

TEMA 2. TIPOS DE PLÁSTICOS, ADITIVACIÓN Y MEZCLADO

| | |
|--|-----------|
| 1. TIPOS DE PLÁSTICOS | 57 |
| 1.1. Termoplásticos | 57 |
| 1.2. Plásticos de altas prestaciones | 58 |
| 1.3. Termoestables | 59 |
| 1.4. Elastómeros..... | 60 |
| 1.5. Composites..... | 61 |
| 1.6. Plásticos espumados | 61 |
| 1.7. Cristales líquidos..... | 62 |
| 2. TIPOS DE ADITIVOS | 63 |
| 2.1. Plastificantes | 65 |
| 2.1.1. Teorías de la plastificación | 65 |
| 2.2. Estabilizantes | 69 |
| 2.2.1. Antioxidantes | 69 |
| 2.2.2. Estabilizantes ultravioleta | 70 |
| 2.2.3. Estabilizantes térmicos..... | 71 |
| 2.3. Lubricantes..... | 72 |
| 2.3.1. Lubricantes externos | 72 |
| 2.3.2. Lubricantes internos | 74 |
| 2.4. Cargas | 74 |
| 2.5. Retardantes de llama | 75 |
| 2.6. Agentes espumantes..... | 76 |
| 2.7. Modificadores de impacto | 77 |
| 2.8. Pigmentos y colorantes | 78 |
| 3. MECANISMOS DE MEZCLADO | 79 |
| 4. FORMULACIONES BÁSICAS | 82 |
| BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA | 84 |

Resumen

En este tema se presenta una clasificación de los distintos tipos de plásticos y se explica qué propiedades poseen en común los plásticos pertenecientes a una misma familia y qué tipo de estructura les confiere este conjunto de propiedades. En la segunda parte del tema se describen los principales aditivos empleados en la industria de transformación de plásticos, los mecanismos de acción y el conjunto de propiedades que modifican. A continuación se describen los tipos de mecanismos de mezclado y se dan nociones básicas sobre las formulaciones de plásticos empleadas en la industria.

1. TIPOS DE PLÁSTICOS

Los plásticos se pueden agrupar o clasificar de maneras muy diferentes, si bien todas las posibles clasificaciones pueden resultar en algún momento ambiguas y por lo general un mismo plástico se encuentra en diferentes grupos. En este caso se muestra la clasificación propuesta por Crawford (Plastics Engineering, 3rd ed., R. J. Crawford, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999) que se basa en las propiedades más destacadas desde el punto de vista del diseño de piezas y de selección del material para una aplicación determinada. De acuerdo con esta clasificación a continuación se describen brevemente los principales tipos de plásticos, sus propiedades y ejemplos de plásticos pertenecientes a cada tipo.

1.1. TERMOPLÁSTICOS

Los termoplásticos son polímeros lineales, que pueden estar ramificados o no. Puesto que no se encuentran entrecruzados son polímeros solubles en algunos disolventes orgánicos, son capaces de fundir y son, por tanto, reciclables. Si los comparamos con los demás tipos de plásticos, los termoplásticos se fabrican y emplean en cantidades muy grandes y entre ellos los más frecuentes son PE, PP, PS y PVC. De hecho, más de la mitad de la cifra total de plásticos procesada corresponde a los cuatro plásticos citados. En la tabla 1.1. (Tema 1. Estructura y propiedades de los polímeros) se mostraron varios ejemplos de materiales termoplásticos.

Para que un polímero tenga aplicación como termoplástico debe tener una temperatura de transición vítrea T_g (si se trata de un material amorfo), o una temperatura de fusión T_m (si se trata de un material cristalino), superior a la temperatura ambiente. Por lo general, los materiales termoplásticos presentan un buen conjunto de propiedades mecánicas, son fáciles de procesar y bastante económicos. La principal desventaja deriva del hecho de que son materiales que funden, de modo que no tienen aplicaciones a elevadas temperaturas puesto que por encima de la T_g comienzan a reblandecer, con la consiguiente pérdida de propiedades mecánicas.

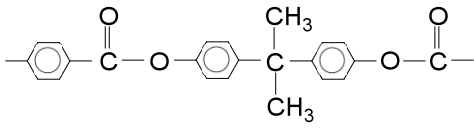
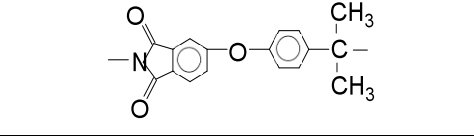
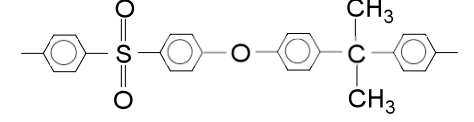
1.2. PLÁSTICOS DE ALTAS PRESTACIONES (O PLÁSTICOS INGENIERILES)

Los plásticos de altas prestaciones son un grupo de termoplásticos que se caracterizan por poseer unas propiedades mecánicas excepcionalmente buenas. En principio la denominación de "materiales de altas prestaciones" se comenzó a utilizar para aquellos materiales que pudieran sustituir satisfactoriamente a metales tales como el aluminio en algunas aplicaciones. Sin embargo como ya se ha comentado, las propiedades de los plásticos, a diferencia de las de los metales, se ven muy afectadas por la temperatura de trabajo y dado su marcado comportamiento viscoelástico, sus propiedades mecánicas son fuertemente dependientes del tiempo de aplicación del esfuerzo. En este sentido todos los plásticos de altas prestaciones están en desventaja comparados con los metales, sin embargo presentan grandes ventajas sobre éstos, como baja densidad, resistencia a muchos líquidos que corroen a los metales y se procesan más fácilmente y se pueden producir piezas con diseños más complejos que con metales.

Los plásticos de altas prestaciones se obtienen por polimerización de monómeros que incorporan anillos de benceno en la cadena del polímero. Estos anillos aromáticos dan rigidez a la cadena y confieren temperaturas de fusión muy elevadas, de modo que el plástico podrá exponerse a temperaturas superiores a los 200 °C (y en ocasiones superiores a los 300 °C) durante periodos prolongados de tiempo manteniendo sus propiedades mecánicas.

Ejemplos de estos materiales son los plásticos de la familia de las poliimididas (PI), poliariletercetonas (PAEK), poliesteres aromáticos (APE), polisulfonas (PSU), entre otros, cuyas estructuras se muestran en la tabla 2.1. Por lo general estos materiales resultan más caros y más difíciles de procesar que los demás termoplásticos.

Tabla 2.1. Estructura de algunos plásticos de altas prestaciones.

| Polímero | Abreviatura | Estructura |
|------------------------|-------------|--|
| Poliésteres aromáticos | APE |  |
| Poliimididas | PI |  |
| Polisulfonas | PSU |  |

1.3. TERMOESTABLES

Como ya se comentó, los termoestables son materiales que adquieren un estado final reticulado (entrecruzado), que los hace insolubles e incapaces de fundir. A estos materiales se llega partiendo de materias primas de bajo peso molecular de las que se obtiene, en una primera fase, un producto intermedio (prepolímero), muy poco o nada reticulado, todavía capaz de fundir y fluir, y por tanto de rellenar un molde. La reticulación espacial que da lugar a la formación de la macromolécula termoestable tiene lugar por reacción química (curado) durante el moldeo de la pieza. Puesto que no funden y no reblandecen son materiales que presentan muy buenas propiedades a elevadas temperaturas. Junto con su alta resistencia térmica presentan alta resistencia química, rigidez, dureza superficial, buena estabilidad dimensional, entre otras ventajas sobre otros materiales.

