

# ASIGNATURA: MATERIALES POLIMÉRICOS Y COMPUESTOS.

## Tema 8.- MATERIALES POLIMERICOS DE MAYOR INTERÉS INDUSTRIAL.

### ÍNDICE.

- 1.- Introducción.
- 2.- Termoplásticos.
  - 2.1.- Introducción.
  - 2.2.- Poliolefinas.
    - 2.2.1.- Introducción.
    - 2.2.2.- Polietileno.
      - 2.2.2.1.- Introducción.
      - 2.2.2.2.- Estructura y morfología
      - 2.2.2.3.- Resistencia química.
      - 2.2.2.4.- Características mecánicas y térmicas.
      - 2.2.2.5.- Características eléctricas.
      - 2.2.2.6.- Aditivos.
    - 2.2.3.- Polipropileno.
      - 2.2.3.1.- Introducción.
      - 2.2.3.2.- Estructura y morfología
      - 2.2.3.3.- Resistencia química.
      - 2.2.3.4.- Características mecánicas y térmicas.
      - 2.2.3.5.- Características eléctricas.
      - 2.2.3.6.- Aditivos.
    - 2.2.4.- Aleaciones, copolímeros e ionómeros
    - 2.2.5.- Espumas de polietileno y de polipropileno.
    - 2.2.6.- Aplicaciones del polietileno (PE) y del polipropileno (PP).
  - 2.3.- Polímeros vinílicos y acrílicos.
    - 2.3.1.- Introducción.
    - 2.3.2.- Estructura y morfología.
    - 2.3.3.- Policloruro de vinilo (PVC).
    - 2.3.4.- Poliestireno (PS) y copolímeros.
    - 2.3.5.- Poliacrilonitrilo (PAN), poliacrilatos y polimetacrilato de metilo (PMMA).
    - 2.3.6.- Poliacetato de vinilo (PVAc) y derivados.
  - 2.4.- Poliamidas y poliésteres lineales. Fibras sintéticas.
    - 2.4.1.- Introducción.
    - 2.4.2.- Poliamidas (PA).
      - 2.4.2.1.-Introducción
      - 2.4.2.2.-Cristalinidad.
      - 2.4.2.3.-Aditivos
      - 2.4.2.4.-Absorción de agua.
      - 2.4.2.5.-Resistencia al ataque químico y a la disolución.
      - 2.4.2.6.-Aplicaciones.
    - 2.4.2.7.- Producción de fibras e hilos de Nylon-6 y Nylon-66.
    - 2.4.2.8.-Poliamidas (Poliamidas aromáticas).
    - 2.4.3.- Poliésteres lineales.
      - 2.4.3.1.- Introducción.
      - 2.4.3.2.- Polietilentereftalato (PET).
      - 2.4.3.3.- Poliarilatos.
    - 2.4.4.- Fibras sintéticas.

- 2.5.- Termoplásticos especiales.
  - 2.5.1.-Introducción.
  - 2.5.2.- Policarbonatos.
  - 2.5.3.- Resinas acetálicas.
  - 2.5.4.- Poliolefinas fluoradas.
  - 2.5.5.- Poliéteres, polisulfuros, polietersulfonas y polietercetonas aromáticos.
  - 2.5.6.- Otros termoplásticos resistentes a altas temperaturas.
    - 2.5.6.1.- Introducción.
    - 2.5.6.2.- Poliimidas.
    - 2.5.6.3.- Poliimidazoles
  - 2.5.7.-Cristales líquidos.

### 3.- Termoestables.

- 3.1.- Introducción.
- 3.2.- Resinas fenólicas (PF).
  - 3.2.1.- Introducción.
  - 3.2.2.- Novolacas.
  - 3.2.3.- Resoles, resitoles y resitas.
- 3.3.- Resinas ureicas (UF).
- 3.4.- Resinas melamínicas (MF).
- 3.5.- Resinas alquídicas y de poliéster.
  - 3.5.1.- Introducción.
  - 3.5.2.- Resinas de poliéster insaturado (UP).
- 3.6.- Resinas epoxídicas (EP).
- 3.7.- Resinas de viniléster, bismaleimidas y alílicas.
- 3.8.- Estratificados y “composites”.
  - 3.8.1.- Introducción.
  - 3.8.2.- Moldeo por contacto (“contact moulding”).
  - 3.8.3.- Spray –up moulding.
  - 3.8.4.- Moldeo por vacío.
  - 3.8.5.-Moldeo por compresión.
  - 3.8.6.- Moldeo por inyección.
  - 3.8.7.- Enrollamiento de filamento.
  - 3.8.8.- Pultrusión.
  - 3.8.9.- Moldeo centrifugo.
  - 3.8.10.- Sheet moulding compound (SMC). Lámina compuesta moldeada.
- 3.9.- Resinas y espumas de poliuretano (PUR).
- 3.10.- Moldeo por inyección con reacción (RIM).

#### **4.- Elastómeros.**

- 4.1.- Introducción.**
- 4.2.- Propiedades características.**
- 4.3.- Caucho. Vulcanización.**
- 4.4.- Componentes y técnicas de preparación de las mezclas.**
  - 4.4.1.- Introducción.**
  - 4.4.2.- Preparación de mezclas.**
- 4.5.- Cauchos de interés industrial.**
  - 4.5.1.- Introducción.**
  - 4.5.2.- Caucho natural**
  - 4.5.3.- Cauchos diénicos sintéticos.**
    - 4.5.3.1.- Introducción.**
    - 4.5.3.2.- Poliisopreno.**
    - 4.5.3.3.- Cauchos derivados del butadieno (BR).**
    - 4.5.3.4.- Cauchos de butadieno-estireno (SBR).**
    - 4.5.3.5.- Cauchos de nitrilo (NBR)**
    - 4.5.3.6.- Policloropreno (CR) o neopreno.**
  - 4.5.4.- Cauchos monoolefínicos.**
    - 4.5.4.1.- Introducción.**
    - 4.5.4.2.- Cauchos butilo (IIR).**
    - 4.5.4.3.- Cauchos de etileno-propileno.**
  - 4.5.5.- Otros cauchos de usos especiales.**
- 4.6.- Elastómeros termoplásticos.**
  - 4.6.1.- Introducción.**
  - 4.6.2.- Ionómeros.**
  - 4.6.3.- Copolímeros en bloque.**

## 1.- Introducción.

Además de los polímeros clásicos que se producen y comercializan desde hace años, cada día aparecen otros polímeros nuevos, provenientes de las investigaciones científicas y tecnológicas que se desarrollan en todo el mundo. Dada la gran variedad de materiales poliméricos existentes, se hace necesario agruparlos según sus características, facilitando así el entendimiento y el estudio de sus propiedades.

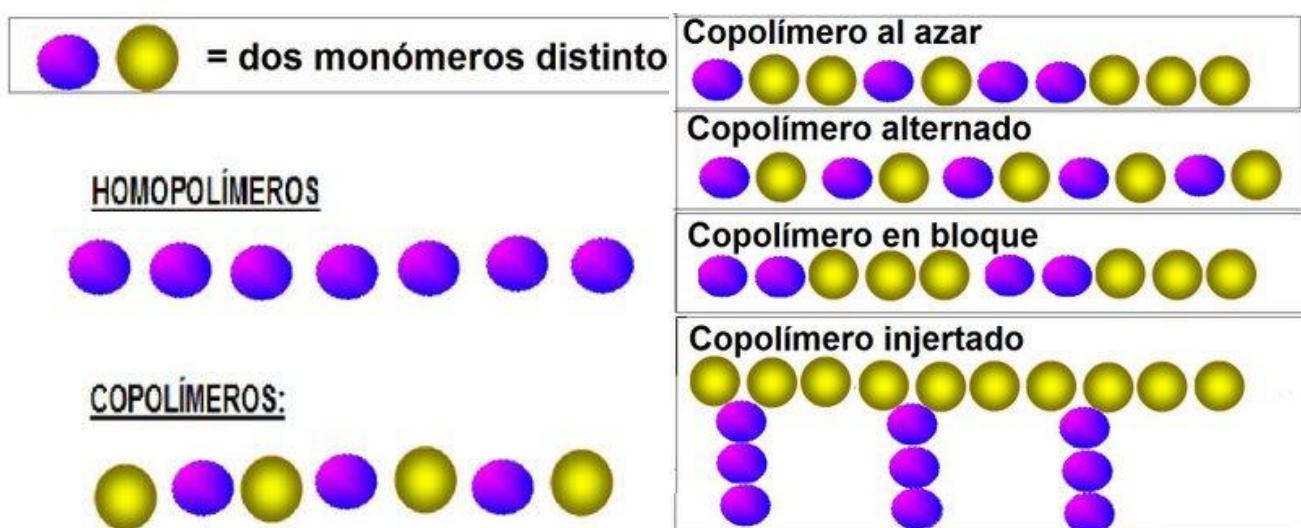
Se han hecho numerosos intentos de proporcionar a los polímeros industriales una clasificación definitiva, teniendo en cuenta sus estructuras químicas, sus distintas propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, el comportamiento frente el calor, tipos de aplicaciones, escala de producción, u otras características. Existen, pues, diferentes posibilidades de clasificación de los polímeros. Entre las más habituales se pueden encontrar las que siguen:

### A.- Clasificación según el tipo de estructura química.

Se pueden agrupar en tres divisiones:

#### (i).- Segundo la cantidad de meros diferentes en el polímero.

Un polímero puede estar constituido por una única unidad monomérica (Cadena homogénea) o por dos o más unidades monoméricas (cadena heterogénea). Cuando la cadena es homogénea, se llama homopolímero, y cuando es heterogénea copolímero.



Los copolímeros constituidos de tres unidades monoméricas diferentes se denominan terpolímeros. Un ejemplo típico es el ABS, es decir, el terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

La reacción química que forma los copolímeros se conoce como copolimerización, y los monómeros como comonomeros. Cuando se cambian los comonomeros o la cantidad relativa de cualquiera de ellos, el material que se obtiene presenta propiedades diferentes, tanto químicas como físicas.

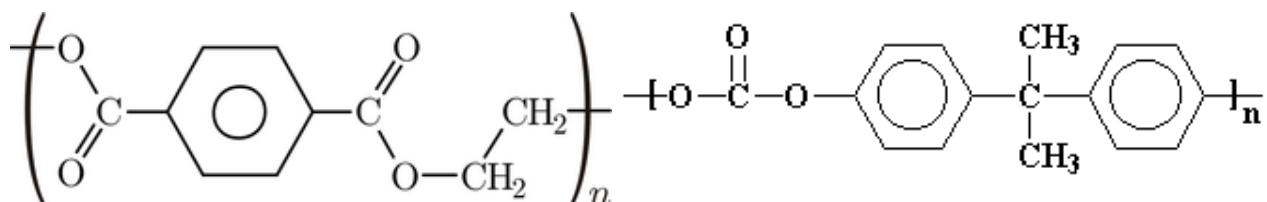
#### (ii).- Con relación a la estructura química de los monómeros que constituyen el polímero.

Otra posibilidad es contemplar la similitud química de los productos, obteniéndose un gran número de familias. Esta clasificación se basa en el grupo funcional al cual pertenecen los monómeros. Así tenemos como ejemplos:

- POLIOLEFINAS – polipropileno, polibutadieno, poliestireno, policloruro de vinilo, poliacrilonitrilo.

Monómero		Polímero	
Tetrafluoroetileno	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	Politetrafluoroetileno	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$
Propileno	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$	Polipropileno	$[-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-]_n$
Estireno	$\text{CH}_2 = \text{CH}$ 	Poliestireno	$[-\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-]_n$
Cloruro de vinilo	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	Policloruro de vinilo	$[-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-]_n$
Acrilonitrilo	$\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CN}$	Poliacrilonitrilo	$[-\text{CH}_2-\overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}-]_n$
Metacrilato de metilo	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{COOCH}_3$	Polimetacrilato de metilo	$[-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{COOCH}_3]_n$

- POLIÉSTERES (contiene el grupo funcional éster en su cadena principal) – poli(tereftalato de etileno), policarbonato.



Tereftalato de polietileno

Policarbonato

- POLIÉTERES: poli(óxido de etileno), poli(óxido de fenileno).

- POLIAMIDAS: nylon, poliimida.

- POLÍMEROS CELULOSICOS: nitrato de celulosa, acetato de celulosa.

- POLÍMEROS ACRÍLICOS: poli(metacrilato de metilo), poliacrilonitrilo.

- RESINAS TERMOPLASTICAS: poliacetales y polihaloetilenos

- POLIURETANOS, denominación genérica para los que son derivados de isocianatos

- RESINAS FORMALDEHIDO: resina fenol-formol, resina urea-formol.

- FENOPLASTOS, AMINOPLASTOS, TIOPLASTOS

- RESINAS DUROPLASTICAS: poliester insaturado, poliuretanos,

- SILICONAS

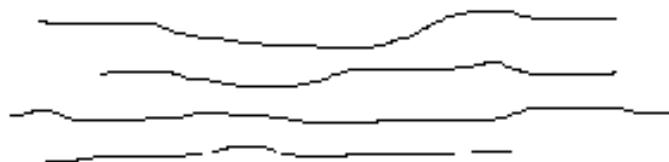
- POLIVINILIDÉNICOS

- DERIVADOS DE LA CELULOSA

### (iii).- Con relación a la forma de la cadena polimérica.

Las cadenas macromoleculares pueden ser:

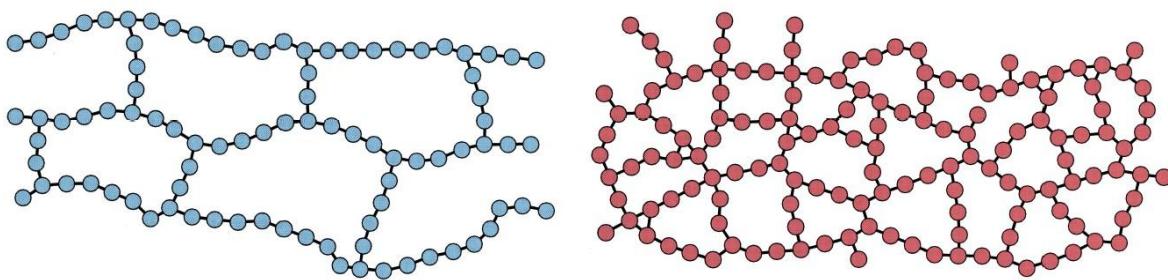
-Lineales: las macromoléculas no tienen ramificaciones.



-Ramificadas: las macromoléculas no contienen ramificaciones, es decir pequeñas cadenas laterales.



-Entrecruzadas: los polímeros poseen estructura tridimensional, donde las cadenas están unidas unas a otras por enlaces químicos. El grado de entrecruzamiento puede ser pequeño o grande.



### B.- Mecanismo de polimerización.

Atendiendo al mecanismo de polimerización mediante el que se han obtenido, se tienen:

(i).- Polímeros de adición. Pueden ser derivados de monómeros vinílicos: polietileno, polipropileno, poliestireno, cloruro de polivinilo; también derivados del butadieno: polibutadieno, caucho natural, teflón; etc.

(ii).- Polímeros de condensación. Éstos incluyen varias familias, como poliamidas, poliésteres, poliuretanos, resinas fenólicas, resinas epoxi, poliéteres, etc. Algunos ejemplos son: nylon, tergal, melamina, baquelita, araldite, etc.

### C.- Constitución química.

Además de la similitud, se puede hacer una clasificación según la constitución química.

Como la forma de obtención de un polímero condiciona las características químicas de un producto, la clasificación según la constitución incluye la clasificación según el mecanismo de polimerización que se mencionó anteriormente. Por esta razón, no se detallan dentro de esta clasificación. Según este criterio se pueden encontrar cuatro tipos de materias plásticas:

(i).- Materias plásticas naturales transformadas. Como por ejemplo los derivados de la celulosa (acetato de celulosa, celuloide, etc.), derivados del caucho (ebonita, pliofilm, etc.), entre otros.

(ii).- Materias plásticas polimerizadas.

(iii).- Materias plásticas policondensadas.

(iv).- Siliconas. Constituyen un tipo de plásticos en los que el papel del carbono lo desempeñan átomos de silicio. La unión con otras moléculas se realiza a través de átomos de oxígeno.

#### D.- Clasificación conforme el comportamiento frente la temperatura.

La clasificación más extendida, y que hasta el momento no se ha logrado encontrar ninguna más conveniente, está relacionada con la estructura macromolecular del polímero (lineal, ramificado o entrecruzado), la cual condiciona de forma importante sus propiedades físicas y químicas, entre ellas el comportamiento frente la temperatura. Así pues, pueden diferenciarse los siguientes grupos:

- TERMOPLÁSTICOS.
- DUROPLÁSTICOS O TERMOENDURECIBLES O TERMOESTABLES O TERMOFIJOS
- ELASTÓMEROS.

#### E.- Clasificación según la Escala de Fabricación.

Uno de los últimos intentos realizados en este sentido ha pretendido dividir a los Polímeros Industriales en dos grandes grupos, uno en el que se incluyen un corto número de plásticos, pero que, por sus buenas propiedades y bajo precio relativo, se consumen masivamente y que se denomina plásticos de comodidad (“COMMODITY PLASTICS”), por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, etc. y otro constituido por un numeroso grupo de productos de alto precio, pequeño consumo, pero de importantes aplicaciones específicas, por ejemplo, Poli(óxido de metileno) y poli(cloruro de vinilideno).

Como la mayoría de estas aplicaciones estaban en el campo de la construcción, componentes de máquinas y equipos de plantas químicas, aeronaves, etc., se les ha denominado Plásticos de Ingeniería (“ENGINEERING PLASTICS”). Sin embargo, no se ha llegado a un acuerdo de incluir en uno u otro grupo a materiales de uso tan frecuente como pueden ser las resinas ABS, las resinas de poliéster o incluso las poliamidas para moldeo. Por ello, parece preferible mantener la tradicional clasificación que tiene en cuenta la estructura molecular del material.

#### F.- Clasificación según el Comportamiento Mecánico (Figura 1.1).

Plásticos (del griego: adecuado al modelado, moldeo) – son materiales poliméricos estables en las condiciones normales de uso, pero que durante alguna etapa de su fabricación estuvieron fluidos. Esta propiedad les permite ser moldeados por calentamiento, por presión o por ambos. Por ejemplo: polietileno, polipropileno, poliestireno.

Elastómeros (o cauchos) – son materiales poliméricos que pueden ser tanto de origen natural como sintética. Después de sufrir una deformación bajo la acción de una fuerza, recuperan la forma original rápidamente, por más que la deformación haya sido grande o aplicada por bastante tiempo. Por ejemplo: polibutadieno, caucho nitrílico, poli(estireno-co-butadieno).

Fibras – las fibras tienen una relación muy elevada entre la longitud y el diámetro (gran esbeltez). Generalmente son constituidas de macromoléculas lineales y se mantienen orientadas longitudinalmente. Por ejemplo: poliésteres, poliamidas y poliacrilonitrilo

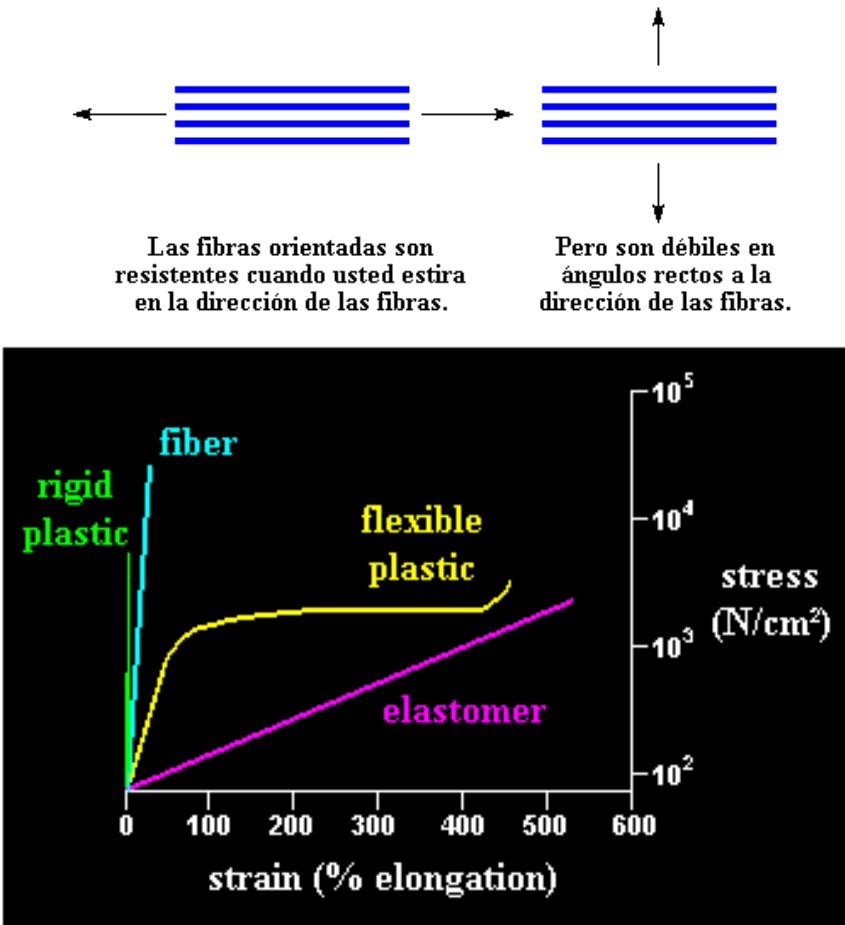


Figura 1.1.- Curvas tensión deformación caracterizando el comportamiento mecánico.

#### G.- Clasificación según el tipo de aplicación.

Un plástico puede tener una aplicación general o ser un plástico de ingeniería.

Plásticos de uso general – son polímeros muy versátiles, utilizables en las más variadas aplicaciones. Como el polietileno, el polipropileno, el estireno, el (metacrilato de metilo), el poli(cloruro de vinilo), la baquelita, etc.

Tecnopolímeros - plásticos para ingeniería – son polímeros empleados en sustitución de materiales tradicionalmente utilizados en la ingeniería, como la madera y varios metales. Por ejemplo: poliacetal, policarbonato y poli(tetrafluor-etileno).

Además de las clasificaciones descritas, el término resina se emplea muy a menudo en la industria de los plásticos. Las resinas naturales son compuestos orgánicos AMORFOS secretados por algunas plantas u insectos; generalmente son insolubles en agua, pero solubles en diversos disolventes orgánicos. Las resinas sintéticas se describen como un grupo de sustancias sintéticas cuyas propiedades se asemejan a las de las resinas naturales. Generalmente, a la temperatura ambiente las resinas presentan un aspecto de líquido bastante viscoso o aspecto pastoso que se reblandece gradualmente al calentarlos. También se nombran resinas termofijas a los plásticos termofijos.

La descripción de los materiales poliméricos se hará siguiendo el criterio basado en la clasificación conforme el comportamiento frente la temperatura, que es la más extendida, es decir:

- Termoplásticos
- Termoestables
- Elástomeros

## 2.- Termoplásticos.

### 2.1.- Introducción.

Un polímero termoplástico tiene una estructura molecular mayoritariamente lineal con o sin ramificaciones ([Figura 2.1.1](#)). Las moléculas quedan enmarañadas unas con otras, pero sin que se produzca la reticulación entre sí con enlaces covalentes (enlaces químicos). La elevación de la temperatura hace que la fuerza de los enlaces secundarios se debilite (porque la movilidad molecular aumenta) y esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo, fluyendo como un líquido altamente viscoso.



Un termoplástico reblandece (se ablanda) llegando a fluir cuando se somete a un calentamiento y vuelve a ser sólido y rígido (se endurece) cuando baja la temperatura. Estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse de forma reiterada. Este comportamiento permite que el plástico sea moldeado un número indefinido de veces, por efecto combinado de la presión y la temperatura, pues basta calentarlo para que reblandezca, se haga viscoso y sea introducido en un molde para que al enfriarse adquiera la forma del mismo. La degradación irreversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes.

Los termoplásticos son relativamente blandos y dúctiles. La mayoría de los polímeros lineales y los que tienen estructuras ramificadas con cadenas flexibles son termoplásticos.

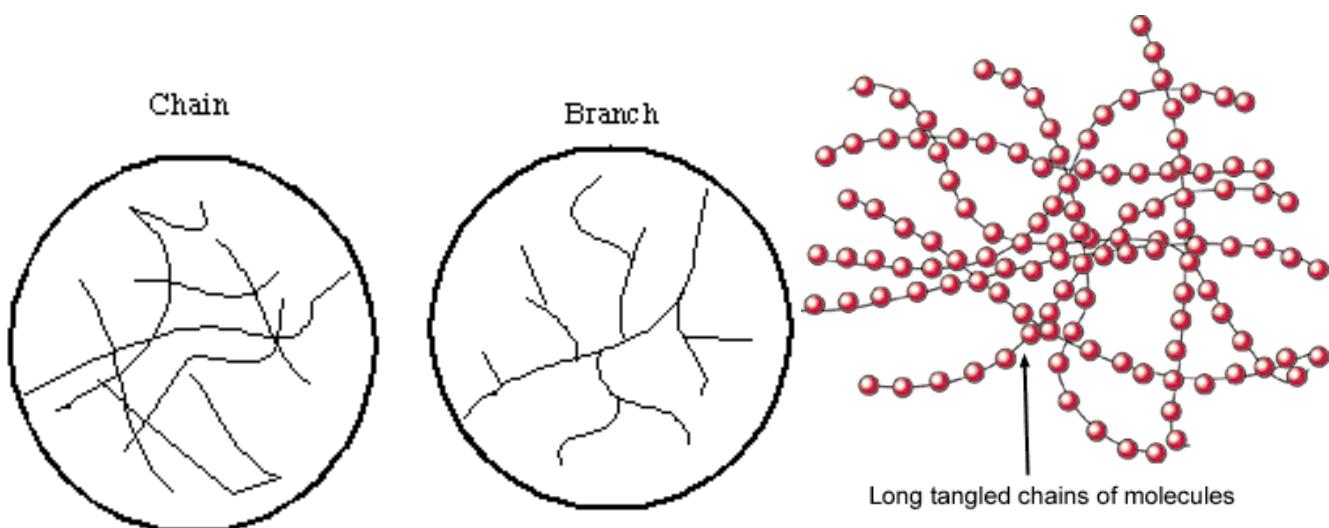


Figura 2.1.1.- Ilustración de la estructura molecular de un termoplástico

Clasificamos los polímeros termoplásticos en cuatro grandes familias: Poliolefinas, polímeros vinílicos y acrílicos, fibras orgánicas y termoplásticos especiales. [La tabla 2.1.1](#) recoge los principales polímeros de cada familia, así como la estructura química de los monómeros de base en su fabricación. Por su parte, en [la tabla 2.1.2](#), se detallan las propiedades fundamentales de los termoplásticos más comunes.

Tabla 2.1.1.- Principales polímeros termoplásticos, así como la estructura química de los monómeros de base en su fabricación

	Polímero	Porcentaje de mercado	Monómero(s) Usado(s)
POLIOLEFINAS	Poliétileno (PE)	28	
	Polipropileno (PP)	5	
VINÍLICOS Y ACRÍLICOS	Cloruro de Polivinilo (PVC)	17	
	Poliestireno (PS)	16	 <span style="margin-left: 20px;">Es el benceno, C6H6</span>
FIBRAS	ABS	2	  
	Acrílicos	2	
ESPECIALES	Nylon	<1	
	Poliester (polietileno - Tereftalato) (Dracon)	3	
	Celulósicos	1	
ESPECIALES	Acetales	<1	
	Policarbonatos	<1	
	Fluoreplásticos (Politetrafluoretileno)	<1	

Tabla 2.1.2.-Propiedades fundamentales de los termoplásticos más comunes.

Material	$\rho$ gr./cm <sup>3</sup> .	$E^*$ $10^3$ Kg./cm <sup>2</sup> .	$R^*$ Kg./cm <sup>2</sup> .	A %	T <sub>v</sub> °C	T <sub>r</sub> °C	T <sub>f</sub> °C
PEBD	0,92	1 - 2,6	100 - 170	500 - 725	- 130	85 - 100	110 - 115
PEAD	0,94 - 0,96	5,6 - 10,0	210 - 330	100 - 400	- 130	110 - 125	135 - 140
PP	0,9	11 - 13	340 - 400	500 - 700	- 10	135 - 150	165 - 170
PVC (rígido)	1,35 - 1,5	25 - 42	450 - 600	25 - 35	81	80 - 100	150 - 190
PVC (flexible)	1,1 - 1,7	0,2	100 - 250	200 - 300	-	100 - 120	160 - 200
PS	1,05 - 1,07	27 - 34	420 - 560	1 - 3	100	85 - 100	140 - 200
HIPS	1,04 - 1,07	27 - 40	175 - 385	12 - 45	-	75 - 90	180 - 240
PMME	1,17 - 1,20	29 - 33	500 - 800	3 - 10	105	110 - 125	200 - 250
ABS	1,07	23 - 26	450 - 750	15 - 20	-	102 - 108	140 - 180
SAM	1,07	30 - 35	650 - 750	3 - 5	-	85 - 105	180 - 230
Nylon 6	1,13	30 - 35	600 - 800	250 - 300	50	170 - 190	215 - 220
Nylon 6,6	1,14	35 - 40	600 - 800	80 - 100	50	150 - 190	265 - 270
Nylon 6,10	1,09	10 - 22	600 - 800	100 - 120	40	90 - 120	220 - 225
Nylon 11	1,05	3 - 13	600 - 700	100 - 150	- 35	85 - 100	185 - 190
Polietilentereftalato	1,38	-	900 - 1500	-	70	200 - 230	250 - 260
Policarbonato	1,2	22 - 25	1100 - 1200	500 - 600	150	110 - 135	255 - 265
Poliacetal	1,4	32	700	-	50	-	180
Aluminio Recocido	-	620	500	60	-	-	660
Acero Dulce	-	2.100	3.000	40	-	-	1.538

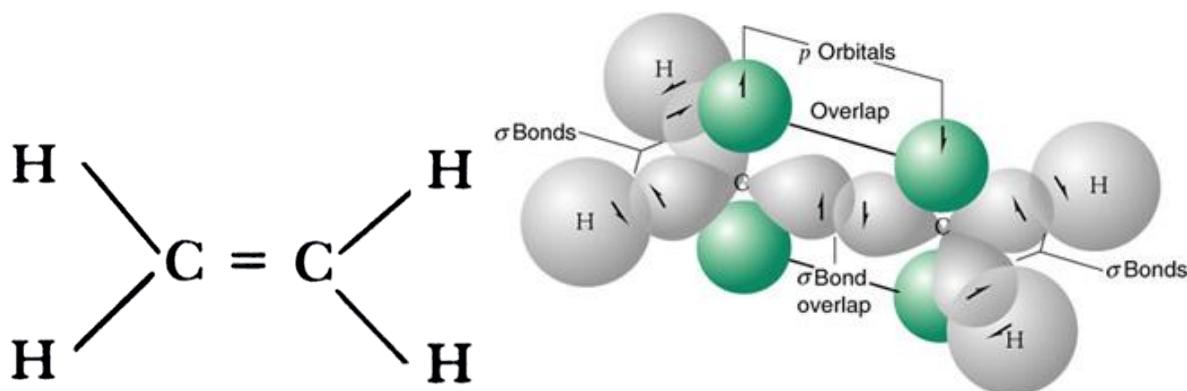
\*: Para pasar a MPA basta dividir por 10.

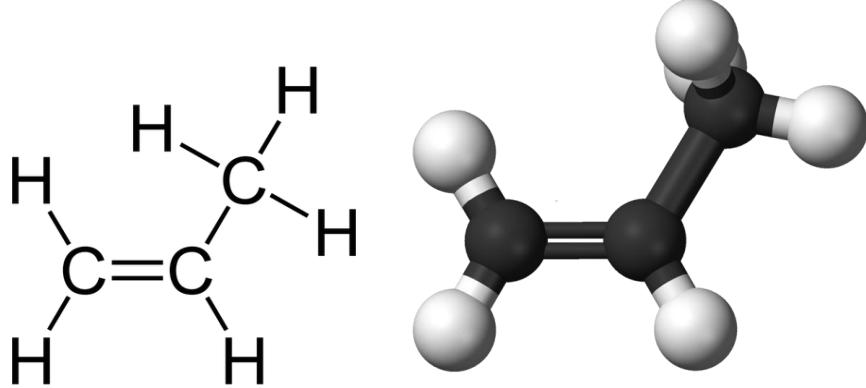
NOTA: T<sub>r</sub> = Temperatura de reblandecimiento, "VICAT", definida según la norma ASTM - D - 1525 - 65 T, BS - 2782 ó DIN 57302, que en esencia consiste en determinar la temperatura a la que la aguja normalizada de 1 mm<sup>2</sup> de sección penetra 1 mm. En una muestra, según un programa de temperatura, bajo la acción de un peso constante determinado. Generalmente la máxima temperatura de utilización de un polímero es 25°C más baja que la del ensayo VICAT.

## 2.2.- Poliolefinas.

### 2.2.1.- Introducción.

Especial importancia industrial tienen los polímeros y copolímeros derivados de las olefinas (Una olefina es un compuesto que presenta al menos un doble enlace carbono-carbono. Ejemplo de olefinas son el etileno y el propileno).

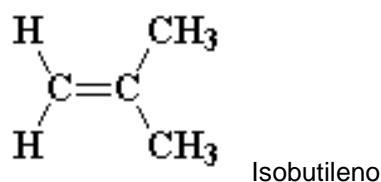




Propileno

Es un término anticuado que está cayendo en desuso. La IUPAC ha internacionalizado el término alqueno, concretamente del etileno (eteno) y propileno, cuyo uso ha alcanzado la más amplia extensión de todos los materiales termoplásticos. El polietileno es probablemente el polímero que más se ve en la vida diaria. Es el plástico más popular del mundo. Éste es el polímero con que se hacen las bolsas de almacén, los frascos de champú, los juguetes de los niños, e incluso chalecos a prueba de balas. Por ser un material tan versátil, tiene una estructura muy simple, la más simple de todos los polímeros comerciales.

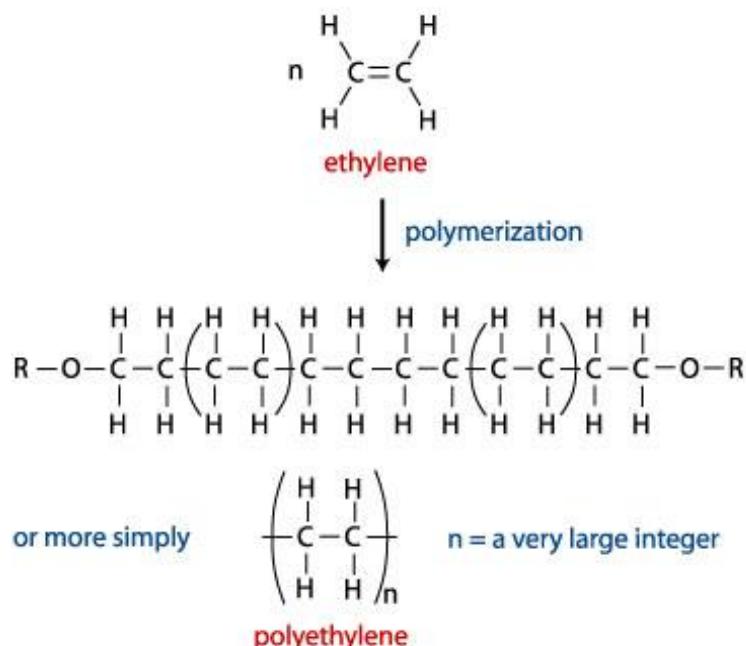
Si bien teóricamente se podrían considerar poliolefinas a los polímeros derivados del isobutileno y otras monoolefinas superiores, en la práctica se les clasifica como elastómeros, pues encuentran su aplicación mayoritaria en la obtención de cauchos sintéticos, sometiéndoles a procesos especiales de vulcanizado para reticular sus cadenas moleculares.



### 2.2.2.- Polietileno.

#### 2.2.2.1.- Introducción.

El polietileno (PE) químicamente es el polímero más simple. Se representa con su unidad repetitiva:



Por su alta producción mundial (aproximadamente 70 millones de toneladas en el año 2006) es también el más barato, siendo uno de los plásticos más comunes.

Este polímero puede ser producido por diferentes reacciones de polimerización del etileno (llamado eteno por la IUPAC), como por ejemplo: Polimerización por radicales libres, polimerización aniónica, polimerización por coordinación de iones o polimerización catiónica. Cada uno de estos mecanismos de reacción produce un tipo diferente de polietileno.

Los tipos de polietileno son:

- Polietileno de Baja Densidad (LDPE) (PEBD).
- Polietileno de Alta Densidad (HDPE) (PEAD)
- Polietileno de Baja Densidad Lineal (LLDPE).
- Polietileno de Peso Molecular Ultra-Alto (UHMWPE).

#### Polietileno de Baja Densidad (Low Density Polyethylene, LDPE).

También llamado polietileno ramificado, debido a que algunas veces los carbonos en lugar de tener hidrógenos unidos tienen largas cadenas de polietileno. Este material ofrece una buena resistencia a la corrosión y baja permeabilidad, puede ser usado en aplicaciones donde la resistencia a la corrosión es importante, pero la rigidez, altas temperaturas y fuerza estructural no.

#### 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 monómero presente y del tratamiento térmico aplicado. El HDPE, representa la parte más grande de aplicaciones del polietileno. El HDPE ofrece una excelente resistencia al impacto, peso ligero, baja absorción a la humedad y alta fuerza extensible, además de que no es tóxico. El proceso de obtención del HDPE se hace mediante la polimerización del etileno a baja presión

#### Polietileno de Baja Densidad Lineal (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE).

Es un copolímero de etileno/δ-olefina, con una estructura molecular lineal. Es considerado un material termoplástico duro y resistente que consiste en un soporte lineal con ramificaciones laterales cortas. Las propiedades del LLDPE en el estado fundido y en la parte terminada son funciones del peso molecular, la distribución de pesos moleculares, DPM, y de la densidad de la resina. Las resinas lineales de baja densidad, son el crecimiento más rápido de los polietilenos, debido a su penetración el mercado de las películas ofreciendo un balance de resistencia y rigidez. El LLDPE es usado puro o en una mezcla rica con LDPE en equipos de extrusión diseñados para optimizar la salida.

#### Polietileno de Peso Molecular Ultra-Alto (Ultra High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE).

Este tipo de polietileno presenta un peso molecular ultra-alto de tres a seis millones gramos por cada gramo/mol. El UHMWPE puede ser utilizado grandes láminas de este material en lugar de hielo para pistas de patinaje. El UHMWPE ofrece ciertas propiedades sobresalientes que lo califican como plástico de ingeniería. Su resistencia química es elevada y tiene una gran resistencia al envejecimiento, abrasión, al impacto y a la fatiga. Este material se conserva rígido aun cuando se someta a un calentamiento continuo, esto es debido a los puntos de entrecruzamiento que posee y que imposibilitan el deslizamiento de las macromoléculas.

De los tipos anteriores los más fundamentales son el de baja densidad (PEBD) y el de alta densidad (PEAD) y para cada uno de ellos existe una gama enorme de grados. Los procedimientos de obtención de ambos tipos son distintos y sus propiedades físicas y químicas también difieren de forma notable, como consecuencia de su diferente estructura molecular.

El tipo de polietileno más antiguo (1939) es el de baja densidad que se obtiene a altas presiones (entre 1000-3000 atmósferas) y a temperaturas entre 100 y 300 °C, en presencia de oxígeno como catalizador. En la figura 2.2.2.1.1 puede verse el proceso de obtención del polietileno de baja densidad. Es un producto termoplástico de densidad 0.92 g/cm<sup>3</sup>, blando y elástico y de aspecto cíereo. Este tipo de polietileno también se conoce como polietileno de alta presión o como polietileno ramificado, en virtud de su estructura ramificada (15 a 30 ramificaciones por cada 1000 átomos en la cadena principal).

