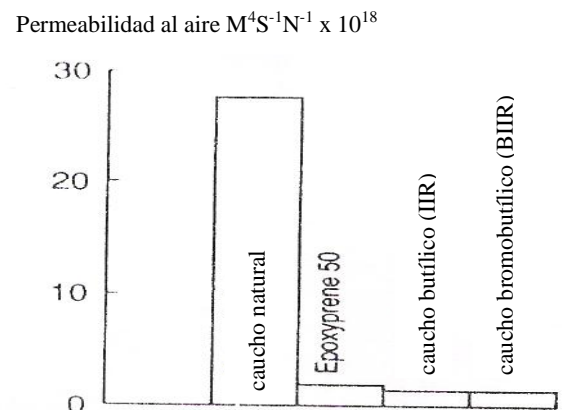
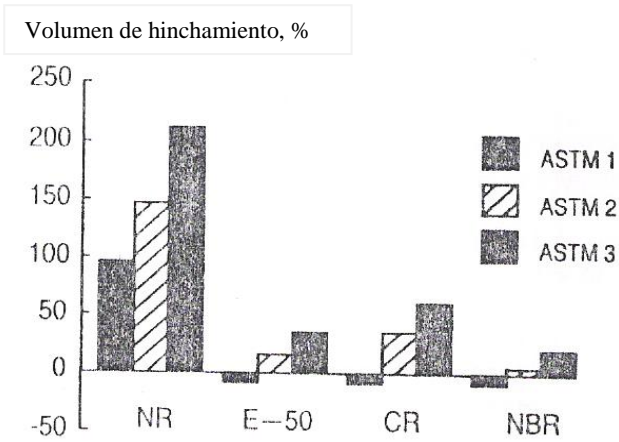
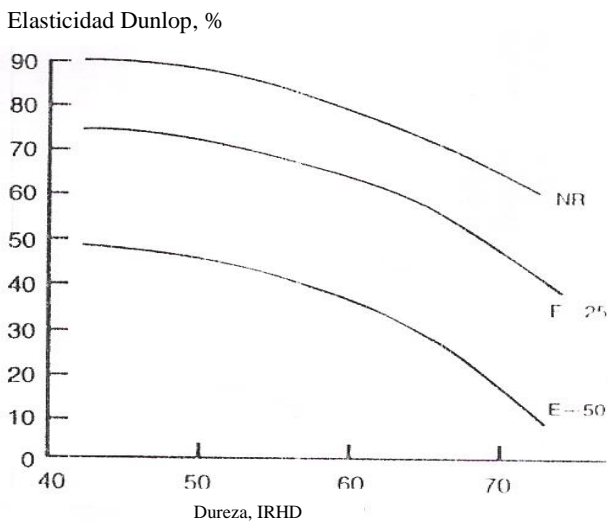


Figura 3. Resistencia al aceite de algunos polímeros seleccionados.



permeabilidad al gas (Figura 2) y alta resistencia al aceite (Figura 3). Los *Epoxyrenes* ofrecen ventajas cuando se requieren propiedades en combinación con alta flexibilidad, fatiga o resistencia a roturas, particularmente cuando el uso de rellenos de refuerzo no resulta práctico.

Figura 4. Elasticidad del caucho natural y Epoxyrens.



Las propiedades típicas de vulcanizados de *Epoxyrene* con rellenos de negro de carbono y de sílice (sin agente de acoplamiento) se registran en la tabla 2.

La buena resistencia a la abrasión de Akron es indicativa de la excelente resistencia al desgaste de las cintas transportadoras recubiertas con *Epoxyrene* que funcionan bajo condiciones extremas.

La temperatura de transición vítrea aumenta con el contenido de epóxido y, por tanto, aumenta el amortiguamiento y se reduce la resistencia. Las correlaciones típicas entre elasticidad/dureza del caucho natural, *Epoxyrene 25* y *Epoxyrene 50*, se muestran en la figura 4. Por lo tanto, los *Epoxyrenes* se utilizan en montajes antivibración, carcasas para altavoces, maquinaria y vehículos de carretera y vagones de ferrocarriles. La elevada humedad también es ventajosa en la absorción de golpes, p. ej., en componentes de calzado, tales como tacones o entresuelas. Se han construido dispositivos acústicos tales como componentes amortiguadores de capa reforzada para reducir la emisión de ruido de paneles de vibración en máquinas o automóviles.²

Puede utilizarse una mezcla compatible con PVC para aumentar aun más la amortiguación de *Epoxyrene 50*, con la ventaja adicional de mejorar la resistencia al ozono.