Sin embargo el empleo de estos materiales ha ido disminuyendo en los últimos años. Existen numerosas razones por las que esto ha ocurrido. Los termoestables requieren métodos de transformación lentos, puesto que la reacción de polimerización tiene lugar dentro del molde. Los acabados son pobres comparados con los de la mayoría de los termoplásticos; por lo general

las resinas termoestables son bastantes opacas y en muchos casos presentan cierta coloración amarillenta.

Los ejemplos más corrientes de estos materiales son los poliuretanos reticulados (PUR), las resinas de fenol-formaldehído (fenoplastos) que se mostraron en la tabla 1.2., junto con las resinas de amina-formaldehído (aminoplastos).

1.4. ELASTÓMEROS

Los elastómeros o cauchos son generalmente polibutadienos (Tabla 1.1) o compuestos que contienen dobles enlaces en la cadena principal, de modo que las cadenas de polímero se encuentran enrolladas sobre sí mismas, lo que les confiere gran flexibilidad. Estos materiales son capaces de soportar deformaciones muy grandes recuperando su forma inicial una vez que se elimina el esfuerzo. En los elastómeros suele producirse un entrecruzamiento parcial de las cadenas para evitar que cada vez que estos materiales se ven sometidos a un esfuerzo las moléculas se deslicen unas sobre otras, lo que provocaría deformaciones irreversibles. El entrecruzamiento o curado a que se somete a estos materiales es similar al de los termoestables, pero en este caso el grado de entrecruzamiento es mucho más bajo, puesto que debe ser suficientemente espaciado, de modo que no impida el desenrollamiento de las cadenas, que es en definitiva lo que confiere al material la capacidad de recuperar su forma inicial cuando cesa el esfuerzo al que es sometido.

Los elastómeros son materiales muy tenaces, resistentes a aceites y grasas y al ozono, y presentan buena flexibilidad a bajas temperaturas. De hecho, todos los elastómeros tienen temperaturas de transición vítrea inferiores a la temperatura ambiente. Presentan, sin embargo, algunas de las desventajas de los termoestables: requieren un procesado lento, lo que consume grandes cantidades de tiempo y energía, y en principio no son reciclables.

En los últimos años se ha desarrollado un grupo de elastómeros conocidos como elastómeros termoplásticos (TR). Estos elastómeros pueden

estar reticulados de forma química o física. En los reticulados químicamente la reticulación es reversible a altas temperaturas, convirtiéndose en termoplásticos amorfos o semicristalinos. Tienen, por tanto, el comportamiento de uso de los elastómeros y el comportamiento de fusión de los termoplásticos. Los elastómeros reticulados físicamente consisten por lo general en una mezcla de una matriz termoplástica, generalmente PP, mezclada con un caucho, por lo general EPDM (caucho de etileno-propileno-monómero de dieno). La matriz termoplástica permite que el material funda y sea moldeado, mientras que las partículas de caucho contribuyen dando tenacidad y elasticidad al material. En general la capacidad de deformación de los elastómeros termoplásticos es menor que la de los demás elastómeros (elastómeros permanentes).

1.5. COMPOSITES

Los composites o plásticos compuestos, son materiales con muy buenas propiedades mecánicas; elevada dureza y resistencia a la tracción. Están formados por dos componentes inmiscibles que forman dos fases separadas, lo que les confieren propiedades muy interesantes. Constan de una matriz, que se trata generalmente de un polímero termoplástico, aunque ocasionalmente puede ser termoestables, y de una carga, que se suele tratar de una fibra con muy buena resistencia a la tracción, por lo general fibra de vidrio o de carbón. Las propiedades de los materiales compuestos no sólo dependerán de las características de cada componente, sino también de la naturaleza de la interfase. En estos materiales la carga o refuerzo mejora las propiedades de la matriz polimérica, de modo que combinan las ventajas de los termoplásticos o termoestables, según se trate, con las del refuerzo. En contraposición estos materiales resultan caros y su procesado es más complejo que el de otros materiales.

1.6. PLÁSTICOS ESPUMADOS

Son por lo general termoplásticos con una estructura celular, que contienen grandes proporciones de celdillas finas llenas de gas. Estas celdillas pueden ser cerradas o abiertas. Las propiedades físicas de los materiales

resultantes serán intermedias entre las del sólido y las del gas. En los plásticos espumados se consiguen importantes reducciones de la densidad, conductividad térmica, propiedades dieléctricas y disipación de energía acústica y mecánica.

En la mayoría de las propiedades de los plásticos espumados se cumple la ley de mezclas. La *densidad* del material celular disminuye proporcionalmente a la fracción volumétrica de la fase gaseosa. La *conductividad térmica* de los gases es muy inferior a la de los sólidos, de modo que la transferencia de calor por conducción disminuye linealmente al disminuir la densidad de la espuma. Igualmente la *conductividad eléctrica*, la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas disminuirán proporcionalmente a la disminución de la densidad. En cuanto a las *propiedades mecánicas* el efecto de los agentes espumantes se pone claramente de manifiesto en la rigidez y la absorción de impactos de las piezas. La rigidez de un producto celular es relativamente alta si se utiliza como base el peso de muestra (en lugar del espesor o la sección del material) y lo mismo ocurre con la energía de impacto. Por otra parte los materiales celulares pueden usarse tanto como *aislantes del sonido* generado directamente en el aire como del sonido resultante de vibraciones resonantes de las estructuras.

1.7. CRISTALES LÍQUIDOS

Los cristales líquidos (LCP) son termoplásticos basados en poliésteres aromáticos similares al mostrado en la tabla 2.1 que presentan estructuras altamente ordenadas al menos en una dirección espacial, incluso en estado líquido o fundido. Cuando estos materiales son sometidos a un esfuerzo las moléculas pueden deslizarse unas sobre otras, pero sin llegar a perder nunca la estructura ordenada. Esta estructura tan especial les confiere propiedades térmicas, mecánicas y ópticas excepcionales. Actualmente han despertado un gran interés pues presentan amplias aplicaciones tecnológicas, especialmente en los dispositivos de visualización gráfica.

2. TIPOS DE ADITIVOS

La industria de los plásticos conoce desde siempre que la obtención de productos verdaderamente útiles sólo es posible si a la matriz polimérica se añaden ciertos aditivos. En general, se consideran aditivos aquellos materiales que van dispersos físicamente en una matriz polimérica, sin afectar a su estructura molecular. Por tanto, quedan excluidas sustancias tales como catalizadores, reticulantes, etcétera. La incorporación de aditivos a plásticos puede alterar considerablemente las propiedades del material. Por ejemplo, en el caso del caucho según los aditivos que se empleen se pueden obtener neumáticos, suelas de zapatillas, colchones, bandas elásticas, gomas de borrar, etc. En el caso del PVC se pueden obtener tubos rígidos, botellas, recubrimientos de cables, bandas transportadoras, ropa, balones, muñecas, etc., todos ellos materiales con propiedades y aspecto muy diverso.