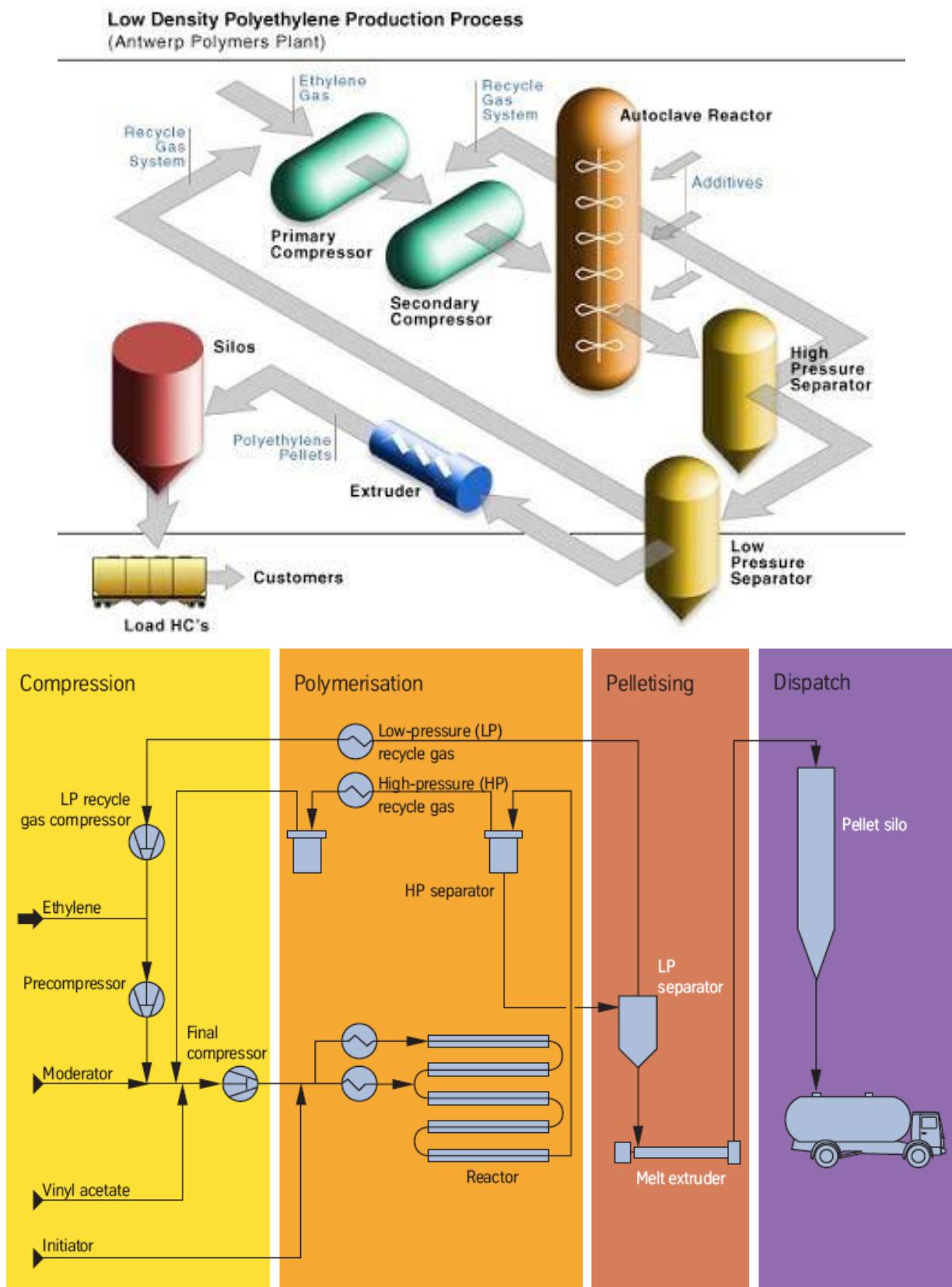


Figura 2.2.2.1.1.- Proceso de obtención del polietileno de baja densidad (Alta presión).

En 1952 se desarrolló un nuevo proceso de fabricación que trabaja a bajas presiones y temperaturas de 60-70 °C, en presencia de un catalizador organometálico (aluminio trietilo) y tetracloruro de titanio como cocatalizador. El polietileno obtenido tenía propiedades diferentes y así, era más duro y rígido y su densidad era mayor 0.94 g/cm<sup>3</sup>, por ello se le denominó polietileno de alta densidad. En la figura 2.2.2.1.2 puede verse el proceso de obtención del polietileno de alta densidad.

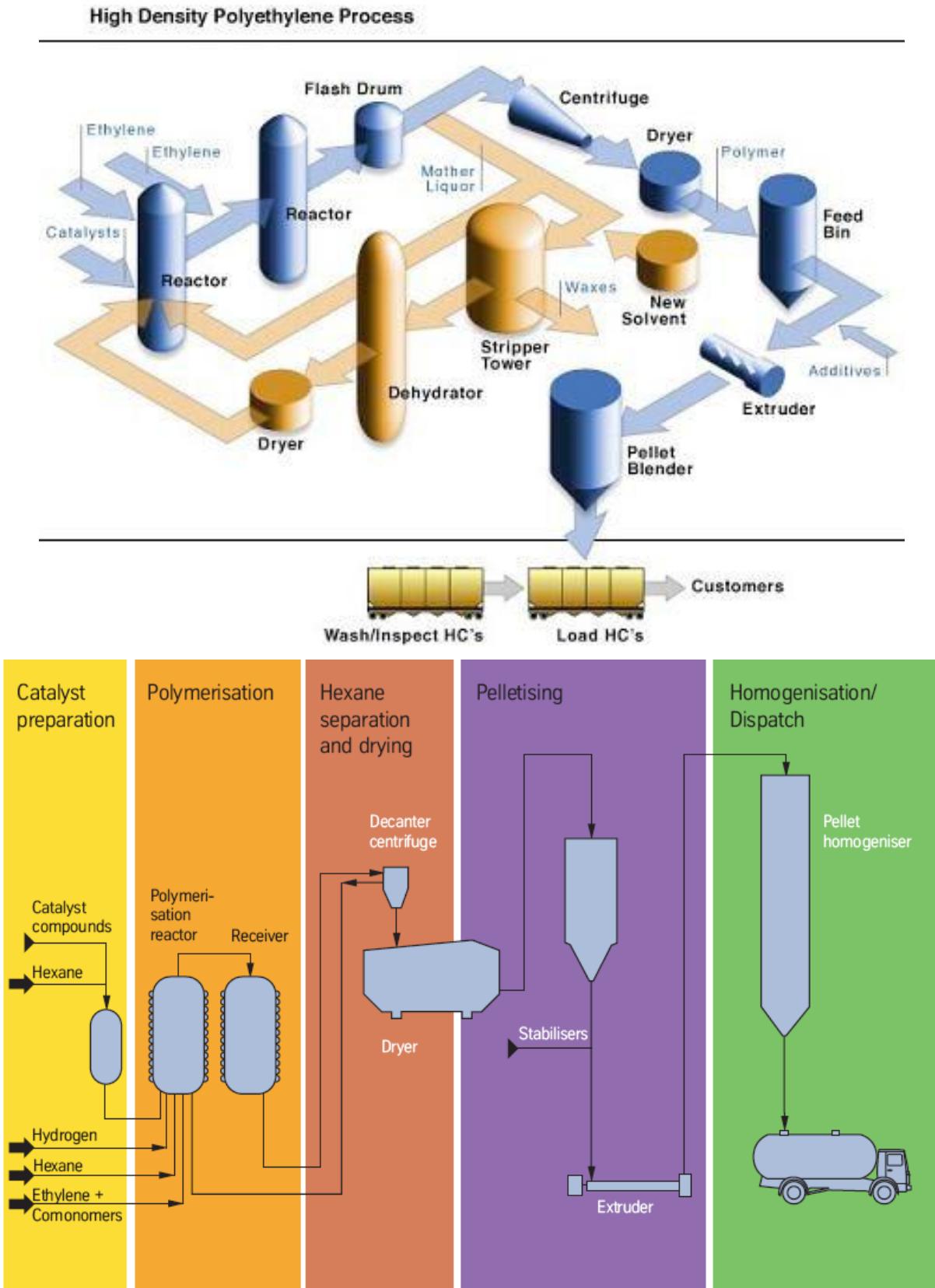


Figura 2.2.2.1.2.- Proceso de obtención del polietileno de alta densidad (Baja presión).

Por los mismos años se desarrollaron otros procesos, también a baja presión (50 atmósferas) y temperaturas de 150-180 °C, utilizando óxidos metálicos como catalizadores. El producto obtenido por estos procesos era todavía más denso (0.96 g/cm<sup>3</sup>), duro y rígido.

A finales de la década de los 70 se inició la producción de un nuevo tipo de polietileno de baja densidad obtenido mediante procesos a baja presión, por copolimerización del etileno con  $\alpha$ -olefinas de 4 a 6 átomos de carbono. Este nuevo polietileno, que por su estructura recibe el nombre de polietileno de baja densidad lineal, PEBDL, tiene unas características intermedias entre el PEBD y el PEAD y en poco tiempo ha conseguido una fuerte penetración en el mercado, tanto por su reducido coste de fabricación, como por haber proporcionado al mercado nuevos tipos de polímeros de gran aceptación.

El éxito industrial de estos productos resulta evidente a la vista de los consumos absolutos y “per cápita”, que se recogen en la tabla 2.2.2.1.1.

Tabla 2.2.2.1.1.- Consumos de poliolefinas y PVC (1986).

	España 10 <sup>3</sup> Tm/año	Europa kg/hab.	USA kg/hab.
PEBD	325	8,28	16,91
PEAD	226	5,75	12,34
PP	131	3,34	9,35
PVC	279	7,11	14,1

## 2.2.2.2.- Estructura y morfología

El peso molecular medio del PEBD es del orden de 10000-40000, mientras que el del PEAD es mucho mayor (20000 a 3000000). Adicionalmente a dicha diferencia se ha podido comprobar que el número de grupos terminales metilo, -CH<sub>3</sub>, por cada cien átomos de carbono, es mucho mayor en el PEBD que lo que correspondería, teniendo en cuenta su menor peso molecular, en comparación con el PEAD, lo cual quiere decir que la estructura molecular del primero es de cadenas muy ramificadas, mientras la del segundo es más lineal. El PEBD también se conoce como polietileno ramificado, en virtud de su estructura ramificada, ya que presenta de 15 a 30 ramificaciones por cada 1000 átomos en la cadena principal, mientras que el PEAD presenta 1 a 5 ramificaciones por cada 1000 átomos.

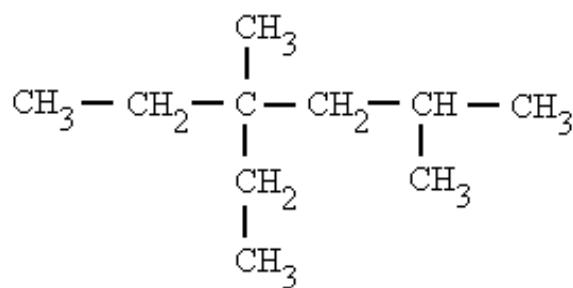
Se ha comprobado que la mayoría de las ramificaciones del PEBD son grupos:



y



Además también existen otras ramificaciones largas (de varias decenas de átomos de carbono), que también se ramifican.



La mayor linealidad estructural de las macromoléculas del PEAD permite un mayor empaquetamiento (téngase en cuenta el pequeño tamaño de los átomos de hidrógeno), dando lugar a un material de mayor densidad.

El polietileno con pesos moleculares de 3000000 a 6000000 se denomina polietileno de peso molecular ultraalto, o UHMWPE. El UHMWPE se puede utilizar para hacer fibras que son tan fuertes que sustituyeron al Kevlar para su uso en chalecos a prueba de balas. En grandes láminas se puede utilizar en lugar de hielo para pistas de patinaje.

El polietileno ramificado (PEBD) se produce por medio de una polimerización vinílica por radicales libres. El polietileno lineal (PEAD) se sintetiza por medio de un procedimiento más complicado llamado polimerización Ziegler-Natta. El UHMWPE se fabrica empleando la polimerización catalizada por metallocenos.

Las cadenas moleculares se entrelazan dando lugar a zonas ordenadas en las que existe un cierto paralelismo mutuo (con fuertes interacciones moleculares) y a zonas desordenadas, en las que, por no existir este paralelismo, estas interacciones son más reducidas. Las zonas en las que las moléculas quedan orientadas paralelamente son cristalinas, mientras que las que no disponen de un ordenamiento definido, se comportan como amorfas. A pesar de su regularidad y sencillez estructural, la presencia de ramificaciones etílicas y butílicas proporciona al PEBD un menor grado de cristalinidad (60-70 %), que el que presenta el PEAD (70-95 %), lo que le hace más blando y flexible (Alargamiento, A %).

La alta cristalinidad del PEAD justifica su mayor densidad, resistencia mecánica y temperatura de reblandecimiento, en comparación con la variedad anterior. Su alargamiento a tracción es menor por idénticas razones.

El PEBDL tiene una densidad similar a la del PEBD, debido a las ramificaciones de las  $\alpha$ -olefinas, que en la copolimerización quedan distribuidas al azar, pero carece de largas ramificaciones, por lo que su estructura es fundamentalmente lineal (de ahí su nombre), como la del PEAD.

En la figura 2.2.2.2.1 puede verse la estructura molecular del PEAD, del PEBD y del PEBDL.

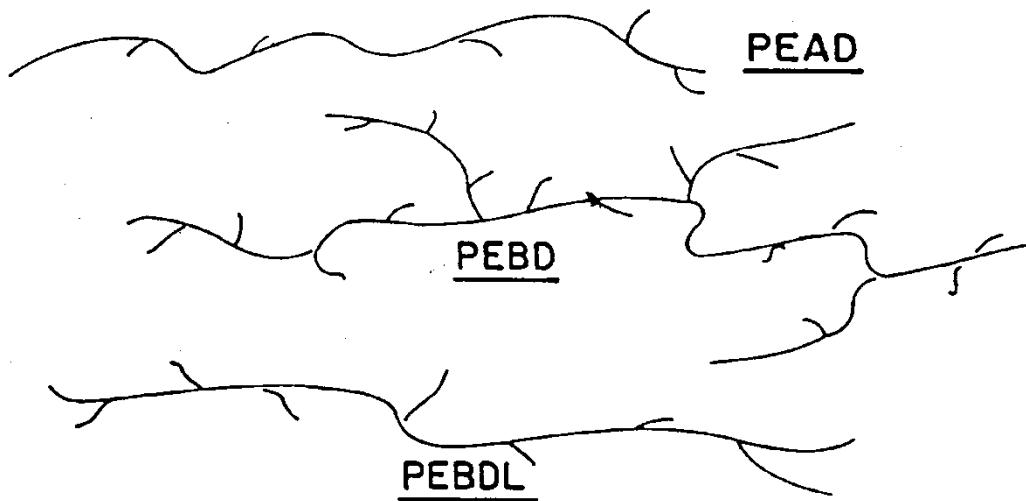


Figura 2.2.2.2.1.- Estructura molecular del PEAD (HDPE), del PEBD (LDPE) y del PEBDL.

El polietileno cristaliza normalmente en el sistema ortorrómbico. Sin embargo, puede presentar estructuras cristalinas diferentes, como las hexagonales, cuando se le somete a determinadas tensiones durante su procesado.

Otras dos poliolefinas de uso muy restringido en la industria son el polibutileno-1 y el polimetilpenteno. El primero es muy cristalino, de estructura isotáctica y densidad 0.91-0.915 g/cm<sup>3</sup>, mientras que el segundo es amorfico, de muy baja densidad (0.83 g/cm<sup>3</sup>) y un grado de cristalinidad (del orden del 40 %).

#### 2.2.2.3.- Resistencia química.

Los polietilenos presentan una elevada resistencia a los productos químicos, a excepción de los halógenos libres, ácidos oxidantes y ciertas cetonas, siendo insolubles en el resto de los disolventes a temperatura reducida. Se emplea para fabricar frascos contenedores de ácidos que atacan al vidrio. Sin embargo, en ciertos casos se produce un hinchamiento, con su correspondiente aumento de peso, que con los hidrocarburos llega hasta un 13 % para el PEBD, y al 6 % para el PEAD, cuando la inmersión dura 30 días a la temperatura ambiente. La mayor resistencia a la solvatación del PEAD frente a los PEBD es debida al mayor empaquetamiento de sus macromoléculas que dificulta la difusión de las moléculas del solvente en su interior.

A temperaturas elevadas la solubilidad en los hidrocarburos e hidrocarburos clorados aumenta bruscamente. Este aumento de solubilidad se produce para el polipropileno a temperaturas superiores que para los polietilenos. Todos los polietilenos son extremadamente resistentes al agua, sin que se produzca ningún hinchamiento.

Especial interés tienen sus características de permeabilidad al vapor de agua y a todos los gases en general. El PEBD es unas siete veces más permeable que el PEAD. En cualquier caso, la permeabilidad de un film a los gases depende mucho de la orientación de las moléculas que se haya producido por efecto de la extrusión al confeccionar el film. Una orientación biaxial reduce la permeabilidad.

La inercia química y el carácter apolar de las poliolefinas dificultan la unión de piezas fabricadas con estos materiales mediante pegamentos y la adherencia de tintas de impresión y recubrimientos. Este comportamiento puede mejorarse mediante tratamientos previos de activación.

Todos los polietilenos son fácilmente combustibles y arden con llama poco brillante, desprendiendo gotas de material céreo inflamado. Para determinadas aplicaciones se comercializan algunos tipos, denominados incombustibles, con alta concentración de inertes y aditivos retardadores de la llama.

#### 2.2.2.4.- Características mecánicas y térmicas.

El alto grado de cristalinidad de los polietilenos y, en especial, del PEAD enmascara el fenómeno de la transición vítrea y les proporciona unos pseudo-módulos de elasticidad altos con gran flexibilidad y alta resistencia al impacto a temperatura ambiente.

En el diagrama de la figura 2.2.2.4.1, correspondiente a ensayos de tracción a velocidad de deformación constante, se comparan las curvas tensión – alargamiento de los polietilenos con otros polímeros vinílicos y acrílicos. Los polietilenos, al igual que otros materiales tenaces, antes de llegar a la rotura, experimentan un incremento de la resistencia a la deformación, debido a la orientación que sufren sus macromoléculas, que aumenta el grado de compactación. Esta característica se aprovecha para aumentar la resistencia a la tracción, mediante estirado, de filmes y filamentos.

En los polietilenos, a medida que aumenta la densidad, disminuye la resistencia al impacto, la transparencia y la resistencia al agrietamiento en medios agresivos y, entre márgenes similares de densidad, un aumento del peso molecular incrementa la resistencia a la corrosión bajo tensión, al impacto y al desgarre.

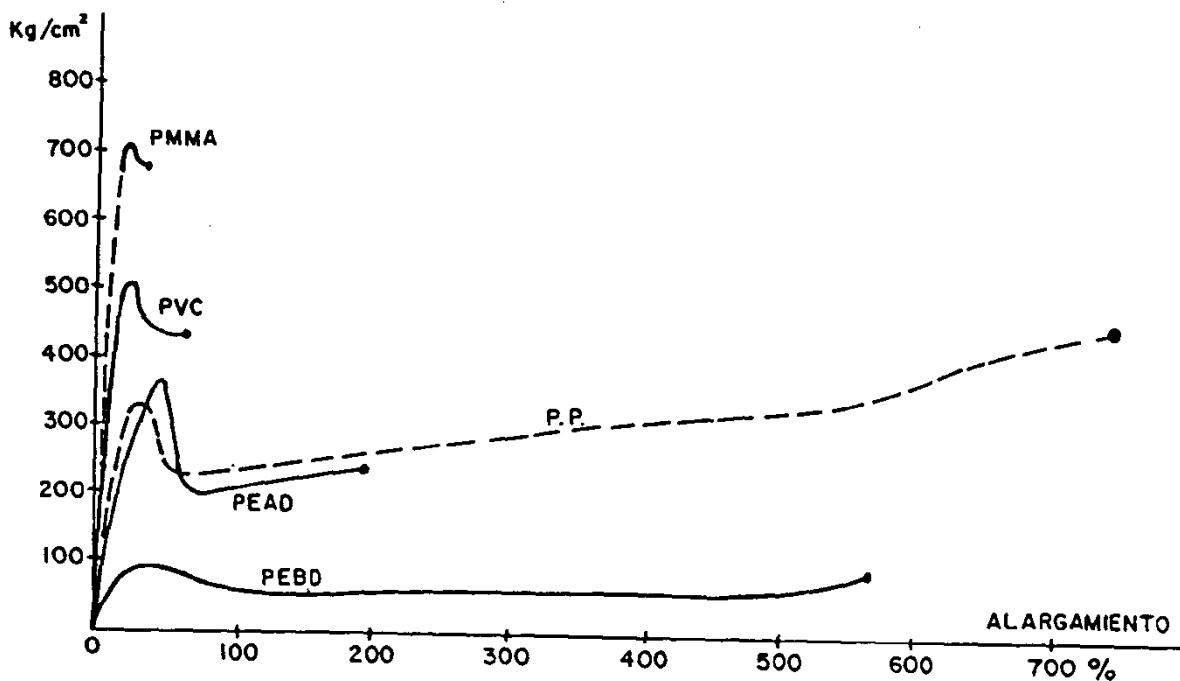


Figura 2.2.2.4.1.- Curvas tensión- alargamiento de diversos termoplásticos.

Las características mecánicas y térmicas de los polietilenos, algunas de las cuales se recopilan en la tabla 2.2.2.4.1, son función también de la distribución del peso molecular de las macromoléculas que lo constituyen, que tanta repercusión tiene en la fluidez del material fundido, por lo que para caracterizarlas se usa el índice de fluidez, que se obtiene mediante un ensayo estandarizado a 190 °C para los polietilenos y a 230 °C para el polipropileno.

Tabla 2.2.2.4.1.- Propiedades mecánicas y térmicas de los polietilenos.

	PEBD	PEBTL	PEAD	PP
Densidad	0,92-0,93	0,93-0,94	0,94-0,96	0,90-0,91
Cistalinidad %	60-65	65-80	80-90	60-80
Carga rotura kg/cm <sup>2</sup>	100-170	100-250	210-380	300-400
Alargamiento a la rotura %	500-725	200-500	100-200	500-700
Pseudomódulo elástico 10 <sup>3</sup> Kg/cm <sup>2</sup>	1,2-2,6	1,7-3,8	5,6-10	11-18
Carga de rotura a flexión. 10 <sup>3</sup> Kg/cm <sup>2</sup>	—	3,3-4,9	1,0-1,2	—
Dureza (Shore)	40-45D	50-70D	60-70D	85-95R
Conductividad térmica 10 <sup>4</sup> cal/s cm °C	8	8-11	11-12,5	3,3
Calor espec. Kcal/Kg °C	0,55	0,55	0,55	0,44
Temp. reblandecimiento (VICAT) °C	80-90	90-120	120-130	140-160
Temp. de fusión °C	110-115	115-130	130-140	170-175
Temp. de trabajo -moldeo por iny. °C	190-240	—	220-280	230-290
-extrusión °C	150-160	—	170-220	200-230
Retracción molde %	1-2	—	1-3	1,8

Los polietilenos se trabajan con todas las técnicas de transformación propias de los materiales termoplásticos. El efecto de la presión en la plastificación del material es superior al de la temperatura, por lo que las máquinas empleadas deben aplicar presiones muy elevadas (del orden de 700 Kg/cm<sup>2</sup>, como mínimo), pero las temperaturas no deben ser demasiado bajas para evitar tensiones residuales. La mayor viscosidad del PEBDL fundido respecto del PEAD es un inconveniente para su expansión en el mercado.

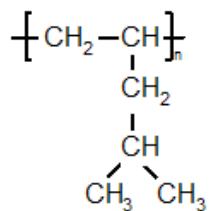
Los tipos de polietileno de peso molecular extraordinariamente alto (HMWPE) y ultrapesado (UHMWPE), comprendido entre 3000000 y 6000000, presentan una magnífica resistencia al impacto pero tienen un índice de fluidez muy bajo y, por tanto son difíciles de procesar. La técnica de transformación más idónea para estos tipos es el moldeo por compresión.

La reticulación de las moléculas de polietileno, mediante agentes químicos o radiaciones después de la transformación, amplía el campo de utilización de este material, ya que combina las ventajas del PEAD, en cuanto a facilidad de procesado, con la tenacidad y resistencia a la abrasión del UHMWPE.

La presencia de los grupos metílicos en el polipropileno le proporciona una mayor rigidez mecánica con respecto a los polietilenos, incluso por encima de los 100 °C. La temperatura de reblandecimiento del PEBD es de alrededor de 86 °C, la del PEAD 127 °C, mientras que la del polipropileno alcanza los 150 °C. Es de destacar la importancia que tiene en la temperatura de reblandecimiento del polipropileno su peso molecular, así si este sólo es 2000, la  $T_m$  es del orden de 115 °C, mientras que si el peso molecular es de 30000,  $T_m$  pasa a ser de 170 °C.

La temperatura de transición vítrea del polibuteno es de 78 °C y funde a 117-124 °C. Su temperatura de procesado es 165-185 °C y la de utilización bajo carga llega hasta los 93 °C. Características destacadas son su resistencia a la abrasión y a la fatiga, que unidas a su buen comportamiento bajo tensión en medios agresivos, hacen que este material pueda resultar adecuado para tuberías de suministro de agua potable, tanto fría como caliente, y equipos de la industria química.

El polimetilpenteno (PMP) tiene buenas características elásticas y una temperatura de fusión por encima de los 200 °C. Es parecido al PP pero que tiene un grupo isobutilo en lugar de un grupo metilo en átomos C alternos.



Las cualidades importantes de PMP (TPX) como un plástico de laboratorio son su alto nivel de transparencia, su rigidez y resistencia al impacto y su capacidad de soportar temperaturas de hasta 200°C durante períodos cortos (180°C continuamente). Es especialmente apto para los aparatos volumétricos, tales como los frascos, los cilindros para medir y los matraces. Al igual que las otras poliolefinas, el PMP(TPX) es susceptible al ataque por parte de los agentes oxidantes fuertes con el tiempo y algunos solventes clorinados (por ejemplo, tricloroetileno) pueden producir ablandamiento e hinchamiento. "TPX" es una marca registrada de Mitsui Petrochemicals Ltd.

#### 2.2.2.5.- Características eléctricas.

Todos los polietilenos presentan características eléctricas que, junto con su prácticamente nula permeabilidad frente al agua, les hacen especialmente adecuadas para ser utilizadas en el aislamiento de cables eléctricos hasta tensiones bastante altas.

Las características dieléctricas de los polietilenos impiden su calentamiento y soldadura por alta frecuencia. No obstante, pueden unirse por soldadura a tope de bordes calientes.

#### 2.2.2.6.- Aditivos.

Normalmente a los polietilenos, como a todos los plásticos, se les añaden en pequeñas cantidades aditivos que mejoran algunas características del material base y pigmentos que proporcionan otros colores comercialmente más interesantes.

Así, por ejemplo, en ciertos casos se adiciona negro de humo (un 2 %) que filtra los rayos ultravioleta y evita la fotoxidación. También es frecuente la adición de antioxidantes (fenoles sustituidos y aminas aromáticas) que reducen la oxidación por el calor. El PEBD envejece al contacto con el oxígeno del aire y la luz, disminuyendo su resistencia mecánica (rotura de cadenas).

Los polietilenos tienden a cargarse estáticamente durante las operaciones de transformación y mecanizado. Para eliminar estas cargas, se agregan agentes antiestáticos.

Sus características técnicas pueden mejorarse con fibras reforzantes, que aumentan la rigidez y dureza, y disminuyen el coeficiente de dilatación térmica, entre otros efectos.

Los polietilenos no admiten plastificantes dado su alto grado de cristalinidad, pero si lubricantes, que mejoran su procesamiento.

### 2.2.3.- Polipropileno.

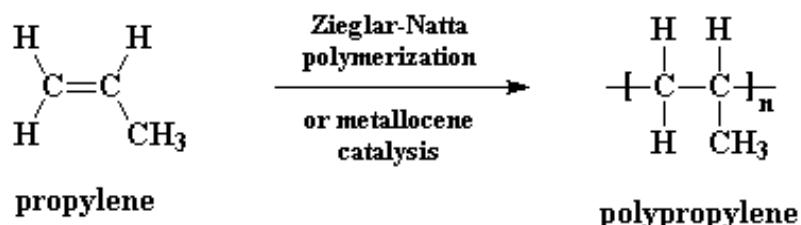
#### 2.2.3.1.- Introducción.

El polipropileno es otro de los polímeros más versátiles. Cumple una doble tarea, como plástico y como fibra. Como plástico se utiliza para hacer cosas como envases para alimentos capaces de ser lavados en un lavaplatos. Esto es factible porque no funde por debajo de 160 °C. El polietileno, un plástico más común, se recalienta a aproximadamente 100 °C, lo que significa que los platos de polietileno se deformarían en el lavaplatos. Como fibra, el polipropileno 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.

La polimerización del propileno no tuvo éxito en la práctica hasta que se utilizaron catalizadores estereoespecíficos, que orientaban los grupos  $-\text{CH}_3$  de forma sistemática, permitiendo un alto grado de cristalinidad. De esta forma el polipropileno (PP) obtenido, en vez de ser líquido oleoso o sólido gomoso, como en los intentos anteriores, resultaba extraordinariamente duro y rígido, además de poseer una bajísima densidad ( $0.90 \text{ g/cm}^3$ ) y una temperatura de reblandecimiento mayor que la de los polietilenos.

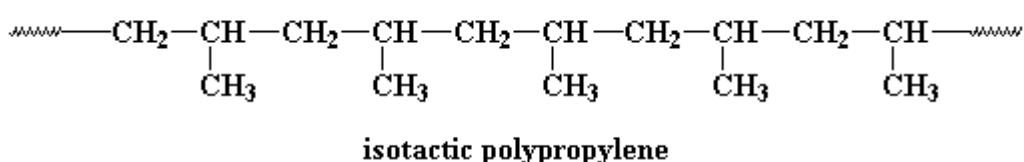
### 2.2.3.2.- Estructura y morfología

El polipropileno estructuralmente es un polímero vinílico, similar al polietileno, sólo que uno de los carbonos de la unidad monomérica tiene unido un grupo metilo. El polipropileno se puede producir a partir del monómero propileno, por polimerización Ziegler-Natta y por polimerización catalizada por metalocenos.

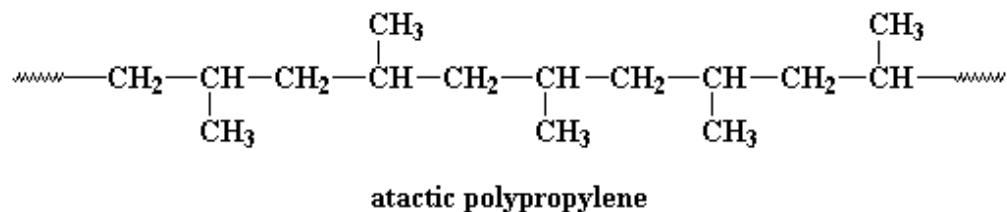


En el caso del polipropileno, el gran tamaño de los radicales metílicos impide el empaquetamiento de las macromoléculas en cadenas paralelas, cuando estos grupos metílicos se encuentran aleatoriamente situados a uno y otro lado de la cadena molecular (estructura atáctica).

Se está llevando a cabo una potente investigación acerca del empleo de la polimerización catalizada por metalocenos en la síntesis del polipropileno. Mediante la polimerización catalizada por metalocenos pueden lograrse diversas tacticidades. El polipropileno que se utiliza, en su mayor parte es isotáctico. Esto significa que todos los grupos metilos de la cadena están del mismo lado, de esta forma:



Pero a veces se utiliza el polipropileno atáctico, en el que los grupos metilos están distribuidos al azar a ambos lados de la cadena, de este modo:



Usando catalizadores especiales tipo metalloceno, se pueden hacer copolímeros en bloque, que contengan bloques de polipropileno isotáctico y bloques de polipropileno atáctico en la misma cadena polimérica, como se muestra en la figura 2.2.3.2.1.

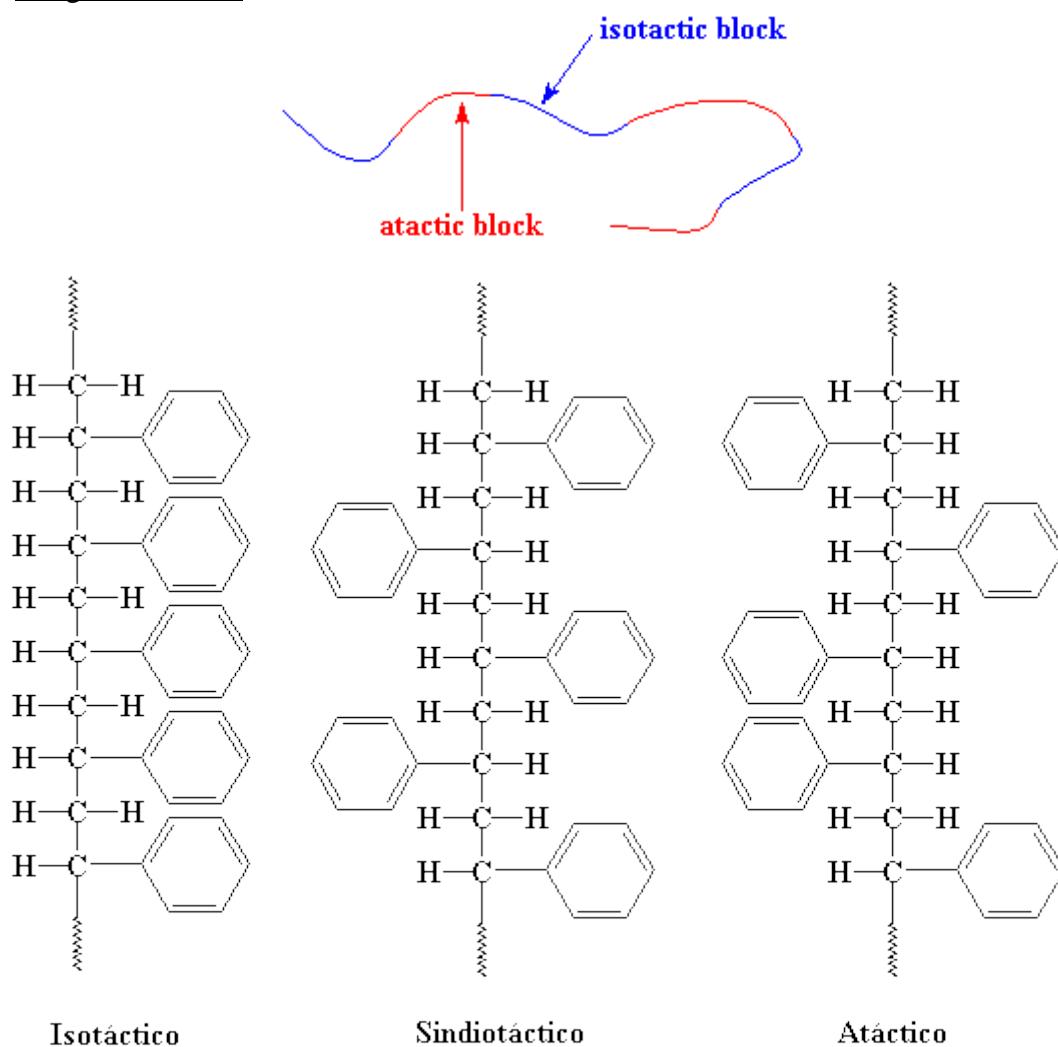


Figura 2.2.3.2.1.- Copolímero en bloque con polipropileno isotáctico y atáctico en la misma cadena polimérica.

El copolímero anterior es parecido al caucho y es un buen elastómero. Esto es porque los bloques isotácticos forman cristales. Pero dado que los bloques isotácticos están unidos a los bloques atácticos, cada pequeño agrupamiento de polipropileno cristalino isotáctico quedaría fuertemente enlazado por bloques del dúctil y gomoso polipropileno atáctico, como puede verse en la figura 2.2.3.2.2.

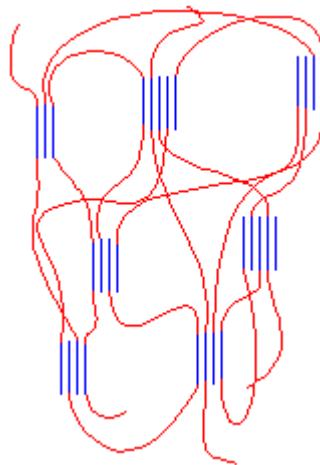


Figura 2.2.3.2.2.- Propileno elastomérico. Bloques isotácticos de propileno, formando cristales, enlazados por bloques del polipropileno atáctico dúctil y gomoso

El polipropileno atáctico sería parecido a la goma sin ayuda de los bloques isotácticos, pero no sería muy fuerte. Los bloques isotácticos rígidos mantienen unido al material atáctico gomoso, dándole más resistencia. La mayoría de los tipos de caucho deben ser entrecruzados para darles fuerza, pero eso no ocurre con los elastómeros del polipropileno. El polipropileno elastomérico, como es llamado este copolímero, es una clase de elastómero termoplástico.

Si los grupos metilo se encuentren sistemáticamente a un mismo lado de la cadena del polímero (estructura isotáctica), resultará posible ese empaquetamiento, dando lugar a un relativamente elevado grado de cristalinidad (60-70 %) y, en consecuencia, a una mayor dureza, rigidez y densidad.

El uso de catalizadores estereoespecíficos ha permitido evitar la espontánea formación del polipropileno atáctico, obteniendo también, como tipo intermedio, el sindiotáctico, en el que la posición de los grupos metilo cambia alternadamente. El grado de isotacticidad puede medirse por extracción mediante disolución de la fracción atáctica del polímero en un disolvente, tal como el n-hexano, mientras quedan sin disolver los grupos iso y sindiotácticos.

La conformación espacial de las moléculas de polietileno (PE) es la de cadena extendida en zig-zag. En cambio, la presencia del grupo sustituyente metilo en el Polipropileno (PP), obliga a sus moléculas a apartarse de la posición de mínima energía y estas adoptan una conformación helicoidal.

El polipropileno (PP) cristaliza normalmente en el sistema monoclínico. Sin embargo, puede presentar estructuras cristalinas diferentes, como las hexagonales, cuando se le somete a determinadas tensiones durante su procesado.

### 2.2.3.3.- Resistencia química.

El propileno, al igual que el polietileno, presenta una elevada resistencia a los productos químicos, a excepción de los halógenos libres, ácidos oxidantes y ciertas cetonas, siendo insolubles en el resto de los disolventes a temperatura reducida

A temperaturas elevadas la solubilidad en los hidrocarburos e hidrocarburos clorados aumenta bruscamente. Este aumento de solubilidad se produce para el PP a temperaturas superiores que para los PE. Todas las poliolefinas son extremadamente resistentes al agua, sin que se produzca ningún hinchamiento.

Una característica interesante del polipropileno (PP) y del polibuteno es su resistencia a la fisuración bajo tensión en medios agresivos (ESC), como por ejemplo, en contacto con disoluciones acuosas de detergentes (a temperaturas de 90-100 °C), muy superior a la de otros termoplásticos.

Especial interés tienen sus características de permeabilidad al vapor de agua y a todos los gases en general. El polipropileno (PP) presenta normalmente una permeabilidad intermedia entre el PEAD y el PEBD, que es unas siete veces más permeable que el PEAD. En cualquier caso, la permeabilidad de un film a los gases depende mucho de la orientación de las moléculas que se haya producido por efecto de la extrusión al confeccionar el film. Una orientación biaxial reduce la permeabilidad, especialmente en el caso del polipropileno (PP).

La inercia química y el carácter apolar de las poliolefinas dificulta la unión de piezas fabricadas con estos materiales mediante pegamentos y la adherencia de tintas de impresión y recubrimientos. Este comportamiento puede mejorarse con tratamientos previos de activación.

Todas las poliolefinas son fácilmente combustibles y arden con llama poco brillante, desprendiendo gotas de material cíereo inflamado. Para determinadas aplicaciones se comercializan algunos tipos, denominados incombustibles, con alta concentración de inertes y aditivos retardadores de la llama.

#### 2.2.3.4.- Características mecánicas y térmicas.

En el diagrama de la figura 2.2.3.4.1, correspondiente a ensayos de tracción a velocidad constante de deformación, se comparan gráficamente las curvas tensión- alargamiento de las poliolefinas con otros polímeros vinílicos y acrílicos, poniéndose de manifiesto la amplitud del alargamiento a la rotura del polipropileno (PP), con cargas del orden de 300-400 kg/cm<sup>2</sup> (30-40 MPa), lo que justifica el amplio uso de este material en elementos resistentes. Las poliolefinas, al igual que otros materiales tenaces, antes de llegar a la rotura, experimentan un incremento de la resistencia a la deformación, debido a la orientación que sufren sus macromoléculas, que aumenta el grado de compactación. Esta característica se aprovecha para aumentar la resistencia a la tracción, mediante estirado, de filmes y filamentos.

