

PROCESAMIENTO Y PROPIEDADES DE ALGUNAS POLIOLEFINAS

Fidel Muñoz Pinto

Grupo de Polímeros. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela. E-mail: fidelmun@ciens.ula.ve

INTRODUCCIÓN

En primer lugar estudiaremos el significado de los términos plásticos y polímeros. Plástico proviene de la palabra griega *plastikos*, que significa susceptible de ser modelado o moldeado y Polímeros del griego *poly*: muchos, *meros*: parte o segmento. Los polímeros son materiales que están constituidos por muchas unidades llamadas monómeros, las cuales le proveen a estas macromoléculas pesos moleculares enormes en el orden de varios miles o mas. Es importante insistir que los términos polímeros y plásticos no son la misma cosa, los polímeros son la materia prima con que se preparan los plásticos. Cuando los polímeros están formados por monómeros de un mismo tipo se les llama homopolímeros y son preparados a través de un proceso llamado adición, pero cuando son formados por monómeros diferentes, se les llama heteropolímeros y son preparados por un proceso conocido como condensación.

Los polímeros se clasifican de acuerdo a sus propiedades físicas y mecánicas en tres grandes grupos:

1. Termopolímeros: Pueden ser moldeados cuando son calentados. Ejemplo **polipropileno, polietileno, poliestireno, etc.**

2. Termorrígidos: Son materiales entrecruzados duros, no maleables y no flexibles. Ejemplo **la fórmica, melamina, baquelita, etc**

3. Elastómeros: Material Entrecruzado flexible y extendible. Ejemplo **el caucho, las gomas, etc.**

PROPIEDADES FÍSICAS

Por qué unos polímeros son más quebradizos que otros, por qué otros son muy flexibles. Bueno, veamos las siguientes propiedades que nos van a responder esas interrogantes.

Temperatura de Transición vítrea (T_g): Es la temperatura en el cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable, está presente sólo en polímeros amorfos y es diferente para cada polímero.

Temperatura de fusión (T_m): Es la temperatura a la cual un polímero pasa de un estado sólido a un estado líquido (fundido); sólo se aprecia en polímeros cristalinos.

Estas dos propiedades físicas pueden ser medidas a través de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), el cual mide el cambio de calor en función de la temperatura.

Realmente la principal responsable de que un polímero sea blando o rígido es la temperatura de transición vítrea T_g . Supongamos que tenemos un polímero cuya T_g está por encima de la temperatura ambiente, entonces este polímero será un material rígido, vítreo. Si por el contrario la T_g de un polímero está por debajo de la temperatura ambiente, este será un material cauchoso, flexible y blando.

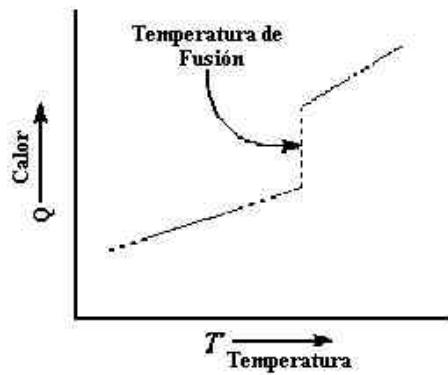


Figura 1. Calor en función de la temperatura para un polímero cristalino.

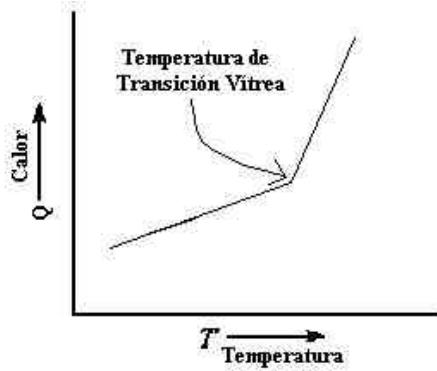


Figura 2. Calor en función de la temperatura para un polímero amorfó.