Los aditivos se clasifican según su función y no en relación con su constitución química (tabla 2.2). Por su especial importancia, en este tema trataremos los plastificantes, estabilizantes, lubricantes, modificadores de impacto, retardantes de llama, agentes espumantes, cargas y pigmentos y colorantes.

Todos los aditivos deben cumplir una serie de requisitos técnicos. En general se espera que sean altamente eficaces, de modo que se consigan los objetivos propuestos a una concentración que sea aceptable económicamente. Ciertas mejoras en una determinada propiedad pueden dar lugar al empeoramiento de otras; por tanto, lo que determina la elección final de uno o varios aditivos es el comportamiento considerado en su conjunto. En algunos casos, cuando las moléculas de aditivo deben interactuar con las de polímero es preciso que exista una compatibilidad alta, es decir, una alta miscibilidad a nivel molecular. Sin embargo en otros casos es deseable que el aditivo y el polímero formen dos fases bien diferenciadas. Un aditivo, además, no debe ser volátil en las condiciones del proceso de transformación. Esto significa que debe tener una tensión de vapor baja a altas temperaturas y no debe tender a agregarse, lo que daría lugar a un depósito del aditivo en forma de capa fina superficial. Un aditivo no debe exudar durante su vida en servicio, ya que

daría lugar a problemas de estética y a la pérdida de eficacia por eliminación del aditivo. Los aditivos inorgánicos insolubles, tales como pigmentos, cargas, etc., no dan lugar, en general, a fenómenos de exudación, mientras que los plastificantes de bajo peso molecular, por ejemplo, tendrán más tendencia a migrar y exudar a la superficie durante el proceso de transformación y posteriormente por envejecimiento. Además, pueden ser vehículo para la migración de otros aditivos solubles. Por último, un aditivo no debe ser tóxico ni perjudicial para la salud del personal que lo manipule ni tampoco para los usuarios, especialmente cuando el material se utiliza para entrar en contacto con productos alimentarios, farmacéuticos o que se emplean en juguetería.

Tabla 2.2. Aditivos para plásticos.

| Función del aditivo | Tipo de aditivo |
|---|--|
| Aditivos que facilitan el procesado | Estabilizantes Lubricantes |
| Aditivos que modifican las propiedades mecánicas | Plastificantes Cargas reforzantes Modificadores de impacto |
| Aditivos que disminuyen costos de las formulaciones | Cargas Diluyentes y extendedores |
| Modificadores de propiedades superficiales | Agentes antiestáticos Aditivos antideslizamiento Aditivos antidesgaste Promotores de adhesión |
| Modificadores de propiedades ópticas | Pigmentos y colorantes Agentes de nucleación |
| Aditivos contra el envejecimiento | Estabilizantes contra luz UV Fungicidas |
| Otros | Agentes espumantes Retardantes de llama |

La concentración de los aditivos en las formulaciones de plásticos generalmente se expresa en peso referida a 100 gramos de polímero o phr (partes por 100 de resina).

2.1. PLASTIFICANTES

Según el Consejo de la IUPAC “un plastificante es una sustancia que se incorpora a un material plástico o elastómero para aumentar su flexibilidad y facilitar su transformación. Un plastificante puede reducir la viscosidad del fundido, rebajar la temperatura de transición vítrea o disminuir el módulo elástico del fundido”. Esta definición pone de manifiesto las múltiples funciones que puede desarrollar un plastificante en un sistema polímero-plastificante.

Desde el punto de vista tecnológico, la eficacia de un plastificante se suele expresar como la cantidad de plastificante necesaria para alcanzar un valor dado de una propiedad de interés práctico; por ejemplo, la cantidad en que el valor de la T_g del polímero disminuye al introducir el plastificante. En muchos casos, una buena eficacia es una propiedad muy importante; sin embargo, en otros puede suceder lo contrario: por ejemplo, si el plastificante es bastante más barato que el polímero, cuanto menor sea la eficacia mayor será la cantidad de plastificante necesaria para alcanzar un módulo o dureza dados, por lo que el coste de la formulación final será más bajo. En formulaciones de plastisoles de PVC puede lograrse viscosidad más baja y, normalmente, menor envejecimiento si se usan cantidades mayores de un plastificante de menor eficacia. Los plastificantes se emplean en concentraciones que pueden oscilar entre 40 y 180 phr.

2.1.1. Teorías de la plastificación

La *Teoría del volumen libre* de Sears y Darby propone que entre las moléculas de un polímero tan solo existe volumen libre y que suficiente volumen libre permite libertad de movimiento. A mayor volumen libre mayor facilidad de movimiento de las moléculas o partes de las mismas, y por tanto mayor flexibilidad y menor T_g . Se puede conseguir un aumento del volumen

libre aumentando los grupos terminales (introduciendo ramificaciones o disminuyendo el peso molecular), o aumentando la temperatura, como se esquematiza en la figura 2.1. La adición de pequeñas moléculas de plastificante, con cadenas flexibles implica gran cantidad de volumen libre. El resultado de aumentar el volumen libre de una molécula al incorporar un plastificante es una reducción de la T_g , una mayor flexibilidad, aumento de la elongación a la rotura, etc.

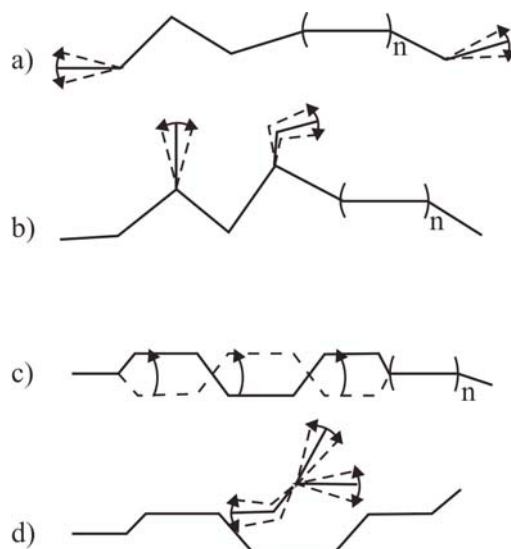


Figura 2.1. Efecto sobre el volumen libre de a) los grupos terminales, b) ramificaciones, c) vibraciones consecuencia del aumento de la temperatura y d) la adición de plastificantes.

La teoría del volumen libre está ampliamente difundida, sin embargo no explica aspectos básicos de la plastificación, como por qué algunas sustancias son útiles como plastificantes y otras no, ni el hecho de que algunos polímeros se plastifican con facilidad mientras que otros no lo hacen.

Moorshead desarrolló un enfoque empírico para explicar el fenómeno de la plastificación, el cual trataremos con un cierto detalle por considerarlo muy práctico y fácilmente comprensible. Se refiere al PVC en particular y se plantea el por qué este polímero puede ser plastificado tan eficazmente, por qué determinados productos químicos son apropiados como plastificantes y,

lo que es más importante, por qué ciertas estructuras químicas en un plastificante comunican propiedades tan interesantes.