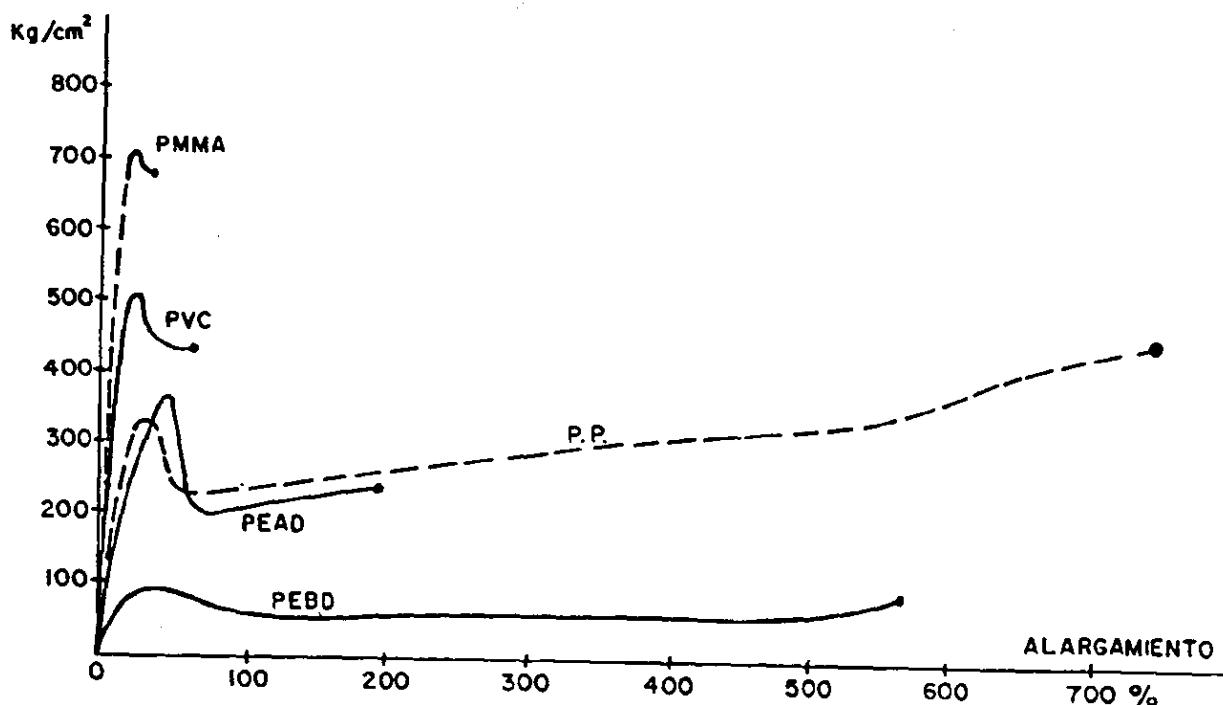


Figura 2.2.3.4.1.- Curvas tensión- alargamiento de diversos termoplásticos.

Como ya se ha comentado, las poliolefinas se trabajan con todas las técnicas de transformación propias de los materiales termoplásticos. El efecto de la presión en la plastificación del material es superior al de la temperatura, por lo que las máquinas empleadas deben aplicar presiones muy elevadas (del orden de 700 kg/cm<sup>2</sup>, como mínimo), pero las temperaturas no deben ser demasiado bajas para evitar tensiones residuales. El polipropileno puede moldearse con ciclos más cortos que otros polímeros debido a su bajo calor específico, alto punto de reblandecimiento y buenas características de viscosidad a altas velocidades de deformación (reogramas más inclinados que los de los polietilenos, como puede comprobarse en [la figura 2.2.3.4.2](#)). La mayor viscosidad del PEBDL fundido respecto del PEBD es un inconveniente para su expansión en el mercado.

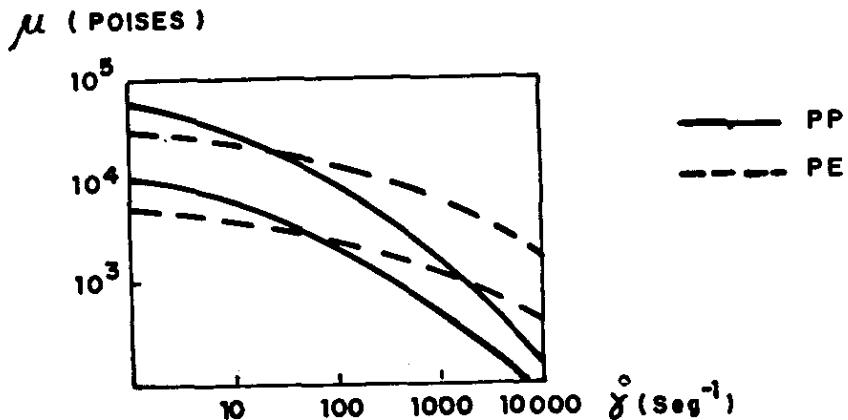


Figura 2.2.3.4.2.- Reogramas del polietileno y del polipropileno

### 2.2.3.5.- Características eléctricas.

En cuanto a las características eléctricas el polipropileno presenta dos claras desventajas frente al polietileno para el revestimiento de cables eléctricos: es menos estable químicamente (el cobre y otros metales catalizan la descomposición, que resulta más fácil en los carbonos terciarios) y se vuelve frágil a temperaturas del orden de -10°C (se produce la transición vítreo). Normalmente se usa copolimerizado con el polietileno.

Las características dieléctricas de las poliolefinas impiden su calentamiento y soldadura por alta frecuencia; no obstante pueden unirse por soldadura a tope de bordes calientes.

### 2.2.3.6.- Aditivos.

Normalmente a los polipropilenos, como a todos los plásticos, se les añaden en pequeñas cantidades aditivos que mejoran algunas características del material base y pigmentos que proporcionan otros colores comercialmente más interesantes.

Así, por ejemplo, en ciertos casos se adiciona negro de humo (un 2%) que filtra los rayos ultravioleta y evita la fotoxidación. También es frecuente la adición de antioxidantes (fenoles sustituidos y aminas aromáticas) que reducen la oxidación por el calor.

Los polipropilenos tienden a cargarse estáticamente durante las operaciones de transformación y mecanizado. Para eliminar estas cargas, se agregan agentes antiestáticos.

Sus características técnicas pueden mejorarse con fibras reforzantes, que aumentan la rigidez y dureza, y disminuyen el coeficiente de dilatación térmica, entre otros efectos.

Los polipropilenos no admiten plastificantes dado su alto grado de cristalinidad, pero si lubricantes, que mejoran su aptitud al procesamiento.

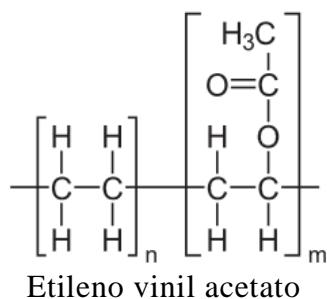
#### 2.2.4. -Aleaciones, copolímeros e ionómeros

En ciertas aplicaciones, en las que se busca un conjunto de propiedades que ni el polietileno ni el polipropileno exhiben individualmente, los requerimientos se pueden satisfacer por mezcla, de estos polímeros entre si, o con otras resinas. Así por ejemplo, la resistencia del polietileno a la fisuración bajo tensión en medios agresivos (ESC) se aumenta por mezcla con el polipropileno, mientras que las características del polipropileno a bajas temperaturas pueden mejorarse con la incorporación de un cierto porcentaje de polietileno. La adición de un 5-10 % de poliisobutileno mejora la resistencia de los polietilenos a la fisuración bajo tensión que se produce en contacto con ciertos líquidos y vapores polares. Tales mezclas también reciben el nombre de aleaciones.

La copolimerización del etileno con pequeñas cantidades de n-butileno proporciona al PEAD cierto grado de ramificación en sus cadenas moleculares, que dificulta la fluencia de los monofilamentos obtenidos por extrusión. Téngase en cuenta que en la extrusión se produce un reagrupamiento paralelo de las macromoléculas, lo que facilita un deslizamiento relativo de unas con otras cuando están sometidas a esfuerzos de tracción. De esta forma se mejora considerablemente la resistencia mecánica de los filamentos.

Ya se ha expuesto que la copolimerización de etileno y  $\alpha$ -olefinas de 4 a 6 (e incluso 12) átomos de carbono proporciona al PEBDL (lineal) propiedades mecánicas y térmicas parecidas al PEAD, pero con la ventaja de una menor densidad. Su aparición en el mercado ha supuesto un aumento importante de los tipos disponibles para aplicaciones específicas.

Otro copolímero del etileno de gran interés comercial es el EVA (etileno-acetato de vinilo o etileno vinil acetato), que, debido a la irregularidad estructural de sus macromoléculas, tiene un bajo grado de cristalinidad y una alta elasticidad, tipo caucho.



El proceso de polimerización del EVA se produce por polimerización de etileno a través de radicales libres, presión y temperaturas elevadas, las cuales pueden variar de 150 a 300 °C, con variaciones de presión que van desde 103 a 345 MPa. También se le agrega al reactor una corriente controlada de comonómero (Vinil acetato VA).

Para realizar a cabo la reacción se utilizan autoclaves tubulares con agitación, se prefieren autoclaves con más alto contenido de VA (18%) con objeto de controlar mejor las variables críticas, como el peso molecular y el contenido de comonómero. Una diferencia importante entre el proceso común del LDPE y el empleado para EVA es el sistema de acabado, se requiere equipo especial para manipular el copolímero EVA, que es blando, de baja temperatura de fusión y frecuentemente pegajoso.

La incorporación del acetato de vinilo en el proceso de polimerización del etileno produce un copolímero con una cristalinidad más baja que la del homopolímero de etileno común, por lo tanto, estas resinas son de más baja cristalinidad y tienen temperaturas de fusión y temperaturas de termosellado más bajas, además de que se reduce la rigidez, la resistencia a la tracción y la dureza, son más transparentes, una flexibilidad mayor a baja temperatura, mayor resistencia a la ruptura y al impacto, pero sus propiedades a altas temperaturas son menores que las del LDPE, también son más permeables al oxígeno, al vapor agua y al óxido de carbono, la resistencia química es similar al de LDPE, pero las resinas de EVA con mayor contenido de VA tienen una resistencia un poco mayor a los aceites y grasas.

Algunas de las aplicaciones del etileno vinil acetato son:

- Suelas de zapatos.
- Calzado (sandalias de uso diario o de baño).
- Juguetes.
- Adhesivos termofusibles (coloquialmente conocidos como silicona caliente).
- Colchonetas.
- Artículos para el hogar.
- Usado como piso en diferentes deportes (Karate, Judo, Taekwondo; etc.).
- Encapsulante fundible de los paneles solares fotovoltaicos.
- Raquetas de Padel.

Modificaciones similares de la estructura del polietileno se consiguen en el copolímero etileno -acrilato de etilo (EEA).

La copolimerización del propileno con pequeñas cantidades de etileno (5-10 %) modifica su estructura y, por consiguiente, sus propiedades. Industrialmente se fabrican dos copolímeros, al azar y en bloques. Los primeros tienen una temperatura de fusión menor y son más transparentes que el polipropileno y los segundos se caracterizan por su mejor comportamiento al impacto. En la figura 2.2.4.1 se muestra la disminución de la temperatura de fusión con el aumento del contenido de polietileno en estos copolímeros.

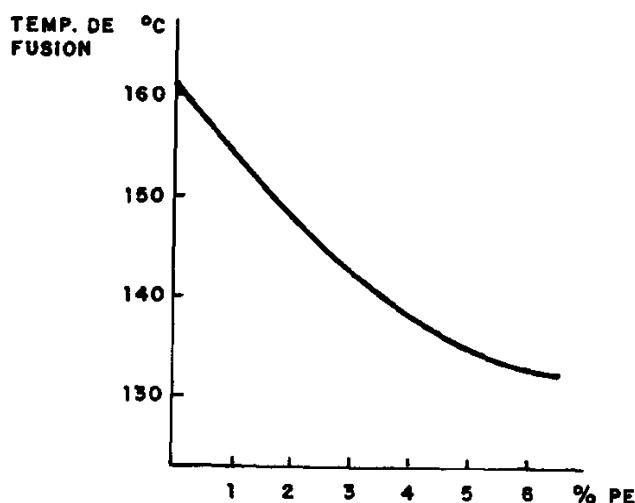


Figura 2.2.4.1.- Disminución de la temperatura de fusión con el aumento del contenido de polietileno

La polimerización conjunta (al azar) del etileno y propileno (50/50) da lugar a un copolímero amorfo (EPM ó EPR) con un importante entrelazamiento de cadenas que, después de reticular mediante radiaciones o por la acción de agentes químicos, adquiere buenas propiedades elásticas. Esta característica, junto con las magníficas propiedades eléctricas y de resistencia a los agentes químicos, lo hacen especialmente adecuado para servicios duros, tales como revestimientos de cables eléctricos, juntas, etc. La adición de pequeñas cantidades de butadieno origina un terpolímero (EPDM ó EPT) muy fácilmente reticulable y de características similares al EPM, con mayor resistencia al impacto y flexibilidad.

Por último, los ionómeros son copolímeros de  $\alpha$ -olefinas con monómeros vinílicos que tienen grupos carboxílicos, como el ácido metacrílico, neutralizados parcialmente con cationes metálicos, que actúan como puentes entre las cadenas, dando lugar a un cierto grado de entrecruzamiento. Estas uniones se debilitan a la temperatura de transformación de modo que el material se comporta como termoplástico exhibiendo además alta transparencia, tenacidad y flexibilidad.

## 2.2.5.- Espumas de polietileno y de polipropileno.

Tanto los polietilenos, como el polipropileno, pueden espumarse mediante la adición de determinados agentes gasificantes (“blowing agents”, BA) para producir distintos objetos y prefabricados (paneles, láminas, etc.) de baja densidad, cuyo interior se encuentra formado por pequeñas y numerosas burbujas o celdillas vacías, uniformemente distribuidas por toda la masa. La relación (resistencia a la flexión/peso de polímero) de estos productos resulta alta y su uso proporciona una importante economía, teniendo en cuenta, además, su mayor capacidad aislante, en comparación con los materiales no espumados.

La operación de espumado tiene lugar generalmente a la vez que se procesa el compuesto o “compound” previamente preparado, con todos sus aditivos, cargas, plastificantes, etc., mediante extrusión o moldeo por inyección, cuyas máquinas son prácticamente las mismas que las utilizadas para los plásticos sin espumar, aunque con algunas variantes. También se emplean otras específicas como el moldeo rotacional.

Como agentes espumantes pueden usarse gases comprimidos o líquidos que se disuelven a presión y a temperaturas relativamente bajas en la masa polimérica y que se evaporan o gasifican por pérdida de presión y/o aumento de la temperatura. Son los gasificantes físicos (“physical blowing agent”, PBA).

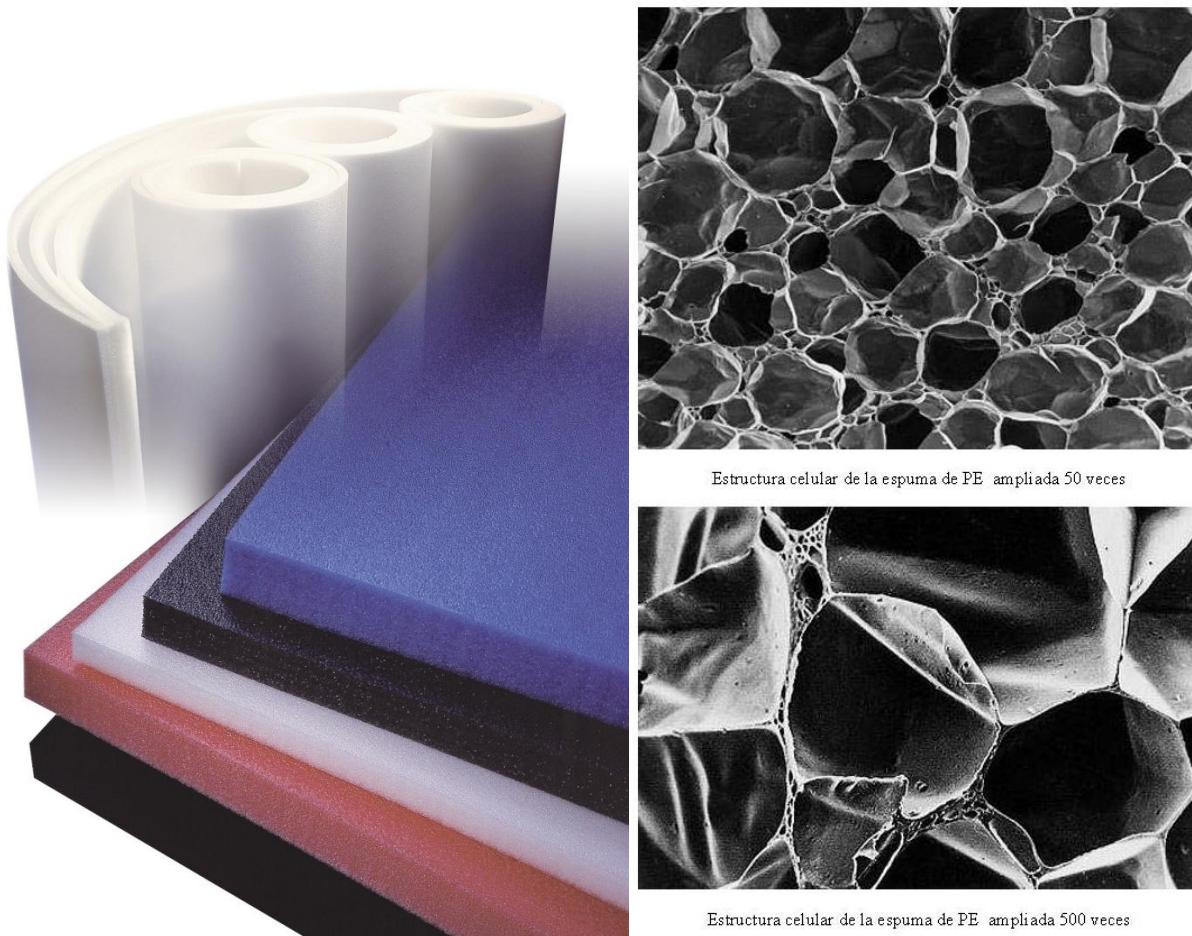
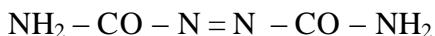


Figura 2.2.5.1.- Espumas de polietileno.

También pueden usarse gasificantes químicos (“chemical blowing agent”, CBA), que son sustancias que, al calentarse por encima de determinada temperatura, se descomponen originando gran cantidad de gases que quedan ocluidos en la masa viscosa del polímero fundido, si es termoplástico (como es el caso que se considera), o en un proceso de reticulación, como ocurre con las resinas fenólicas, por ejemplo

El bicarbonato potásico, que se desproporciona dando CO y H<sub>2</sub>O, usado hace años ha sido desplazado por la azocarbonamida (ACA):



que es muy compatible con todos los polímeros y se descompone a temperaturas de 160-200 °C dando N<sub>2</sub>, CO, y algo de CO<sub>2</sub>, en la razón de unos 230 cm<sup>3</sup> de gases (medidos en c.n.) por gramo de ACA. Para que el gas se reparta uniformemente en burbujas muy pequeñas se usan agentes nucleantes constituidos por partículas de muy pequeño tamaño.

Cuando la masa de polímero en expansión se pone en contacto a presión con las paredes del molde o de un calibrador, que se mantienen relativamente frías, las burbujas de gas en la superficie de contacto se colapsan y aquél escapa por los respiraderos, como lo hace el aire que llena el molde. De esta forma la superficie externa del objeto moldeado o extruido queda lisa, sin oquedades, como una piel. Tales materiales reciben el nombre de espumas integrales (“integral foams”, IF) y son apreciados, no solo por su aspecto, sino por su mayor resistencia mecánica a la flexión, entre otras ventajas.

La densidad de las poliolefinas espumadas o celulares obtenidas mediante moldeo por inyección varía generalmente entre 550 y 800 Kg/m<sup>3</sup>, dependiendo de la proporción de ACA que se aporte y de los espesores mínimos de la pieza, pues, a igualdad de concentración de gasificante, aquella resulta mayor, cuanto menor sea el espesor. En la tabla 2.2.5.1 se comparan algunas propiedades del PEAD espumado y sin espumar.

Tabla 2.2.5.1.- Características de las espumas de PEAD.

Característica	Espumado	Compacto
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	550	960
Resistencia a la tracción (MPa)	7	21-38
Resistencia a la compresión (MPa)	5	17
Módulo de flexión (MPa)	0.68	1.07
Retracción en el molde (%)	1.9	2.2

Por extrusión y usando como gasificante diclorotetrafluoretano (ClF<sub>2</sub>C-CClF<sub>2</sub>) pueden obtenerse perfiles y planchas de muy baja densidad (de 30 a 160 Kg/m<sup>3</sup>). Su evaporación tiene lugar a la salida de la tobera, cuando cae la presión, y la masa polimérica se expande contra el calibrador frío. (Extrusión espumante controlada, que proporciona perfiles con piel, en contraposición de la libre).

Para minimizar la fluencia y falta de rigidez de estas espumas se adicionan cargas y fibras (hasta un 20 % en volumen), aunque con ello se reduce su resistencia al impacto. Las espumas de polietileno (PE) pueden estabilizarse mediante reticulación, bien por radiaciones ionizantes, bien por adición de un agente de reticulación como el peróxido de dicumilo.

## 2.2.6. Aplicaciones del polietileno (PE) y del polipropileno (PP).

Las aplicaciones del polietileno y polipropileno son numerosísimas, produciéndose un solape en la utilización de uno y otro material en todos los campos. En general puede decirse que cuando se busca una mayor flexibilidad se recurre al PEBD y cuando se requiere una cierta rigidez al PEAD o al polipropileno. Este último es especialmente útil cuando se requiere una cierta resistencia a la flexión alternada y a temperaturas del agua hirviendo (lavavajillas, por ejemplo).

Unas condiciones de trabajo a mayores temperaturas y la presencia de medios químicos más corrosivos obligan a la utilización de polipropileno con preferencia a los polietilenos, ya que el primero no está sujeto a fisuración bajo la acción de agentes agresivos y ofrece una mejor resistencia a los aceites y grasas que los segundos. Por otra parte la menor densidad del polipropileno proporciona un menor consumo de material para un determinado volumen.

Sin embargo el polipropileno es más difícil de plastificar debido a su mayor temperatura de ablandamiento y a su menor conductividad térmica y de soldar y pegar, y se hace frágil a temperaturas de -10 °C, lo que puede ser una seria desventaja para determinadas aplicaciones.

Indudablemente el factor precio es decisivo para elegir el material más conveniente para cada aplicación. Seguidamente se consideran las más importantes:

- Filmes para envases de productos de alimentación (bolsa: de leche, fruta, verduras, carne, etc.). Cuando es preciso aireación se perforan. Generalmente se usa PEBD que suelda muy fácilmente y es más transparente, debido a su menor cristalinidad. Sólo se usa PEAD cuando en la elaboración del producto y/o proceso de envasado se requieren temperaturas algo más altas. El polipropileno se utiliza poco, por ser más difícil de adaptar.
- Filmes para envases de abonos y otros productos que requieren una cierta estanqueidad con relativamente alta flexibilidad para que no se rompan, en su manipulación y transporte.
- Filmes para usos agrícolas, -invernaderos ([Figura 2.2.6.1](#)), impermeabilizantes, etc.



Figura 2.2.6.1.- Invernaderos.

- Recubrimiento (plastificado) de papeles, cartones, hojas de aluminio, etc. para proporcionarles estanqueidad y/o facilitar su sellado.
- Recubrimiento de cables eléctricos. Polietileno principalmente para baja tensión.
- Objetos moldeados por inyección o soplado (frascos flexibles, bidones, tapones, etc.) ([Figura 2.2.6.2](#)). Se obtiene una superficie de mayor calidad con el polipropileno, que, además presenta una menor retracción. Constituye el mayor campo de aplicación del polipropileno (copolímero principalmente).



Figura 2.2.6.2.- Recipientes de polietileno.

- Tuberías y mangueras ([Figura 2.2.6.3](#)). En general las de uso agrícola se fabrican a base de PEBD y las industriales a base de PP.

Las tuberías de polietileno se utilizan cada vez más en los países desarrollados para todo tipo de aplicaciones (agua, gas, etc), si bien, en Europa el uso principal de los tubos de polietileno es para el transporte de agua (abastecimiento, saneamiento, riego, agua fría/caliente), uso que suponen más del 50 % del total de sus aplicaciones.



Figura 2.2.6.3.- Tuberías de polietileno. Accesorio de manguera

-Césped artificial (Campos de fútbol, etc) (Figura 2.2.6.4)



Figura 2.2.6.4.- Césped artificial.

- Monofilamentos, para la fabricación de cuerdas, redes, etc. que flotan en el agua y no se pudren (Polietileno para baja resistencia, polipropileno homopolímero estirado para alta resistencia).

- Chapas, tubuladuras (Figura 2.2.6.5) y piezas conformadas para la construcción de equipos propios de la industria química (polipropileno casi exclusivamente), cuando se prevén temperaturas de trabajo superior a las que resiste el PVC sin deformarse.



Figura 2.2.6.5.- Depósito con tubuladura.

Las espumas de PEBD se utilizan en el moldeo de piezas de grueso espesor para servicios de poca responsabilidad a bajas temperaturas; en otros casos mas exigentes, como tambores de lavadoras, contenedores de detergentes líquidos, etc., se emplean preferentemente las espumas integrales de polipropileno reforzadas con fibra corta de vidrio o con cargas minerales (talco, entre otras). En [la tabla 2.2.6.1](#) se resumen, en términos relativos, los más importantes consumos de las tres poliolefinas más importantes en los países más desarrollados.

Tabla 2.2.6.1.- Aplicaciones de las poliolefinas.

	PEBD	PEAD	PP
Filmes y láminas	64	4	7
Moldeo por inyección	11	24	43
Moldeo por soplado	1	35	2
Fibras y filamentos	--	--	21
Cables eléctricos	7	3	8
Tuberías y conductos	1	11	8
Otras aplicaciones	16	23	11
	100	100	100

Las principales aplicaciones de los distintos tipos de polietileno pueden resumirse en [la tabla 2.2.6.2](#).

Tabla 2.2.6.2.- Principales aplicaciones de los distintos tipos de polietileno

Polietileno de baja densidad	Polietileno de alta densidad
Película termocontraíble Envasado automático Bolsas industriales Film para agro Bolsas de uso general Cables eléctricos (aislantes) Tuberías para riego Tubos y pomos	Caños Envases soplados Botellas Bidones Contenedores industriales Cajones Bolsas de supermercado Bolsas tejidas Macetas

## 2.3.- Polímeros vinílicos y acrílicos.

### 2.3.1.- Introducción.

Este grupo comprende los polímeros de los derivados del etileno y del propileno, fundamentalmente del cloruro de vinilo, del estireno, del acrilonitrilo y de los ésteres del ácido acrílico y metacrílico (acrilato y metacrilato de metilo).

De todos ellos destaca por su importancia industrial el policloruro de vinilo (PVC), cuyo consumo es ligeramente inferior al del PEBD pero mayor que el del PEAD y, por tanto, que el del polipropileno.

El poliestireno se utiliza mucho menos (principalmente, por razones económicas), aunque tiene campos de aplicación muy específicos en los que resulta insustituible. Adicionalmente tiene especial importancia como componente de los cauchos sintéticos (butadieno-estireno), resinas ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliésteres reticulados, etc.

El poliacrilonitrilo tiene un campo de aplicación muy específico en las fibras sintéticas (fibras acrílicas).

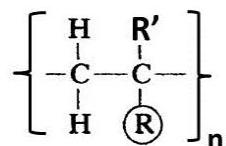
Finalmente el polimetacrilato de metilo también tiene un campo de aplicación muy concreto, como es el de la fabricación de vidrios orgánicos.

Junto a las aplicaciones de estos polímeros en estado sólido, existe un importante consumo de los mismos en forma de dispersiones o emulsiones acuosas, que se designan generalmente como vinílicas o acrílicas. Las primeras suelen prepararse a base de acetato de vinilo copolimerizado con cloruro de vinilo y otros monómeros. En las segundas forman parte además diversos ésteres del ácido acrílico, principalmente el de metilo.

Recientemente ha adquirido una cierta importancia el alcohol polivinílico (polivinil alcohol, PVA), producto sólido obtenido por saponificación del poliacetato de vinilo (ya que el monómero correspondiente no es estable) y que también suele formar parte de algunas de las dispersiones vinílicas más utilizadas.

### 2.3.2.- Estructura y morfología.

Las cadenas moleculares de los polímeros vinílicos responden a la fórmula generalizada:

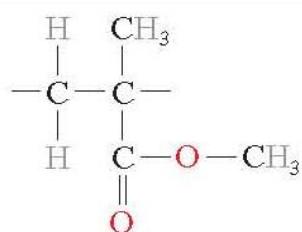


siendo R:

- Cl, en el policloruro de vinilo
-  en el poliestireno
- CN, en el poliacrilonitrilo
- $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$ , en el poliacrilato y polimetacrilato de metilo
- $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , en el poliacetato de vinilo
- OH, en el alcohol polivinílico

y R' siempre  $-\text{H}$ , excepto en el polimetacrilato de metilo, en el que es  $-\text{CH}_3$ .

Poly(methyl methacrylate) (PMMA)



La estructura de la cadena es generalmente de cabeza-cola, es decir, que los átomos de carbono no sustituidos están alternados con los sustituidos, existiendo simultáneamente cadenas laterales más o menos largas.

El volumen de los grupos sustituyentes es tan grande que resulta prácticamente imposible un empaquetamiento de las cadenas similar al que se produce con el polietileno, por lo que estos polímeros son típicamente amorfos, con un grado de cristalinidad muy pequeño. Sus propiedades mecánicas y térmicas se recopilan en la tabla 2.3.2.1.

Tabla 2.3.2.1.- Propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros vinílicos y acrílicos.

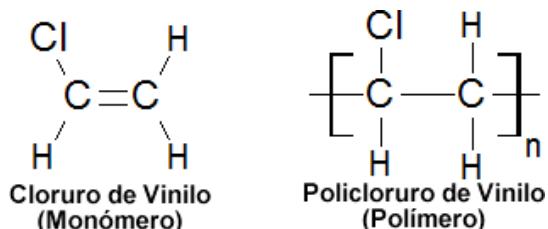
	PVC rígido	Poli-estireno	SAN	ABS	ASA	Poli-acrilatos	PMMA
Densidad g/cm <sup>2</sup>	1,35-1,5	1,05-1,07	1,06-1,08	1-1,2	1,05-1,10	1,18-1,20	1,17-1,20
Carga de rotura kg/cm <sup>2</sup>	450-600	420-560	650-750	450-750	440-520	550-650	490-810
Alargamiento a la rotura %	25-35	1-3	3-5	15-20	15-20	3-10	3-10
Seudomódulo de elast. 10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup>	25-42	27-34	30-35	23-26	23-26	25-31	30,35
Dureza (Shore)	75-85D	65-80D	75-85D	80-100R	—	80-100	80-105
Conduct. térmica 10 <sup>-4</sup> cal/s.cm °C	4,35-5,5	36	20-50	5-6,5	4,2	4,5	—
Calor específico cal/g. °C	0,25	0,32	—	—	—	—	—
Temp. de reblandecimiento (VICAT) °C	80-100	85-100	85-105	102-108	90-105	65-95	125
Temp. de fusión °C	150-190	140-200	180-230	140-180	170-185	—	—
Temp. de trabajo °C	—	—	—	—	—	—	150-170
— moldeo por inyección °C	140-190	185-250	180-270	210-275	220-260	210-240	—
— extrusión °C	140-175	150-200	180-230	190-215	190-250	160-220	—
Retracción en el molde %	0,7-1,5	0,2-0,6	0,5-0,7	0,4-0,7	0,4-0,7	0,1-0,8	—
Indice de refracción	—	1,59-1,60	1,57	—	—	1,49	1,28-1,50

La presencia de grupos sustituyentes tales como el cloro, fenilo y carbonilo, proporciona un carácter polar a estos polímeros, que da lugar a importantes fuerzas de cohesión y les hace totalmente inertes frente a los disolventes no polares, pero solubles en solventes polares fuertes, tales como los éteres, ésteres, cetonas e hidrocarburos clorados y aromáticos.

Tanto el policloruro de vinilo como los poliacrilatos presentan una cierta inestabilidad que se pone de manifiesto en forma de decoloración y envejecimiento, tanto mayor cuanto mayor sea la temperatura. En el primero de ellos se produce una condensación de HCl, dando lugar a dobles enlaces entre átomos de carbono contiguos, mientras que en los segundos se produce una hidrólisis parcial, especialmente en medios alcalinos, dando lugar a sales alcalinas del ácido poliacrílico, que son solubles en agua. Los polimetacrilatos son más estables que los poliacrilatos y el poliacrilonitrilo presenta una gran estabilidad a alta temperatura.

### 2.3.3.- Policloruro de vinilo (PVC).

El poli(cloruro de vinilo) o PVC [del inglés poly(vinyl chloride)] es un polímero termoplástico. Se presenta como un material blanco que comienza a reblanecer alrededor de los 80 °C y se descompone sobre 140 °C. Es un polímero que se obtiene por polimerización por adición y además una resina que resulta de la polimerización del cloruro de vinilo o cloroeteno. Tiene una muy buena resistencia eléctrica y a la llama.



El átomo de cloro enlazado a cada átomo de carbono le confiere características amorfas principalmente e impiden su cristalización, la alta cohesión entre moléculas y cadenas poliméricas del PVC se deben principalmente a los momentos dipolares fuertes originados por los átomos de cloro, los cuales a su vez dan cierto impedimento estérico es decir que repelen moléculas con igual carga, creando repulsiones electrostáticas que reducen la flexibilidad de las cadenas poliméricas, esta dificultad en la conformación estructural hace necesario la incorporación de aditivos para ser obtenido un producto final deseado.

El cloruro de vinilo (monómero) fue descubierto por Regnault en 1835, al tratar el 1,2-dicloroetano con una solución alcohólica de potasa cáustica. De forma casual, también descubrió el polímero al haber expuesto a la luz un tubo de ensayo contenido monómero. En 1872 Bauman pudo polimerizar el monómero y consiguió establecer algunas propiedades del termoplástico.

Ostromislensky, en 1912, trabajando en la síntesis del caucho, estableció las condiciones de polimerización del cloruro de vinilo que sirvieron de base a las técnicas empleadas en Alemania en 1930. Solamente quedaba una pequeña laguna. El polímero obtenido era excesivamente rígido y no apto para los usos industriales, más si se tiene en cuenta que se perseguía, durante años, el conseguir un nuevo producto símil-caucho. Este inconveniente pudo ser superado merced al descubrimiento de Senón, en 1932, de la plastificación del policloruro de vinilo. Las excelentes propiedades de estos materiales, desde el punto de vista de su utilización práctica, han impulsado de manera sorprendente definitiva la producción mundial del policloruro de vinilo (PVC) y las técnicas de su polimerización.

A pesar de los progresos alcanzados en cuanto se refiere a métodos de obtención, propiedades, posibilidades de plastificación, etc., su máxima expansión no se alcanza hasta que la industria auxiliar productora de máquinas y elementos de transformación pone al día sus programas y ofrece al industrial el utilaje adecuado para control y transformación del PVC. Es un hecho bien conocido el enorme incremento del consumo de este polímero en todo el mundo, al aparecer extrusoras capaces de conseguir perfiles de grandes dimensiones (conductos de más de 1 m. de diámetro) y máquinas de inyección con capacidad para piezas de más de 12 kg de peso.

Además de las excelentes propiedades del polímero, ha contribuido enormemente a su expansión el que las primeras materias de que se obtiene son de gran abundancia y módico precio. Fundamentalmente se parte del acetileno y etileno, como productos orgánicos y del cloro, procedente del cloruro de hidrógeno y del cloruro de sodio, como material inorgánico. La molécula de PVC contiene un 43 % de su peso en etileno y el 57 % en cloro.

El PVC se presenta en su forma original como un polvo blanco, amorfó y opaco.

- Es inodoro, insípido e inocuo, además de ser resistente a la mayoría de los agentes químicos.
- Es ligero y no inflamable por lo que es clasificado como material no propagador de la llama.
- No se degrada, ni se disuelve en agua y además es totalmente reciclable.

Es uno de los polímeros más estudiados y utilizados por el hombre para su desarrollo y confort, dado que por su amplia versatilidad es utilizado en áreas tan diversas como la construcción, energía, salud, preservación de alimentos y artículos de uso diario, entre otros.

El desarrollo en tecnología y aplicaciones no ha tenido pausa llegándose en nuestros días a una producción de 25 millones de toneladas.

Técnicamente se distinguen dos tipos de PVC claramente diferentes: el rígido y el flexible o plastificado. El primero es el que se produce directamente en la polimerización, partiendo del monómero puro. El segundo se obtiene mediante la adición de plastificantes. Cada uno se fabrica con una gran variedad de subtipos, destinados a diferentes aplicaciones finales, pudiéndose conseguir desde una rigidez similar a la de la madera hasta la flexibilidad de un caucho.

En la figura 2.3.3.1 puede verse un esquema del proceso de fabricación del PVC.

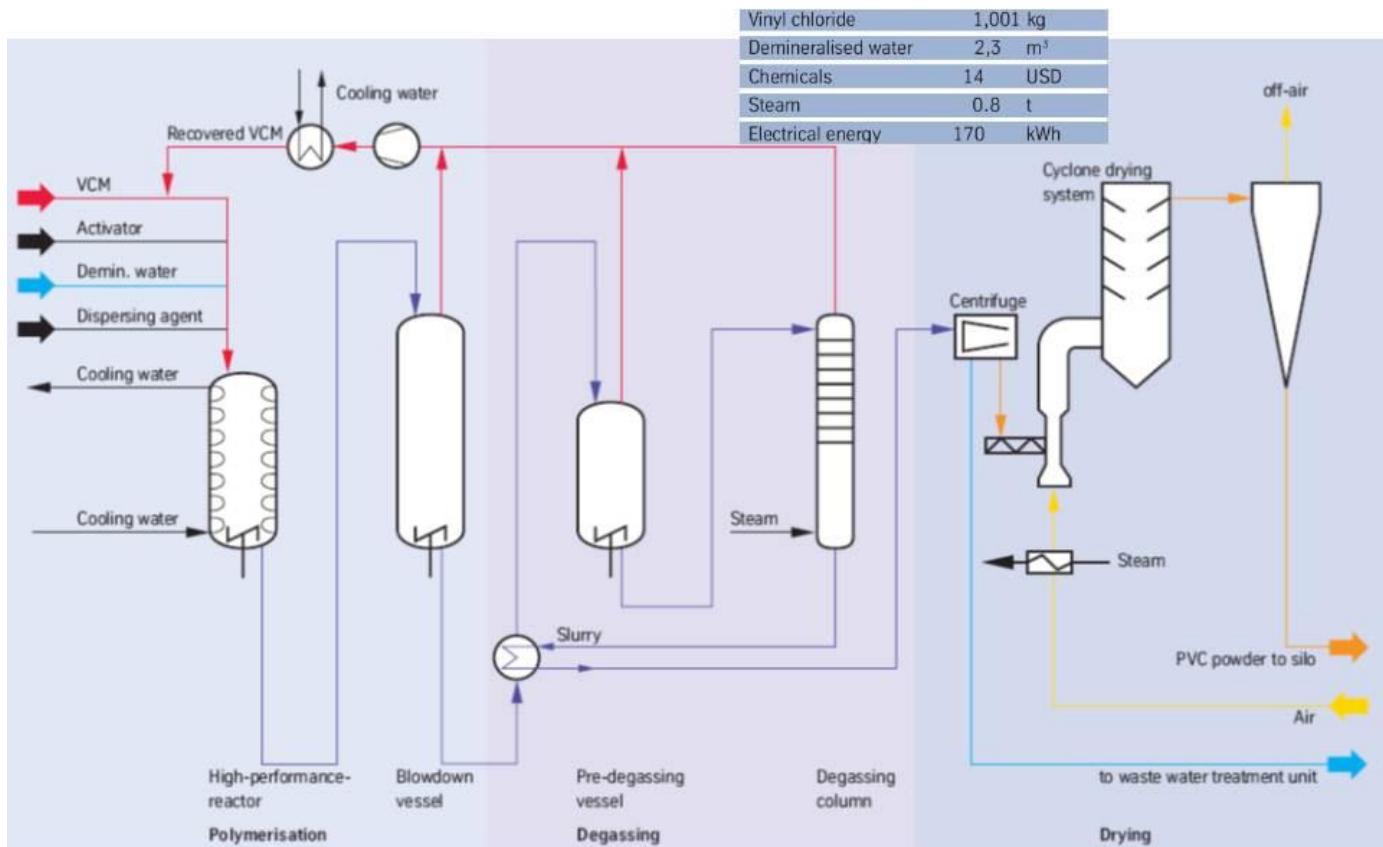


Figura 2.3.3.1.- Proceso de fabricación del PVC.

### PVC rígido.

La densidad del PVC rígido es de  $1.4 \text{ g/cm}^3$ , su temperatura máxima de utilización es de  $65^\circ\text{C}$  y ofrece una alta resistencia a la llama, debido a que contiene un 56 % en peso de cloro, lo que le permitió, ya hace muchos años, desplazar en numerosas aplicaciones al celuloide (nitrato de celulosa).