En la Figura 1 se observa en la línea punteada un aumento del calor sin variación de la temperatura, esa es la temperatura de fusión, también conocido como calor latente de fusión, mientras que en la Figura 2 se aprecia sólo un cambio de pendiente, ese punto de inflexión es el que se conoce como temperatura de transición vítreo. En resumen podemos decir que la fusión es una propiedad sólo de los polímeros cristalinos, mientras que la transición vítreo es exclusiva de los polímeros amorfos. Un polímero en particular puede tener dominios tanto cristalinos como amorfos, entonces la muestra exhibirá un punto de fusión y una T_g , pero las cadenas que funden no son las mismas que experimentan transición vítreo. A veces preparamos un polímero, pero es muy rígido, o sea que su T_g está por encima de la temperatura ambiente, pero queremos que nuestro polímero sea más blando, entonces lo que tenemos que hacer es agregar un plastificante para bajar su T_g y hacer nuestro polímero más maleable. En realidad lo que hace el plastificante es penetrar entre las cadenas del polímero, separándolas de tal forma que aumenta el volumen libre y como hay más volumen libre entre las cadenas de polímeros, éstas se pueden mover con mayor facilidad a temperaturas más bajas; cosa que no podrían hacer sin el plastificante. De esta manera bajamos la T_g de un polímero para convertirlo en un material más flexible y maleable.

Propiedades mecánicas. Cuando decimos que un polímero es resistente o dúctil, nos estamos refiriendo a sus propiedades mecánicas, entonces empecemos a conocer estas propiedades que a fin de cuenta nos van a determinar si un polímero sirve para fabricar una pieza o no, irá a resistir o no, etc.

Resistencia. Un polímero experimenta varios tipos de resistencia, a saber:

Resistencia tensil: Es cuando un polímero puede soportar un determinado estiramiento sin romperse.

Resistencia a la compresión: Es cuando un polímero puede soportar una determinada compresión sin que éste se fragmente.

Resistencia a la flexión: Cuando un polímero se dobla y no se parte, o sea es flexible.

Resistencia a la Torsión: Cuando un polímero es sometido a un fuerte doblez sobre su propio eje, sin que sufra daño alguno.

Resistencia al impacto: Cuando un polímero es golpeado fuertemente y no sufre daño.

Dureza. Es una medida de la energía que una muestra puede absorber antes de que se rompa.

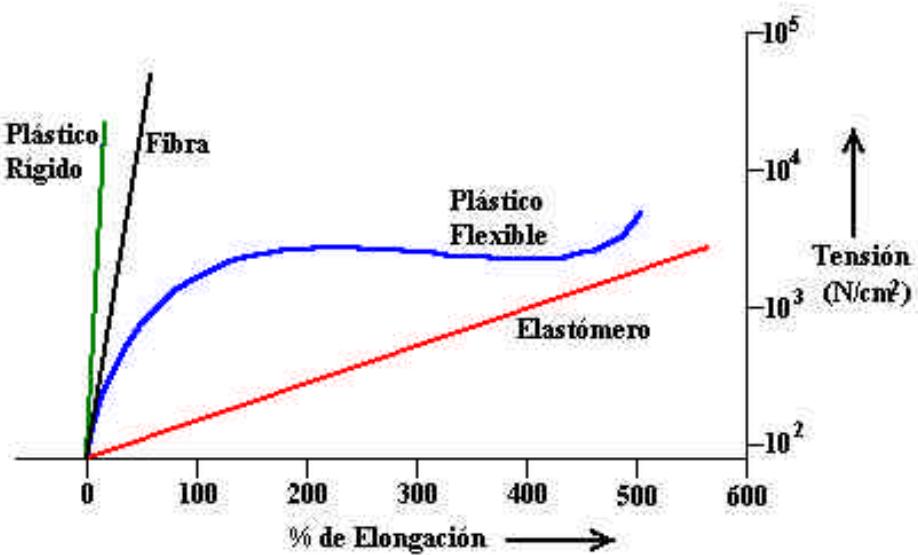
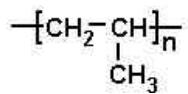


Figura 3. Curvas típicas de tensión en función de la elongación para diferentes clases de polímeros.