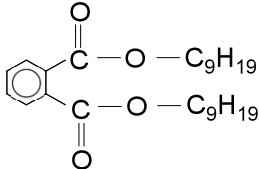
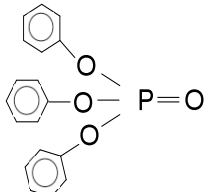
Modelo de Moorshead

En general todas las teorías de la plastificación están de acuerdo en que un plastificante penetra en el interior de la masa del polímero y separa las cadenas, reduciendo así las fuerzas de atracción entre ellas. Las moléculas de un polímero altamente reticulado se mantienen juntas por enlaces covalentes, que no permiten que el plastificante separe las cadenas entre sí. En el caso de un polímero altamente cristalino, las fuerzas de asociación son casi tan fuertes como los enlaces covalentes, por lo que el efecto es similar al caso anterior. Estos tipos de polímeros no se pueden plastificar. De igual manera, todos los líquidos, de acuerdo con su estructura química, poseen una cohesión característica. Para conseguir que el polímero y el plastificante se mezclen adecuadamente la fuerza cohesiva que atrae las moléculas del líquido entre sí debe ser del mismo orden que la que atrae las moléculas del polímero. Si la fuerza cohesiva de las moléculas de polímero es mucho mayor que la del líquido, las cadenas del polímero se asocian entre sí preferentemente y rechazan al líquido, cuyas moléculas se asocian también entre sí para formar gotitas, y lo mismo ocurriría en caso contrario.

En el caso del PVC, las cadenas son casi lineales y hay muy pocas zonas cristalinas. Los átomos de cloro, que son voluminosos, separan las cadenas del polímero reduciéndose así las fuerzas de Van der Waals, responsables de la cohesión en polímeros tales como el PE. Sin embargo, en el PVC, hay un átomo de Cl que sustituye a un átomo de H en átomos de C alternativos. El átomo de Cl no equilibrado, da lugar al desplazamiento de una carga, por lo que forma un dipolo. Las fuerzas de atracción debidas a los dipolos y, en menor proporción, las fuerzas de Van der Waals debidas al C y al H, así como las zonas cristalinas que pudieran existir, proporcionan la cohesión total del polímero. En el PVC la fuerza de cohesión dominante es la debida a la interacción dipolo-dipolo. Los líquidos que posean una estructura dipolar adecuada serán los más compatibles con el PVC. Los dipolos más corrientes en los plastificantes son los grupos éster de ácidos carboxílicos o de oxiácidos inorgánicos. Otro dipolo particularmente útil e interesante es el

anillo de oxirano (grupo epoxi). En la tabla 2.3 se muestra la estructura de 4 plastificantes pertenecientes a las familias más comunes (fosfatos, ftalatos, adipatos y epoxi).

Tabla 2.3. Plastificantes mas frecuentes.

| Familia | Plastificante | Estructura |
|---------|-----------------------------|---|
| Ftalato | DINP Diiso-nonil ftalato |  |
| Fosfato | TFF Trifenil fosfato |  |
| Adipato | DOA Diiso-octil adipato | $H_{17}C_8 - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - (CH_2)_8 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - C_8H_{17}$ |
| Epoxi | Epoxiestearato de octilo | $H_{17}C_8 - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - (CH_2)_{14} - \overset{\overset{O}{\diagup}}{C} - C - C_8H_{17}$ |

La estructura de la molécula de plastificante en su conjunto tiene un profundo efecto en las propiedades del compuesto plastificado. Mientras que los grupos polares son esenciales para lograr una buena compatibilidad, el resto de la molécula puede ser cíclica o alifática, o lo que es más corriente, parte cíclica y parte alifática. Si el plastificante contiene grupos polares y polarizables (caso de los ftalatos y de los fosfatos de arilo), la resistencia a la tracción en el polímero plastificado será grande pero su flexibilidad sólo mejorará moderadamente, ya que habrá puntos de alta cohesión en muchas zonas de las cadenas del polímero (de forma similar a cuando el polímero se encuentra sin plastificar). Sin embargo, si la molécula de plastificante contiene además grupos alifáticos no-polares y no-polarizables, estos grupos separarán los dipolos del polímero sin introducir nuevos puntos de interacción entre las cadenas. Los dipolos del polímero que resultan apantallados por

grupos alifáticos del plastificante se comportan como líquidos, como se esquematiza en la figura 2.2. Las moléculas plastificadas con estos plastificantes presentan una buena flexibilidad.

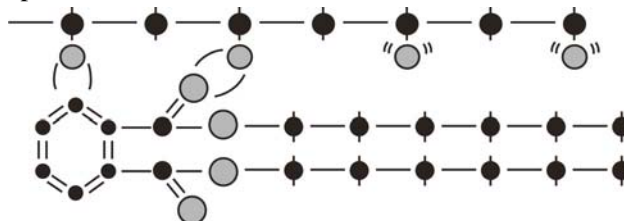


Figura 2.2. Asociación plastificante-polímero y efecto de apantallamiento de la cadena alifática de del plastificante.

2.2. ESTABILIZANTES

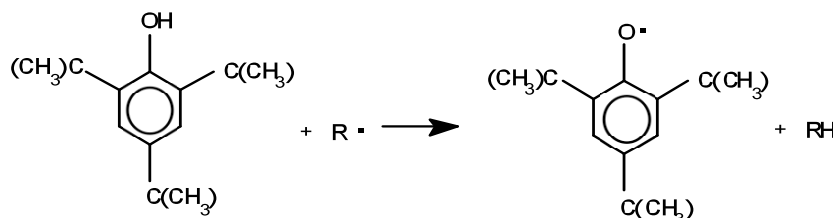
Desde que los polímeros sintéticos comenzaron a emplearse han interesado todos los procesos que, desencadenados por la acción de factores externos (calor, atmósfera, radiaciones, etc.), conducen al deterioro de su estructura. Generalmente los estabilizantes ejercen una acción retardante sobre el proceso de degradación.

Un buen estabilizante debe ser capaz de controlar los procesos que tienen lugar durante la descomposición de los polímeros, pero además hay una serie de propiedades de otra índole que se suele exigir a los estabilizantes, como buena compatibilidad con el polímero, efectividad a bajas concentraciones, no afectar a otras propiedades de la formulación, bajo coste, y en ocasiones, estar exentos de color, olor y toxicidad. Se suelen emplear en concentraciones entre 1 y 6 phr.

2.2.1. Antioxidantes

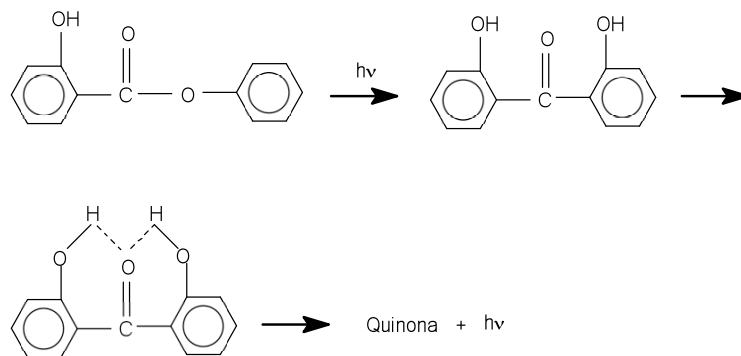
Algunos polímeros como el polipropileno, que presentan átomos de carbono terciarios, tienden a oxidarse cuando se exponen a la intemperie. Las reacciones de oxidación comienzan con la formación de radicales libres, que en presencia de oxígeno forman peróxidos, produciéndose finalmente la rotura de la cadena y por tanto la degradación del material. En general, se supone que los antioxidantes interrumpen las reacciones de degradación

combinándose con los radicales libres o con los peróxidos formados, dando lugar a especies no reactivas. Muchos de los estabilizantes primarios son fenoles estéricamente impedidos o aminas aromáticas. En el esquema se muestra la reacción de estabilización de un polímero con di-ter-butil-p-cresol.