El PVC en estado fundido es mucho más viscoso que las poliolefinas, por ello, aunque puede procesarse por todas las técnicas de transformación de los termoplásticos, es muy difícil fabricar artículos de pequeño espesor a partir del polímero fundido por inyección o extrusión, pues para evitar la degradación no debe superarse la temperatura de  $180-185^\circ\text{C}$ . En la figura 2.3.3.2, que nos da la viscosidad en función de la velocidad de deformación por corte, se pone de manifiesto la mayor viscosidad del PVC a la temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , con respecto al PEAD a  $230^\circ\text{C}$ . Por estas razones la productividad de las máquinas de inyección y extrusión resulta mucho menor en el caso del PVC que para los polietilenos.

Evidentemente la fluidez del PVC fundido depende del peso molecular de la resina utilizada, que puede variar entre 50000 y 120000 y éste se especifica, normalmente, de forma indirecta a través del “valor K” o del índice de viscosidad ISO, obtenidos a partir de una medida de la viscosidad relativa en ciclohexanona.

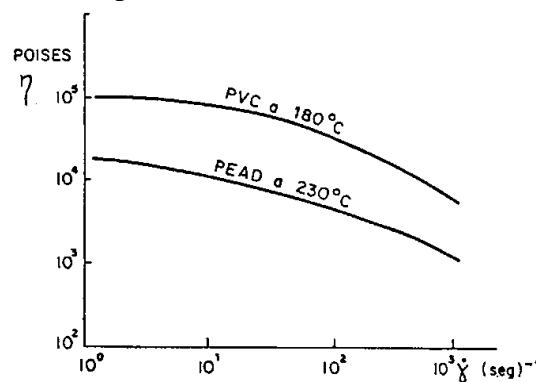


Figura 2.3.3.2.- viscosidad del PVC a esta temperatura, con respecto al PEAD a  $230^\circ\text{C}$ .

Para facilitar la fusión y homogeneización del material, así como el flujo del fundido en contacto con los metales, usualmente se adicionan pequeñas cantidades de ceras parafínicas y sales metálicas de ácidos de 14 a 18 átomos de carbono que actúan como lubricantes internos y externos.

Para disminuir la descomposición del material a alta temperatura se añaden estabilizadores que absorben y neutralizan el HCl producido, evitando así el efecto autocatalítico que ocasiona este compuesto y la corrosión en las partes metálicas. Los más usados son las sales básicas de plomo (carbonatos, sulfatos, fosfitos), pero tienen el inconveniente de ser tóxicos y, por tanto, no pueden ser empleados en formulaciones destinadas a la fabricación de envases para alimentos (botellas de agua mineral, recipientes para margarina, etc.). Para estos fines se usan compuestos organometálicos de estaño y, cuando se requiere una alta transparencia (como es el caso de las botellas de agua mineral o de aceite), se emplean mercaptidas de estaño del tipo:  $(C_4H_9)_2Sn(SC_{12}H_{25})_2$ . Los aceites vegetales epoxidados (por ejemplo, el de soja) actúan como estabilizadores con un efecto simultáneo plastificante.

En conjunto las características del PVC sin modificar no son excesivamente buenas: es muy frágil y con el tiempo envejece, perdiendo resistencia y haciéndose cada vez más frágil. Sin embargo se pueden mejorar todas sus propiedades mediante aditivos específicos. Además de los ya citados estabilizantes, que inhiben la propagación de las reacciones en cadena de descomposición, suele mejorarse su resistencia al impacto mediante mezcla con terpolímeros de metacrilato-butadieno-estireno (MBS), que mejoran y facilitan también las operaciones de transformación. Admiten altos porcentajes de cargas (carbonato y silicatos de calcio, bentonitas, etc.).

La buena resistencia del PVC a los agentes químicos y la facilidad con que se suelda y conforma le hacen un material especialmente apto para ser utilizado en la construcción de equipos, tuberías ([Figura 2.3.3.3](#)), válvulas y accesorios para la industria química, envases alimenticios, instalaciones de saneamiento y de decoración, por lo que su consumo se encuentra muy extendido. Es uno de los materiales plásticos más utilizados en la construcción de edificios.



Figura 2.3.3.3.- Tuberías y accesorios de PVC.

### PVC plastificado (semirígido y flexible).

El efecto de los plastificantes es debido a que sus moléculas se introducen entre las cadenas macromoleculares del polímero facilitando su movimiento relativo respecto a las contiguas. Los plastificantes más utilizados son el ftalato de dioctilo (DOP), el ftalato de dibutilo (DBP), el tricresilfosfato (TCP), el dioctilsebacato (DOS), etc. La proporción del plastificante suele variar desde el 10 al 60 % en peso, según el grado de flexibilidad/rigidez deseado.

Las resinas utilizadas deben tener una alta porosidad para facilitar la absorción del plastificante. Esto se consigue controlando adecuadamente las condiciones de la polimerización que se lleva a cabo en suspensión.

En la figura 2.3.3.4 se indica aproximadamente la relación en peso de (plastificante/resina) que debe tener un material para mantener su flexibilidad a una determinada temperatura.

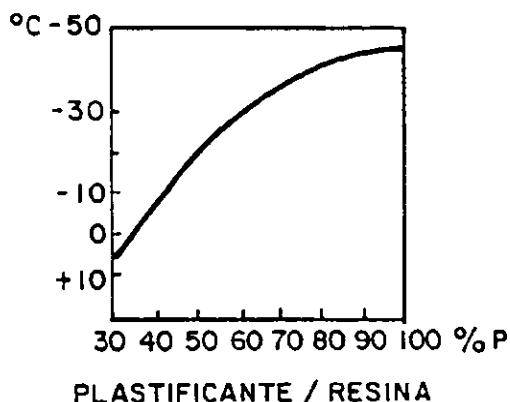


Figura 2.3.3.4.- Relación en peso de (plastificante/resina) que debe tener un material para mantener su flexibilidad a una determinada temperatura

Existe una gama completa de plastificantes que, formulados convenientemente con otros aditivos y distintas cargas, permiten satisfacer muy diferentes requisitos exigidos en los productos finales. Estas formulaciones son muchas veces secretas y objeto de una continua investigación y mejora. Algunos proporcionan flexibilidad al PVC a bajas temperaturas y no emigran por difusión a temperaturas relativamente altas. Para los envases alimentarios se exigen plastificantes inocuos para la salud y que no produzcan olor. En otros casos deben resistir la extracción que producen ciertos componentes usados en los adhesivos con los que se pegan las piezas de PVC.

Las técnicas de transformación aplicables son las de moldeo por inyección, extrusión y calandrado partiendo de mezclas previamente homogeneizadas en mezcladoras adecuadas. El calandrado está especialmente indicado para la fabricación de láminas y pieles de pequeño espesor, que después pueden soldarse unas a otras mediante laminado en caliente.

La presencia de plastificante reduce la resistencia mecánica y la resistividad eléctrica del PVC como se pone de manifiesto en la figura 2.3.3.5.

Sin embargo el PVC es ampliamente utilizado en el recubrimiento de cables eléctricos de baja tensión, empleándose para tales aplicaciones compuestos especiales que soportan en continuo temperaturas del orden de 100 °C, e incluso superiores (caso de cortocircuito) pero de poca duración.

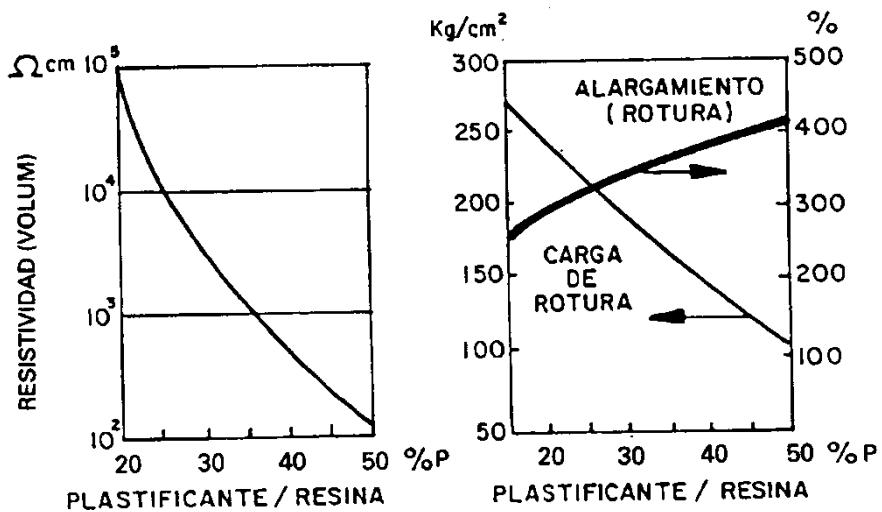


Figura 2.3.3.5.- Resistencia mecánica y resistividad eléctrica del PVC en función de la relación en peso (plastificante/resina)

El film transparente de PVC resulta especialmente adecuado para la utilización en agricultura para invernaderos, con la ventaja sobre el PEBD de una mayor transparencia para las radiaciones luminosas e inferior para las infrarrojas, manteniendo el calor durante la noche. Su menor resistencia a la fluencia (al ser un material muy poco cristalino) obliga a reforzarlo mediante un sustrato reticulado de material más resistente (poliéster o poliamida).

Siempre que la cantidad de plastificante sea relativamente pequeña, el PVC plastificado arde lentamente y tiende a autoextinguirse. La resistencia al fuego puede mejorarse considerablemente usando plastificantes fosfatados o mediante adición de óxido de antimonio, a menudo con ("extenders") del tipo de las parafinas cloradas.

En la figura 2.3.3.6 puede verse un pavimento de polivinilo de cloruro (PVC) plastificado, que contiene cargas minerales, estabilizantes y pigmentos.



Figura 2.3.3.6.- Pavimento de polivinilo de cloruro (PVC) plastificado, que contiene cargas minerales, estabilizantes y pigmentos.

## Pastas de PVC.

Se obtienen por mezcla de resina con cantidad suficiente de plastificante para obtener una dispersión. En algunos casos también se adiciona un disolvente orgánico.

El endurecimiento de la pasta, una vez procesada, se produce por evaporación del disolvente y/o por interpenetración de las partículas del polímero con el plastificante o gelación (formación de un gel) a temperaturas de 145-175 °C.

Las resinas adecuadas para la obtención de pastas tienen una distribución de tamaño de partículas relativamente amplia, un tamaño medio pequeño (2-5 µm) y una alta superficie específica, para facilitar la interacción con el plastificante y, por tanto, la gelación. Se obtienen por polimerización en emulsión.

Los tipos de pastas más utilizados son: plástisoles, organosoles, rigisoles y plastigels. El primero es una mezcla de resina y abundante cantidad de plastificante, junto con los demás aditivos normalmente presentes en todas las pastas (estabilizantes, cargas, etc.) que, por calentamiento, gelifica dando un producto tenaz, tipo caucho.

Los organosoles llevan un disolvente orgánico para reducir la viscosidad, facilitando así su aplicación en forma de película muy fina, mientras que, en los rigisoles, la disminución de la viscosidad se consigue agregando cargas poliméricas con un tamaño de partícula mayor que el del PVC. Su contenido de plastificante es menor que en los demás tipos. Finalmente, los plastigels son pastas que tienen un comportamiento no newtoniano del tipo de los plásticos de Bingham, que se consigue mediante la adición de agentes espesantes. Se pueden modelar a mano.

Las pastas de PVC se procesan por diferentes técnicas, algunas de las cuales también resultan adecuadas para procesar otros materiales termoplásticos fundidos, en dispersión o disolución e incluso en polvo.

En el procedimiento de extensión (“spreading”) la pasta se usa para recubrir diferentes sustratos, como papel, cartón, tejidos, etc. Durante esta operación, el sustrato avanza sobre unos rodillos y recibe la pasta, cuyo espesor y distribución se regula mediante una cuchilla, un chorro de aireo haciendo pasar el sustrato ya recubierto entre cilindros. Con esta técnica se pueden obtener una extensa gama de productos (cuero artificial, tejidos impermeables, alfombras, etc.).

En el moldeo por colada se vierte el plástisol en un molde hueco caliente donde gelifica, obteniéndose objetos macizos o huecos (si se quita el excedente de pasta no gelificada).

El moldeo rotacional es especialmente adecuado para la fabricación de objetos huecos, partiendo de plástisoles o rigisoles. En esta modalidad, una vez cargada la pasta en el molde, éste se cierra y se coloca en un horno en el que se le somete a una rotación simultánea alrededor de dos ejes. Se obtienen así objetos (pelotas y otros juguetes, por ejemplo) de mejor acabado superficial que en el moldeo por colada. Respecto del moldeo por inyección, que también puede utilizarse con pastas de PVC, tiene la ventaja de que prácticamente no produce orientaciones ni tensiones residuales. Actualmente su empleo se ha extendido al procesamiento de otros termoplásticos como los PE y el copolímero EVA (conos de tráfico, por ejemplo).

En el moldeo por inmersión se sumergen moldes de metal o porcelana en un organosol, normalmente, durante un cierto tiempo, se sacan y se mantienen calientes hasta completar la gelificación. De este modo se fabrican guantes, gorros de baño, botas, etc. La técnica de inmersión también se utiliza para recubrir.

Para el recubrimiento de piezas de grandes dimensiones puede emplearse la técnica de proyección con pistola (“spray”).

Finalmente los plástisoles de PVC pueden procesarse mediante técnicas especiales de extrusión y también se utilizan para la fabricación de materiales celulares.

### Copolímeros del cloruro de vinilo y PVC clorado.

El PVC amplía su campo de utilización en diversos tipos de copolímeros. Con el acetato de vinilo (entre un 5-15 % en peso de VAM) se facilitan considerablemente los procesos de transformación. Así, por ejemplo, este copolímero se utiliza en la fabricación de discos de gramófono, filmes y placas. Las fibras usadas en la confección de alfombras y moquetas se fabrican a base de un copolímero de cloruro de vinilo (VCM) y un 12-20 % de cloruro de vinilideno (VDC) ( $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ). También se utiliza como fibra el copolímero de VCM y 35-45 % de acrilonitrilo.

El PVC clorado se obtiene por tratamiento del PVC con agentes clorantes incrementando su contenido en cloro del 57 % al 64-67 %. Aunque en un principio estos tratamientos se desarrollaron para aumentar la solubilidad del PVC y facilitar su utilización en fibras y lacas, posteriormente se orientaron hacia la obtención de materiales con una temperatura de ablandamiento superior a la del PVC. Estos materiales, con una  $T_g$  de 110 °C, son particularmente interesantes para la fabricación de tuberías de desagüe de agua caliente.

### Espumas de PVC.

Las espumas integrales se fabrican a base de PVC tanto rígido como plastificado y las técnicas de transformación empleadas son la extrusión y, en menor medida, el moldeo por inyección. Como se señaló anteriormente, también pueden espumarse las pastas de PVC.

Las composiciones utilizadas en la extrusión y el moldeo por inyección deben ser muy fluidas. Las características de flujo del fundido requeridas se consiguen seleccionando adecuadamente el peso molecular de la resina, mediante aditivos lubricantes o por copolimerización.

Pueden utilizarse agentes espumantes químicos o físicos, requiriéndose, en el primer caso, activadores de descomposición para neutralizar el efecto de los estabilizantes del PVC que también actúan sobre los agentes espumantes.

La aplicación mayoritaria de las espumas integrales extruídas de PVC son los perfiles para la industria de la construcción: paneles, molduras, marcos de puertas y ventanas, elementos decorativos del mobiliario, etc. En la tabla 2.3.3.1 se incluyen las características de estas espumas y de las de PS y PEAD.

Tabla 2.3.3.1.- Características de espumas integrales obtenidas por extrusión.

		PS		PVC		HDPE
		Normal	Alto impacto	Normal	Muy alto imp.	
Densidad	Kg/m <sup>3</sup>	350-500	500-600	330-700	400-500	540-500
Módulo de elasticidad	Kg/cm <sup>2</sup>	10.200-16.300	11.200-14.300	14.300-18.400	4.600-5.600	4.600-5.600
Resistencia al impacto a 22 °C	Kj/m <sup>2</sup>	110-150	300-320	390-410	530-580	—
Dureza Brinell		20-35	35-45	25-40	15-20	—
Temperatura máx. de utilización	(°C)	80-85	75-80	70-80	70-75	—
Coeficiente de expansión térmica lineal, de -60 a +60 °C	× 10 <sup>6</sup>	5-7	6-7	5-7	7-8	11-12
Conductividad térmica	Kcal/mh °C	0,02-0,025	0,028	0,014-0,028	0,024	0,048

#### 2.3.4.- Poliestireno (PS) y copolímeros.

El estireno es un líquido incoloro de punto de ebullición a presión atmosférica de 145°C. Es un monómero commodity para fabricación de diversos polímeros: poliestireno, resinas ABS, cauchos, poliésteres.... En la figura 2.3.4.1 se dan los usos del estireno.

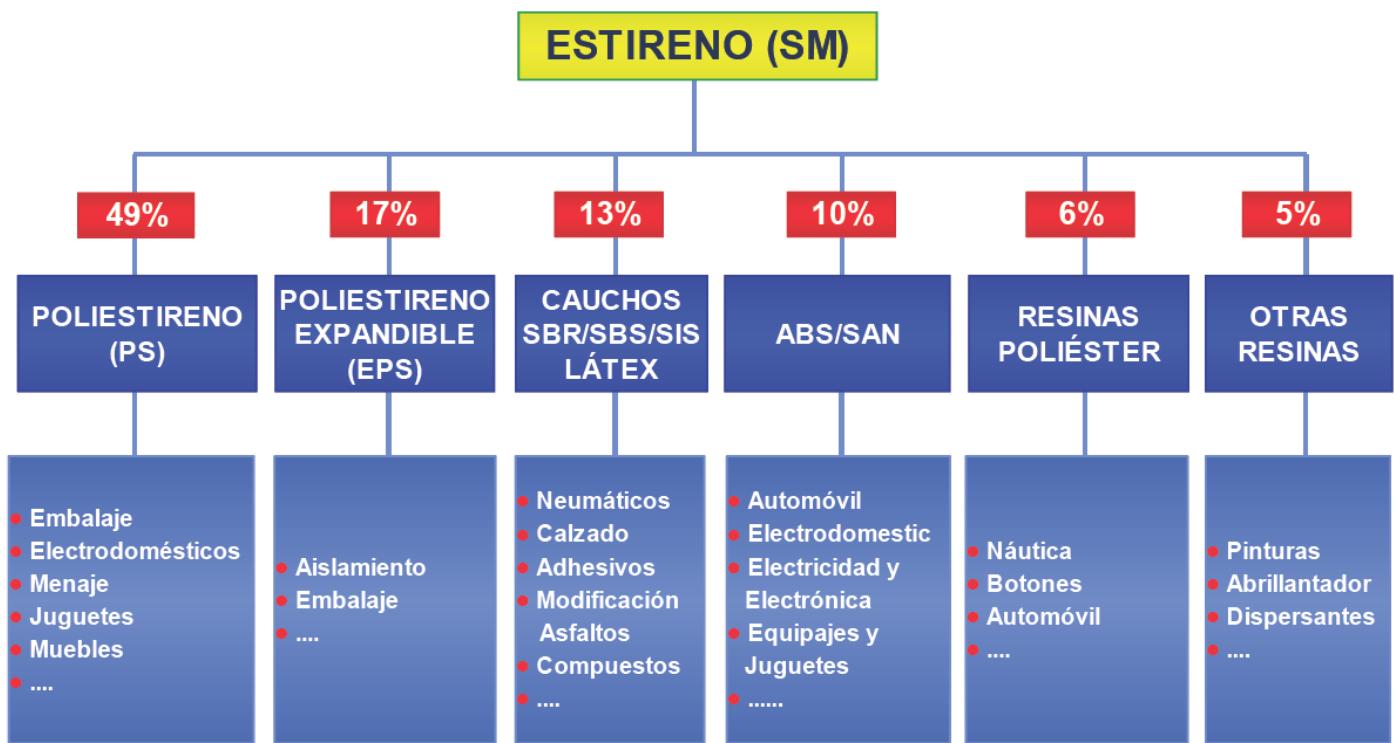


Figura 2.3.4.1.- Usos del estireno

Se produce vía etilbenceno mediante etileno y benceno ([Figura 2.3.4.2](#)). La capacidad mundial es de 19 millones de t/año y tiene una buena tasa de crecimiento (>4 %).

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del estireno. Existen cuatro tipos principales: el PS cristal, que es transparente, rígido y quebradizo, el poliestireno de alto impacto, resistente y opaco, el poliestireno expandido, muy ligero, y el poliestireno extrusionado, similar al expandido pero más denso e impermeable. Las aplicaciones principales del PS de alto impacto y el PS cristal son la fabricación de envases mediante extrusión-termoformado, y de objetos diversos mediante moldeo por inyección. La forma expandida y extruida se emplean principalmente como aislantes térmicos en construcción.

La primera producción industrial de poliestireno cristal fue realizada por BASF, en Alemania, en 1930. El PS expandido y el PS choque fueron inventados en las décadas siguientes. Desde entonces los procesos de producción han sido mejorados sustancialmente y el poliestireno ha dado lugar a una industria sólidamente establecida. Con una demanda mundial de unos 10.6 millones de toneladas al año (dato de 2000, excluye el poliestireno expandido). El poliestireno es hoy el cuarto plástico más consumido, por detrás del polietileno, el polipropileno y el PVC.

El poliestireno es un polímero transparente, incoloro, de densidad 1.06 g/cm<sup>3</sup> y muy duro y resistente, aunque frágil. Se reblandece a 90-95 °C y a 140 °C es un líquido poco viscoso, lo que le hace especialmente adecuado para el proceso de moldeo por inyección, pudiendo obtenerse sin dificultad objetos de pared muy delgada.

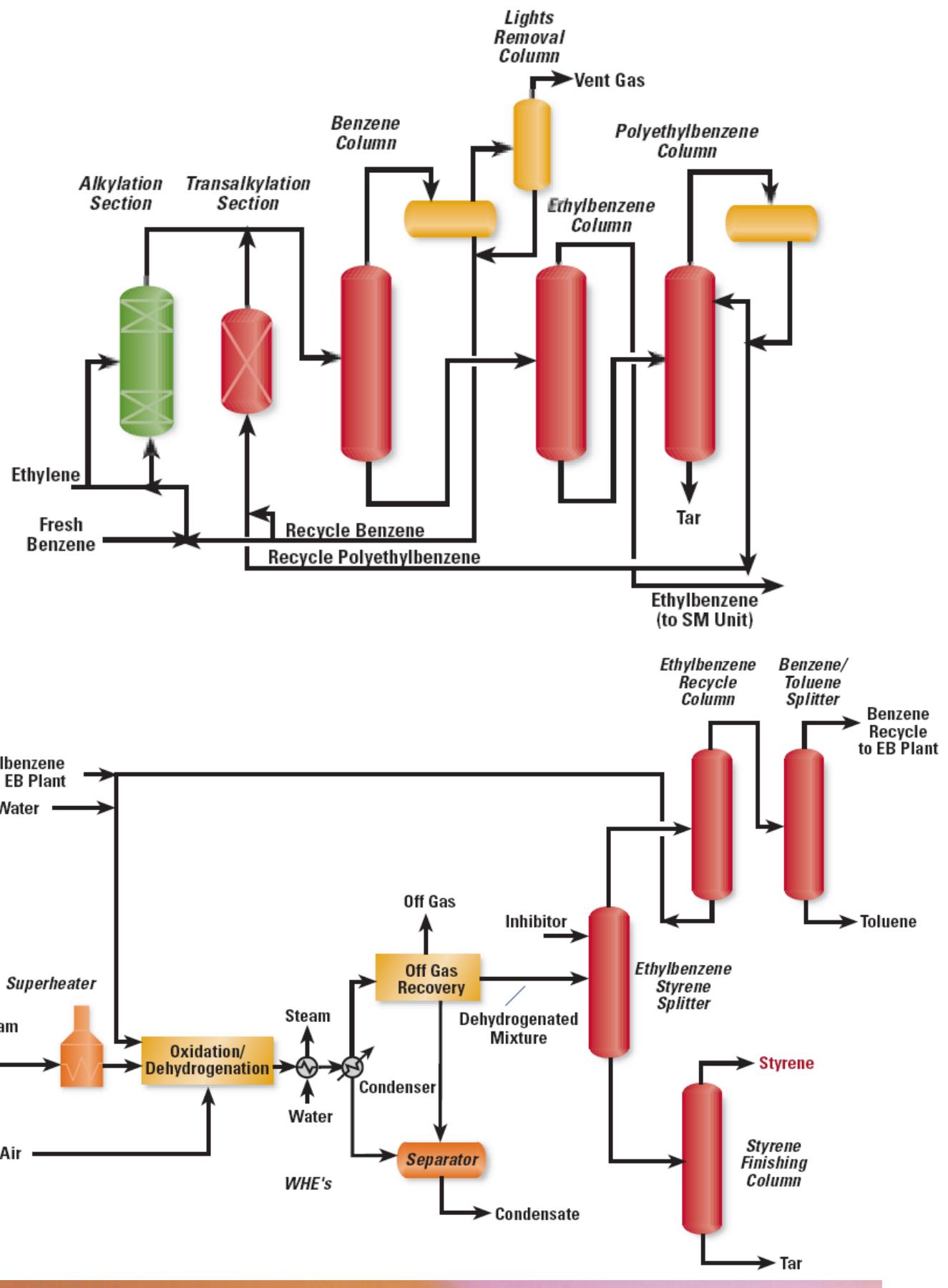


Figura 2.3.4.2.- Proceso de fabricación del estireno

En la figura 2.3.4.3 puede verse la viscosidad del poliestireno en función de la velocidad de deformación por corte, para las temperaturas de 170 °C y 200 °C. Dispone de propiedades eléctricas magníficas (factor de potencia muy bajo, gran rigidez dieléctrica y resistividad volumétrica), no afectadas por la humedad del aire ambiente. Es atacado por muchos disolventes y no es muy resistente al envejecimiento exterior.

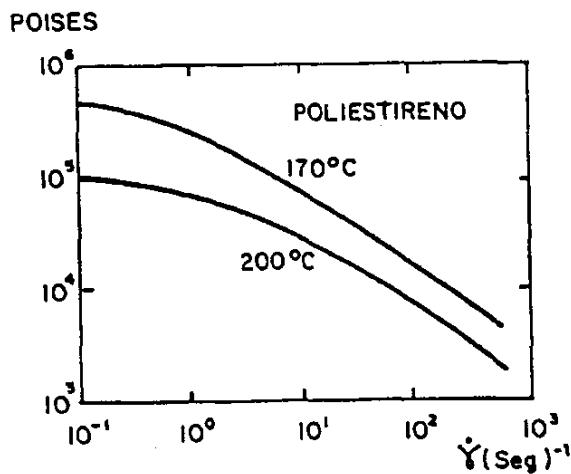


Figura 2.3.4.3.- Viscosidad del poliestireno en función de la velocidad de deformación por corte, para las temperaturas de 170 °C y 200 °C

Arde con llama luminosa y humeante, desprendiendo un aroma dulce (los copolímeros desprenden un olor irritante, como el de una goma quemada).

Existen dos tipos fundamentales de PS, el no modificado y el de alto impacto (HIPS), obtenido mediante mezcla o copolimerización del estireno con un caucho sintético (5-10 %) a base de estireno (estireno-butadieno, por ejemplo) o de butadieno, que tiene mejores características de resiliencia, pero menor transparencia y menor resistencia a la tracción que el no modificado.

Dentro de los PS no modificados existen diferentes tipos, según el peso molecular medio y la presencia de lubricantes. Los PS de alto peso molecular tienen una mayor resistencia a altas temperaturas, pero para su transformación requieren lubricantes (estearatos de cinc y de magnesio) que disminuyan la fricción con las partes metálicas.

Las aplicaciones del PS en la industria electrónica son muy numerosas, debido a sus buenas propiedades eléctricas.

La facilidad con que se pueden imprimir y conseguir efectos especiales (dorado, plateado, metalizado, etc.) y el buen colorido que es posible obtener con los PS, permite fabricar envases, frascos rígidos, juguetes y un gran número de artículos con muy buena presentación.

El poliestireno de alto impacto se utiliza para la fabricación de grandes piezas de refrigeradores (puertas y piezas de interior), carcásas de electrodomésticos, máquinas de calcular, accesorios de equipos para alumbrado, etc.

### Espumas de poliestireno.

El poliestireno (PS) es uno de los termoplásticos más utilizados en la fabricación de espumas integrales en las que se emplea como PS sin modificar, HIPS o copolímeros y en mezclas con PE, ABS y otros termoplásticos. Las técnicas de transformación más utilizadas son el moldeo por inyección y la extrusión.

Estas espumas son muy similares a la madera, tanto en su estructura como en muchas de sus propiedades como la densidad, dureza y características acústicas. En aislamiento térmico, resistencia a la compresión, al agua, a la deformación en ambiente húmedo y al ataque de microorganismos son claramente superiores; pero en resistencia a la tracción, al impacto y a los agentes atmosféricos son inferiores. Por este motivo, las espumas de PS han reemplazado a la madera en muchas aplicaciones que requieren formas complejas, sin exigencias mecánicas destacadas, de carácter fundamentalmente decorativo. Debido a sus buenas características acústicas son muy utilizadas en equipos de audio.

En comparación con el PC y el PPO modificado, termoplásticos también utilizados en la fabricación de espumas integrales, el PS tiene menor precio, mejores características de flujo del fundido y mayor flexibilidad en su procesado; en contrapartida, la temperatura de deformación y sus características mecánicas son inferiores.

### Poliestireno expandido.

El poliestireno tiene un amplio campo de aplicación en el embalaje y como material aislante térmico y acústico, en la modalidad de poliestireno expandido, obtenida mediante moldeo con vapor. La densidad del material resultante llega a ser tan pequeña como  $16 \text{ kg/m}^3$ .

El procedimiento de moldeo con vapor del poliestireno expandido consta de tres fases: preexpansión, maduración y moldeo. Se parte de PS en perlas, obtenidas por polimerización en suspensión, o de granza, que se impregnán con un agente expansivo (pentano, por ejemplo) a alta presión y temperatura, aunque también puede llevarse a cabo la impregnación simultáneamente con la polimerización.

En la preexpansión se les calienta con vapor de agua, lo que produce un doble efecto: ablandamiento del material e hinchamiento de las perlas por efecto de la dilatación del pentano. Durante la maduración se enfrián y estabilizan las perlas preexpandidas, en cuyo interior condensa el pentano, introduciéndose aire. El molde se llena completamente de perlas preexpandidas, se cierra y calienta inyectando vapor de agua. El agente expansivo residual y el aire se dilatan a la vez que el PS se ablanda y expande, produciéndose una deformación de las perlas que rellenan los espacios vacíos entre ellas, soldándose entre sí y formando una estructura multicelular.



En la figura 2.3.4.4 puede verse proceso de fabricación del poliestireno expandido.

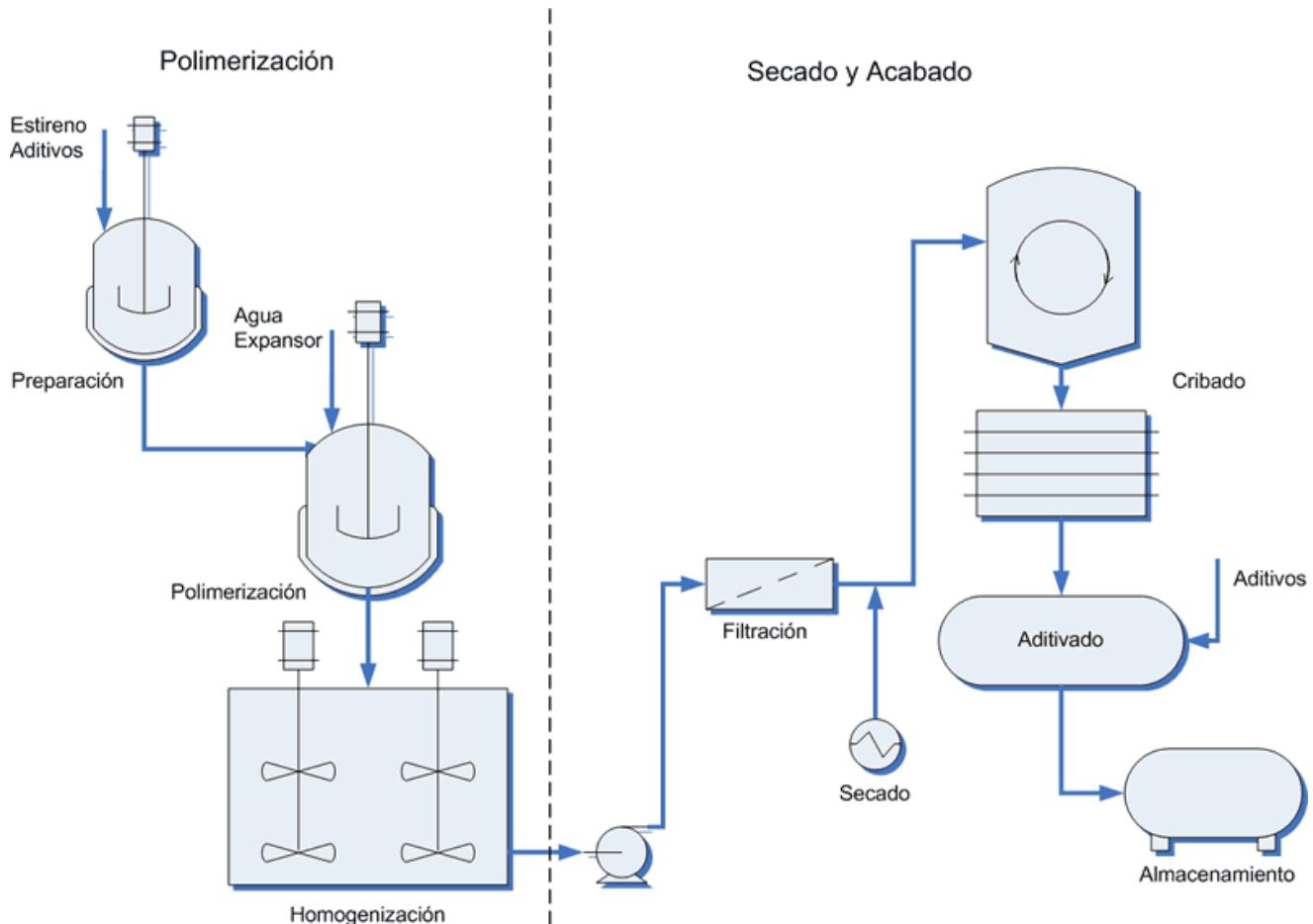


Figura 2.3.4.4.- Proceso de fabricación del poliestireno expandido.

En la figura 2.3.4.5 pueden verse una fotografía de un fragmento de poliestireno expandido y de una bovedilla.

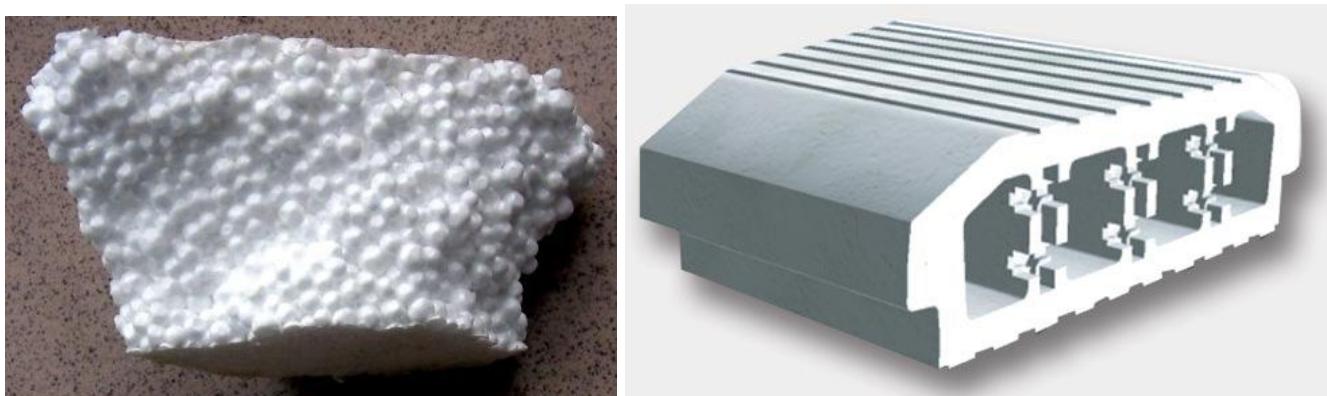


Figura 2.3.4.5.- Fotografía de un fragmento de poliestireno expandido y de una bovedilla.

#### Copolímeros del estireno.

El estireno forma copolímeros con el acrilonitrilo (25 %, aproximadamente), designados como resinas SAN, que se caracterizan por su transparencia, elevada resistencia mecánica y mayor estabilidad al calor. Se usan en la preparación de mangos de herramientas, cepillos de dientes y artículos de embalaje. De mucho mayor interés resultan las resinas ABS y ASA, que han conquistado un gran segmento del mercado de las resinas termoplásticas por sus magníficas características.

En la figura 2.3.4.6 puede verse el proceso de fabricación del SAN.

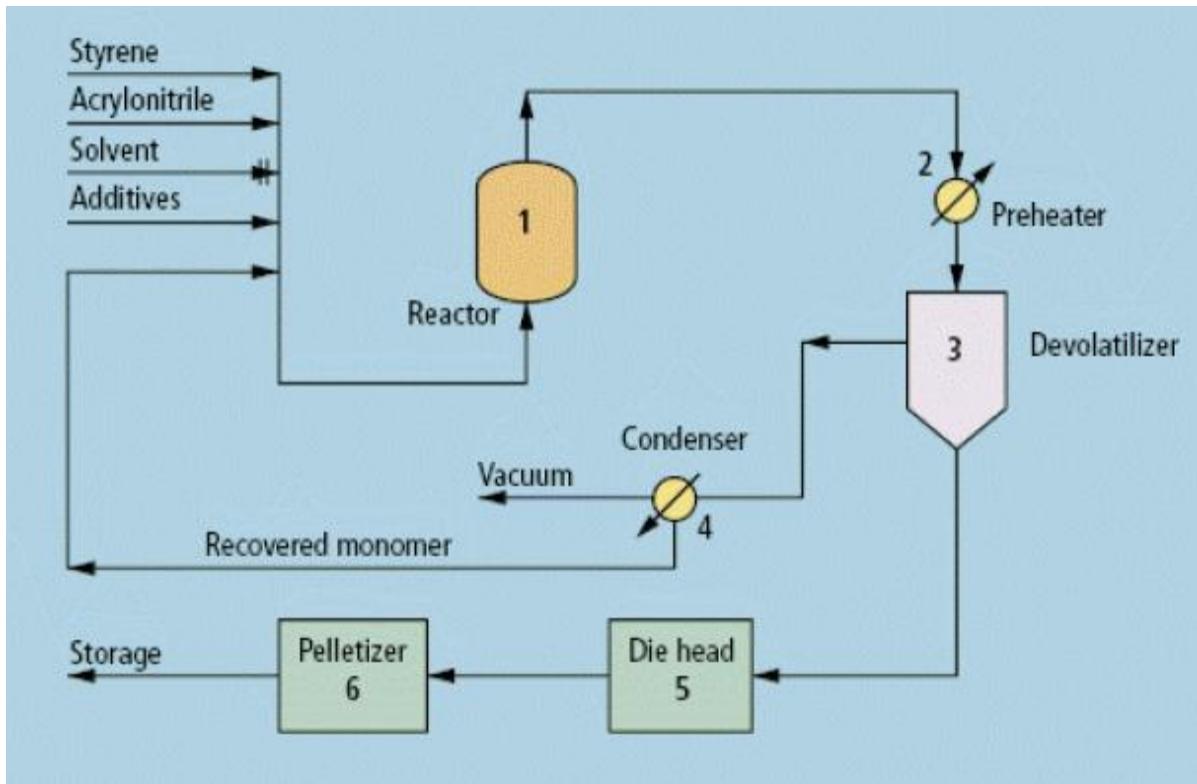


Figura 2.3.4.6.- Proceso de fabricación del SAN.

#### Aplicaciones del poliestireno.

Las ventajas principales del poliestireno son su facilidad de uso y su costo relativamente bajo. Sus principales desventajas son su baja resistencia a la alta temperatura (se deforma a menos de 100 °C, excepto en el caso del poliestireno sindiotáctico) y su resistencia mecánica modesta. Estas ventajas y desventajas determinan las aplicaciones de los distintos tipos de poliestireno.