En la figura anterior se puede ver, que para polímeros rígidos (curva verde), estos pueden soportar gran tensión, pero no tanta elongación. Esta característica la presentan los plásticos como polimetacrilato de metilo, poliestireno y los policarbonatos. La curva de color negro indica que las fibras pueden soportar elevadísimas tensiones, pero pocas elongaciones. Esta propiedad se puede apreciar en los nylons, las fibras de carbonos, etc. Los plásticos flexibles (curva azul) como el polipropileno y el polietileno, aunque no soportan altas tensiones no manifiestan preferencia por la ruptura, o sea resisten por un tiempo considerable la arremetida de grandes tensiones hasta que llega un momento que no soporta mas y se deforma y/o se rompe. La curva roja características de elastómeros como los poliisoprenos, polibutadienos y el poliisobutileno son los que pueden aguantar elongaciones elevadas acompañadas con una buena resistencia a las tensiones, los elastómeros recobran su forma original una vez que son estirado debido a que poseen lo que se conoce como elongación reversible. Esta característica es la que los hacen extraordinariamente útiles para la fabricación de neumáticos, guantes quirúrgicos, tubos de goma etc.

En todo el universo de los polímeros, existe un grupo de ellos que se pueden considerar los más comunes, dado que nos topamos con ellos a cada momento, bien sea en nuestro hogar, trabajo o en nuestros vehículos, estos son los polímeros de vanguardia, los cuales describiremos a continuación:

1. POLIPROPILENO



Unidad Repetitiva

PP

Abreviación



Código

La unidad repetitiva se refiere el segmento que se repite sistemáticamente en la cadena polimérica. La abreviación sirve para identificar el polímero. El código está constituido por un símbolo de flechas en triángulo, indica que el material es reciclable, el número dentro del triángulo significa el tipo de polímero y a que familia pertenece.

El polipropileno es uno de los polímeros más versátiles que se conoce. Cumple dos funciones fundamentales, una como plástico y otra como fibra. Como plástico se utiliza para

hacer envases para alimentos capaces de ser usados en microondas y lavados en un lavaplatos. Esto es factible porque su punto de fusión es 171 °C. Como fibra se utiliza para hacer alfombras de interior y exterior, la clase que usted encuentra siempre alrededor de las piscinas y las canchas de mini-golf. Funciona bien para alfombras al aire libre porque es sencillo hacer polipropileno de colores y porque el polipropileno, a diferencia del nylon, no absorbe el agua.

Procesamiento del Polipropileno. El polipropileno tiene excelente balance de propiedades y procesabilidad, así que se adapta perfectamente a todos los tipos de máquinas de moldeado por inyección. Polímeros con amplio intervalo de condiciones de moldeado, buen flujo y buenas características de soldadura en estado fundido, se moldean en forma práctica y reproducible bajo tolerancias estrechas, mediante el cuidadoso control de temperaturas, presiones de cierre y velocidades de inyección. El polipropileno se puede procesar en máquinas comunes de pistón, las de pistón con preplastificador y las de tornillo reciprocante. Se pueden variar ampliamente las condiciones de moldeado y existen resinas con buen flujo y buenas características de soldadura. No requiere desecación preliminar, puesto que no absorbe humedad.

Al aproximarse la carga al valor límite, la temperatura del cilindro debe aumentar porque será mayor la velocidad de inyección del material. Para una máquina de tornillo reciprocante se recomienda arrancar en las siguientes condiciones:

Temperatura del cilindro, 216 a 243 °C

Temperatura del molde, 7 a 38 °C

Presión de inyección, 60% de la disponible

El ciclo de moldeado es un factor importante en la determinación de las condiciones de procesamiento, pero no es posible definirlo con las condiciones de arranque. El ciclo depende también del diseño de la pieza, sus dimensiones y otros factores. Independientemente de la máquina que se use, el objetivo debe ser alcanzar la temperatura de 260 °C en la mezcla fundida.

Los incrementos posteriores en la temperatura del cilindro usualmente no se hacen para tener mayor temperatura en la mezcla fundida, sino principalmente para compensar por el mayor flujo de material que se requiere para la velocidad de mayor producción.

2. POLIETILENO.

2.1. Polietileno de alta densidad.

$\text{--}[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n\text{--}$	HDPE	
Unidad Repetitiva	Abreviación	Código

2.2.- Polietileno de baja densidad.

$\text{--}[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n\text{--}$	LDPE	
Unidad Repetitiva	Abreviación	Código

El polietileno es uno de los polímeros más común que se conoce y año tras año alcanza un crecimiento muy significativo, esto se debe a sus propiedades mecánicas tan excepcionales, además es de fabricación sencilla y muy económico. En la actualidad se conocen cuatro tipos de polietilenos, que varían en su peso molecular y en su densidad.