2.2.2. Estabilizantes ultravioleta

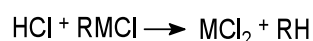
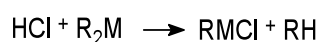
Los estabilizantes ultravioleta generalmente se utilizan junto con los antioxidantes. La energía de la radiación UV que alcanza la superficie de la tierra puede ser lo suficientemente elevada para producir la rotura de los enlaces covalentes en los polímeros, y la consiguiente pérdida de propiedades con el amarilleo de su superficie. Estos estabilizantes absorben energía a una longitud de onda que resultaría perjudicial para los polímeros y la reemiten a una longitud de onda diferente. Se utilizan las 4-alcóxibenzofenonas, benzotriazoles, acrilonitrilos sustituidos, entre otros. A modo de ejemplo sobre el modo de actuación de estos compuestos, en la siguiente reacción se muestra la absorción de energía del salicilato de fenilo para formar una hidroxibenzofenona, y la posterior emisión de energía del quelato para formar una quinona.



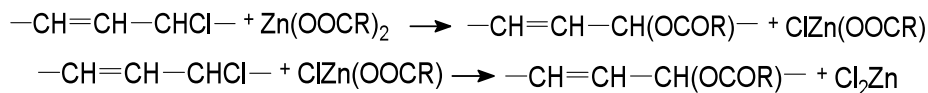
2.2.3. Estabilizantes térmicos

Los estabilizantes térmicos generalmente se emplean con polímeros halogenados. Los polímeros halogenados, tales como los derivados del cloruro de vinilo y de vinilideno tienen una gran importancia comercial, a pesar de que presentan problemas especiales con respecto a su estabilidad térmica durante el procesado. Además de las reacciones oxidativas que tienen lugar en el resto de polímeros, en el caso de los polímeros halogenados puede tener lugar un proceso de deshidrohalogenación muy rápido. El haluro de hidrógeno formado durante la descomposición de estos polímeros actúa además como catalizador de la misma. Otra desventaja adicional en estos polímeros es que los dobles enlaces conjugados formados durante el proceso de deshidrohalogenación confieren una fuerte coloración a los productos. Muchos polímeros halogenados, como el PVC, presentan una temperatura de descomposición inferior a su temperatura de procesado, de modo que el empleo de estos estabilizantes es imprescindible con estos materiales.

Dentro de las sustancias que pueden actuar como estabilizantes térmicos para el PVC y otros polímeros halogenados, los carboxilatos metálicos (R_2M) constituyen el grupo más numeroso y homogéneo, y además cubren el mayor número de aplicaciones. Al igual que el mecanismo de degradación del PVC, la forma en que los estabilizantes interaccionan con éste no está del todo clara. Los siguientes mecanismos que se muestran hacen referencia al PVC, pero serían igualmente válidos para otros polímeros halogenados. Un modo de acción de los estabilizantes podría ser que reaccionaran con el cloruro de hidrógeno formado en la descomposición del PVC (o en general con el haluro de hidrógeno para otros polímeros halogenados):



La otra posibilidad es que el estabilizante reaccione directamente con las estructuras lábiles del polímero. Los carboxilatos metálicos de Cd y Zn y de otros metales como Pb, Ba, Sn, pueden reaccionar con los átomos de cloro lábiles, impidiendo el crecimiento de las cadenas poliénicas, de la forma siguiente:



2.3. LUBRICANTES

Los lubricantes se utilizan para disminuir las fuerzas de fricción y reducir el desgaste de dos cuerpos que rozan entre sí. En la industria de transformación de plásticos es frecuente que en diferentes etapas del procesado del polímero aparezcan problemas como consecuencia de una fricción excesiva. En ocasiones ésta ocurre en las tolvas de alimentación de la granza del polímero creando problemas en el transporte y alimentación a los equipos de transformación. También es frecuente que se produzca fricción excesiva entre el polímero fundido y las superficies metálicas de los equipos de transformación, que podría dificultar seriamente el flujo del fundido, dando lugar a efectos indeseables tales como baja producción o mala calidad superficial del producto acabado. En ocasiones también se presentan problemas de este tipo durante las operaciones de acabado, por ejemplo, durante la impresión, envasado y embalaje. Para resolver estos problemas se suelen emplear lubricantes internos (lubricación de capa sólida) y lubricantes externos (lubricación en la capa límite). Realmente los lubricantes no pueden dividirse categóricamente en externos e internos, ya que es probable que la mayor parte de ellos actúen de ambas maneras; por tanto, la clasificación se refiere al comportamiento dominante.

2.3.1. *Lubricantes externos*

Tienen como misión reducir y controlar la adhesión entre el polímero y las partes metálicas de los equipos de transformación. Deben tener baja solubilidad en el polímero, sobre todo a las temperaturas de procesado, pero

han de tener suficiente polaridad de modo que tengan afinidad tanto por el polímero como por las superficies metálicas. Esto se consigue con moléculas que posean una zona polar y una apolar. En el proceso de lubricación los grupos polares de las moléculas del lubricante se orientan hacia la superficie metálica y forman una capa permanente. Esta capa límite de la película lubricante consiste en moléculas orientadas hacia la parte metálica del equipo, como se muestra en la figura 2.3, evitando ser solvatadas por las moléculas móviles del polímero. Este mecanismo se aplica a todos los sistemas poliméricos, sean o no polares.

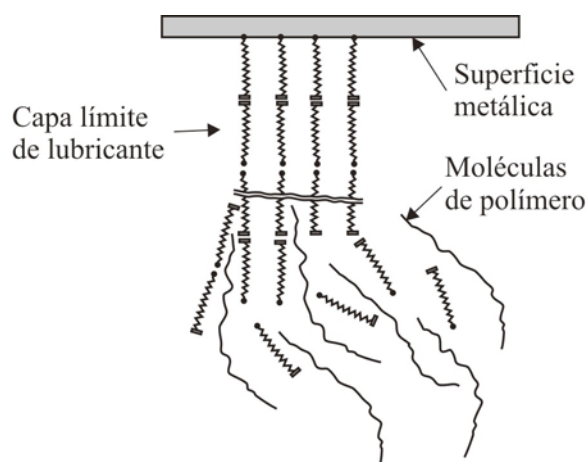


Figura 2.3. Capa límite de lubricante entre la superficie metálica y el polímero fundido.

En general, la compatibilidad de estos lubricantes con el polímero es baja y, por consiguiente, la formación de una capa límite se puede lograr con niveles muy bajos de incorporación. La velocidad de migración de los lubricantes a la interfase es bastante baja, debido a su peso molecular relativamente alto y a la baja concentración en el sistema. Al aumentar la concentración de lubricante y debido a su reducida compatibilidad con el polímero, puede producirse una exudación o migración hacia la superficie, que podría incluso arrastrar partículas de pigmentos o de cargas y formar un depósito en las superficies del equipo y del material.