- El poliestireno choque se utiliza principalmente en la fabricación de objetos mediante moldeo por inyección. Algunos ejemplos: carcassas de televisores, impresoras, puertas e interiores de frigoríficos, maquinillas de afeitar desechables, juguetes. Según las aplicaciones se le pueden añadir aditivos como por ejemplo sustancias ignífugas o colorantes.
- El poliestireno cristal se utiliza también en moldeo por inyección allí donde la transparencia y el bajo coste son importantes. Ejemplos: cajas de CD, perchas, cajas para huevos. Otra aplicación muy importante es en la producción de espumas rígidas, denominadas a veces "poliestireno extruido" o XPS, a no confundir con el poliestireno expandido EPS. Estas espumas XPS se utilizan por ejemplo para las bandejas de carne de los supermercados, así como en la construcción.
- En Europa, la mayor aplicación del poliestireno es la elaboración de envases desechables de productos lácteos mediante extrusión-termoformado. En estos casos se suele utilizar una mezcla de choque y de cristal, en proporción variable según se deseé privilegiar la resistencia mecánica o la transparencia. Un mercado de especial importancia es el de los envases de productos lácteos, que aprovechan una propiedad casi exclusiva del poliestireno: su secabilidad. Es esto lo que permite separar un yogur de otro con un simple movimiento de la mano.
- La forma expandida (poliestireno expandido) se utiliza como aislante térmico y acústico y es ampliamente conocido bajo diversas marcas comerciales (Poliexpan, Telgopor, Emmedue, Icopor, etc.).

- La forma extruida (poliestireno extruido) se emplea como aislamiento térmico en suelos, debido a su mayor resistencia mecánica, y también como alma en paneles sandwich de fachada. Pero su uso más específico es el de aislante térmico en cubiertas invertidas, donde el aislamiento térmico se coloca encima del impermeabilizante, protegiéndolo de las inclemencias del tiempo y alargando su vida útil.
- Otras aplicaciones menores: indumentaria deportiva, por ejemplo, por tener la propiedad de flotar en agua, se usa en la fabricación de chalecos salvavidas y otros artículos para los deportes acuáticos; o por sus propiedades ligeras y amortiguadoras, se usa en la fabricación de cascos de ciclismo; también se utiliza como aglutinante en ciertos explosivos como el RDX y en el Napalm (por ejemplo en el MK77).

En la figura 2.3.4.7 pueden verse diversas aplicaciones del poliestireno.



Envase de yogur fabricado mediante extrusión - termoformado de una mezcla de poliestireno choque y cristal.

Caja de CD fabricada mediante moldeo por inyección. La parte transparente es de poliestireno cristal y la opaca de poliestireno choque.

Cuchilla de afeitar de poliestireno choque fabricada mediante moldeo por inyección.



Embalaje de poliestireno expandido.

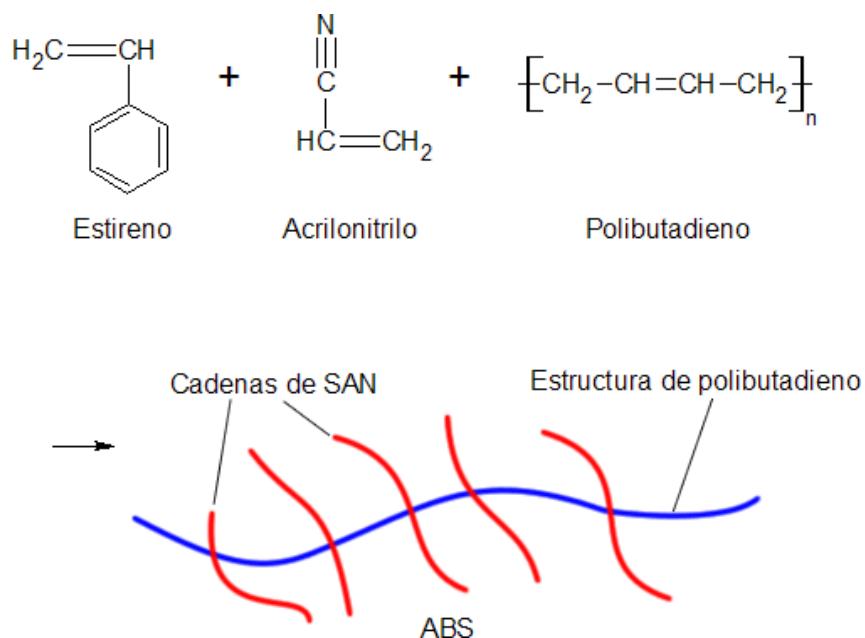
Recipiente para comidas.

Figura 2.3.4.7.- Aplicaciones del poliestireno

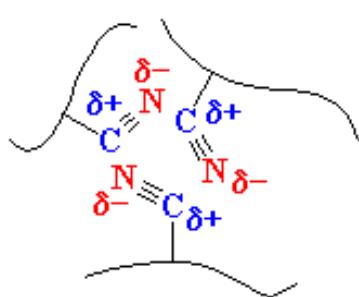
## Resinas ABS.

Los copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno, son materiales termoplásticos muy resistentes al impacto y percusión, además de tener buena resistencia al calor y estabilidad dimensional y, en estado fundido, ofrecen buenas características de flujo. También presentan buena resistencia a los agentes químicos (excepto a los ésteres y aceites de engrase).

Las resinas ABS no pueden considerarse como polímeros homogéneos, pues el butadieno se encuentra concentrado en la cadena principal, dando lugar a una fase elastomérica (estireno-butadieno) de alta resiliencia que interrumpe la propagación de las microgrietas y absorbe y redistribuye la energía propagada por ellas, con un efecto considerable sobre la resistencia al impacto y una fase vítreo formada por un copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN). En [la figura 2.3.4.8](#) pueden verse la composición y la estructura molecular de la resina ABS.



El ABS es un plástico más fuerte que el [poliestireno](#) debido a la presencia de los grupos nitrilo en sus unidades de acrilonitrilo. Los grupos nitrilo son muy polares, así que se atraen mutuamente. Esto permite que las cargas opuestas de los grupos nitrilo puedan estabilizarse



Esta fuerte atracción sostiene firmemente las cadenas de ABS, haciendo el material más fuerte.

## Proceso fabricación ABS.

Hay tres procesos comerciales para la fabricación del ABS:

- Emulsión
- Masa
- Suspensión - masa

Las propiedades físicas del plástico ABS varía con el método de fabricación, pero varía más con la composición. En general el proceso por emulsión se usa para hacer materiales de resistencias de alto impacto y el proceso de masa se prefiere para materiales con menos resistencia al impacto.

### Proceso polimerización en emulsión.

El proceso de polimerización en emulsión involucra dos pasos. Se produce un látex de caucho y luego se polimeriza el estireno y el acrilonitrilo en presencia del caucho para producir un látex de ABS. Este látex se procesa posteriormente para aislar a la resina ABS.

El látex de caucho es usualmente producido en reactores en batch. El caucho puede ser polibutadieno o un copolímero de 1,3-butadieno y acrilonitrilo o estireno. El látex normalmente tiene un contenido entre un 30 a un 50 % de polímero y el resto principalmente es agua.

Los reactores para obtener polibutadieno pueden ser de acero inoxidable o de acero vidriado. La velocidad de reacción es limitada por la capacidad del encamisado de refrigeración para extraer calor y la reacción dura entre 12 y 24 horas.

En la figura 2.3.4.9 se representa un proceso para obtener ABS en el cual el látex de caucho se forma a partir de polibutadieno.

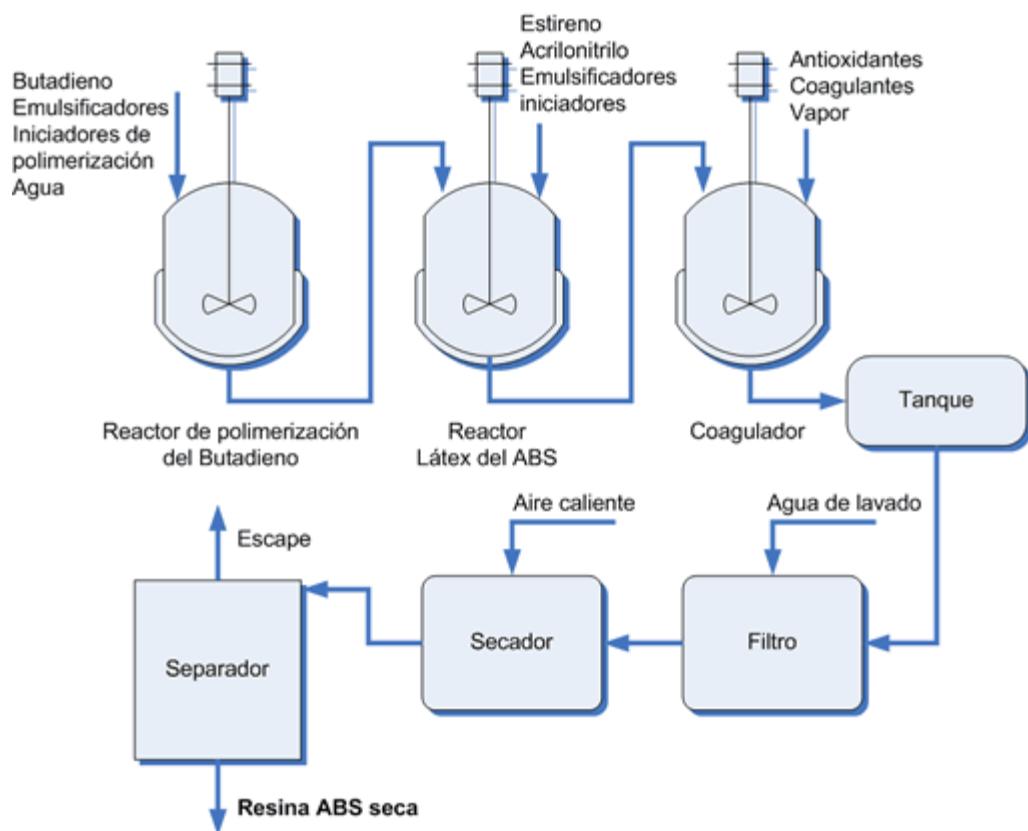


Figura 2.3.4.9.- Proceso de fabricación del ABS por polimerización en emulsión.

Luego de producido el látex, se somete a una posterior polimerización en presencia de los monómeros estireno y acrilonitrilo para producir el látex de ABS. Este puede ser producido en batch, de forma semicontinua o en reactores continuos. La reacción se realiza a 55-75 °C a presión atmosférica en reactores de acero inoxidable o acero vidriado.

El polímero ABS se recupera a través de la coagulación del látex ABS. La coagulación es usualmente lograda por la adición de un agente ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al látex que desestabiliza la emulsión. La coagulación se hace a elevadas temperaturas (80-100°C). La pasta es luego desaguada por filtración o centrifugación. La resina húmeda es secada para obtener una con un bajo contenido en humedad.

El proceso de emulsión para hacer ABS se viene practicando desde principios de los años 50's. Sus ventajas son la capacidad de producir ABS con un amplio rango de composiciones, especialmente con mayores contenidos en caucho que las que se puede lograr con otros métodos. La mezcla de los componentes y la transferencia del calor de reacción en una polimerización en emulsión se logra con mayor facilidad debido a la baja viscosidad y las buenas propiedades térmicas del agua.

Los requerimientos de energía son generalmente más grandes que para otros procesos debido a la energía usada para la recuperación del polímero. El proceso además tiene un gran gasto en tratamiento de aguas residuales de proceso por la cantidad de agua usada.

#### Proceso polimerización en masa (Figura 2.3.4.10).

En el proceso de masa ABS la polimerización es conducida más que en agua en un monómero. Este proceso usualmente consiste en una serie de dos o más reactores continuos en el cual el caucho usado en este proceso es comúnmente una solución polimerizada de polibutadieno lineal (o un copolímero conteniendo estireno), aunque algunos procesos de masa utilizan una emulsión polimerizada ABS con un alto contenido en caucho.

Si un caucho lineal es usado como alimentación para el proceso de masa, el caucho se vuelve insoluble en la mezcla de monómeros y el copolímero SAN (estireno-acrilonitrilo) que se forma en los reactores. Este caucho que no solubiliza forma partículas discretas de caucho. Esto se llama inversión de fase porque se parte de una fase continua de caucho para pasar a una fase continua de SAN con partículas discretas de caucho inmersas en la matriz SAN. El injerto del SAN en las partículas de caucho ocurre como en el proceso de emulsión. Típicamente el proceso masa produce partículas más grandes (0.5 a 5 mm) que aquellas basadas en el proceso en emulsión (0.1 a 1 mm) y contiene oclusiones más grandes de polímero SAN.

El recipiente de reacción incluye iniciadores de polimerización, agentes de cadena y otros aditivos. Diluyentes son a veces usados para reducir la viscosidad de la mezcla de monómero y polímero facilitando el proceso de la conversión.

La mezcla de monómeros de acrilonitrilo y estireno en presencia del polibutadieno es polimerizada a través de un cambio de fase hasta aproximadamente un 30% de conversión bajo suficiente condiciones de corte para prevenir el entrecruzamiento del caucho.

El jarabe prepolymerizado es bombeado a un equipo de polimerización en masa donde la conversión es llevada hasta un 50 u 80 %. Tales equipos operan de forma continua a una temperatura de 120-180° C y con un tiempo de residencia de 1-5 horas. El calor de polimerización es removido por evaporación, transferencia de calor a través de las paredes del reactor y calentamiento del monómero que va a ser cargado.

Los vapores son condensados, reciclados y alimentan la corriente de monómeros que son cargados. Después de la reacción el polímero es bombeado a un evaporador donde los monómeros que no reaccionaron son removidos bajo aspiración a temperaturas de 150° C. Normalmente cerca del 5-30 % de la corriente de alimentación es removida por no reaccionar y reciclada. El producto resultante es resina ABS y es luego peletizada.

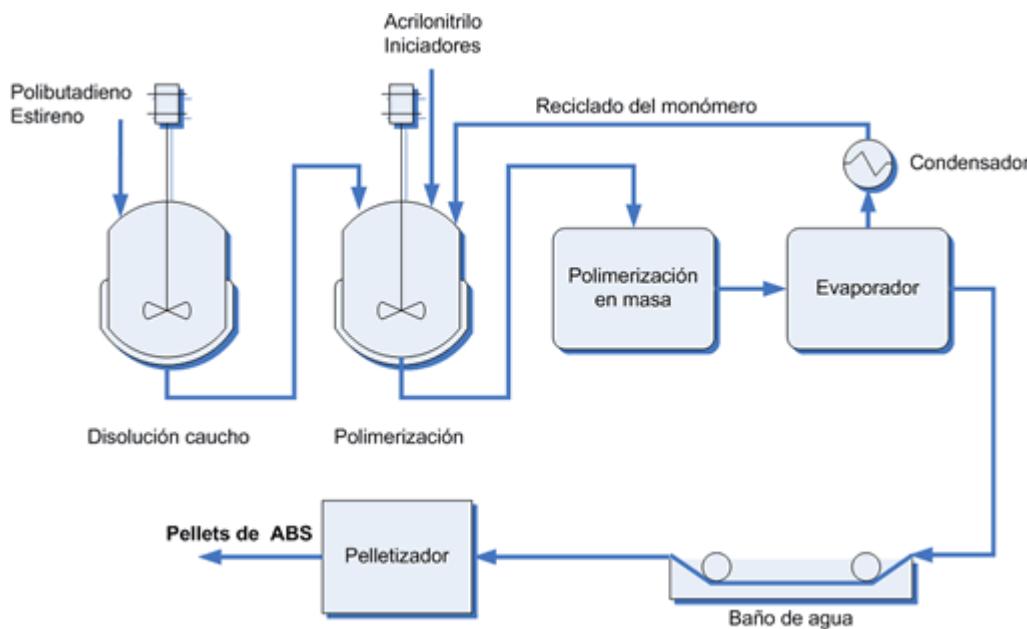


Figura 2.3.4.10.- Proceso de fabricación del ABS por polimerización en masa.

El proceso de masa ABS fue originalmente adaptado del proceso para obtener poliestireno. Este proceso tiene dos ventajas inherentes sobre la polimerización por suspensión y por emulsión. Una es que el agua residual de tratamiento es mínima y otra es el ahorro de energía por evitar la etapa de separación y secado de la resina del agua de proceso.

Otra ventaja es que produce ABS poco pigmentado, incluso algo translucido, lo que reduce la concentración de colorantes necesarios. Generalmente es más eficiente a modificaciones por impacto que el realizado por emulsión, sin embargo, la cantidad de caucho que se puede incorporar está limitada por limitaciones del proceso respecto a la viscosidad. El brillo superficial es menor debido a que las partículas de caucho son mayores.

#### Proceso polimerización en masa – suspensión.

El proceso de suspensión utiliza una reacción en masa para producir una mezcla en la que hay material parcialmente convertido en polímero y monómeros y luego emplea una técnica de reacción en suspensión para completar la polimerización. Este es un proceso de tipo batch. La reacción en masa es igual que la que se describió para el proceso en masa. Se usa un caucho lineal, y las partículas de caucho que se forman durante la inversión de fase son similares.

Cuando la conversión del de los monómeros es aproximadamente de un 15 a un 30%, la mezcla de polímeros y monómeros que no reaccionaron son suspendidos en agua con la introducción de un agente de suspensión. La reacción es continuada hasta que un gran grado de conversión de monómeros es alcanzado. Los monómeros que no reaccionaron son separados antes de que el jarabe se centrifugue y seque.

La morfología y propiedades de la suspensión son similares a aquellas que se obtienen el proceso de polimerización en masa pero con las ventajas de la técnica en emulsión respecto a la baja viscosidad y la capacidad del agua de remover el calor.

## Propiedades.

Los materiales de ABS tienen importantes propiedades en ingeniería, como buena resistencia mecánica y al impacto combinado con facilidad para el procesado.

La resistencia al impacto de los plásticos ABS se ve incrementada al aumentar el porcentaje de contenido en butadieno pero disminuyen entonces las propiedades de resistencia a la tensión y disminuye la temperatura de deformación por calor.

El amplio rango de propiedades que exhibe el ABS es debido a las propiedades que presentan cada uno de sus componentes.

El acrilonitrilo proporciona:

- Resistencia térmica
- Resistencia química
- Resistencia a la fatiga
- Dureza y rigidez

El butadieno proporciona:

- Ductilidad a baja temperatura
- Resistencia al impacto
- Resistencia a la fusión

El estireno proporciona:

- Facilidad de procesado (fluidez)
- Brillo
- Dureza y rigidez

Excepto en películas delgadas, es opaco y puede ser de color oscuro o marfil y se puede pigmentar en la mayoría de los colores, obteniéndose partes lustrosas de acabado fino.

La mayoría de los plásticos ABS son no tóxicos e incoloros.

Pueden ser extruidos, moldeados por inyección, soplado y prensado. Generalmente los grados de bajo impacto son los que más fácil se procesan. Los de alto impacto son más difíciles porque al tener un mayor contenido en caucho los hace más viscosos.

A pesar de que no son altamente inflamables, mantienen la combustión. Hay algunos tipos autoextinguibles para cuando se requiere algún producto incombustible, otra solución consiste en aplicar algún retardante de llama.

Dentro de una variedad de termoplásticos el ABS es importante por sus balanceadas propiedades. El ABS se destaca por combinar dos propiedades muy importantes como ser la resistencia a la tensión y la resistencia al impacto en un mismo material, además de ser un material liviano.

Las propiedades cualitativas del ABS son:

Resistencia a la abrasión	Alta
Permeabilidad	Todos los grados son considerados impermeables al agua, pero ligeramente permeables al vapor.
Propiedades relativas a la fricción	No los degradan los aceites son recomendables para cojinetes sometidos a cargas y velocidades moderadas
Estabilidad dimensional	Es una de las características más sobresalientes, lo que permite emplearla en partes de tolerancia dimensional cerrada. La baja capacidad de absorción de la resina y su resistencia a los fluidos fríos, contribuyen a su estabilidad dimensional
Pigmentación	La mayoría de estas resinas, están disponibles en colores estándar sobre pedido, se pueden pigmentar aunque requieren equipo especial.
Facilidad de unión	Se unen fácilmente entre sí y con materiales plásticos de otros grupos mediante cementos y adhesivos
Capacidad de absorción	Baja
Propiedades ambientales	La exposición prolongada al sol produce una capa delgada quebradiza, causando un cambio de color y reduciendo el brillo de la superficie y la resistencia a la flexión. La pigmentación en negro provee mayor resistencia a la intemperie
Resistencia química	Generalmente buena aunque depende del grado de la resina, de la concentración química, temperatura y esfuerzos sobre las partes. En general no son afectadas por el agua, sales inorgánicas, álcalis y por muchos ácidos. Son solubles en ésteres, acetona, aldehídos y en algunos hidrocarburos clorados
Formado	Se adaptan bien a las operaciones secundarias de formado. Cuando se calientan, los perfiles extruidos, se pueden doblar y estampar.
Facilidad de maquinado	Sus características son similares a las de los metales no ferrosos, se pueden barrenar, fresar, tornear, aserrar y troquelar
Acabados superficiales	Pueden ser acabados mediante metalizado al vacío y electro plateado
Resistencia a la fatiga	Se presenta para cargas cíclicas o permanentes mayores a 0,7 Kg mm <sup>2</sup>
Recocida	Se mantiene 5° C arriba de la temperatura de distorsión durante 2 a 4 h.

y las propiedades cuantitativas:

Propiedades	Método ASTM	Unidad	Grados de ABS			
			Alto impacto	Impacto medio	Bajo Impacto	Resistente al calor
Mecánicas a 23°C						
Resistencia al impacto, prueba Izod	D2546	J / m	375-640	215-375	105-215	105-320
Resistencia a la tensión	D638	Kg / mm <sup>2</sup>	3,3 - 4,2	4,2-4,9	4,2-5,3	4,2-5,3
elongación	D638	%	15-70	10-50	5-30	5-20
Módulo de tensión	D638		173-214	214-255	214-265	214-265
Dureza	D785	HRC (Rockwell)	88-90	95-105	105-110	105-110
Peso específico	D792		1,02-1,04	1,04-1,05	1,05-1,07	1,04-1,06
Térmicas						
Coeficiente de expansión térmica	D696	X 105 cm / cm* °C	9,5-11,0	7,0-8,8	7,0-8,2	6,5-9,3
Distorsión por calor	D648	°C a 18,4 Kg /cm <sup>2</sup>	93-99	96-102	96-104	102-112

## Aplicaciones.

Se utilizan para la fabricación de un gran número de objetos tales como: teléfonos, cascos de protección, componentes de interior de aviones, piezas y carcasa de ordenadores, televisores, interiores de frigoríficos, máquinas fotográficas y de cine, etc.

En la figura 2.3.4.11 pueden verse diversas aplicaciones de las resinas ABS.



Figura 2.3.4.11.- Aplicaciones de las resinas ABS.

## Resinas ASA.

Copolímeros de acrilonitrilo, estireno, acrilato de metilo, presentan mayor resistencia a la decoloración y mejores propiedades de transmisión de la luz que las resinas ABS. La inexistencia de dobles enlaces (debidos al butadieno) les da una mayor estabilidad a las radiaciones ultravioletas y al envejecimiento, siendo bastante resistentes al impacto.

Se utilizan fundamentalmente en la fabricación de accesorios de chasis de vehículos automóviles, luces de tráfico, asientos, muebles, etc.

## 2.3.5.- Poliacrilonitrilo (PAN), poliacrilatos y polimetacrilato de metilo (PMMA).

La aplicación industrial más importante del poliacrilonitrilo es la fabricación de fibras acrílicas (contenido de AN > 85%) y modacrílicas (con AN entre el 35 y 85%, siendo el otro componente mayoritario el PVC), además de su participación en las resinas ABS, ASA y SAN, junto con el estireno.

El hilado de las fibras acrílicas se realiza en solución del polímero en dimetilformamida (DMF), que se evapora a la salida de la hilera múltiple. Los hilos extrusionados deben estirarse para orientar las cadenas en el sentido de la fibra, lo que origina un aumento importante de la resistencia a la tracción, su teñido no resulta sencillo, pero se facilita copolimerizando el acrilonitrilo con otros materiales. La resistencia al calor, a

la humedad y a los agentes químicos es muy buena y excepcional al efecto de la luz solar. Se utilizan en la fabricación de pieles artificiales, alfombras, moquetas, etc., además de los tejidos en los que se mezclan con lana, poliamidas, etc.

Los poliacrilatos de metilo y etilo (resinas acrílicas) se trabajan con dificultad por extrusión o moldeo por inyección debido a su alta viscosidad en estado fundido, lo que obliga a mayores potencias que las necesarias para otros termoplásticos.

Los procesos de transformación de estas resinas tienen ciertas peculiaridades debidas a las retracciones longitudinales de hasta un 2%, que se producen al calentar las láminas o placas por primera vez, por ello generalmente no se utilizan en estado puro sino en forma de copolímeros junto con el estireno.

Las resinas acrílicas son incoloras, pero cuando se les da color mediante tintes ofrecen una gran estabilidad y resistencia al cambio de color, tanto expuestos a la intemperie como a la luz artificial. Tienen buenas propiedades de transmisión de la luz.

Las principales aplicaciones son debidas a estas propiedades: placas de señalización y anuncios, carcasa de faros y reflectores. Además están siendo utilizadas cada vez más en la fabricación de artículos sanitarios con colores muy estables, tales como bandejas, bañeras, retretes, etc.

Copolimerizados con estireno y otros monómeros vinílicos en emulsión acuosa se utilizan para la preparación de pinturas y adhesivos.

El polimetacrilato de metilo (PMMA) aparece en 1928, cuando el químico alemán W. Bauer desarrolla un nuevo material plástico transparente capaz de sustituir al vidrio, ya que tiene la ventaja de que no se astilla. Es durante la Segunda Guerra mundial que este plástico fue producido a escala industrial. Es el más importante de los polímeros derivados del ácido acrílico.

El polimetacrilato de metilo (PMMA), es el plástico que ofrece mejores propiedades ópticas (transparencia 92 %), junto con una buena resistencia a la tracción y al impacto, además de resistencia a los agentes químicos. Su dureza no es demasiado buena comparada con los vidrios minerales (borosilicatos), así como tampoco su resistencia al desgaste y a la abrasión.

Aunque se puede trabajar por extrusión e inyección, las placas y barras de PMMA obtenidas por polimerización en bloque presentan las mejores propiedades ópticas. Se pueden trabajar de la misma forma que los metales o la madera pero cuidando que el material no se recaliente. Además se pueden conformar si se las calienta a 150-170 °C, pues a esta temperatura se vuelven flexibles.

El Polimetacrilato de metilo es un material sustitutivo del vidrio, aplicado en multitud de usos:

-Cristalerías.



-Vitrinas.



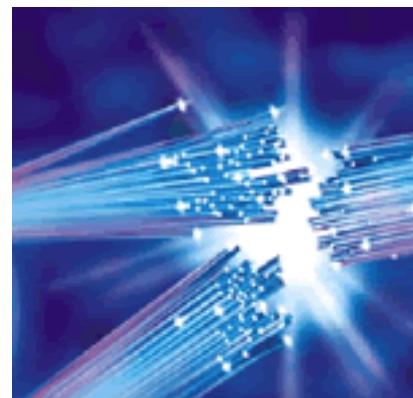
-Letreros luminosos.



-Lentes de contacto.



-Fibras ópticas.



-Prótesis de odontología.



-Reflectores.



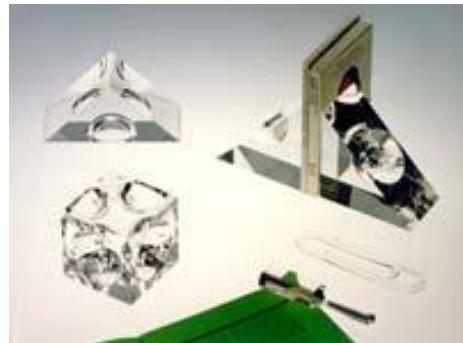
-Urnas.



-Mobiliario.



-Pisapapeles.



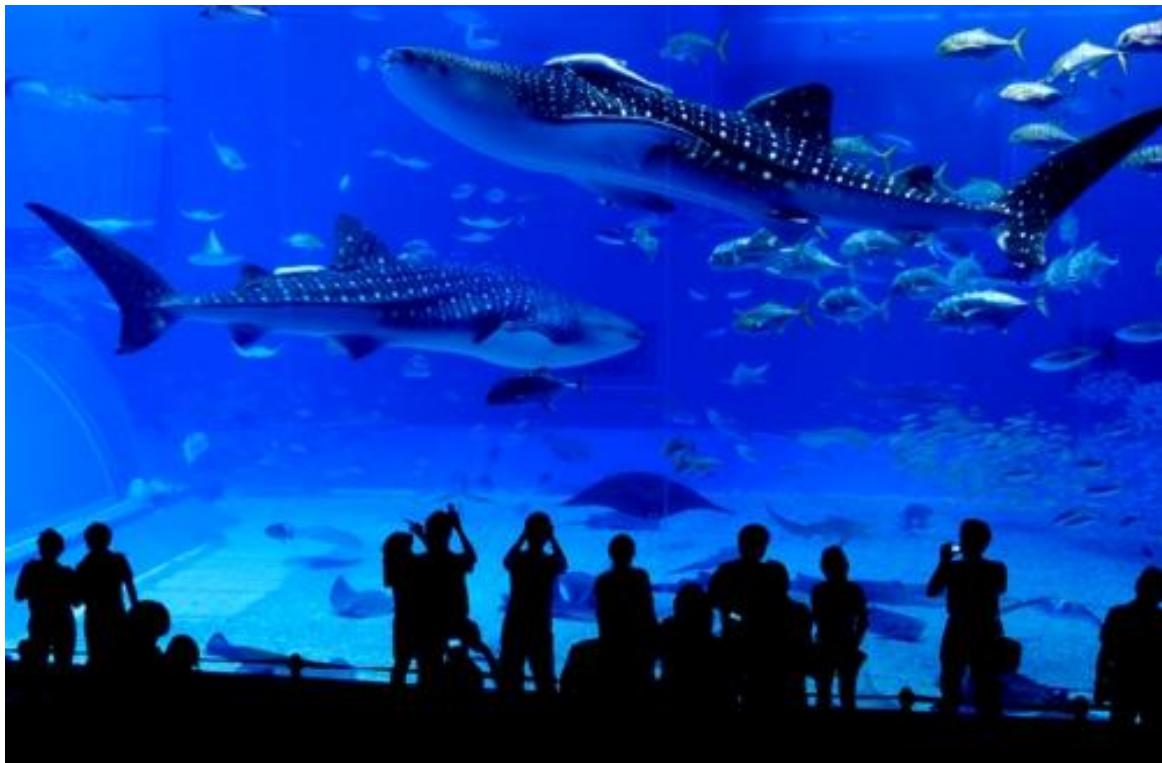
-También, la barrera en la pista de hielo que impide que los discos de jockey sean proyectados hacia las caras de los espectadores, se hace de PMMA.



-La compañía química Rohm y Haas hace ventanas con PMMA y las llama Plexiglás. Las Imperial Chemical Industries también las hacen y las llaman Lucite. El Lucite se utiliza para hacer las superficies de las bañeras, piletas de cocina y las siempre populares tinas de baño y duchas de una sola pieza, entre otras cosas.



-Cuando se trata de hacer ventanas, el PMMA tiene otra ventaja con respecto al vidrio: es más transparente. Cuando las ventanas de vidrio se hacen demasiado gruesas, llega a ser difícil ver a través. Pero las ventanas de PMMA se pueden hacer tan gruesas como de 33 centímetros y siguen siendo perfectamente transparentes. Esto hace del PMMA un material maravilloso para fabricar inmensos acuarios, cuyas ventanas deben ser lo suficientemente gruesas como para contener la alta presión de millones de litros de agua. De hecho, la ventana más grande del mundo, una ventana panorámica en el acuario de la bahía de Monterrey en California, está hecha de una sola pieza gigante de PMMA de 16,6 m de largo, 5,5 m de alto y 33 centímetros de espesor.



-El PMMA también se encuentra en la pintura. El cuadro que está debajo, *Acrylic Elf*; fue pintado por Pete Halverson con pinturas acrílicas. Las pinturas de "latex" acrílico contienen a menudo una suspensión de PMMA en agua. El PMMA no se disuelve en agua, de modo que para dispersarlo se requiere el uso de otro polímero, capaz de compatibilizar el agua con el PMMA.



-Como implante puede ser usado de prótesis de córnea, para proporcionar una vía óptica a la retina. También como lentes intraoculares, para corregir problemas causados por cataratas. Implantado como ducto del saco lagrimal, para corregir la obstrucción crónica.

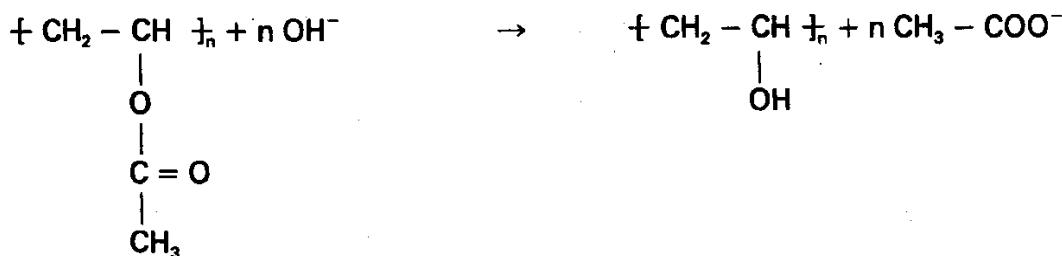
-Pero el PMMA es aún más que un plástico y una pintura. A bajas temperaturas, los aceites lubricantes y los fluidos hidráulicos a menudo tienden a ponerse realmente viscosos e incluso gomosos. Esto es un verdadero problema cuando usted intenta hacer funcionar maquinaria pesada en un día frío. Pero cuando se disuelve un poco de PMMA en el aceite o fluido, éstos no se vuelven viscosos con el frío y la máquina puede funcionar hasta a -100°C, siempre y cuando el resto de la máquina sea capaz de soportar esas temperaturas tan bajas.

### 2.3.6.- Poliacetato de vinilo (PVAc) y derivados.

Debido a su baja temperatura de transición vítrea (29 °C), el poliacetato de vinilo tiene poco interés en la fabricación directa de productos plásticos. A temperaturas ligeramente por encima de la ambiente se ablanda y plastifica adquiriendo un carácter gomoso, por lo que se le utiliza en la elaboración de gomas de mascar.

Encuentra gran aplicación en la fabricación de dispersiones vinílicas utilizadas como pinturas y en el campo de los adhesivos.

El alcohol polivinílico (polivinilalcohol - PVA) se obtiene por saponificación parcial del poliacetato de vinilo en medio fuertemente cáustico con metanol.

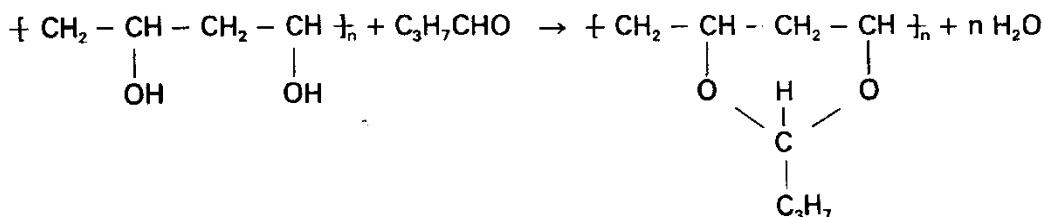


Los distintos grados de saponificación (además de la cuantía del peso molecular del PVAc de partida), dan lugar a distintos tipos de PVA (copolímeros de PVAc y PVA), de muy diferentes características. Los tipos de mayor grado de saponificación y peso molecular no funden como los materiales termoplásticos sino que, por calentamiento, se descomponen.

Sus aplicaciones se derivan de su buena solubilidad en agua (tanto mayor cuanto mayor sea su grado de saponificación): agente estabilizante y espesante de dispersiones y emulsiones (aprestos utilizados en la industria textil y papelera, principalmente, y pinturas), formando coloides protectores.

Mediante hilado de su disolución acuosa y tratamiento químico posterior se obtiene una fibra insoluble en agua, con muy buena capacidad de absorción de humedad (característica muy importante en las fibras sintéticas).

El polivinilbutíral (PVB) se obtiene por condensación del polialcoholvinílico con el butiraldehido, en medio ácido:



Su mayor aplicación es la obtención de láminas adhesivas que se intercalan entre placas de vidrio para la fabricación de vidrios de seguridad. El polímero utilizado para esta aplicación tiene un cierto porcentaje de grupos hidroxilo (para mejorar su adhesión al vidrio y su resistencia mecánica) y se plastifica con plastificantes tipo éster.

#### 2.4.- Poliamidas y poliésteres lineales. Fibras sintéticas.

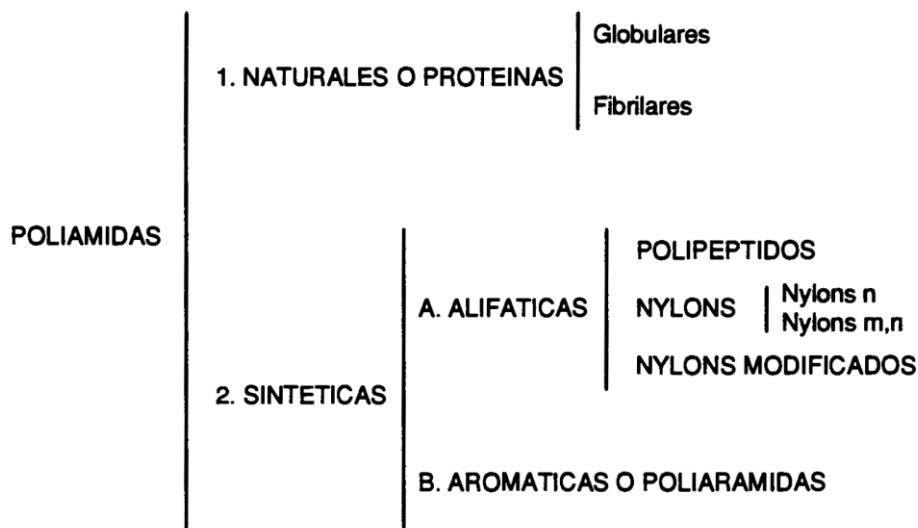
### 2.4.1.- Introducción.

Un grupo importante de polímeros, que engloba a materiales naturales y sintéticos, es el de las poliamidas, familia cuya característica común es la presencia del grupo amida, -CONH-, en su cadena. Este grupo amida es capaz de formar puentes de hidrógeno, provocando fuertes interacciones. La relación entre el número de grupos amida y el número de grupos alifáticos marca las diferencias estructurales y las particulares características de estos polímeros. Por una parte, se encuentran las poliamidas con poca densidad de grupos amida que presentan unas propiedades similares a las del polietileno y, por otro lado, están las proteínas y los polipéptidos, con los grupos amida separados únicamente por un grupo -CH<sub>2</sub>- o -CHR- y que tienen características diferentes. Las poliamidas de interés comercial tienen una proporción de grupos amida intermedia entre el polietileno y los polipéptidos y proteínas.

Las poliamidas son los primeros plásticos que empezaron a competir con otros materiales tradicionales que parecían insustituibles por su resistencia mecánica: los metales. Este hito se produjo en 1930, en el complejo químico de la DuPont, cuando Carothers y Hill descubren un polímero que hilaba con mucha facilidad en hebras de gran resistencia. Se trataba de la poliamida 66, que tendría su entrada en el mercado textil diez años después bajo la marca registrada de nylon, nombre que se ha tomado como genérico de las poliamidas alifáticas.

Las excelentes características de las poliamidas comerciales las han impuesto como materiales insustituibles en la construcción de elementos de máquinas y mecanismos, comportándose satisfactoriamente en un amplio margen de temperatura y por ello encabezan el grupo de los plásticos de ingeniería.

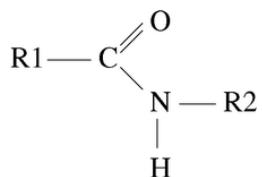
Las poliamidas pueden ser naturales o sintéticas y dentro de cada uno de estos grupos se pueden establecer diferentes tipos dependiendo de su composición. Aunque pueden agruparse desde varios puntos de vista, se ha propuesto la siguiente clasificación:



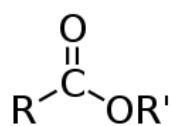
Las poliamidas están consideradas como uno de los polímeros técnicos más versátiles y con mayores posibilidades de aplicación. Se emplean en sectores muy variados, aunque su uso está más extendido entre los textiles, envases y recubrimientos porque la variedad de monómeros, aditivos, cargas, refuerzos y modificantes disponibles permiten adaptarlas a los requisitos específicos de cada aplicación.

La presencia de átomos distintos del carbono en la cadena molecular principal, como el nitrógeno y el oxígeno, proporciona a los polímeros que los contienen unas características diferenciales respecto a las poliolefinas y a los polímeros vinílicos y acrílicos, cuyo estudio se va a iniciar con las poliamidas y poliesteres lineales y saturados, en los que aparecen regularmente repetidos los grupos:

Grupo amida



Grupo éster



Dichos grupos, de carácter fuertemente polar, ocasionan intensas atracciones intermoleculares y un alto grado de cristalinidad, a la vez que posibilitan la absorción de agua, por lo que estos materiales han encontrado su principal campo de aplicación en la fabricación de fibras sintéticas, en donde, junto con las acrílicas (obtenidas a partir del poliacrilonitrilo), ocupan posiciones preponderantes, alcanzando volúmenes de producción anual muy superiores a los restantes polímeros termoplásticos de heterocadena de uso más restringido, pero de gran importancia industrial, como son los policarbonatos, las poliolefinas fluoradas, los polisulfuros, etc.