El polietileno de alta densidad (High density polyethylene, HDPE), es un material termoplástico parcialmente amorfo y parcialmente cristalino. El grado de cristalinidad depende del peso molecular, de la cantidad de comonómero presente y del tratamiento térmico aplicado, su densidad oscila entre 0,960 y 0,965 g/mL. El polietileno de baja densidad (Low density polyethylene, LDPE), es un termoplástico de cadena larga altamente ramificado con una densidad entre 0,915 a 0,925 g/mL y su peso molecular esta alrededor de 4×10^6 g/mol. Estos polímeros funden entre 106 y 116 °C. Los otros dos tipos de polietileno que se conocen son el polietileno lineal de baja densidad (Linear low density polyethylene, LLDPE), el cual es una especie de copolímero de etileno/ α -olefina, que tiene una estructura molecular lineal, este material es un termoplástico duro y resistente que consiste en un esqueleto lineal con ramificaciones laterales cortas, este polímero se usa en recubrimientos, los artículos moldeados y las extrucciones. Por último tenemos el polietileno de peso molecular ultraalto (Ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE), éste es un material termoplástico con propiedades químicas similares a las del HDPE, sin embargo, su

peso molecular extremadamente alto le proporciona una resistencia al impacto y a la abrasión excepcional, así como características de procesamiento especiales.

Las aplicaciones del moldeado por inyección del HDPE requieren polímeros con distribuciones estrechas de pesos moleculares para minimizar el encogimiento y para mejorar la resistencia al impacto. Además, las resinas con temperaturas de fusión más altas se requieren para mejorar la productividad y para conservar un mínimo de ciclos de moldeado. Las ventajas comerciales del LDPE son su excelente procesabilidad, excelentes propiedades ópticas y flexibilidad. Estas propiedades permiten al LDPE encontrar una amplia aplicación en los empaques.

3. POLIESTIRENO



Unidad Repetitiva

Abreviación

Código

La polimerización del estireno produce un termoplástico transparente, incoloro, duro y rígido llamado poliestireno (PS), se conocen fundamentalmente tres tipos de poliestireno, poliestireno para uso general (*General-purpose polystyrene*, GPPS), para ciertas aplicaciones, se le añaden cauchos (diénicos y de otras clases), con el objeto de impartir extensibilidad, tenacidad y resistencia al impacto. Estos materiales se denominan "poliestirenos resistentes al impacto" (*high-impact polystyrene*, HIPS), el tercer tipo de poliestireno llamado expandible, (Expandable polystyrene, EPS), es mejor conocido comercialmente como anime.

Condiciones de procesamiento.-

- Normalmente se usa alimentación por gravedad; los tamaños de los gránulos se controlan precisamente para proporcionar al procesador tamaños y densidades exactas en el material
- Los GPPS y los HIPS tienen excelente estabilidad térmica, por lo que se usan en una gran variedad de equipos de extrusión y de moldeado.

El material recuperado se maneja bien respecto a la resma nueva en proporción hasta de 30% en moldeado y 50% en extrusión. Las piezas de PS hechas con mezclas de material nuevo y recuperado normalmente no se distinguen de las que contienen únicamente material nuevo.

- El uso de material recuperado en artículos que han de estar en contacto con alimentos puede no estar permitido; se recomienda consultar a los proveedores acerca de la reglamentación al respecto.

En general, los poliestirenos son compatibles entre ellos, pero no con otros polímeros, aunque hay algunas excepciones. La falta de compatibilidad produce piezas débiles y con propiedades no uniformes. Si un equipo fue utilizado para procesar otro material, debe purgarse muy bien con PS antes de procesar GPPS o HIPS en él.

4. POLICLORURO DE VINILO

$\text{+} \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	PVC	
Unidad Repetitiva	Abreviación	Código

Los plásticos de policloruro de vinilo flexible *poly (vinyl chloride)*, FPVC incluyen una gran variedad de compuestos para moldeado, con una gran diversidad de propiedades y aplicaciones y que se procesan con casi todas las técnicas de transformación. Para producir este versátil plástico, el polímero de cloruro de vinilo se combina con plastificante, estabilizador, relleno o carga y otros aditivos que dependen de las propiedades deseadas y del proceso que se utilice. El policloruro de vinilo puede ser un homopolímero con unidades repetidas del monómero cloruro de vinilo (*vinyl chloride monomer*, VCM).