Los lubricantes externos más usados son: ácido esteárico, estearato cálcico y de plomo, ceras de parafina y otras ceras, PE de bajo peso molecular, ciertos ésteres, tales como palmitato de etilo, etcétera. Las concentraciones empleadas se sitúan normalmente entre 0.5 y 1.0 phr.

2.3.2. Lubricantes internos

La función de estos aditivos consiste en disminuir la fricción de las moléculas de polímero entre sí, de modo que mejore el flujo del material. Idealmente, los lubricantes internos deben ser compatibles con el polímero sólo a altas temperaturas. Si la compatibilidad se mantiene también a temperaturas bajas el lubricante debe usarse en pequeñas concentraciones. Un exceso de lubricación podría provocar el deslizamiento excesivo entre partículas y partículas/metal. Esta situación daría lugar a una velocidad menor de fusión y en consecuencia provocaría una disminución en la producción.

En general, los lubricantes internos son químicamente similares a los externos, con la excepción de que tienen mayor compatibilidad con el polímero y no migran fácilmente a la superficie. Además de los productos ya citados como lubricantes externos, se usan como internos los siguientes: derivados de ceras, como ésteres de cera de Montana; gliceril ésteres, tales como los de los ácidos esteárico y oleico; alcoholes de cadena larga, etcétera. Se emplean en concentraciones entre 1 y 2 phr.

2.4. CARGAS

El concepto de carga es muy amplio, pero se pueden definir las cargas como materiales sólidos que se añaden a las formulaciones de plásticos y adhesivos, con objeto de reducir costes. Una carga debería no interferir con las propiedades del polímero (propiedades mecánicas, comportamiento reológico, color) y debería dispersarse en el polímero con facilidad, de modo que la distribución sea adecuada, lo que difícilmente se consigue en la práctica. Por otra parte, las cargas deben ser baratas de modo que supongan una clara disminución del coste de la formulación. Sin embargo, en el caso de cargas con densidades muy bajas se puede conseguir una disminución

sustancial del precio de una formulación aún cuando la carga sea más cara que el resto de componentes, pues al reducir la densidad de la formulación se puede reducir el peso de la pieza acabada, lo que puede ser doblemente interesante.

La naturaleza química de las cargas puede ser muy diversa. Se utilizan desde las sustancias inorgánicas minerales más sencillas como carbonato de calcio, sulfatos de metales alcalinotérreos, silicatos, sílices y otros óxidos, hasta negro de humo, microesferas de vidrio o cerámica, entre otras. Entre las cargas orgánicas se encuentran la celulosa, almidón, cáscara de almendra, etc. Se emplean generalmente en concentraciones de entre 5 y 50 phr.

En general los materiales cargados presentan peores propiedades mecánicas (resistencia a la tracción e impacto) y problemas de blanqueamiento al aplicar un esfuerzo (deshumedecen), por ello solo se emplean para aplicaciones de bajos requerimientos.

2.5. RETARDANTES DE LLAMA

Para que se produzca el proceso de combustión es necesario que haya oxígeno, un combustible y temperatura alta. Cuando se dan estas condiciones se produce una reacción muy exotérmica con llama.

Cuando los polímeros se calientan experimentan rotura química de sus enlaces con formación de volátiles, generalmente hidrocarburos de bajo peso molecular, lo que conduce a la formación de un residuo poroso. Generalmente estas reacciones se inician en el interior del material y en condiciones de pirólisis (en ausencia de oxígeno), por tanto son endotérmicas y con tendencia a autoextinguirse. Sin embargo la formación del residuo poroso facilita la penetración del oxígeno del aire, con lo que la reacción de combustión de los volátiles formados puede tener lugar. Si esto sucede, el calor generado por combustión suministra continuamente la energía necesaria para la pirólisis del material. Por lo tanto, puede haber una subida de la temperatura y eventualmente los vapores generados en la pirólisis se inflamarán por combinación con O₂ para formar llama. En este caso se dice que el material es

inflamable (o combustible). Si tal calor de combustión no es suficiente para que el material pirolíce y produzca volátiles a velocidad suficiente, la llama se extinguirá. Se dice, entonces que el material es **autoextinguible**.

Los volátiles generados en la degradación térmica de polímeros contienen por lo general grupos C-C y C-H y son buenos combustibles. Los productos no-combustibles de la pirólisis, tales como haluros de halógenos, aminas, CO₂, etc., dan lugar a una subida de la temperatura de ignición y a un incremento de la demanda de oxígeno para mantener la ignición, por tanto, pueden provocar la autoextinción de los productos de combustión.

A los aditivos capaces de lograr una reducción en la tendencia a la ignición se les llama retardantes de llama. Pueden actuar de forma muy diferente, como por ejemplo, por recubrimiento del área expuesta, de modo que reducen la permeación de oxígeno y así, la velocidad de las reacciones oxidativas. También pueden actuar como retardantes de llama aquellos compuestos que conducen a la formación de grandes cantidades de gases incombustibles que diluirán el suministro de oxígeno y reducirán la velocidad de combustión. A su vez, esta situación disminuiría la temperatura del material, que podría caer por debajo de la temperatura de ignición, provocando la autoextinción. Los sistemas retardantes de llama más utilizados comercialmente son bromuros y cloruros orgánicos. Se pueden emplear acompañados de óxidos de antimonio, compuestos de fósforo y boro.

2.6. AGENTES ESPUMANTES

Su función consiste en producir estructuras celulares en los plásticos, es decir, estructuras que contienen grandes proporciones de celdillas finas llenas de gas. Estas celdillas pueden ser cerradas o abiertas. Las propiedades físicas de los compuestos resultantes serán intermedias entre las del sólido y las del gas. Como se vio al principio del tema, en los plásticos espumados se consiguen importantes modificaciones en la densidad, conductividad térmica, propiedades dieléctricas y disipación de energía acústica y mecánica.

Los agentes de espumación usados en la producción de plásticos celulares se dividen en físicos y químicos, de acuerdo a si el gas se genera por un proceso físico (evaporación, sublimación) o por uno químico (rotura de la estructura química o por otras reacciones químicas). Los agentes espumantes físicos son normalmente líquidos de bajo punto de ebullición, que son solubles en la matriz polimérica. Ejercen su acción cuando se llevan a las condiciones de evaporación al incrementar la temperatura y/o reducir de la presión del sistema. Son, por ejemplo, pentano, heptano, cloruro de metileno, etc. Los agentes espumantes químicos son sustancias químicas, compatibles o finamente dispersas en el polímero, que se descomponen a la velocidad requerida en un intervalo estrecho de temperatura. Los más importantes comercialmente son azodicarbonamidas, benceno-sulfonil hidracina, azobisbutironitrilo, etc.

2.7. MODIFICADORES DE IMPACTO

Los modificadores de impacto se emplean para mejorar la resistencia al impacto, especialmente a bajas temperaturas. Esto se consigue generalmente mediante mezclas de polímeros, un termoplástico rígido y un elastómero, de tal modo que se obtienen plásticos con un amplio espectro de propiedades bien equilibradas.