La existencia de puentes de hidrógeno proporciona a las poliamidas un alto grado de cristalinidad, que se pone de manifiesto en una alta y claramente definida temperatura de fusión y en una elevada resistencia a la tracción, tanto mayores ambas, cuanto mayor número de grupos amida existan, a igualdad de número de átomos totales de carbono. Sin embargo, por encima del punto de fusión la viscosidad del material fundido es baja debido a la flexibilidad del polímero y a su relativamente bajo peso molecular.

En las poliamidas sintéticas alifáticas se combinan zonas cristalinas de alta atracción molecular y zonas amorfas, que confieren al polímero una gran flexibilidad. Hay una serie de variables estructurales que pueden afectar considerablemente a las propiedades de este tipo de poliamidas: la distancia entre los grupos amida, el número y la paridad de grupos metileno en los monómeros, el peso molecular y la copolimerización.

Las excelentes características de las poliamidas y poliésteres comerciales y los relativamente bajos precios a los que pueden ser adquiridos (debido al factor de escala de producción y mercado) ha dado lugar a que se hayan impuesto también como materiales insustituibles en la construcción de elementos de máquinas y mecanismos (las primeras) y como soportes de bandas magnéticas (los segundos), comportándose satisfactoriamente en un amplio margen de temperaturas. Por ello encabezan el grupo de los denominados plásticos de ingeniería (“engineering thermoplastics”, ETP).

Las poliamidas como el nylon se comenzaron a emplear como fibras sintéticas, aunque han terminado por emplearse en la fabricación de cualquier material plástico.

Las aramidas son un tipo de poliamidas en las que hay grupos aromáticos formando parte de su estructura. Por ejemplo, se obtienen fibras muy resistentes a la tracción como el Kevlar, o fibras también muy resistentes al fuego, como el Nomex, ambas comercializadas por DuPont.

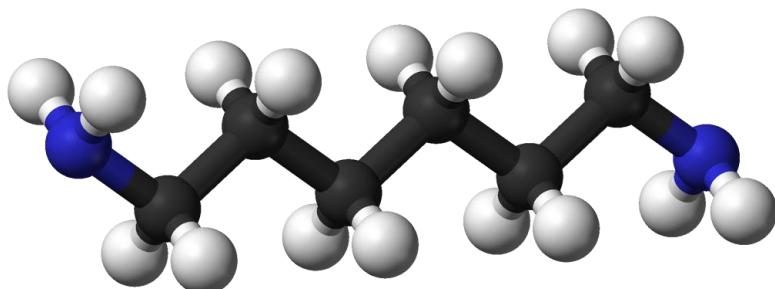
El "Kevlar" de DuPont fue la primera fibra de poliaramida y se comercializó en 1972. Esta fibra se caracteriza por tener alta tenacidad, alto módulo, baja elongación, baja densidad, termorresistencia, resistencia química y resistencia a la corrosión, aislamiento eléctrico, alta porosidad y la no formación de partículas fibrosas durante su uso.

#### 2.4.2.- Poliamidas (PA).

##### 2.4.2.1.-Introducción

Una poliamida es un tipo de polímero que contiene enlaces de tipo amida. Las poliamidas se pueden encontrar en la naturaleza, como la lana o la seda, y también ser sintéticas, como el nylon o el Kevlar.

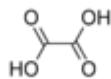
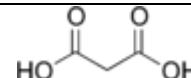
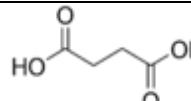
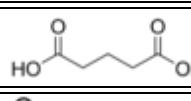
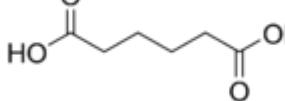
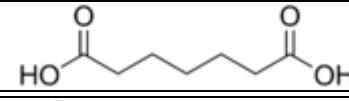
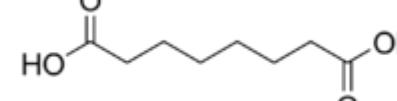
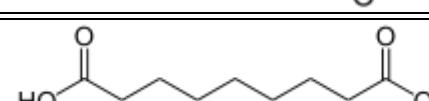
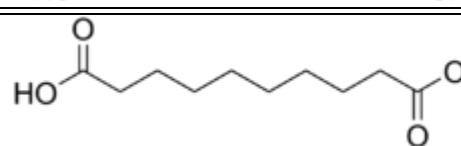
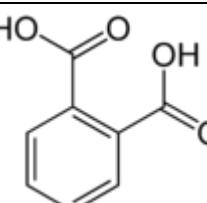
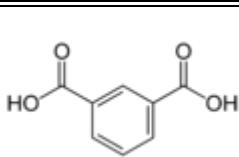
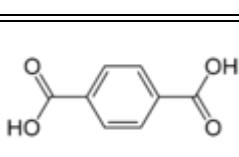
Las más usadas son las poliamidas alifáticas, obtenidas por reacciones de condensación de diaminas (principalmente la hexametilendiamina, HMDA,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ )



y ácidos dicarboxílicos (adípico, sebácico, dodecílico, etc.), por una parte, y de los  $\omega$ -aminoácidos o sus lactamas (como la  $\epsilon$ -caprolactama), por otra. En este último caso se produce la apertura del anillo de la lactama y el crecimiento de la cadena por unión de dos grupos funcionales. Todas ellas se conocen comercialmente como “nylons” y se designan mediante números, que corresponden a los átomos de carbono de la diamina y del diácido, secuencialmente, o del aminoácido.

Algunos ejemplos de ácidos dicarboxílicos son:

## Ácidos dicarboxílicos elementales

Nombre común	Nombre IUPAC	Fórmula química	Fórmula estructural
Ácido oxálico	ácido etanodioico	HOOC-COOH	
Ácido malónico	ácido propanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	
Ácido succínico	ácido butanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	
Ácido glutárico	ácido pentanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	
Ácido adípico	Ácido hexanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	
Ácido pimélico	ácido heptanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -COOH	
Ácido subérico	ácido octanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH	
Ácido azelaíco	ácido nonadioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	
Ácido sebácico	ácido decadioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH	
Ácido ftálico	ácido becen-1,2-dicarboxílico <i>o</i> -ácido ftálico	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	
Ácido isoftálico	ácido becen-1,3-dicarboxílico <i>m</i> -ácido ftálico	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	
Ácido tereftálico	ácido becen-1,4-dicarboxílico <i>p</i> -ácido ftálico	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	

Son polímeros de policondensación y su preparación sigue dos vías principales: Las realizadas a partir de un solo monómero (aminoácido o alguno de sus derivados), denominadas poliamidas Z o también poliamidas AB y las realizadas a partir de dos comónómeros, una diamina y un diácido (o alguno de sus derivados), conocidas como poliamidas XY o poliamidas A ABB (Figura 2.4.2.1.1).

Para poliamidas alifáticas o de cadena lineal, las letras Z, X e Y corresponden al números de carbonos (incluidos los carbonilos) de la cadena principal del monómero del aminoácido, diamina y diácido respectivamente. Las poliamidas alifáticas se llaman también nylons o naiflones debido a que las primeras poliamidas que se comercializaron, hace ya 50 años, se popularizaron con este nombre. Para poliamidas no lineales (monómeros con anillos aromáticos, por ejemplo) las letras Z, X e Y se sustituyen por otras letras mayúsculas, que corresponden a las iniciales del monómero utilizado, por ejemplo una T para poliamidas derivadas del ácido tereftálico.

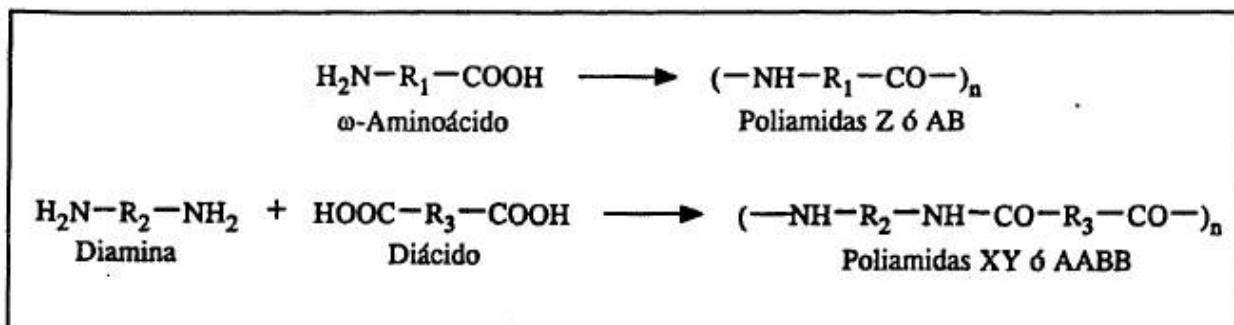
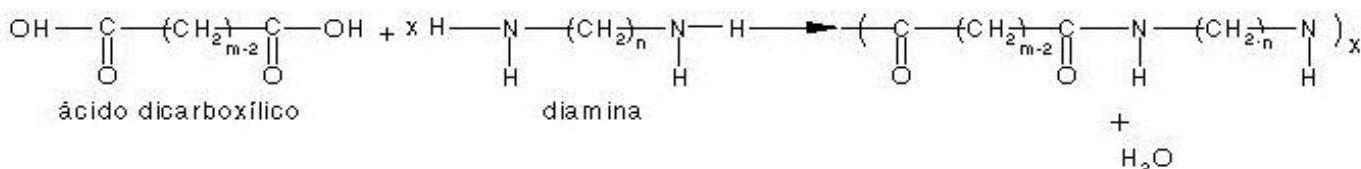
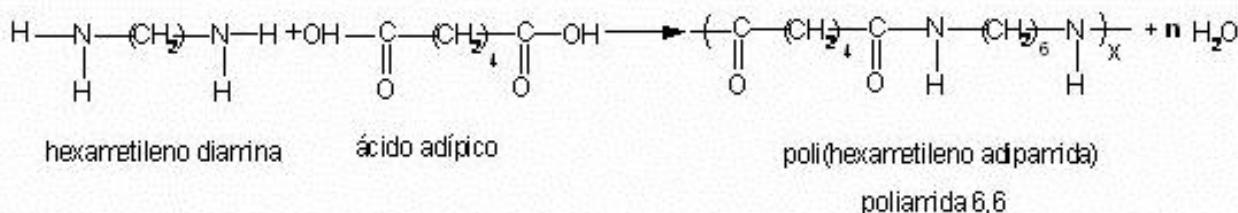


Figura 2.4.2.1.1.- Tipos de poliamidas

La reacción de policondensación de una diamina con un ácido dicarboxílico puede expresarse de la forma siguiente:

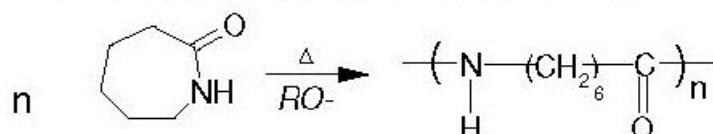


En el caso de la poliamida PA 6.6 el proceso de obtención se puede expresar como:

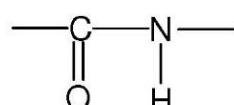


La obtención de una poliamida a partir de una lactana se puede representar mediante la reacción siguiente:

## Obtenção da poliamida 6 (náilon 6)

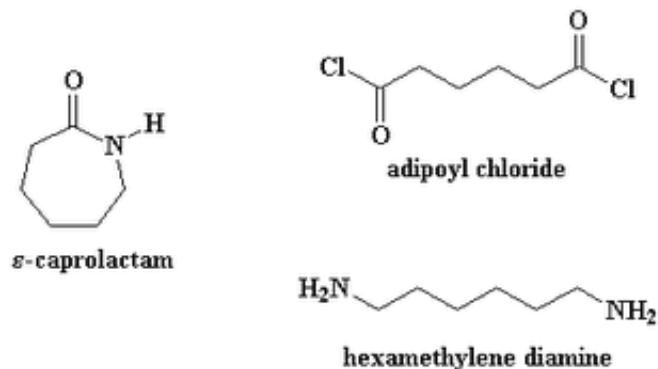


En todos los casos se puede apreciar el grupo característico:

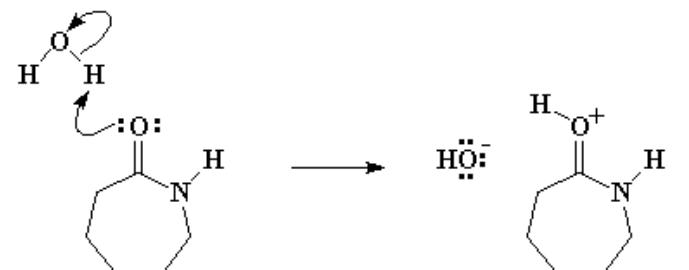


## Obtención del Nylon 6

El nylon 6 se obtiene a partir de una sola clase de monómero, llamado caprolactama.

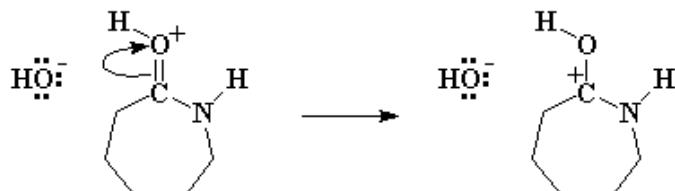


El nylon 6 se obtiene calentando caprolactama a unos 250° C en presencia de aproximadamente 5-10% de agua. El oxígeno del carbonilo toma uno de los átomos de hidrógeno del agua.



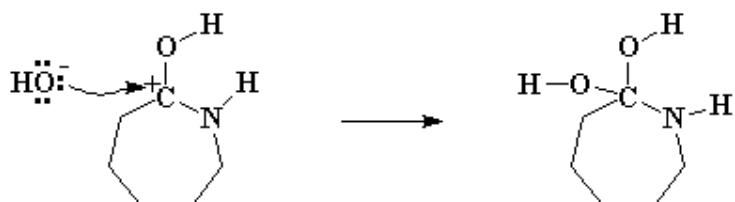
**Todo comienza cuando el oxígeno carbonílico toma un protón de una molécula de agua**

El oxígeno del carbonilo cede un par de electrones al átomo de hidrógeno del agua, robándole ese hidrógeno al agua. Esto nos conduce a un carbonilo protonado y a un grupo hidroxilo libre. Pero primero, recordemos que ese oxígeno del carbonilo ahora tiene una carga positiva. Lo cual desestabiliza al oxígeno, de modo que toma un par de electrones del doble enlace del carbonilo, dejando la carga positiva sobre el átomo de carbono del carbonilo.



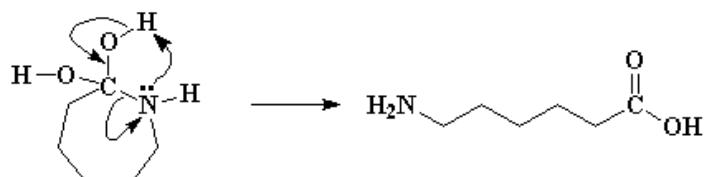
**Los electrones se relocalizan para dar un carbocatión**

Pero los carbocationes no son estables. El carbocatión atrae a los nucleófilos con el fin de compensar la carga negativa. Es entonces que, el ión hidróxido que se había formado cuando la caprolactama le robó un protón a una molécula de agua, ataca al carbocatión.



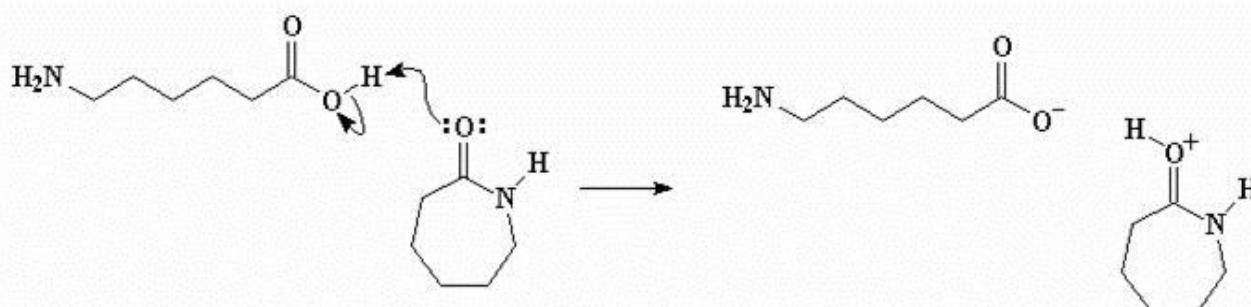
**El grupo hidroxi ataca para dar un diol inestable**

La molécula que se forma ahora es un gem diol inestable (Diol en el cual ambos grupos hidroxi se encuentran en el mismo carbono. Los gem dioles son inestables. Es una abreviatura de geminal, que significa "gemelos". Está relacionado con la palabra gemini). Es decir que a continuación se produce un reordenamiento de electrones. El átomo de nitrógeno dona un par de electrones a un átomo de hidrógeno de uno de los grupos hidroxilo tomándolo para sí. Los electrones que compartía el hidrógeno con su oxígeno, pasan a formar un doble enlace entre el oxígeno y el átomo de carbono. Y por último, los electrones compartidos por el carbono y el nitrógeno se mudan hacia el nitrógeno, rompiendo el enlace carbono-nitrógeno.

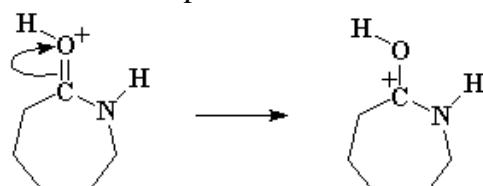


**Le relocalización de los electrones genera la ruptura de la estructura cíclica y forma un aminoácido lineal**

El anillo se rompió y no hay más caprolactama. Ahora nos quedamos con un aminoácido lineal. Ese aminoácido lineal puede reaccionar con otra molécula de caprolactama, de forma muy parecida a como hizo el agua. La molécula de caprolactama se apoderará del hidrógeno ácido del aminoácido lineal. El oxígeno del carbonilo dona un par de electrones a ese hidrógeno, separándolo del aminoácido.

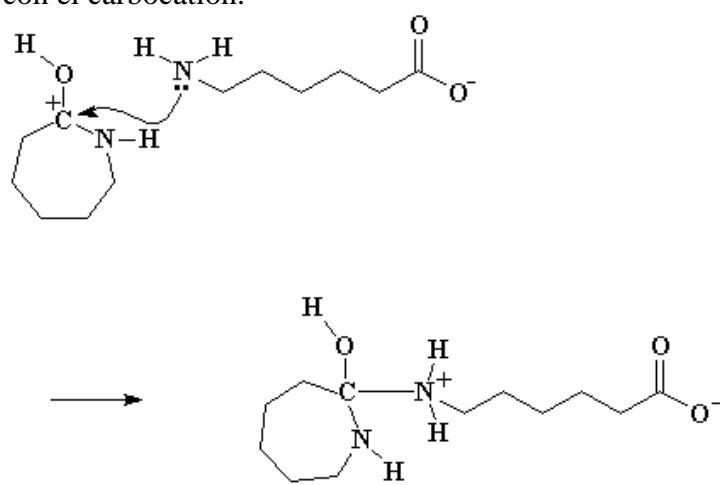


Tal como se esperaba, los electrones se reordenan para formar el carbocatión, igual que antes:



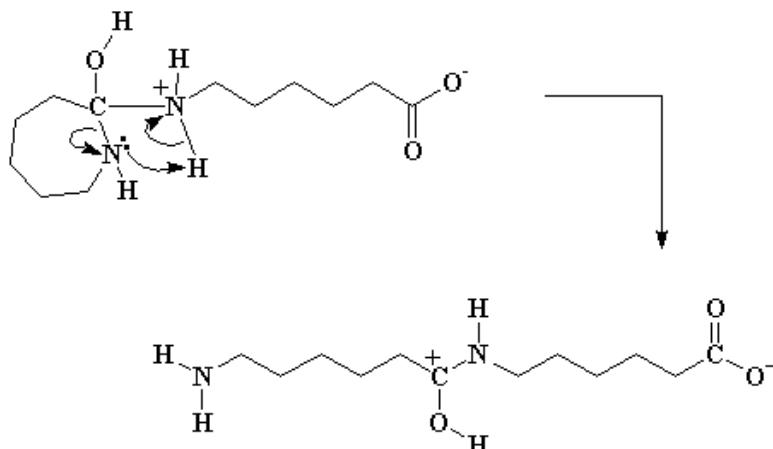
**La deslocalización del electrón del doble enlace genera un carbocatión susceptible de un ataque de un nucleófilo**

Este carbocatión es susceptible al ataque de un nucleófilo. En este caso el aminoácido que acaba de perder su hidrógeno ácido reacciona con el carbocatión.



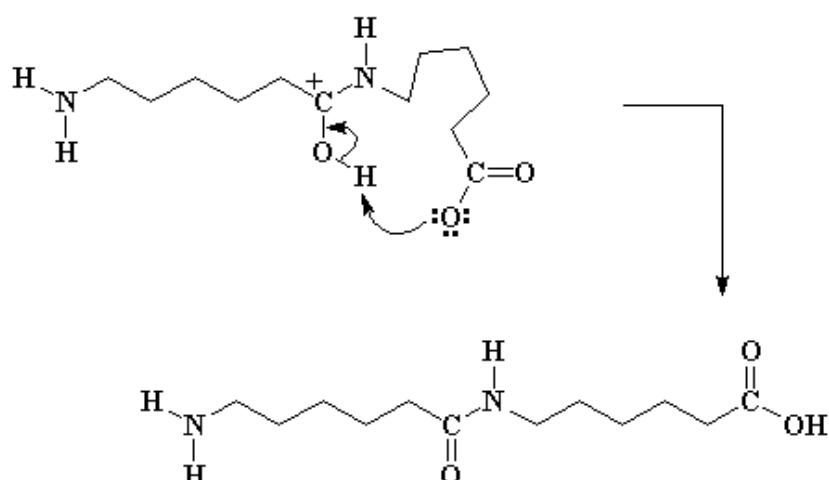
**El aminoácido lineal ataca y da este compuesto de amonio**

Esto nos da un derivado de amonio y éste en particular es sumamente inestable. Por lo tanto los electrones hacen su “juego”. El nitrógeno del anillo toma un hidrógeno del nitrógeno del amonio. Además, el enlace entre el carbono y el nitrógeno se rompe, abriendo el anillo.



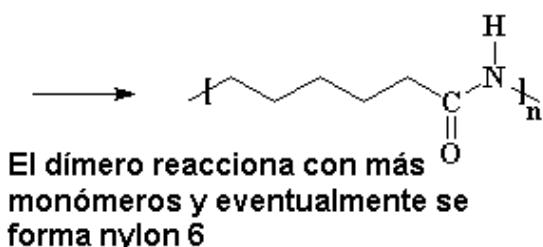
**Otra deslocalización de los electrones abre el anillo del monómero formándose una molécula lineal**

Ese grupo carboxilato en el extremo de la molécula va a robar el hidrógeno del alcohol.



**El oxígeno del carboxilato pierde un hidrógeno formándose un dímero completo**

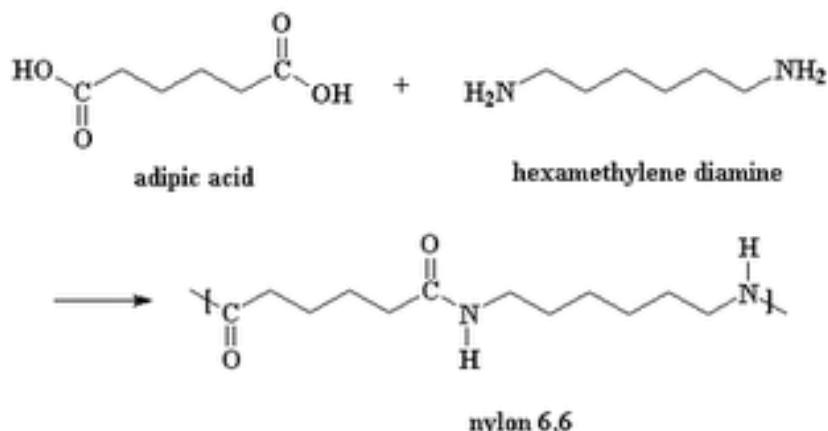
Esto origina un nuevo grupo carbonilo en la mitad de la molécula y regenera el ácido carboxílico. (Un pequeño secreto: nadie sabe realmente el orden de los dos últimos pasos. Podrían ocurrir en sentido inverso. Sólo sabemos que los dos ocurren antes de que termine todo.) Es una polymerización por crecimiento de cadena. Ahora que tenemos otra vez el ácido, es seguro que reaccionará con otra molécula de caprolactama, y luego con otra y otra, hasta que obtengamos largas cadenas de nylon 6.



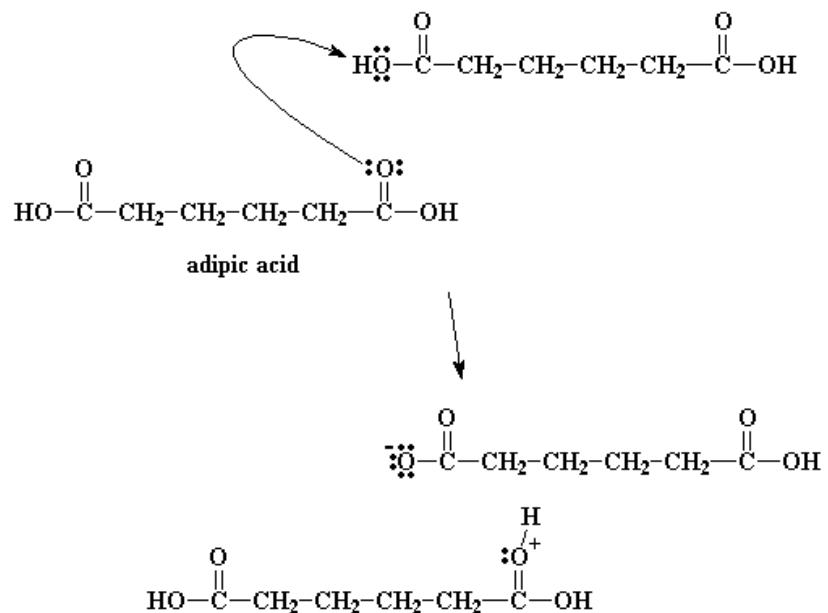
**El dímero reacciona con más monómeros y eventualmente se forma nylon 6**

## Obtención del Nylon 6,6.

El nylon se obtiene por medio de una reacción de polimerización por crecimiento en etapas, y por una polimerización por condensación. El nylon se sintetiza a partir de diácidos y diaminas.

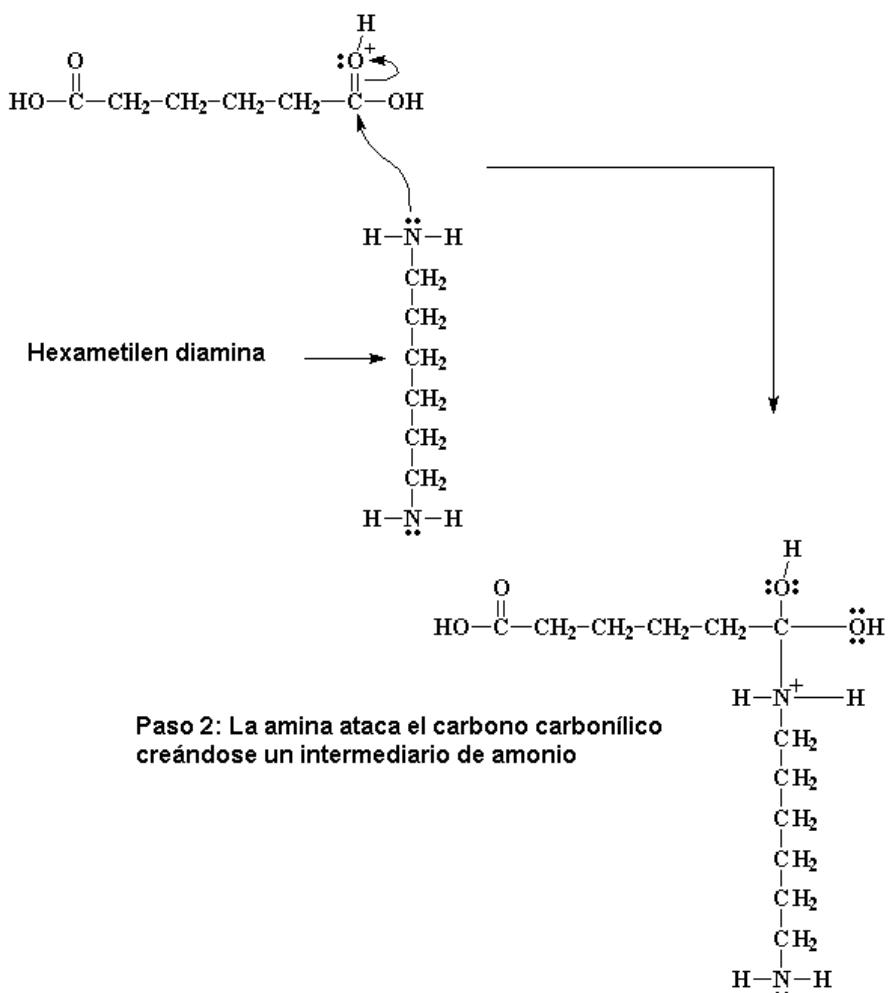


Para hacer nylon 6,6 no se necesitan catalizadores, ya que los ácidos catalizan la reacción y créase o no, uno de los monómeros es precisamente un ácido. Entre dos moléculas de ácido adípico ocurre una pequeña reacción. Una le cede un protón al oxígeno del carbonilo de la otra.

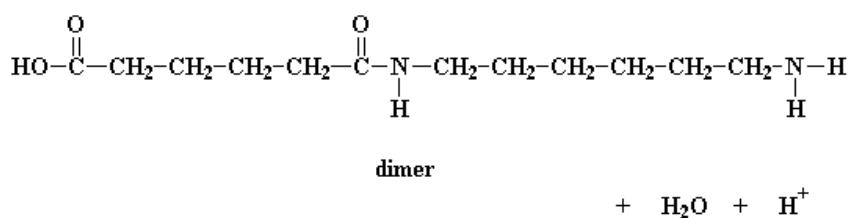
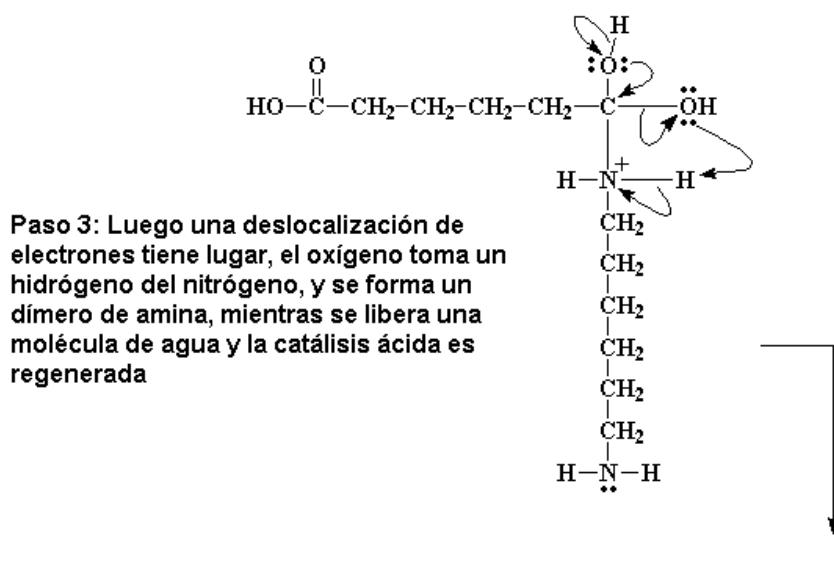


Paso 1: Una molécula de ácido adípico protona el oxígeno carbonílico de otra molécula de ácido adípico

Cuando el oxígeno del carbonilo es protonado, se vuelve mucho más vulnerable al ataque del nitrógeno de la diamina. Esto ocurre porque el oxígeno protonado porta una carga positiva. El oxígeno es inestable por tener una carga positiva. Entonces atrae hacia sí mismo los electrones que comparte con el carbonilo. Esto deja al carbono del carbonilo deficiente de electrones y listo para que el nitrógeno de la amina le ceda un par:



Entonces los electrones hacen su “juego”. Uno de los pares del doble enlace del carbonilo se desplaza totalmente hacia el oxígeno, neutralizando la carga positiva sobre ese átomo, pero ahora el nitrógeno queda con una carga positiva.

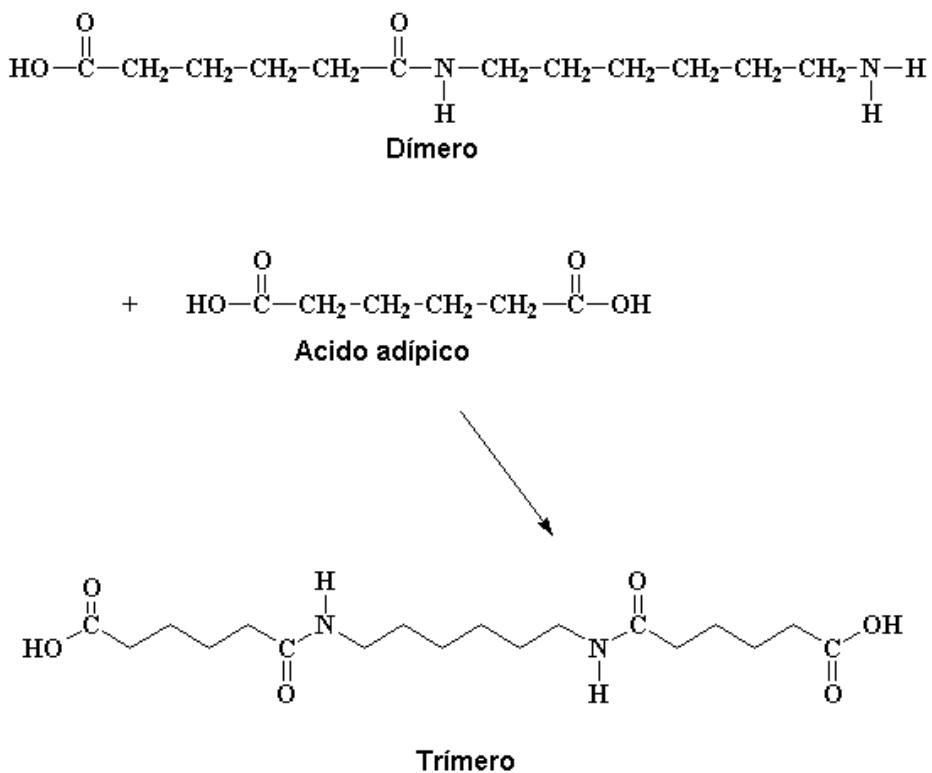


Por lo tanto, se obtiene un “juego” electrónico aún más complicado. Los electrones provenientes del enlace oxígeno - hidrógeno, vuelven al oxígeno liberando el protón y regenerando el catalizador ácido. Entonces el oxígeno del carbonilo comparte sus nuevos electrones con el átomo de carbono, regenerando el doble enlace del carbonilo.

Luego el oxígeno del grupo hidroxilo hace un pequeño reordenamiento de electrones. Toma el par que comparte con el carbono y lo acapara para sí mismo, rompiendo el enlace entre él y el carbono. Luego dona un par de electrones al hidrógeno unido al nitrógeno.

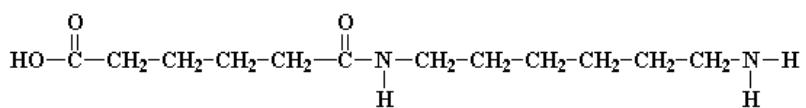
El hidrógeno que ahora comparte un par electrónico con el oxígeno, ya no necesita mantener el par que comparte con el nitrógeno, de modo que deja escapar dicho par, dándoselo al nitrógeno. Este desplazamiento de electrones rompe el enlace entre el hidrógeno y el nitrógeno y elimina la carga positiva sobre ese nitrógeno. Se libera H<sub>2</sub>O y se genera un dímero conteniendo un enlace amida.

¿Qué hace este dímero? Fíjese bien y verá que tiene un grupo ácido en un extremo y un grupo amino en el otro. Esto significa que puede reaccionar con una molécula del diácido o una molécula de la diamina. Sea como fuere se obtiene un trímero.

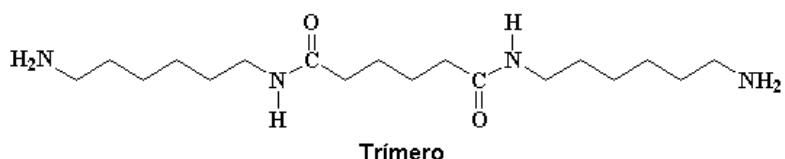
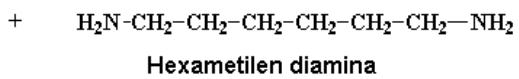


**Paso 4: El dímero puede reaccionar con otra molécula de diácido, como arriba, o esta puede reaccionar con otra molécula de diamina, como se muestra abajo**

El dímero, también puede reaccionar con otros dímeros para formar un tetrámero. O puede reaccionar con un trímero para formar un pentámero y a su vez reaccionar con oligómeros más grandes. Finalmente, cuando esto sucede, los dímeros se transforman en trímeros, tetrámeros y oligómeros más grandes y estos oligómeros reaccionan entre sí para formar oligómeros aún más grandes. Esto sigue así hasta que se hacen lo suficientemente grandes como para ser considerados polímeros.

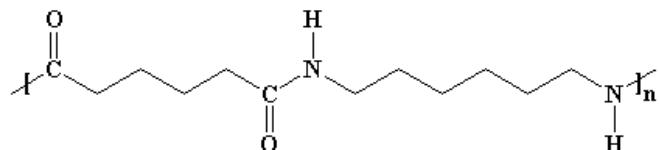


## Dímero



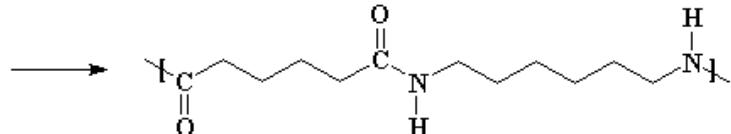
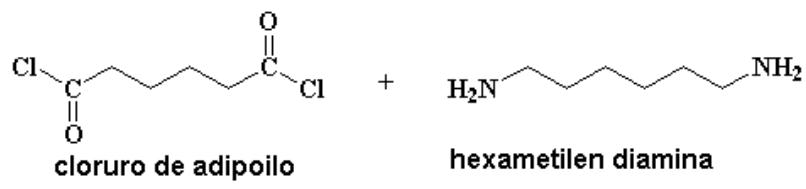
Para que las moléculas crezcan lo suficiente como para ser consideradas polímeros, se debe hacer esta reacción bajo vacío. En este caso, todo el subproducto agua se evaporará y será eliminado del medio de reacción. Debemos deshacernos del agua debido a una pequeña regla llamada Principio de Le Chatelier.

La reacción no necesita un catalizador ácido para llevarse a cabo; la razón por la que se sabe esto, es que cuando nos acercamos al final de la polimerización, donde no hay muchos grupos ácidos remanentes para comportarse como catalizadores, la reacción aún prosigue. Es decir, la amina puede reaccionar con los ácidos carboxílicos no protonados. Si no fuera así, no se podría obtener nylon 6,6 de alto peso molecular sin un catalizador externo, ya que la reacción se detendría a conversiones más altas, cuando no haya suficientes grupos ácidos para actuar como catalizadores.



nylon 6,6

Los nylons también pueden obtenerse a partir de una diamina y un dicloruro de ácido. Esta reacción sigue el mismo mecanismo, pero aquí sí se necesita agregar trazas de ácido que actúen como catalizador. (Cuando usted obtiene nylon de la otra forma, el ácido adípico actúa como catalizador). Además, se produce HCl gaseoso como subproducto, en lugar de agua.



nylon 6,6

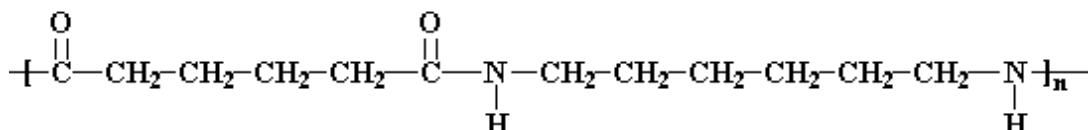
En la tabla 2.4.2.1.1 se puede ver la relación entre el monómero del cual se obtiene la poliamida y la temperatura de fusión.

Tabla 2.4.2.1.1.- Relación entre el monómero del cual se obtiene la poliamida y la temperatura de fusión.