Procesamiento. Los plásticos de PVC flexible pueden procesarse mediante un número mayor de técnicas que cualquier otro plástico, debido a que contienen un polímero polar, que permite variar ampliamente las formulaciones.

El concepto de que "cuanto mayor sea el peso molecular, mejor serán las propiedades físicas y mayores las temperaturas de proceso", si puede demostrar fácilmente en el caso del

PVC flexible. Con el PVC flexible se puede ver que al aumentar la viscosidad intrínseca (el peso molecular) se requiere mayor temperatura en los procesos y los productos tienen mejores propiedades físicas.

A continuación se presentan los pasos más importantes que un polímero común debe cumplir para ser procesado.

HOMOGENIZACIÓN

Este proceso se realiza con el propósito de homogenizar todo el material que se va a procesar, en la Figura 4 se muestra un homogenizador de cintas, el cual puede ser encamisado para equiparlos con calentamiento por vapor eléctrico, cuando se usan para producir "mezclas secas". Estas mezclas por lo general están compuestas por polímeros de PVC pulverizado, plastificante y otros ingredientes como estabilizadores en proporciones menores. El polímero adsorbe al plastificante y se obtiene un polvo que fluye libremente y que es ideal para la alimentación de máquinas de moldeo por extrusión.

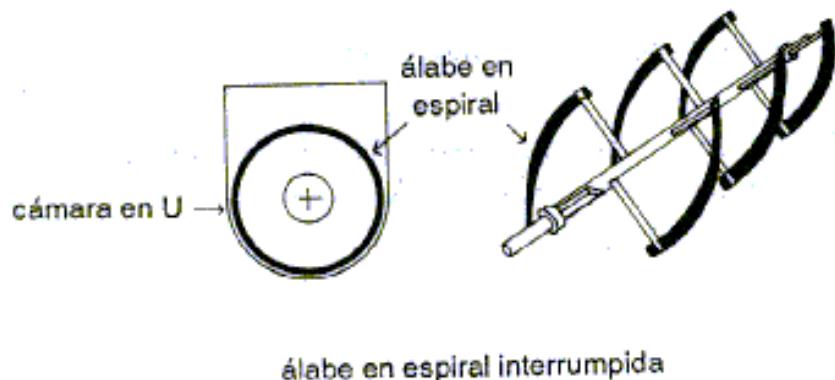


Figura 4. Homogenizador de Cinta.

CALANDRADO

Este procedimiento se emplea especialmente para la producción de láminas y losas (espesores de 0,4 mm en adelante) destinadas a la pavimentación industrial y a la impermeabilización de techos y graneros. La materia prima está constituida por PVC. Al material triturado se le añaden estabilizantes y plastificantes de modo que, luego de una

pasada de homogenización sobre rodillos calientes, la mezcla es calandrada en las dimensiones y los espesores deseados. La lámina así obtenida puede también unirse a papel o tela, según las aplicaciones a las cuales se destine. En la Figura 5 se muestra los pasos que se siguen en el proceso de calandrado.

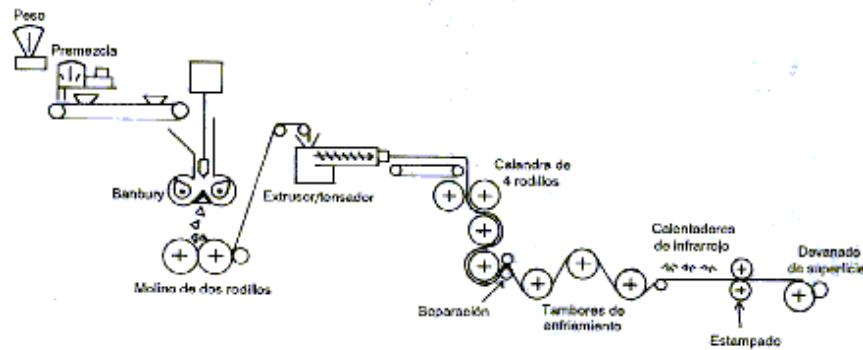


Figura 5. Planta de calandrado.