En general, los materiales poliméricos son compatibles entre sí de una manera muy limitada y, por tanto, no pueden mezclarse homogéneamente. Una característica morfológica esencial en los polímeros modificados para aumentar la resistencia al impacto es que exista una estructura multifase, como consecuencia de una cierta incompatibilidad entre la fase termoplástica rígida y el componente elástico, es decir, la fase elastomérica. Cuando un material de este tipo se somete a un impacto, la energía mecánica asociada al mismo es absorbida primero por la matriz o fase rígida. Si se ha de evitar la fractura frágil, la energía debe transmitirse inmediatamente a la fase elastomérica embebida en la matriz. En la figura 2.4 se representa esquemáticamente esta situación. Si la energía absorbida no puede ser transmitida a la fase elastomérica, permanecerá en la fase rígida con el resultado de que pueden crearse tensiones en puntos donde eventualmente

aparecerán fracturas. Por ello es importante que exista una estructura de dos fases, pero a la vez que haya buen contacto entre ambas fases. El PS modificado con caucho es el ejemplo más corriente de polímero modificado al impacto y recibe el nombre de HIPS.

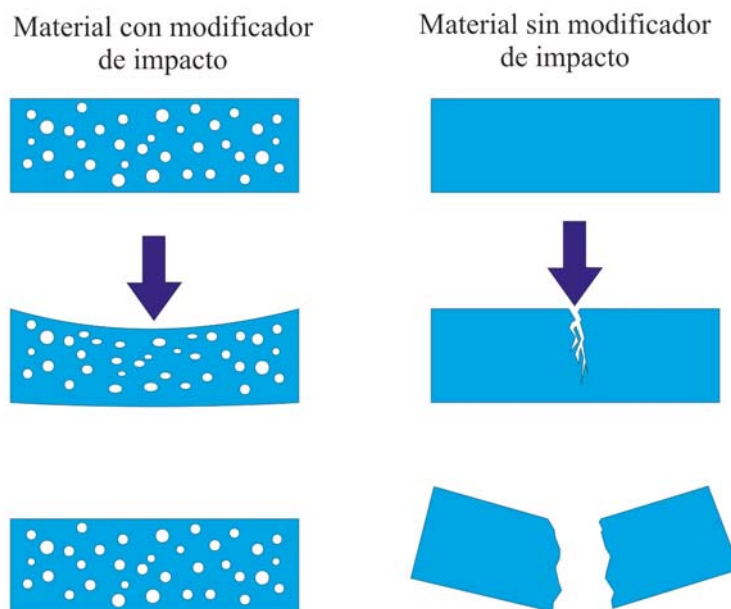


Figura 2.4. Modo de acción de los modificadores de impacto.

2.8. PIGMENTOS Y COLORANTES

Los términos pigmento y colorante se emplean en ocasiones indistintamente, aunque según un uso más correcto los pigmentos son sustancias inorgánicas sólidas inmiscibles y los colorantes son sustancias orgánicas miscibles o relativamente compatibles con el polímero. En cualquier caso se emplean en concentraciones muy bajas (0.1 a 0.5 phr).

Los pigmentos se emplean con tamaño de partícula muy fino de modo que se consiga una dispersión lo mejor posible en el polímero. Están muy extendidos, los más frecuentes son el óxido de titanio para el blanco, negro de humo para el negro, diferentes óxidos de hierro para ocres o marrones,

cromatos como el de plomo (amarillo) o zinc (verde), entre muchos otros. Generalmente se emplean mezclas de pigmentos para conseguir las tonalidades deseadas.

Los colorantes por su parte, aunque se emplean en menor medida, son capaces de proporcionar colores más brillantes, y a diferencia de los pigmentos suelen dar acabados completamente traslúcidos, más cuando más compatibles con el polímero. Como contrapartida los colorantes se degradan con mayor facilidad que los pigmentos y pueden presentar problemas de migración o exudación. Los más habituales son la ftalocianina (tonos azules), la rodamina (rojos), quinacridona (violeta y magenta), y muchos otros.

3. MECANISMOS DE MEZCLADO

El tipo de equipamiento requerido para producir las mezclas de polímeros y aditivos depende sobre todo de su estado físico: Los polímeros se sirven en formas muy diferentes, que van desde gránulos (granzas), polvos, planchas (en el caso del caucho natural), resinas líquidas de peso molecular bajo (en el caso de los termoestables), etc. Además el tipo de mezclador depende del grado de dispersión que se desee alcanzar entre el polímero y los aditivos. Según esto se distingue dos tipos de mezclado que pueden aparecer en la bibliografía con los siguientes nombres:

- Mezclado extensivo, distributivo, o simplemente mezclado (blending).
- Mezclado intensivo o dispersivo (compounding).

El mezclado extensivo consiste en mezclar los componentes de una formulación mediante la agitación de los mismos. De este modo se obtiene una mezcla que en principio podría ser separada (aunque obviamente en la práctica resultaría difícil). El equipo requerido es un sencillo mezclador en el que todos los ingredientes se añaden a la vez y está provisto de aspás o palas que giran a una velocidad moderada y no es necesario aplicar calor durante el proceso (incluso en algunos casos se requiere de refrigeración). En la figura 2.5 se representa un mezclador de este tipo.

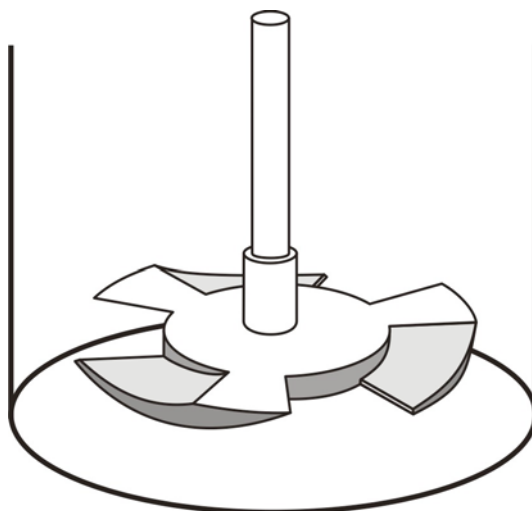


Figura 2.5. Ejemplo de mezclador extensivo (blending).

El mezclado intensivo implica una dispersión de los diferentes componentes mucho más íntima. Este tipo de mezclado por lo general implica un cambio en estado físico de los componentes; el polímero debe estar en estado fundido durante el mezclado, por lo que se deben aplicar altas temperaturas para conseguir la fusión del polímero y en algunos casos de otros componentes de la mezcla y por lo general se requieren cizallas muy elevadas. Por lo general la mezcla debe ser granulada o troceada antes de introducirla en el proceso de transformación. Los mezcladores de este tipo son lógicamente mucho más complejos que los de tipo extensivo. La figura 2.6 muestra un mezclador intensivo discontinuo tipo Banbury. En el tema 4 nos ocuparemos de las extrusoras que se emplean con mucha frecuencia para preparar formulaciones, en este caso, trabajando en continuo.