<b>Nylon</b>	<b>Mero</b>	<b>Tm (°C)</b>
3	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	320-330
4	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	260-265
5	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	260
6	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	215-220
7	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	225-230
8	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	195
9	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	197-200
10	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	173
11	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	185-187
12	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	180
13	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	173

La familia de los nylon esta formada por diferentes tipos: Nylon 6/6, nylon 6, nylon 6/10, nylon 6/12, nylon 11, nylon 12, y nylon 6-6/6, que son los copolímeros más comunes. Los números se refieren a cuántas unidades del metilo (-CH<sub>2</sub>-) se repite en cada lado de los átomos de nitrógeno (el grupo amida). La diferencia en el número de metilos define el perfil de propiedades de los distintos nylons. La absorbancia de humedad disminuye debido a la reducida polaridad causada por la separación y la ubicación menos regular de los grupos amida. La resistencia a la deformación térmica es baja debido a la flexibilidad y movilidad en los grupos metilos de la cadena principal. Cuando estos grupos aumentan en longitud, hacen que las moléculas parezcan más como el polietileno, en consecuencia las propiedades del nylon cambian ligeramente tendiendo hacia las del polietileno.

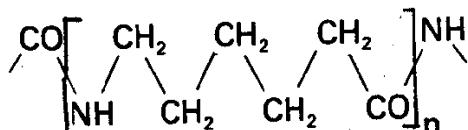
Entre las poliamidas obtenidas por la reacción de policondensación de una diamina con un ácido dicarboxílico, la más comercializada (casi la mitad de la demanda mundial) es el nylon 6.6:



y, en mucha menor cantidad, los nylons 6.9, 6.10 y 6.12.

El nylon se llama nylon 6.6, porque cada unidad repetitiva de la cadena polimérica, tiene dos extensiones de átomos de carbono, cada una con una longitud de seis átomos de carbono. Otros tipos de nylon pueden tener diversos números de átomos de carbono en estas extensiones.

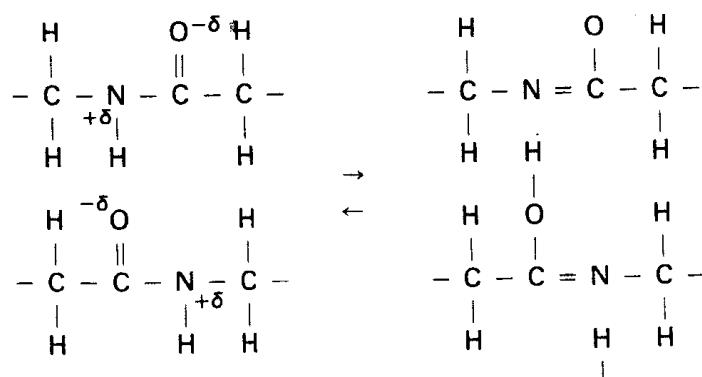
Entre las poliamidas obtenidas a partir de las lactanas, la más universal es el nylon 6 (que copa casi por entero la otra mitad de la demanda del mercado).



fabricándose también los nylons 11 y 12, para aplicaciones especiales, pero que no suponen un volumen apreciable en el total mundial.

La diferencia entre ambos tipos de poliamidas radica en que en las procedentes de los  $\omega$ -aminoácidos todas las cadenas metilénicas son iguales, teniendo en uno de sus extremos un grupo -CO- (unido a un grupo -NH-) y, en el otro un grupo -NH- (unido a un grupo -CO-), mientras que en las procedentes de diaminas y diácidos, existen dos agrupaciones metilénicas alternadas del mismo o diferente número de átomos de carbono, una terminada en grupos HN y otra en grupos CO.

El carácter fuertemente polar de los grupos amida origina fuertes atracciones entre grupos análogos contiguos, estableciéndose puentes de hidrógeno:



entre moléculas contiguas alineadas.

## Producción del polímero.

Se usan tres procesos para producir nylon-6,6. Dos de éstos empiezan con la sal de nylon 6,6, la combinación de ácido adípico y hexametilenediamina en agua, ellos son procesos batch o en autoclave o procesos de polimerización continuos. El tercero, el proceso de polimerización de fase sólida, comienza con pellets de bajo peso molecular normalmente hechos vía autoclave, y continúa aumentando el peso molecular del polímero en un gas inerte calentado, a temperatura tal que nunca alcance el punto de fusión del polímero.

La sal de nylon 6,6, adipato de hexametilenediamonio, se obtiene agregando ácido adípico a una solución de hexametilenediamina en agua. La diamina normalmente se guarda a aproximadamente 85 % de la concentración en agua para guardarlo en el estado líquido para la facilidad de manejo y cubierto con un gas inerte, N<sub>2</sub>, para prevenir la oxidación y la formación de color. La diamina se diluye antes de la reacción para que la concentración final de sal tenga casi 50 %. A esta solución, con un ligero exceso de diácido se agrega y completamente se disuelve y neutraliza; entonces, en un segundo reactor, el resto se agrega para alcanzar el deseado equilibrio estequiométrico.

El punto final es determinado con mucha precisión vía la medida del pH en una muestra diluida. En el pasado la solución de sal se filtraba entonces; a través del carbón de leña activado para quitar color e impurezas, pero en los años noventa la calidad de los materiales de arranque y el grado de mando del proceso ha eliminado la necesidad por este paso. Esta solución de sal se mantiene bajo gas inerte hasta que se envíe al proceso de polimerización. La dilución de los ingredientes y la reacción exotérmica (110 kJ/mol (26.4 kcal/mol)) genera calor que puede recuperarse y puede usarse en otros pasos en el proceso. Si la sal seca será aislada de la solución, puede ser precipitado por la adición de metanol, lavado, filtrado, y secado, ya que su solubilidad en alcohol es baja (0.4% a las 25°C). Un método alternativo se ha desarrollado para producir sal seca en un proceso continuo usando una solución saturada de sal de nylon-6,6 de la sal sólida puede ser precipitada ajustando la temperatura y concentración. El ácido adípico está disuelto en el reciclado, solución acuosa saturada de sal de nylon a aproximadamente 60 °C bajo nitrógeno.

Cuando la diamina se agrega como una solución acuosa al 85%, la sal adicional se forma la mayoría que precipita fuera de la solución, y los aumentos de temperatura. La mezcla es enfriada y precipita la máxima cantidad de sal. Esto es separado por centrifugación; la sal aislada se lava entonces y se seca. El licor madre se recalienta y recicla. La sal seca es bastante estable; puede usarse para transportar ingredientes para nylon-6,6 en distancias largas, y no exige una atmósfera inerte para prevenir degradación. Sin embargo, nunca se usa internamente para la producción de nylon-6,6, porque el diácido-diamina puro o la solución de sal tienen un costo industrial más bajo.

En el primer paso del proceso en el autoclave, la solución de sal se concentra a aproximadamente 75% normalmente hirviendo en un vaso llamado evaporador. El calor contenido en el vapor generado en este paso puede recuperarse en un intercambiador de calor y puede usarse en otra parte en el proceso. Después de que la sal se concentra, se alimenta en autoclaves, que son grandes y a veces agitados bajo presión, donde la polimerización tiene lugar. A menudo los aditivos, como TiO<sub>2</sub>, los estabilizadores, etc., se inyectan a estas alturas en el proceso.

Durante la polimerización, se ajustan la temperatura y presión y controlan la pérdida de diamina y vapor. En el primer paso del ciclo del autoclave el vaso está cerrado y la temperatura se aumenta, que permite aumentar la presión a 1.75 MPa (250 psig). Durante este paso, la mayoría de la diamina y el diácido reaccionan para formar oligómeros. Después de que la masa hirviante se sostiene a presión durante un tiempo suficiente para que la reacción llegue al equilibrio, el vapor en exceso se extrae y la reacción de la polimerización provoca un aumento de peso molecular. Como resultado del equilibrio entre la diamina ligada y la no ligada, la diamina libre se pierde con el vapor pero puede recuperarse y puede reciclarse.

En el paso final, la temperatura se eleva a 275°C mientras la presión se sostiene a presión atmosférica. La polimerización entonces se aproxima al equilibrio. Un vacío adicional, es el paso de acabado y puede agregarse si todavía se desea un polímero de peso molecular más alto; sin embargo, este paso del proceso

puede llevar a complicaciones como decoloración, que es el resultado de la oxidación, degradación térmica y la dificultad de agotar la masa del polímero del vaso que tiene la viscosidad más alta. Después de que la polimerización se completa, el polímero se extrae del autoclave a través de un dado que forma una serie de cuerdas del polímero continuas. Éstos se alimentan en una máquina que modela y refresca el polímero en agua, se corta en pellets cilíndricas pequeñas, y se separan del agua. Los pellets están, entonces, secos y se guardan para un proceso posterior o venta. Las ventajas del proceso del autoclave son inversión relativamente baja, flexibilidad, y el funcionamiento relativamente simple. Las desventajas son bajas producciones, costos de mano de obra altos, la variación de propiedades del polímero a través del lote y del lote al lote, y las dificultades para obtener el polímero de peso molecular alto.

La polimerización continua (CP): el proceso fue inventado para salvar las limitaciones inherentes al proceso de lotes. El proceso hace uso de varios vasos a través de los que el polímero fluye mientras crece en peso molecular. En una unidad de CP moderna, se introduce sal de nylon en el primer vaso que funciona como un evaporador concentrándose la solución de sal. Se alimenta entonces en el fondo de un reactor de columna presurizado, donde la reacción de la polimerización inicial tiene lugar. La columna permite al vapor que se produce como un derivado ser quitado sin la pérdida de hexametilendiamina. Después de un tiempo de residencia conveniente, el polímero de peso molecular más alto se produce y entonces se bombea al flasher, un vaso diseñado para bajar la presión de la masa del polímero mientras el vapor escapa del polímero. El flujo a través del flasher es bastante complejo porque hay dos fases con presión decreciente y la temperatura creciente.

Del flasher, el polímero entra en el separador a una presión ligeramente sobre la atmosférica y a una temperatura de aproximadamente 275 °C. En el separador, el vapor de agua está separado del polímero que ha alcanzado aproximadamente 98% de reacción. El polímero se bombea entonces en el terminador de vacío que mantiene la presión a aproximadamente 40 KPa (300 mm Hg). El examen final, grado de polimerización, se completa en el terminador. El polímero final se bombea del fondo del terminador y se envía directamente a una máquina que hila o a un dado para el pelletizado. La adición de los aditivos puede hacerse en varios puntos a lo largo del proceso CP como en la sal inicial, el flasher, o después del terminador. Las ventajas del CP son volúmenes de producción altos, continuos, propiedades del polímero uniformes, y la habilidad para producir un peso molecular alto y costo bajo, un polímero de volumen alto. Sus desventajas son inversión alta y complejos funcionamiento y mantenimiento.

Un camino alternativo al polímero de peso molecular alto es el proceso de polimerización de la fase sólida (SPP). Hay dos tipos básicos de procesos SPP: por lotes y continuo. El proceso batch consiste en un secador rotatorio que opera a una temperatura más alta bajo una atmósfera de humedad controlada y gas inerte. En el proceso de SPP continuo, se introducen pellets en un vaso donde son lentamente calentados a aproximadamente 100 °C bajo nitrógeno. En este paso, la mayoría del oxígeno atmosférico es absorbido por los pellets durante la formación, y los pellets se secan uniformemente al nivel de humedad inicial. Los pellets se alimentan entonces en el vaso de SPP que es un reactor de flujo continuo grande, vertical con un medidor de flujo de gas de nitrógeno caliente.

El nivel de humedad se ajusta en el gas caliente para controlar el nivel de humedad final en los pellets y la proporción de polimerización. Las condiciones del reactor típicas son la temperatura de 150-200 °C y un tiempo de permanencia de 6-24 h. Los pellets terminados son removidos por el fondo del reactor y pueden ser enviados directamente a un extrusor para hilar o componer, o a un refrigerador y entonces empaquetados o almacenados para la venta futura. Un componente importante de un reactor de SPP, sea por lote o continuo, es el gas de reflujo. Porque se necesitan cantidades grandes de nitrógeno, el gas reciclado es esencial. Como el gas abandona el reactor por la cima, contiene humedad adicional y materiales orgánicos, oligómeros principalmente cíclicos que deben quitarse antes que el gas se vuelva a usar.

Después de que el gas se recicle, el nivel de humedad debe reajustarse y el gas recalentado al nivel requerido en el proceso. El proceso de SPP tiene la ventaja de ser capaz de producir polímero de peso molecular muy alto sin aumentar la degradación térmica del polímero. Aunque esto es útil para nylon 6,6, puede ser para otros tipos de poliamidas que no pueden procesarse en fase fusiónada por la degradación térmica,

Desgraciadamente, esto se hace a costa de tiempos de permanencia largos en el proceso continuo o en un paso lento en proceso batch. Además, el daño de oxidación térmica siempre crece en el polímero junto con el aumento en color amarillo, porque el oxígeno nunca puede ser excluido completamente del reactor a un costo práctico. Otra desventaja es la inversión adicional en capital sobre la necesaria para autoclaves o unidades de CP.

#### 2.4.2.2.- Cristalinidad.

La existencia de puentes de hidrógeno proporciona a las poliamidas un alto grado de cristalinidad, que se pone de manifiesto en una alta y claramente definida temperatura de fusión y en una elevada resistencia a la tracción, tanto mayores ambas, cuanto mayor número de grupos amida existan, a igualdad de número de átomos totales de carbono, como se pone de manifiesto en la tabla 2.4.2.2.1 donde se comparan las propiedades del nylon6.6 con las de otros tipos de poliamidas alifáticas.

Tabla 2.4.2.2.1.- Comparación de las propiedades del nylon6.6 con las de otros tipos de poliamidas alifáticas.

		6.6	6	6.9	11	12
Punto de fusión	°C	265-270	215-220	220	185	179
Resist. a la tracción	(kg/cm <sup>2</sup> )	840	775	715	615	595

Puede justificarse la diferencia de temperatura de fusión (unos 40 °C) entre el nylon 6.6 y el 6, como una consecuencia de la orientación alternativa de los grupos amida y de la distinta distribución de los grupos metileno a lo largo de la cadena.

La cristalinidad puede aumentarse provocando el paralelismo de las macromoléculas mediante un estirado unidireccional en frío. Así se consigue superar el 96 % de grado de cristalinidad para el nylon 6.6, llegando a aumentar la resistencia a la tracción hasta valores tan altos como 350 MPa. Esta es una de las características de las poliamidas que las hacen muy adecuadas para la fabricación de fibras y monofilamentos de alta resistencia a la tracción.

Los generalmente altos grados de cristalinidad de las poliamidas alifáticas permiten su utilización a temperaturas superiores a la transición vítrea (entre 35 ° y 50 °C) con buenas propiedades mecánicas hasta los 190 °C para los tipos 6.6 y 6, y de 120 °C para los especiales, siendo recomendable en estos casos de exposición prolongada a altas temperaturas la adición de pequeñas cantidades de sales de cobre como estabilizantes. Incluso por encima de estas temperaturas, la estabilidad dimensional es muy buena, mucho mejor que la de los polímeros amorfos. En cambio, presentan una retracción mayor, por lo que las dimensiones de los moldes deben ser algo superiores a las de las piezas terminadas.

Existen algunos tipos de poliamidas alifáticas especiales que, por tener cadenas moleculares ramificadas, normalmente disponen de estructuras amorphas, aunque también pueden polimerizarse con catalizadores estereoespecíficos para lograr una estructura isotáctica, o sindiotáctica, cristalina

#### 2.4.2.3.-Aditivos.

Mediante aditivos nucleantes (Sustancia añadida o presente) que induce en un material la nucleación, tanto homogénea como heterogénea, variando las condiciones de cristalización (tanto la temperatura como la velocidad), se puede actuar sobre el tamaño de las esferulitas, modificando así la deformabilidad de las piezas, a igualdad de carga y otras condiciones de trabajo, es decir, el valor del módulo elástico.

En la figura 2.4.2.3.1 puede verse una comparativa de la cristalización de un polímero con o sin agente nucleante. Se observa que con agente nucleante se obtiene un tamaño de las esferulitas más pequeño, lo que influye sobre las propiedades finales del polímero.

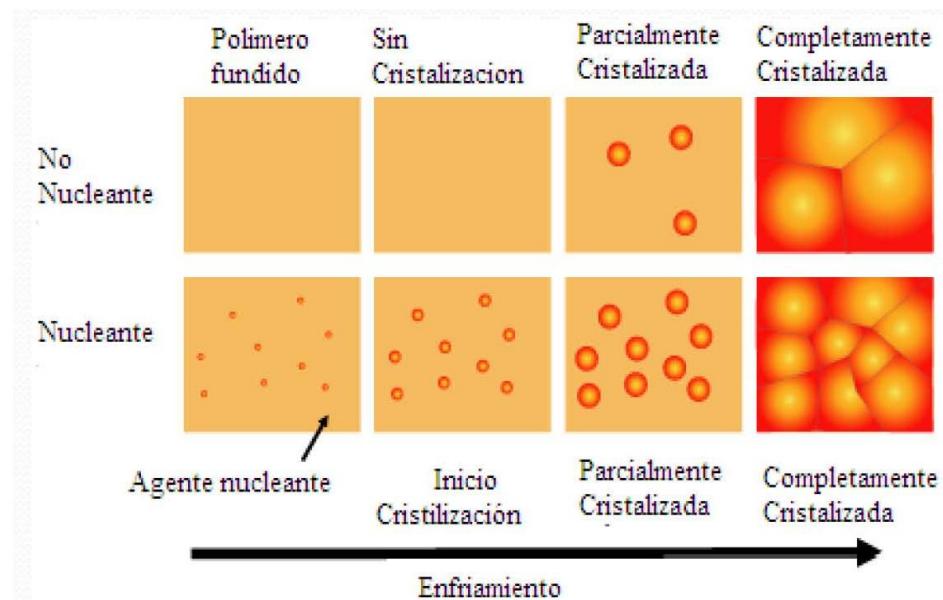


Figura 2.4.2.3.1.- Comparativa de la cristalización de un polímeros con/sin agente nucleante.

La adición de reforzantes en cantidades relativamente grandes (fibra de vidrio principalmente, pero también caolín y mica), hasta un 40-45 %, aumenta la resistencia a la tracción y la estabilidad dimensional a alta temperatura de las poliamidas alifáticas, disminuyendo su deformación en la rotura y su retracción, que queda similar a la de los termoplásticos amorfos (Figura 2.4.2.3.2).

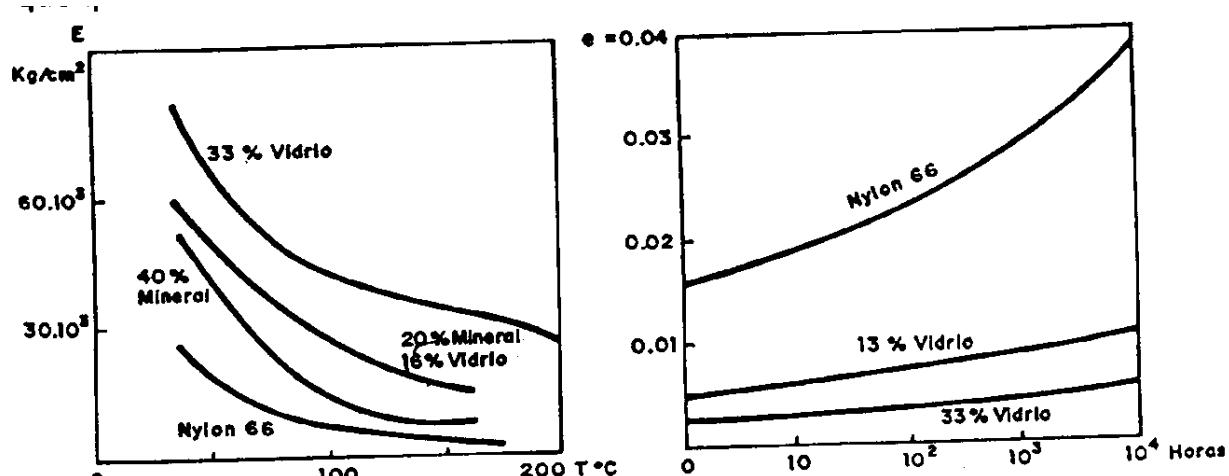


Figura 2.4.2.3.2.- Resistencia a la tracción y estabilidad dimensional a alta temperatura de las poliamidas alifáticas

Para facilitar los procesos de transformación se les adicionan lubricantes externos que facilitan la alimentación de la resina en polvo mediante los husillos de extrusión o de inyección, el flujo por los canales de los moldes y el desmoldeo. Además de estos aditivos y de los agentes estabilizadores, nucleantes, reforzantes, etc., también se les añade óxido de antimonio y cloruros o bromuros orgánicos para proporcionarles mayor resistencia a la propagación de la llama.

#### 2.4.2.4.-Absorción de agua.

Otra característica relacionada con la formación de puentes de hidrógeno en los grupos amida es la absorción de agua, que se produce exclusivamente en esos grupos que quedan en zonas amorfas, sustituyendo así el puente amida-amida por el de amida-agua. Se comprueba que la absorción de agua es tanto mayor, en los diferentes tipos de poliamida, cuanto mayor es el peso relativo de los grupos amida que lo constituyen y menor el grado de cristalinidad (2 % en el nylon 6 y sólo 0.3-0.5% en el 12, en condiciones de equilibrio a 20 °C en atmósfera controlada del 35 % HR, llegando hasta el 10 % y 2 %, respectivamente, después de una inmersión prolongada).

La resistencia a la tracción disminuye al humedecerse, aunque aumenta su tenacidad, recuperando sus propiedades al secarse. Puede decirse que el agua actúa como un plastificante que solvata las macromoléculas del polímero y, de hecho, se comprueba un considerable aumento del volumen que debe ser tenido en cuenta en el diseño de piezas voluminosas. Estas son las justificaciones por las que, generalmente, los fabricantes de resinas de nylon para moldear dan información de sus características mecánicas en condiciones secas en el momento de desmoldear (DAM, “dry as moulded”), que son muy diferentes de los valores correspondientes en condiciones húmedas, sobre todo en los nylons 6 y 6.6, como se pone de manifiesto en la figura 2.4.2.4.1. En las poliamidas reforzadas con fibra de vidrio la absorción de humedad es ligeramente menor, por efecto de la menor proporción de material polimérico; la variación de características y el hinchamiento se reducen relativamente, sobre todo en la dirección de la orientación de las fibrillas.

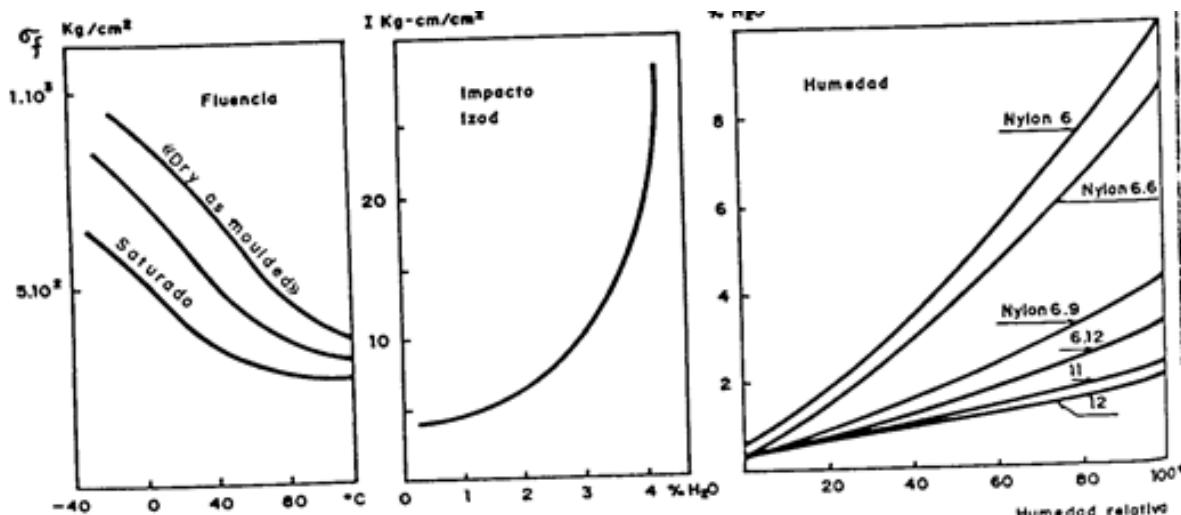


Figura 2.4.2.4.1.- Características mecánicas en condiciones secas en el momento de desmoldear (DAM, “dry as moulded”) y en condiciones húmedas de resina de nylon.

A pesar de que las PA alifáticas en condiciones ambientales normales (en cuanto a humedad y temperatura) presentan una buena resistencia al impacto, sobre todo si se cuida el diseño, evitando aristas vivas (deben redondearse), en ambientes fríos y secos se vuelven muy frágiles, usándose mezclas fundidas con un 5 a 30% de partículas de elastómeros, que forman dispersiones estables compatibles con el uso de fibras de vidrio como reforzante.

#### 2.4.2.5.-Resistencia al ataque químico y a la disolución.

Aunque las PA tipo «nylon» ofrecen una aceptable autolubricación, que se puede mejorar mediante la adición de disulfuro de molibdeno y grafito, su característica más interesante, en relación a su empleo en la construcción de componentes de aparatos y equipos en contacto con productos químicos, es su resistencia a la fisuración en presencia de disolventes y de otros reactivos agresivos (ESC), que es mayor en los nylons 6.10, 6.11 y 6.12 que en los tipos comunes. Esto es debido a la existencia de numerosos puentes de hidrógeno, que deben destruirse o ser sustituidos en los procesos de ataque químico o de disolución.

Las poliamidas en general son atacadas por los ácidos inorgánicos fuertes (sulfúrico concentrado, clorhídrico, tricloroacético), que ceden protones al nitrógeno del grupo amida, destruyendo el puente de hidrógeno. Por los oxidantes y, muy especialmente, por las soluciones acuosas de  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $CaCl_2$ .

Las poliamidas alifáticas son incompatibles con el ácido fórmico concentrado, el formaldehido, los fenoles y cresoles y sus derivados, y los alcoholes y las cetonas fluoradas, que forman con facilidad puentes de hidrógeno. Sin embargo resisten bien a la acetona, al éter etílico, a los hidrocarburos saturados y aromáticos y al tetracloruro de carbono, incluso cuando simultáneamente están sometidos a tensiones mecánicas.

Resumiendo, las características principales del nylon 6 son:

- Alta resistencia mecánica, rigidez, dureza y tenacidad
- Buena resistencia a la fatiga
- Alto poder amortiguador
- Buenas propiedades de deslizamiento
- Resistencia sobresaliente al desgaste
- Posibilidad de ser modificado con aditivos, por ejemplo  $MoS_2$ , que se utiliza como aditivo lubricante.
- Excelentes eléctricas, térmicas, químicas

Estas propiedades ofrecen a ingenieros y fabricantes un amplio rango de posibilidades de utilización que cumplen con los requerimientos de muchas industrias.

Por su parte, las características del nylon 6,6 son parecidas a las del nylon 6, pero mejora su resistencia a la rotura y especialmente su temperatura de funcionamiento en 15-24 grados por encima del 6.

La temperatura y el calor son los dos grandes enemigos de las poliamidas, especialmente cuando la velocidad lineal de deslizamiento es alta, puesto que toda la energía de rozamiento se transforma en calor, que puede provocar en casos límites pequeñas microsoldaduras, las cuales degeneran el material provocando más calor, y así sucesivamente. Por ello debe respetarse la temperatura máxima de uso.

#### 2.4.2.6.-Aplicaciones.

Las aplicaciones principales de las poliamidas alifáticas, fuera de las fibras sintéticas, están principalmente en el moldeo por inyección de piezas mecánicas, útiles y artículos diversos que deben sufrir rozamiento (incluso cojinetes y engranajes), estar en contacto con aceites, grasas u otros productos químicos, y resistir relativamente altas temperaturas sin deformaciones irreversibles. Otra aplicación característica son los monofilamentos (como los usados para pescar) obtenidos por extrusión y estirado.

El verdadero éxito del nylon vino primeramente con su empleo para la confección de medias femeninas, alrededor de 1940 ([Figura 2.4.2.6.1](#)). Fueron un gran suceso, pero pronto se hicieron muy difíciles de conseguir, porque al año siguiente los Estados Unidos entraron en la Segunda Guerra Mundial y el nylon fue necesario para hacer material de guerra, como cuerdas y paracaídas.



Figura 2.4.2.6.1.- Medias femeninas de nylon.

Pero antes de las medias o de los paracaídas, el primer producto de nylon fue el cepillo de dientes con cerdas de nylon (Figura 2.4.2.6.2.).



Figura 2.4.2.6.2.- Cepillo de dientes con cerdas de nylon.

Los nylons han encontrado campos de aplicación como materiales plásticos en aquellos sectores o usos particulares donde se requiere más de una de las propiedades siguientes: alta tenacidad, rigidez, buena resistencia a la abrasión y buena resistencia al calor. Debido a su alto costo no han alcanzado la aplicabilidad de materiales tales como polietileno o poliestireno, los cuales tienen un precio tres veces más bajo que el del nylon.

En la industria del automóvil los distintos tipos de “nylon” vienen ampliando su importancia continuamente desde los años 60, en que se empezaron a usar en piezas de interior (mecanismos de abertura de puertas y ventanas, soportes, arandelas, etc. y líneas y conductos de combustible y de lubricación, siendo usados ahora también en exterior, en partes del chasis, con los oportunos reforzantes minerales que les permiten aguantar temperaturas del orden de 120 °C sin deformaciones notables, con ventaja económica sobre las piezas alternativas metálicas.

También se usan en gran cantidad en electrodomésticos (lavavajillas, frigoríficos, etc.) como elementos que sufren rozamiento, (soportes, parrillas, etc.) que trabajan tanto a alta como a baja temperatura.

En la industria eléctrica, debido a su fuerte polaridad y absorción de agua, las poliamidas sólo se usan en baja tensión (conectores, núcleos de bobinas, etc.), si bien en volúmenes crecientes e importantes, aventajando a otros materiales termoplásticos por su mayor estabilidad dimensional y resistencia a altas temperaturas.

Las aplicaciones más importantes de los homopolímeros se encuentran en el campo de la ingeniería mecánica ([Figura 2.4.2.6.3](#)). Aplicaciones bien establecidas son las siguientes: asientos de válvulas, engranajes en general, excéntricas, cojinetes, rodamientos, etc... Además de las propiedades ventajosas señaladas, las piezas de nylon pueden funcionar frecuentemente sin lubricación, son silenciosas, pudiendo en muchos casos moldearse en una sola pieza evitándose el ensamblado de las diferentes piezas metálicas o el uso de máquinas caras con la consiguiente pérdida de material.



Rodamiento de nylon

Nylon Bearing Roller for Windows/Doors/Drawers



Barras de nylon para mecanizado y piezas obtenidas



Figura 2.4.2.6.3.- Rodamiento de nylon y barras de nylon para mecanizado y piezas obtenidas.

Desde hace ya algunos años los nylons cuentan con un fuerte competidor, las resinas acetálicas, las cuales presentan superior resistencia a la fatiga, mayor resistencia a la fluencia y también mayor resistencia al agua que las poliamidas. Bajo condiciones medias de humedad, los nylons son superiores en resistencia al impacto y en resistencia a la abrasión.

Cuando se considera que un nylon es apropiado para una determinada aplicación, es necesario antes de elegir el tipo de poliamida, tener en cuenta las propiedades mecánicas, la resistencia al agua y la facilidad de procesado de los mismos. Así, el nylon 6,6 presenta las mejores propiedades mecánicas, pero, por otra parte, es el que presenta mayores dificultades de procesado y tiene un valor de absorción de agua alto. El nylon 6 es el más fácil de procesar, pero tiene propiedades ligeramente inferiores al nylon 6,6.

En medicina y farmacia se utilizan objetos moldeados y esterilizables fabricados con poliamidas. Debido a su durabilidad, y a pesar de su mayor costo, los peines de nylon para el cabello han encontrado una amplia aceptación. En la figura 2.4.2.6.4 puede verse un peine de nylon y un hilo de nylon para sutura quirúrgica.



Figura 2.4.2.6.4.- Peine de nylon y un hilo de nylon para sutura quirúrgica

Las películas de nylon se emplean cada vez más en aplicaciones de embalaje para productos alimenticios y farmacéuticos. El valor del nylon para estas aplicaciones estriba en la posibilidad de hervir la bolsa con los alimentos dentro y en la baja transmisión del olor. Se producen películas multicapa con poliamida. Lo que confiere, a la película, propiedades de barrera contra gases, olores, resistencia al calor, buenas propiedades mecánicas y buena termoformabilidad. En la figura 2.4.2.6.5 pueden verse ejemplos de filmes pentacapa usados para empaquetado.

## Filmes pentacapa coextruidos en burbuja /1

Resinas: LDPE, LLDPE, mLLDPE, MDPE, HDPE, EVA, coPP, coPA, PA6, EVOH, Adhesivo, Ionomero.

**PE** abastece alta barrera al agua, sellabilidad.

**PA (Nylon), EVOH (Etileno Vinil Alcohol):** proporcionan propiedades barrera.

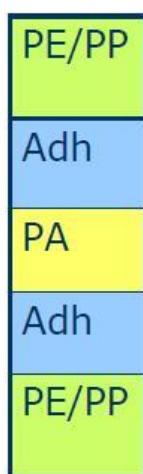
**PA** abastece: alta barrera a los gases ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) y a los aromas, alta resistencia al calor, buenas propiedades mecanicas, buena termoformabilidad.

**EVOH** abastece superior barrera al  $O_2$  y al vapor de agua (humedad).

**Adhesivo / Tie:** copolimero acido anhidride maleica, para adhesion entre PA o EVOH y el PE.

**Ionomero (Surlyn™):** abastece resistencia mecanica y quimica, sellabilidad, apto contacto alimentos.

### Estructuras simetricas de film pentacapa con PA



Estructura film pentacapa tipo simetrico (una capa PA).

Espesor total del film:  $50 \mu \div 250 \mu$ .

Contenido de PA en el espesor total depende de la aplicacion ( $5 \div 30\%$ ): el espesor minimo en  $\mu$  depende de los requerimientos del Cliente final (minimo espesor que garantiza las propiedades barrera del empaque)

Variantes de Estructura:

**PE/tie/PA/tie/PE**

**PP/tie/PA/tie/PE**

**PE/tie/PA/tie/PP**

**PP/tie/PA/tie/PP**

### Ejemplos de filmes pentacapa para empaque



Figura 2.4.2.6.5.- Filmes de nylon

Aunque los nylons no se consideran generalmente como aislantes eléctricos, debido a su tenacidad y en cierto grado a su resistencia a la temperatura, se han abierto camino en este sector (arrollamientos y bobinas, y bloques terminales). Las ventajas que presentan en ciertos aspectos las resinas acetálicas y los policarbonatos han mermado considerablemente la aplicabilidad del nylon en este campo del aislamiento eléctrico.

Las poliamidas se emplean en la elaboración de hilos o filamentos según tres procesos: seco, húmedo y a partir de la hilatura de masa fundida. Se les emplea en el moldeo de piezas técnicas por inyección y para fabricar perfiles, láminas y películas por extrusión (Figura 2.4.2.6.6).



Figura 2.4.2.6.6.- Filamentos, piezas técnicas y películas de nylon.

Todo nylon que se precie de tener una mínima calidad ha de ser estabilizado, o sea, calentado en hornos de atmósfera controlada con nitrógeno a temperatura cercana a la fusión durante varios días para eliminar las tensiones internas que evita que salgan fisuras al mecanizar.

Todas las poliamidas absorben agua con el tiempo. La colada menos, aunque suficiente, para tener que prever unas variaciones dimensionales importantes y agravadas por el alto coeficiente de dilatación que en general tienen todos los plásticos sin excepción. Esta propiedad requiere tener un gran cuidado con las medidas finales y prever unas tolerancias, dependientes de la temperatura, que en cojinetes y casquillos como mínimo debe ser del 3 % del espesor del casquillo. De lo contrario, hay peligro de deterioro puesto que el gripaje no existe en los plásticos.

La velocidad de deslizamiento máxima, sin lubricación del nylon sobre el acero depende de la carga. Para cargas pequeñas no se puede pasar jamás de 2m/s (velocidad lineal), aunque se recomienda quedarse a la mitad.

Las poliamidas con carbón-grafito, aceite, o disulfuro de molibdeno, son recomendadas para aplicaciones en casquillos o guías de deslizamiento con una cierta garantía de funcionamiento para la obtención de unos resultados inmejorables.

Muchas veces, el Nylon 6 responde exitosamente donde metales y otros materiales fallan.

Sus nombres comerciales más comunes: GRILON, NYLON, ERTALON, SUSTAMID, ETC.

Existen dos tipos básicos y diferentes de poliamida 6: la extrusionada y la colada.

La colada puede llevar aditivos antiabrasión y lubricantes, siendo siempre superior en características a la extrusionada, aunque esta última aguanta mejor los impactos

El nylon12, especialmente, se utiliza en forma de film para el envasado de alimentos (precocinados, carnes, quesos, etc.) aprovechando su baja permeabilidad al oxígeno. Generalmente el film empleado es un laminado

resultante de la coextrusión de “nylon” y polietileno con un sello de vinilacetato en la interfase, pues la adhesión entre ambos materiales no es buena. Así se consigue también una buena barrera al vapor de agua, que conserva los alimentos frescos más tiempo en ambientes secos.

#### Pladinyl (nylon 6 por colada).

Este plástico es especialmente diseñado para fabricar piezas mecánicas tal como, ruedas, engranajes, descansos, polines, poleas y en general todo tipo de piezas mecánicas para alta carga. Dadas las condiciones de proceso del PLADINYL, éste posee propiedades mecánicas muy superiores a otros tipos de Nylon.

El PLADINYL STANDAR (PLADINYL S) viene en color verde oscuro ([Figura 2.4.2.6.7](#)). También es fabricado el PLADINYL con aditivos que lo hacen muy autolubricante el cual se denomina PLADINYL-M y es de color amarillo



Figura 2.4.2.6.7.- PLADINYL S

Por su parte, el nylon 6,6 es uno de los plásticos más utilizado en ingeniería. Se fabrican con él engranajes, bujes, cojinetes, levas, poleas, ruedas, ruedas de cadena, engranajes autolubricados, sellos, partes de válvulas, arandelas, piezas, etc. Como ejemplo, se tiene al Nylamid, que un plástico a base de nylon que sustituye a los metales

Las ventajas de las piezas fabricadas en Nylamid contra las piezas metálicas son:

- Resulta más económico en unidad de volumen, comparándolo con los metales suaves y otros materiales
- Evita la instalación de costosos sistemas de lubricación
- Fácil de maquinar, por lo que se reducen los tiempos muertos por reposición de partes de equipo al ser fabricadas en este material.
- Su ligereza facilita el trabajo de los motores, por lo que se ahorra energía y se prolonga la vida útil del equipo.
- Pesa de 2 a 8 veces menos que los metales que sustituye.
- Por sus características de absorber impacto se gana tener una maquinaria más silenciosa. Además de que soporta cargas que pueden fracturar los dientes de piezas de metal.
- Dieléctrico. Es ideal para piezas que van en equipos eléctricos o electromecánicos.
- Seguro, al no generar chispas, es segura su aplicación en ambientes inflamables, explosivos o altamente combustibles
- Además de ser autoextinguible.

Nylamid es el plástico de ingeniería para la sustitución de piezas mecánicas gastadas o averiadas que por sus propiedades ofrece el menor tiempo de retorno a su inversión.



Figura 2.4.2.6.3.-Piezas y barras para mecanizar de Nylamid.

#### 2.4.2.7.- Producción de fibras e hilos de Nylon-6 y Nylon-66.

Todas las poliamidas lineales comerciales que funden por debajo de 280°C son fundidas alrededor del punto de fusión en fibras porque el proceso es más barato.

Las fibras poliamídicas son fabricadas por hilado en punto de fusión (o extrusión) seguidas por texturizado (o estirado). En hilado, el polímero fundido se lleva desde un extrusor a una grilla metálica caliente, o directamente desde el proceso de polimerización continua a la máquina hiladora. El polímero fundido atraviesa un filtro y un hilador. Los filamentos fundidos que surgen son apagados a través de aire de flujo cruzado en una chimenea vertical, atenuado parcialmente en el estado fundido para lograr la densidad lineal del hilado deseado y parcialmente en el estado sólido para desarrollar algún grado de orientación.

Los filamentos convergen y la preparación final es aplicada al hilo para proporcionar lubricación y protegerlo de la estática al enrollarlo en un carrete. En un proceso de dos pasos, los paquetes de hilados se retrasan primero en un área acondicionada para mantener su integridad. Los hilos se estiran entonces a un 30 a 600% de su longitud original, produciendo una mayor resistencia a la tensión, estiramiento menor, y cristalización orientada. El proceso del dibujo se controla y se modifica para lograr las propiedades del hilo para el uso específico.