PROCESOS DE MOLDEOS

El moldeo por soplado es la técnica que se usa para producir botellas y otros contenedores que son fundamentalmente formas huecas simples. Hay dos subdivisiones principales, el moldeo por extrusión-soplado y el moldeo por inyección-soplado. El moldeo por extrusión-soplado fue inicialmente la técnica más importante, pero en años recientes el moldeo por inyección-soplado adquirió importancia para la producción de botellas de bebidas carbonatadas, especialmente, utilizando polietilenteraltalato. En el caso de botellas manufacturadas con material de reciclajes éstas deberían ser utilizadas para productos de limpieza, ácido y agua de baterías, etc. es decir en productos que no alimenticios.

En el moldeo por extrusión-soplado el tubo semifundido, llamado *forma intermedia*, se produce directamente a partir del extrusor, del cual sale caliente y blando. En el moldeo por inyección-soplado el tubo, en este caso conocido más usualmente como la *preforma*, se elabora mediante moldeo por inyección y se vuelve a calentar hasta la temperatura de soplado. En la Figuras 6 y 7 se muestran ambos procesos.

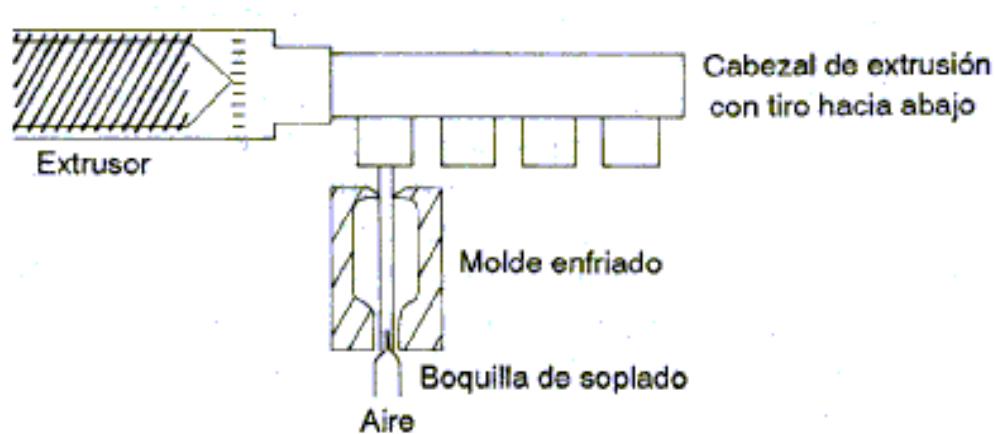


Figura 6. Forma común de moldeo por extrusión-soplado.

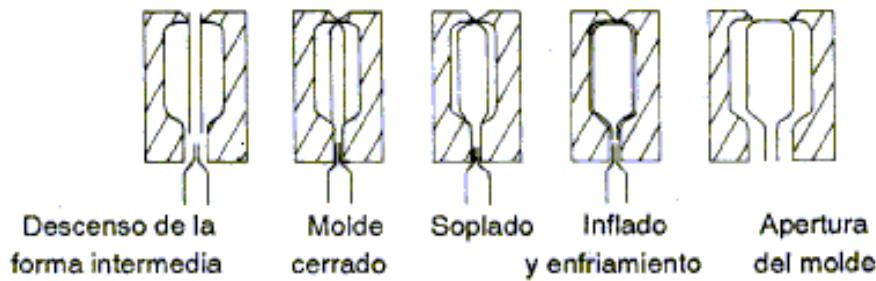


Figura 7. Etapas de soplado de una botella.

BIBLIOGRAFÍA

Katime I. "Química Física Macromolecular", Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994

Wittciff H. y Reuben B. "Productos Químicos Orgánicos Industriales", Volumen 2, Editorial Limusa, México 1999

Richardson y Lokensgard "Industria del Plástico", Editorial Paraninfo, Madrid 1999

Rubin I. "Materiales Plásticos Propiedades y Aplicaciones", Editorial Limusa, México 1999

Horta A. "Macromoléculas", Volúmenes 1 y 2, Editorial Universidad Nacional, Madrid 1994

Morton-Jones, Procesamiento de Plásticos, Editorial Limusa, México 1997

Champetier G. y Monnerie L. "Introducción a la Química Macromolecular", Editorial Espasa, Madrid 1973.

Odian G. "Principles of Polymerization", 3^{era} edición, Editorial Wiley, New York 1991