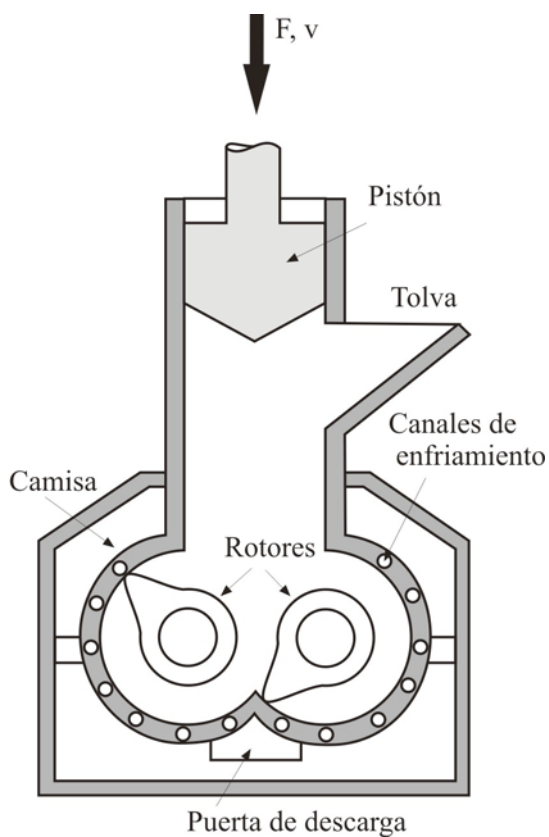


Figura 2.6 Mezclador intensivo tipo Banbury.

El mezclado extensivo se emplea preferentemente frente al intensivo en aquellos casos en los que el método de transformación implique una cizalla elevada y en concreto en el caso de las formulaciones de materiales termoestables y para mezclar pigmentos y cargas en materiales termoplásticos. Por otra parte, el mezclado intensivo se prefiere al extensivo cuando se requiera una distribución completamente uniforme de los diferentes aditivos de la formulación, así como en el caso de que en el proceso empleado las cizallas aplicadas no sean excesivamente grandes.

4. FORMULACIONES BÁSICAS

En la tabla 2.4 se presentan diferentes formulaciones que se emplean en la industria para la fabricación de productos de propiedades muy diferentes y que emplean los aditivos estudiados a lo largo del tema.

La primera formulación que se muestra corresponde a un plastisol de PVC que se procesa mediante moldeo rotacional para la obtención de artículos blandos, por ejemplo cabezas o piernas de muñecas. Como se puede apreciar esta formulación contiene una gran cantidad de un plastificante de compatibilidad media, como es el DINP y emplea como estabilizantes térmicos estearato de Ca/Zn y aceite de soja epoxidado, ambos no tóxicos puesto que se trata de una formulación para juguetería. Es importante resaltar que se emplea una cantidad relativamente grande de estabilizantes térmicos pues aunque en el proceso de moldeo rotacional no se emplea cizalla, los ciclos son bastante largos. Esta formulación requeriría de un mezclado extensivo antes de ser introducida en el proceso de moldeo rotacional.

La segunda de las formulaciones corresponde a la fabricación de botellas mediante soplado, por ejemplo para contener productos de limpieza. Se trata de un material relativamente blando y no transparente, ya que en la formulación se incluye un modificador de impacto. Obsérvese que en este caso la concentración de los estabilizantes térmicos es muy inferior a la empleada en el caso anterior.

La siguiente formulación para inyección producirá artículos rígidos de PVC y de una buena transparencias (por ejemplo llaveros), pues como se puede apreciar no incluye plastificantes, pero sí una pequeña cantidad de negro de humo y un estabilizante que contiene cadmio.

Tabla 2.4. Ejemplos de formulaciones de plásticos.

| Proceso | Formulación | Conc. (phr) |
|-------------------|---|-----------------------------|
| Moldeo Rotacional | Polímero: <i>PVC, E</i> Estabilizante: <i>Estearato Ca/Zn</i> Coestabilizante: <i>Aceite de Soja epoxidado</i> Plastificante: <i>DINP</i> Pigmento | 100 2 4 70 0.1 |
| Soplado | Polímero: <i>PVC, S o M</i> Estabilizante: <i>Octoato de Zn</i> Coestabilizante: <i>Aceite de Soja epoxidado</i> Modificador de impacto: <i>ABS</i> | 100 0.2 3 10 |
| Inyección | Polímero: <i>PVC, S</i> Estabilizante: <i>carboxilato Ba/Cd/Zn</i> Coestabilizante: <i>Aceite de Soja epoxidado</i> Lubricante: <i>Ácido esteárico</i> Estabilizante UV: <i>negro de carbón</i> | 100 2 5 0.4 0.3 |
| Inyección | Polímero: <i>EVA</i> Reticulante: <i>Peróxido de dicumilo</i> Espumante: <i>Azodicarbonamida</i> Ayu. Espumante: <i>ZnO</i> | 100 1.5 2.5 1.5 |
| Extrusión | Polímero: <i>PVC, S o M</i> Estabilizante: <i>Estearato tribásico de Pb</i> Plastificante: <i>Trimellitato</i> Retardante de llama: <i>Trióxido de Sb</i> Carga: <i>Carbonato Cálcico</i> | 100 7 70 6 50 |

Con la cuarta formulación se obtendría una espuma de densidad aproximada 0.2 g/cm^3 . Esta formulación incluye un agente espumante químico, la azodicarbonamida. Como este agente descompone a temperaturas muy elevadas (próximas a 220°C) se ha incluido además en la formulación un catalizador (ZnO) que reduce la temperatura de descomposición de la azodicarbonamida. Como se puede apreciar la formulación además incluye peróxido de dicumilo que actuará como entrecruzante. El objetivo de añadir entrecruzante en este caso es evitar que la espuma colapse y pierda su estructura celular mientras el polímero fundido se encuentra en el molde.

En el último caso se trata de una formulación para la fabricación de cables mediante extrusión. Se trata de cables semirígidos pues como se aprecia, aunque incluyen una cantidad relativamente alta de un plastificante de compatibilidad media, también incluye una cantidad grande de carga (carbonato cálcico) que absorberá parte del plastificante y que dará rigidez a la pieza final. A pesar de ser el PVC un material autoextingible, la formulación incluye un retardante de llama, de acuerdo con la legislación para este tipo de aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

“Plastics Engineering”, 3rd ed., R. J. Crawford, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999

“PVC Plastics”, W. V. Titow, Elsevier Sci. Publishers, New York, 1990.

“Handbook of Plasticizers”, G. Wypych, Ch. 5. “Mechanism of Plasticizers Action”, A. Marcilla and M. Beltrán, ChemTec Publishing, New York, 2004.

“The Technology of Plasticizers”, J.K. Sears and J.R. Darby, John Wiley & Sons, New York, 1982.

“Introducción a la Química de los Polímeros”, Raimond B. Seymour & Charles E. Carraher, Editorial Reverté, SA, Barcelona 1995.

“Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Vol. A21, F. Ullmann. Ullmann's 5 ed., Ed. Advisory Board, Weinheim, 1992.

“Ciencia y Tecnología de los Materiales Plásticos”. Revista de plásticos modernos, CSIC, Volumen I y II, Madrid, 1990.

“Iniciación a la Química de los Plásticos” Gnauk y Fründt, Hanser editorial, Barcelona, 1989.

“Polymer Processing”, D. H. Morton- Jones, Chapman & Hall, London, 1989.