Dado que la amortiguación está relacionada con la temperatura de transición vítrea, la primera depende de la temperatura. No obstante, un sistema combinado recientemente desarrollado basado en *Epoxyrene* presenta características de mayor amortiguación en un amplio rango de temperatura.³ Este sistema ofrece una amplia variedad de aplicaciones.

Figura 5. Propiedades de tracción/resistencia al rodamiento en húmedode los polímeros que contienen 50 partes pcc de relleno. Mientras más alto sea el valor, mejor será el desempeño de la propiedad. (a) NR/negro de carbono.(b) OESBR/negro de carbono (c) *Epoxyrene 25* / negro de carbono. (d) *Epoxyrene 25*/sílice.

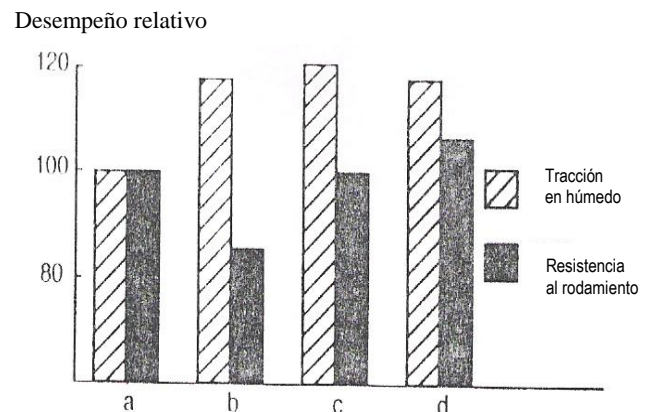
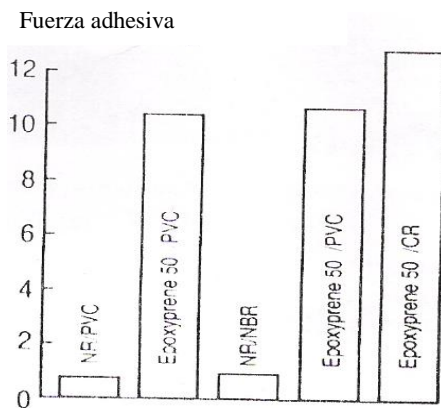


Figura 6. Adherencia curada de *Epoxyprene*



La elevada histéresis de los *Epoxyrenes* también se ve traducida en propiedades de fricción en húmedo. El *Epoxyprene 25* es un excelente caucho para banda de rodamiento de neumáticos, puesto que su histéresis/perfil de temperatura proporciona una gran tracción en húmedo y baja resistencia de rodamiento, propiedades que se ilustran en la figura 5.

Los parámetros de solubilidad y la capacidad de *Epoxyprene* de mostrar interacciones específicas con polímeros clorados, p. ej., policloropreno y cloruro de polivinilo, brindan excelentes propiedades adhesivas. Los *Epoxyrenes* se emplean como capas de fondo, capas de unión, selladores y agentes aglutinantes. La adhesión de *Epoxyrenes* a otros diversos polímeros se muestra en la figura 6.

El análisis de las muestras de *Epoxyprene* del Instituto para la Investigación del Caucho de Malasia (Rubber Research Institute of Malaysia⁴) mostró niveles insignificantes de proteínas hidrosolubles en el ensayo clínico sobre alergenicidad del caucho (tabla 1) realizado por la Universidad de Finlandia, donde la cantidad de actividad alérgica de todas las muestras fue normal tomando el control (látex de caucho natural) como referencia 100, lo que indica una muy baja alergenicidad para ambas muestras de *Epoxyprene*.

La combinación única de propiedades deseables de *Epoxyprene* convierte a este último en un polímero de uso especial para una gama de nuevas aplicaciones, como una mejora sobre otros polímeros para enriquecer productos existentes.

Referencias

1. Gelling I.R. and Metherell, C., Vulcanization systems for ENR 50, Rubber Developments, 1993, 46, 49-61
2. Metherell, C.M. Epoxidized natural rubber for controlled damping applications. Progress in Rubber Technology. 1993, 9, 237
3. Ahmadi, H.R., Puller, K.N.G., Legorbum, N. and Metherell, C.M., Epoxidized natural rubbers and their blends; dynamic storage modulus and damping behaviour. Paper presented at the North American Conference on Smart Structures and Materials, Florida, 1994. MRPRA Reprint 1494.
4. Wong, S.T., Internal Laboratory Report, Guthrie Research Chemara, August 1994
5. Wong, S.T., Internal Laboratory Report, Guthrie Research Chemara, August 1994
6. Gelling, L.R., Epoxidized natural rubber, Progress in Rubber Technology. 1991, 7, 271