El dibujo convencional se usa para tenacidad moderada (ropa de hilado plano), y se aplica calor, seguido por un paso de relajación en caliente para alta tenacidad (hilos de cubiertas de bajo estiramiento). Para las alfombras y algunas aplicaciones de la ropa, los hilos planos son texturados para impartir suavidad y cobertura de fabricación. Las combinaciones de dos o más de los pasos anteriores en procesos consecutivos, como hilado - estirado o hilado – estirado - texturado, reduce costos industriales. Además del hilo de filamento

continuo, el nylon se ofrece también en estopa, y formas de flóculos. Otro producto es hecho cortando hilos del filamento continuo en longitudes de 3 a 20 cm, este tipo de fibra puede ser procesado y mezclado con fibras naturales como por ejemplo lana y algodón.

### Proceso de hilado de hebras de filamento continuo.

En el primer proceso comercial de hilado de nylon, los pellets de polímero eran almacenados bajo nitrógeno a presión en una tolva hermética desde la cual fluían por gravedad a un rollo plano de 17 cm de diámetro calentado por un sistema central de Dowtherm. La presión de nitrógeno transportaba al polímero fundido a una bomba de engranajes, la cual forzaba al flujo a través de un filtro de arena y a una máquina hiladora; las temperaturas de operación se mantenían por un simple intercambiador de calor.

Los filamentos fundidos eran templados en una chimenea con paneles laterales con aire ambiente en contracorriente, y los filamentos templados convergían sobre una guía cerámica para formar el hilo simple. El acabado se aplicaba con un rodillo y el hilo era doblado sobre una bobina a unos pocos cientos de metros por minuto. El hilado era estirado, y luego doblado.

El proceso de polimerización continua del nylon utiliza directamente máquinas de hilado acopladas en forma directa, eliminando la necesidad de los pellets de polímero. La polimerización continua se utiliza para indumentaria de nylon, alfombras, filamentos industriales, y fibras cortadas. Otro avance en este campo fue el reemplazo de crisoles de red por extruders horizontales o verticales para la fundición de los pellets.

El polímero fundido debe enviarse rápidamente a la máquina de hilado en cantidades controladas, pues de lo contrario el tamaño de los filamentos variarán y los productos finales serán inaceptables estéticamente o en funcionamiento. Una bomba de medición provee el flujo exacto de polímero fundido por unidad de tiempo contra presiones de 70 MPa y a 300 C.

El polímero puede contener residuos de catalizadores, partículas tipo gel, aditivos precipitados, etc., los cuales obstruyen los agujeros de la hiladora. Por lo tanto el polímero debe filtrarse y someterse a esfuerzos de empuje para lograr la homogeneidad deseada. Esta operación se realiza en una cavidad cilíndrica de 3.7 cm de diámetro, 3.7 cm de profundidad y rellena de capas de diferentes tipos de arena con las más finas en el extremo inferior y las más toscas en el extremo superior, con mallas que retienen la arena en su lugar. Más recientemente, las capas de arena han sido reemplazadas por pantallas especialmente diseñadas y metal sinterizado. Estos packs deben minimizar la posibilidad de puntos de estancamiento donde el polímero pudiera degradarse térmicamente.

En el mercado están disponibles máquinas hiladoras de disco de 500 a 4000 agujeros. Los filamentos fundidos entran al tope de una torre o chimenea, donde son templados o enfriados por aire a contracorriente. El flujo de aire se controla cuidadosamente para evitar la turbulencia. Hacia el fondo de la chimenea, los filamentos convergen para formar la línea de hilo en forma de V con husillos de cerámica cruzados. Esta línea de hilo pasa al piso, debajo del cual se aplica el acabado, y el hilo es enrollado sobre las bobinas de la hiladora. Los carreteles ovillan bobinas de 10-25 kg con dos o más por carrete y a velocidades de 6000 m/min. Carreteles automatizados cambian las bobinas mecánicamente para la operación continua.

Alternativamente, el hilado múltiple puede alimentarse directamente desde un proceso continuo de polimerización. Las líneas de alimentación del polímero fundido se hacen tan cortas como sea posible, y el polímero se distribuye a una serie de bombas y luego a hiladoras donde se forma la fibra. El hilado pasa a chimeneas de templado, acondicionadores de tubo, sobre rodillos de acabado y finalmente a los carreteles. Se utilizan carreteles adicionales para el cambio rápido de un nuevo rollo para evitar la pérdida de hilado. El hilo luego pasa a un transportador monorriel para las áreas de estiramiento. De los varios pasos del proceso de hilado, la filtración, extrusión, templado, y la aplicación de materiales de finalización son probablemente los más significantes en términos de su efecto sobre la calidad, resistencia y uniformidad de las fibras.

En una planta que produce aproximadamente 40.000-60.000 t/año de fibras industriales, un gran número de hebras se hilan simultáneamente. Es deseable que cada extremo de la hebra sea de calidad uniforme a lo largo de su longitud con el objeto de lograr las especificaciones requeridas por la industria. Pueden lograrse extremos con más de 140 filamentos. Como regla general, cualquier defecto más grande que el 20% del diámetro del filamento puede resultar en una rotura. Un extremo simple con diferente orientación, diferente tratamiento térmico, o cambio en la humedad puede resultar en una raya en el género final. Por lo tanto, cualquier porción del polímero en el hilado debe ser tan reológicamente uniforme como sea posible.

Tanto como se incremente la velocidad de las bobinas de los carreteles, las regiones amorfas y cristalinas se vuelven más orientadas con respecto al eje de la fibra. Como resultado, la elongación y el estiramiento residual decrecen y la tenacidad se incrementa. Por ejemplo, en velocidades de 500 m/min, la elongación puede ser del 400-500% dependiendo de otras condiciones como el peso molecular del polímero, la temperatura de fusión, y el tex por filamento. A 1000 m/min, la elongación puede ser de 200-300% y declina al 60-70% para 3500 m/min. A 6000 m/min, el hilado requiere estirado para desarrollar las propiedades necesarias en aplicación para indumentaria.

#### Proceso de estirado.

Continuamente el hilado se estira para desarrollar propiedades más satisfactorias. Una de las primeras formas de llevar a cabo el estirado era utilizar una máquina estiradora - dobladora, la cual estiraba y doblaba el hilado para hacer más cohesivas las hebras. Las bobinas de hilado se llevaban a esta máquina donde el hilado era estirado mediante su remoción de la bobina a una velocidad determinada, deteniéndose bruscamente por la acción de una chaveta caliente, y pasado sobre rodillo caliente de estiramiento, el cual rotaba más rápido que la velocidad de alimentación, según cantidad deseada de estiramiento.

#### Proceso de hilado y estirado.

La combinación de los proceso de hilado y estirado reducen los costos de manufactura. Cuando se combina con la polimerización continua, este proceso se prefiere para hilados de filamento de nylon. La principal diferencia de este proceso es la adición de cuchillas de estiramiento y un equipo de relajación. El grado de estiramiento afecta las propiedades, como la tenacidad y la elongación. Si el grado de estiramiento se incrementa, generalmente aumenta la tenacidad y la elongación decrece. Como resultado, los grados más altos de estiramiento se utilizan para hilados de neumáticos. Para alfombras e indumentaria los grados son menores.

#### Texturado.

En general, los hilados texturados son hilados de filamentos con mayor volumen aparente o se hacen más extensibles por la distorsión mecánica de los filamentos. La distorsión puede producirse por el arqueado de los filamentos bajo una carga de compresión, por el doblado sobre un borde de pequeño diámetro, o por el doblado completo de las hebras. Los hilados arqueados de nylon pueden ser de tex fino (1.7-22 tex) para géneros tejidos, texturados y en forma de red para aplicaciones en indumentaria, o bien, de tex pesado (110-400 tex) para alfombras. Los hilados se texturan para obtener mayor recuperación desde la deformación, un sentido más placentero al tacto, mayores propiedades de recubrimiento y mayor calidez. Los requerimientos de uniformidad en la textura para hilados de filamentos continuos texturados son mucho más exactos que los de los hilados cortados.

Para obtener una textura estable al teñido y al lavado y con alta recuperación de los esfuerzos aplicados durante el lavado o uso de los productos finales, se requiere la operación de asentado por calor.

#### Producción de fibra cortada.

La producción de fibras cortadas es mucho más simple que los hilados de filamentos, debido a que la rotura de un filamento en el proceso de hilado no es problemática, y la uniformidad de los filamentos no es crítica ya que los hilos cortados son mezclados. Muchos cientos o miles de filamentos pueden hilarse en una máquina de hilado, y muchos de los hilos pueden combinarse en un sistema de estirado, rizado y cortado. La polimerización se combina con el hilado para bajar los costos de procesamiento. Así como para los hilados de filamento, el polímero se funde en hiladores, los filamentos se templan, y se aplica la terminación. Los hilos luego se combinan para formar una estopa, la cual es estirada por su paso por rodillos calientes. En este paso puede aplicarse también la operación de acabado.

### Secciones transversales modificadas.

Los orificios convencionales de las hiladoras son circulares. Los métodos mejorados de maquinado, los avances en la tecnología de producción de fibra, y el estudio del efecto de las fibras perfiladas, por ejemplo, con secciones no circulares, en las características de la fibras (brillo, opacidad, permeabilidad al aire, resistencia a las manchas, aislamiento al calor) han dado mayor importancia a la producción de filamentos de secciones modificadas. El equipo de hilado y el proceso de producción para la producción de estos filamentos son similares a los equipos utilizados para filamentos de sección circular, excepto por la forma del orificio de la hiladora. Algunas de las condiciones del proceso que facilitan la producción de secciones bien definidas son la mayor viscosidad en estado fundido, la menor temperatura del polímero, y el templado rápido.

Los orificios de forma no circular se realizan en máquinas de electroerosión.

Un método de hilado depende de la coalescencia o fusión del flujo fundido debajo de la hiladora con la consecuente formación de filamentos simples no circulares. Otro método consiste en la extrusión del polímero fundido a través de los capilares perfilados, los cuales imponen la forma básica de la fibra.

El hilado simultáneo de una combinación de filamentos, el 50 % redondos y el 50% perfilados, reduce la densidad del paquete de fibras, y a su vez imparte calidez y permeabilidad a la humedad al género textil. Se producen también filamentos de secciones huecas con el apropiado arreglo y diseño de los orificios, tal que el flujo fundido coalezca bajo la hiladora. Otro método es la inyección de gas en el filamento durante el estado fundido.

### Proceso de acabado o terminación.

Las funciones principales del acabado de la fibra son la de proporcionar lubricidad a la superficie y dar cohesión al hilado. En cualquier punto donde una fibra entra en contacto con otra superficie, es esencial la presencia de un lubricante para mantener la forma de la fibra. Desde la formación de los filamentos hasta que éstos llegan al producto final, debe realizarse el acabado para prevenir el daño a la fibra durante su procesamiento. Las causas principales de la rotura de los filamentos durante el estirado son la existencia de tensión excesiva y la generación de carga estática sobre el hilado. Estas se generan por la fricción entre filamentos y por la fricción generada cuando pasan por el husillo y por el calentador del proceso de estirado. Estos pasos generan calor, por lo cual se hace imposible la operación sin una adecuada protección por lubricación.

El acabado generalmente es una emulsión o una mezcla soluble en agua de uno o más lubricantes y un agente antiestático, que evita la carga estática que podría provocar la repulsión entre los filamentos dando un hilado de pobre cohesión. En general se agregan agentes humidificantes para la mejor distribución del acabado sobre el hilado. La concentración del acabado sobre la fibra, luego de la evaporación del agua es de aproximadamente 0.3-0.8% en peso.

### Producción de Velcro.

Las cintas velcro consisten de dos tipos de cintas de poliamida (nylon 66), uno llamado garfio o gancho, cubierto por cientos de garfios delgados (aproximadamente 50 unidades por cm<sup>2</sup>), y otro llamado lazo, formado por cientos de rizos delgados (también aproximadamente 50 unidades por cm<sup>2</sup>) Estas cintas son unidas por contacto y pueden ser fácilmente reabiertas por separación o acción de pelar. Cuando están

cerradas, los ganchos de una cinta penetran los rizos de la otra, creando un cerrado ajustado, versátil y seguro. La aplicación de una fuerte presión, genera una buena acción de cerrado.

En la figura 2.4.2.7.1 puede verse el detalle de las dos superficies que forman el velcro (Garfios y Rizos).

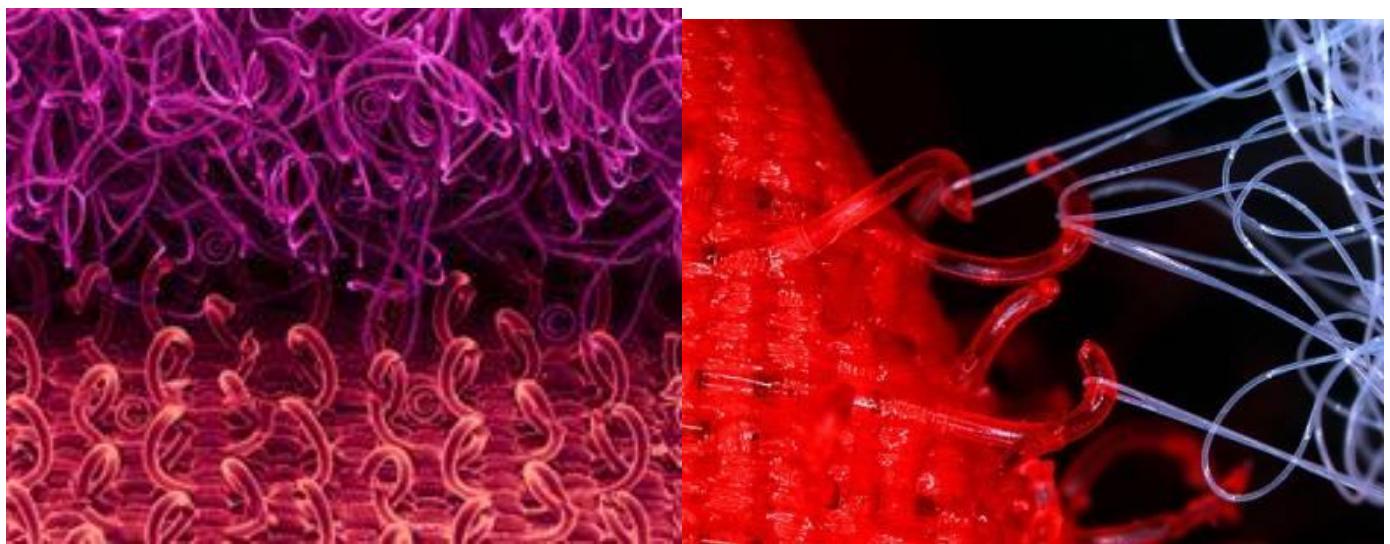


Figura 2.4.2.7.1.- Detalle de las dos superficies que forman el velcro.

La cinta velcro (pegapega) puede ser lavada y secada, ya que no es una cinta metálica, no es corrosiva y tampoco se oxida. Esta cinta es resistente al calor, frío y a químicos ácidos y alcalinos. En su proceso es examinada abriéndola y cerrándola 15000 veces.

La cinta velcro puede ser hecha de nylon a través de un proceso que envuelve tejido, baños continuos de teñido, lavado, cosido especial, corte de los ganchos, corte en tiras, inspección, tejido, corte a medida y bobinado, para proporcionar una amplia variedad de productos en artículos para bebés, productos tejidos caseros, cuidado del cabello, ropa de moda, muebles del hogar, alfombrado, equipos de filtración, pelucas, guantes, artículos de cuero, calzados y bolsas, empaques de vinilo y plástico, equipos militares, productos médicos y de salud, sistemas de sonido, partes de automóviles, juguetes y juegos, productos de lona, equipos de campamento y excursión, artículos deportivos, y en la exhibición y venta de instrumentos. Este producto es utilizado para cualquier función relacionada con botones, cremalleras y corbatas. Las cintas pegapega no son un producto barato, pero los productos producidos con esta característica de ingeniería cumplen con su uso final.

#### 2.4.2.8.-Poliaramidas (Poliamidas aromáticas).

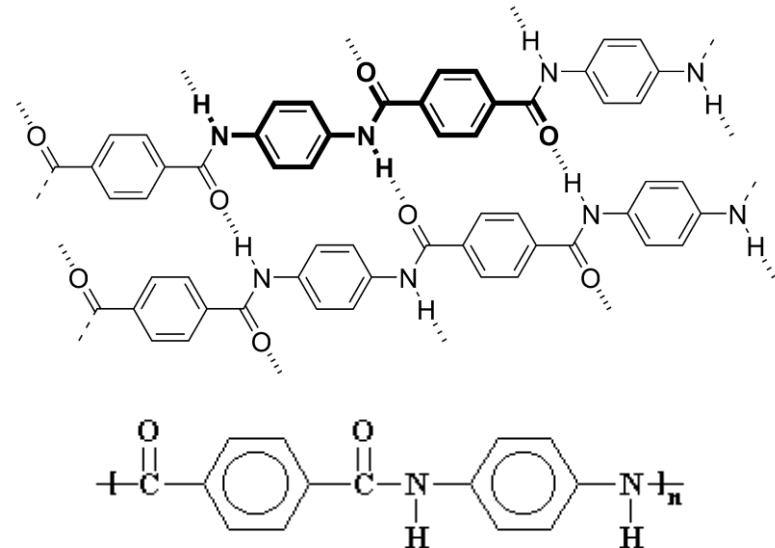
Las poliamidas aromáticas o también llamadas poliaramidas se caracterizan por poseer una elevada rigidez esquelética debido a los grupos aromáticos que contienen. Los puntos de fusión de estas poliamidas se encuentran frecuentemente por encima de la temperatura de descomposición y son menos inflamables que las poliamidas alifáticas.

Se han desarrollado poliamidas aromáticas (o aramidas) a base de ácidos iso y tereftálico y fenilendiaminas, que se condensan por polimerización interfacial (las aminas disueltas en agua, los cloruros de acilo en un disolvente orgánico, reaccionando en la interfase) y disponen de un grado de cristalinidad muy elevado, no predecible en el caso de la m-fenilenisoftalamida, dada su asimetría molecular.

Lo que distingue a las poliamidas aromáticas de las alifáticas (nylons tradicionales) es, naturalmente, su composición química y sus propiedades. A continuación se muestran en la tabla siguiente las temperaturas de transición vítrea y de descomposición de algunas poliamidas alifáticas y aromáticas, donde se observa la gran

diferencia de estabilidad térmica de ambas familias. Hay que añadir que las poliamidas aromáticas presentan además mejores niveles de resistencia mecánica y química.

La poli-parafenilentereftalamida (PPTA) ([Figura 2.4.2.8.1](#)), que se comercializa con los nombres de “KEVLAR” (Du-Pont) proporciona unas fibras de altísima resistencia a la tracción que se utilizan en la fabricación de cables, neumáticos y en la preparación de materiales compuestos de matriz orgánica. Pertenece a la clase liotrópica de termoplásticos designados como cristales líquidos. Tipos especiales de este material sustituyen al amianto en trabajos tan duros como el de las pastillas de los frenos de automóviles. También se preparan pastas selladoras y adhesivos aptos para trabajar a temperaturas de casi 200 °C.



In Kevlar the aromatic groups are all linked into the backbone chain through the 1 and 4 positions. This is called *para*-linkage.

Figura 2.4.2.8.1.- Estructura química del Kevlar. Punteado: Puentes de hidrógeno.

La síntesis de este polímero ([Figura 2.4.2.8.2](#)) se lleva a cabo a través de una polimerización por pasos a partir de la p-fenilendiamina y el dicloruro del ácido tereftálico.

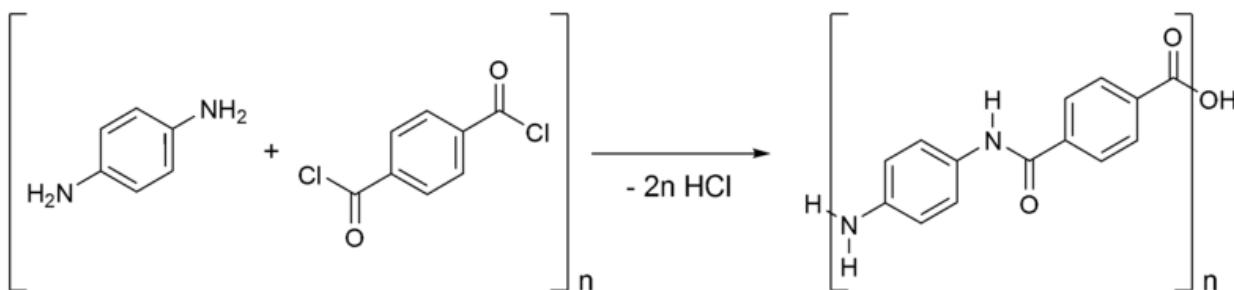


Figura 2.4.2.8.2.- Síntesis química de Kevlar a partir de (para-fenilendiamina) y cloruro de tereftaloilo.

Esencialmente hay dos tipos de fibras de Kevlar: Kevlar 29 y Kevlar 49.

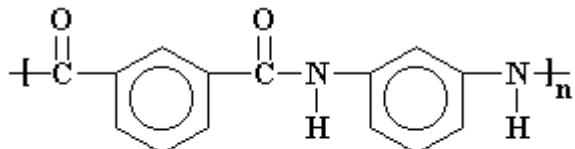
El Kevlar 29 es la fibra tal y como se obtiene de su fabricación. Se usa típicamente como refuerzo en tiras por sus buenas propiedades mecánicas, o para tejidos. Entre sus aplicaciones está la fabricación de cables, ropa resistente (de protección) o chalecos antibalas.

El Kevlar 49 se emplea cuando las fibras se van a embeber en una resina para formar un material compuesto. Las fibras de Kevlar 49 están tratadas superficialmente para favorecer la unión con la resina. El Kevlar 49 se

emplea como equipamiento para deportes extremos, para altavoces y para la industria aeronáutica, aviones y satélites de comunicaciones y cascos para motos.

Esta poliamida contiene grupos aromáticos (se trata de una aramida) y hay interacciones entre estos grupos, así como interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos amida. Por estas interacciones, las fibras obtenidas presentan unas altas prestaciones al quedar perfectamente orientadas las macromoléculas en la misma dirección y muy bien empaquetadas.

La poli-metafenilenteralamida (Figura 2.4.2.8.3), comercializada primeramente por Du-Pont con la marca registrada de “NOMEX” se caracteriza por su alta resistencia a la llama y al calor (llega a resistir 100 horas a temperaturas de 250 °C), por lo que se usa hilada en tejidos con los que se confeccionan monos para bomberos, conductores de coches de carreras, etc. También encuentran un buen mercado en tejidos para filtros de gases industriales y papeles para aislamiento de motores y aparellaje eléctrico.



**In Nomex the aromatic groups are all linked into the backbone chain through the 1 and 3 positions. This is called *meta*- linkage.**

Figura 2.4.2.8.3.- Estructura química del Nomex. Punteado: Puentes de hidrógeno.

Los papeles “NOMEX” pegados con adhesivos de “KEVLAR”, son la base de la fabricación de un material con alma en forma de nido de abeja (“honeycomb”), que se monta entre dos láminas paralelas, formando paneles estructurales tipo «sandwich» de baja densidad (32 a 64 Kg/cm<sup>2</sup>), alta rigidez y resistencia a la flexión, ininflamables y autoextinguibles, que encuentran numerosas aplicaciones en la industria aeroespacial, aeronáutica y en la fabricación de todo tipo de vehículos (concretamente como suelos de carga).

Las aramidas poseen módulos extremadamente altos, resistencia térmica excelente, puntos de fusión elevados, en muchos casos mayores de 500 °C, que se encuentran a veces por encima del punto de descomposición, baja inflamabilidad y mejor resistencia a la oxidación que las poliamidas alifáticas.

#### Aplicaciones del Kevlar y del Nomex.

El Kevlar, en combinación con Nomex, es utilizado en una gran gama de productos hoy en día. Entre ellos, es utilizado para los chalecos y cascos antibalas, también en el desarrollo de cables ópticos, cordones para escalar, llantas, partes para aviones, canoas, raquetas de tenis y más.

Chaleco de protección antibalas y antiimpactos está fabricado con una combinación de Kevlar y Nomex, donde el Nomex proporciona una resistencia adicional ante el fuego, las explosiones y la abrasión. Protección para las fuerzas de seguridad: Los policías necesitan ser equipados y entrenados para ocuparse de situaciones violentas y peligrosas, y esto significa tener la mejor ropa protectora personal posible. El chaleco se puede diseñar para balas, puñaladas, protección de impactos, o cualquier combinación de éstos. El equipamiento debe proporcionar también protección contra el fuego, el calor y el ataque químico. Estos elementos son fabricados en la actualidad a base de Kevlar y Nomex, los cuales nos garantizan estas propiedades además de ser cómodos y ligeros.



Un campo donde juegan un papel fundamental las ropas fabricadas a partir de Nomex y Kevlar es el de la equipación de los Tedax, desactivación de explosivos.



Protección para las fuerzas armadas. El Kevlar se utiliza para muchos usos militares que se extienden en muchos ámbitos: la fragmentación y la protección antibalas, equipos antiminas, los bolsos de los paracaídas del asiento del eyector y los guantes protectores, entre otros. El Kevlar es hasta cinco veces más fuertes que el acero sobre una base del igual peso, por ejemplo, los cascos de Kevlar son más resistentes a los fragmentos de metralla que sus precursores de acero. Los usos militares para el Kevlar incluyen el chaleco antibalas, toda la ropa del uniforme militar, cascos, guantes, cargadores, portadores de explosivos e incluso mantas balísticas.

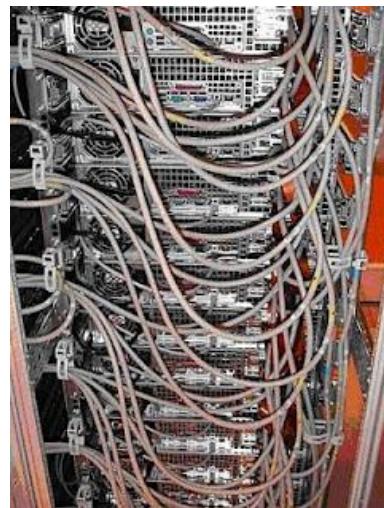


Fuego y protección contra el calor. El Nomex se utiliza para la fabricación de la ropa protectora antiincendios que se extiende desde los uniformes de la tripulación aérea hasta la ropa interior de los soldados. La comodidad del Nomex, que puede ser tejido o ser hecho a punto incluso, se diseña específicamente para proporcionar transpiración. Además la ropa puede ser teñida en colores de camuflaje a la reflexión infrarroja.



Cada explosión causada por un misil, una bomba o una granada genera con frecuencia una bola de fuego. La munición y el combustible aceleran más dicho fuego particularmente en el interior de los aviones, vehículos de lucha armados y naves. La ropa fabricada a partir de fibras de nomex tiene una excepcional durabilidad, de hasta cinco veces mayor que el polyester/algodón usado para el mismo fin.

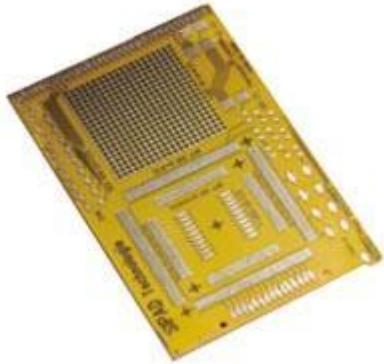
Aplicaciones eléctricas. Dondequiera que haya una necesidad del aislamiento eléctrico, hay generalmente productos de Nomex para satisfacer dichas necesidades. En sus variadas formas, sobre todo los papeles y los cartones prensados, podemos usarlo para aislamiento en transformadores, motores eléctricos, los generadores y todo tipo de equipos eléctricos.



Protección térmica. El Nomex se utiliza en todos los tipos de motores de CA y CC, en servomotores, a 13.6kV y en generadores industriales vapor-turbina 150MW. Los motores pueden alcanzar temperaturas considerablemente superiores a la de diseño debido a sobrecargas, humedad, desequilibrio de fases, en el arranque y la parada, etc.



Aplicaciones electrónica. El papel y el cartón prensado de Nomex se utiliza en equipos electrónicos por sus características ignífugas excepcionales. También ofrecen alta resistencia térmica y resistencia. Se utilizan generalmente en interruptores y controles, en dieléctricos, etc.



### 2.4.3.- Poliésteres lineales.

#### 2.4.3.1.- Introducción.

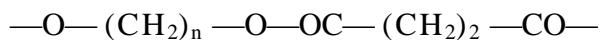
El poliéster es una categoría de polímeros que contiene el grupo funcional éster en su cadena principal.

Éster (éster de ácido carboxílico)	Éster carbónico (éster de ácido carbónico)	Éster fosfórico (triéster de ácido fosfórico)	Éster sulfúrico (diéster de ácido sulfúrico)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'\text{C}\text{---OR}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}\text{---C}\text{---OR}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO---P---OR} \\   \\ \text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \backslash \\ \text{O} \\ \text{---S---O} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}^2 \end{array}$

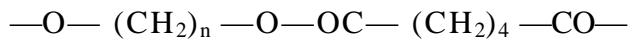
Los poliésteres que existen en la naturaleza son conocidos desde 1830, pero el término poliéster generalmente se refiere a los poliésteres sintéticos (plásticos), provenientes de fracciones pesadas del petróleo. Los poliésteres lineales son productos de condensación resultantes de la esterificación de ácidos dicarboxílicos saturados con alcoholes difuncionales. Las macromoléculas formadas son lineales, no reticuladas, y en consecuencia tienen las propiedades características de los termoplásticos.

Los poliésteres de la serie alifática, tales como:

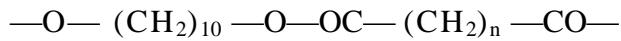
(1) polialqueno-succinatos



(2) polialqueno-adipatos



(3) polidecametileno-alcanodioatos



no tienen interés industrial, debido a su baja temperatura de fusión ( $T_m$ ) que, como se pone de manifiesto en la figura 2.4.3.1.1, es inferior a la del polimetileno (que coincidiría con un polietileno lineal), totalmente apolar.

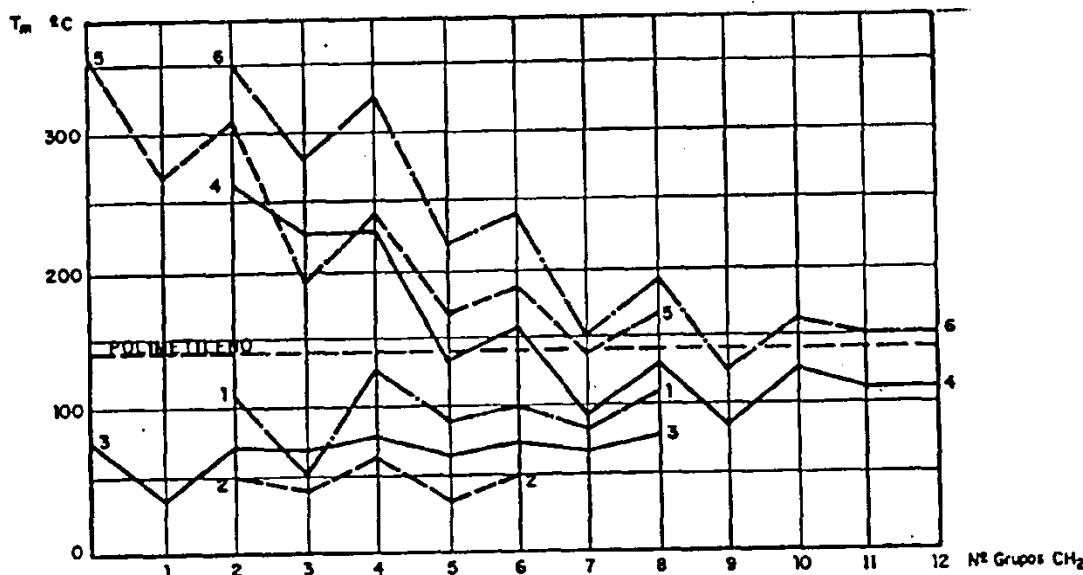
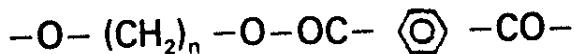


Figura 2.4.3.1.1.- Temperatura de fusión ( $T_m$ ) de algunos poliésteres de la serie alifática comparada con la del polimetileno (que coincidiría con un polietileno lineal), totalmente apolar.

Los poliésteres que tienen en su estructura repetitiva anillos bencénicos tienen temperaturas de fusión superiores al polimetileno y, contrariamente a lo que pasa en la serie alifática, esta temperatura disminuye con el número de átomos de carbonos metilénicos ( $-\text{CH}_2-$ ), como puede comprobarse en la figura 2.4.3.1.1 con las series:

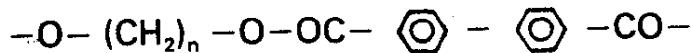
(4) polialquieno-tereftalatos



(5) poli-p-fenileno-alcanodioatos



(6) polialquieno-bifenil-4,4'-dicarboxilatos



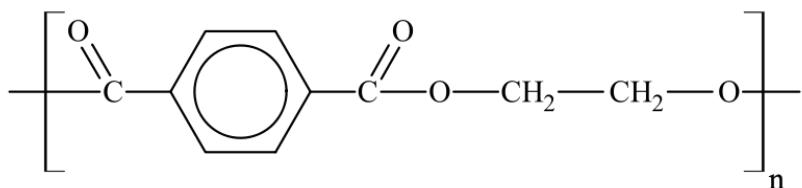
Se acepta generalmente que estos efectos reflejan diferencias en las posibilidades de movimiento de los segmentos de la cadena molecular de los distintos polímeros. Un poliéster con el grupo p-fenileno tiene restricciones de rotación axial que no tiene cuando se reemplaza dicho grupo por un metileno, por ejemplo. Este efecto rigidizador de los anillos bencénicos proporciona altos puntos de fusión a los polímeros que los contienen, tanto mayores, cuanto más frecuentes.

Se puede observar en la figura 2.4.3.1.1 que en todas las series la variación del punto de fusión al aumentar el número de grupos metilénicos se produce en zig-zag, correspondiendo valores menores de  $T_m$  a los compuestos con números impares de dichos grupos.

El descenso en el punto de fusión de los poliésteres alifáticos en relación al polimetileno se debe a la menor energía de rotación de los enlaces  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ , que tienen un notable efecto flexibilizador. Aunque los dipolos de los grupos carbonilo ocasionan fuertes atracciones intermoleculares, el efecto neto resultante es una disminución de  $T_m$ , tanto mayor cuanto mas abunden los grupos éster. Evidentemente la existencia de cadenas laterales dificulta la cristalinidad el material pierde características mecánicas.

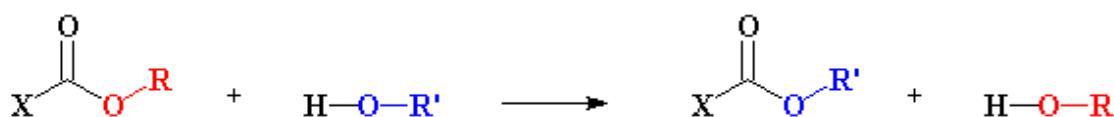
#### 2.4.3.2.- Polietilentereftalato (PET).

En la práctica industrial los poliésteres lineales más utilizados son los derivados del ácido tereftálico y de los dioles alifáticos, concretamente del etilenglicol deriva el polietilentereftalato (PET).



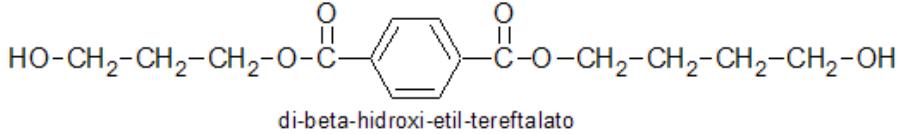
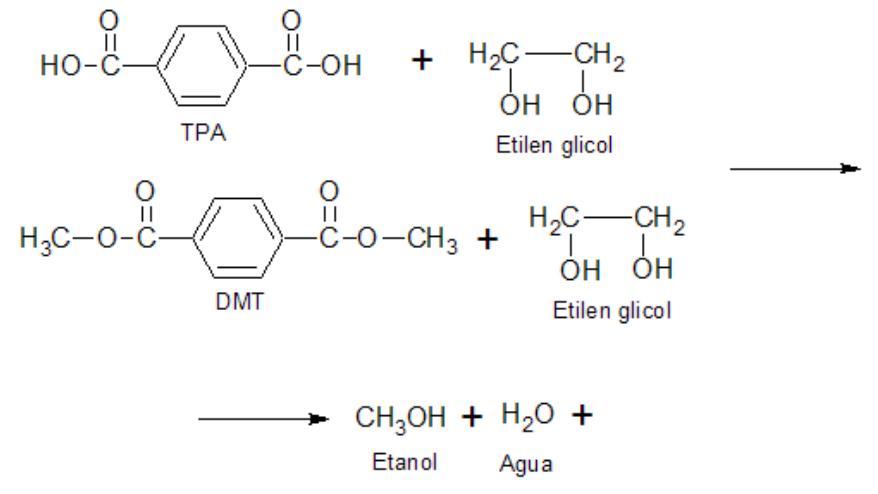
El polietilentereftalato se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol.

Se comienza con el dimetil tereftalato, que se hace reaccionar con etilenglicol a través de una reacción llamada transesterificación (Reacción entre un éster y un alcohol en la cual el grupo -O-R del éster y el grupo -O-R' del alcohol intercambian posiciones).

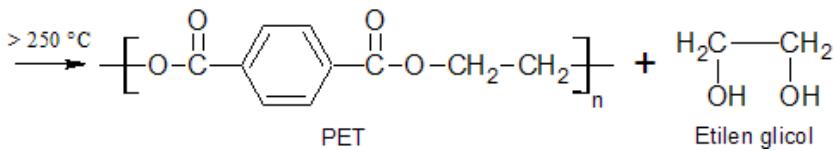


El resultado es el bis-(2-hidroxietil)tereftalato y metanol. Pero si calentamos la reacción a alrededor de 210 °C el metanol se evapora. Entonces el bis-(2-hidroxietil)tereftalato se calienta hasta 270 °C, y reacciona para dar el poli (etilén tereftalato) y, extrañamente, el etilenglicol como subproducto.

##### Esterificación



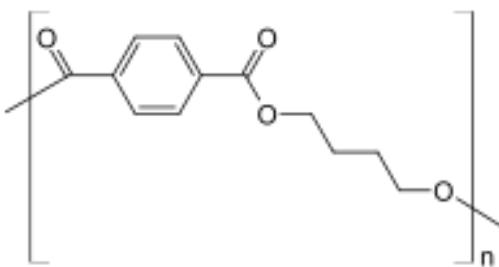
##### Policondensación



El anillo bencénico, no solo proporciona un aumento de la rigidez, sino, que además, proporciona una mayor resistencia química a la saponificación (reacción que produce la formación de jabones. La principal causa es la disociación de las grasas en un medio alcalino, separándose glicerina y ácidos grasos.).

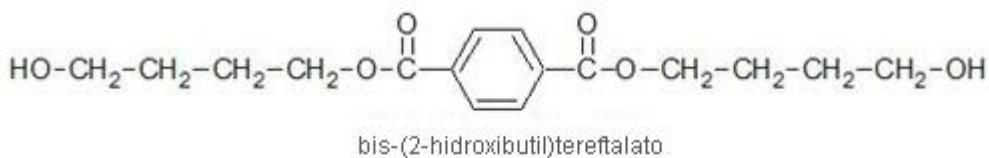
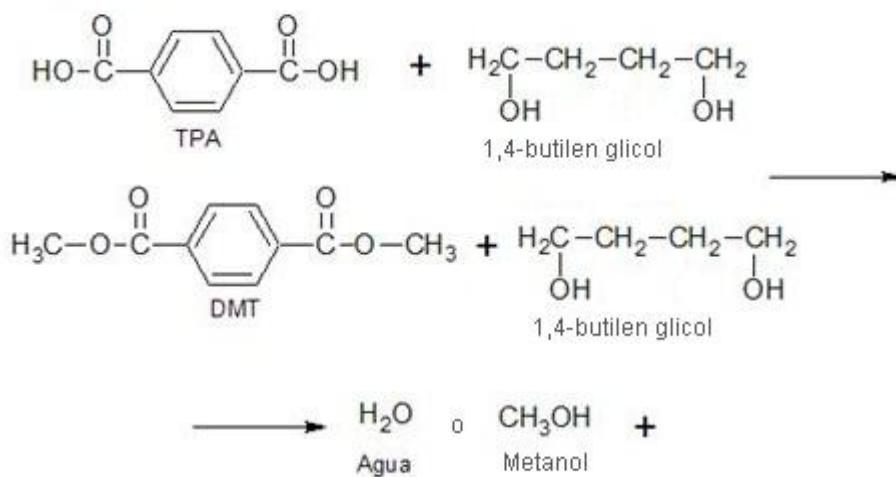
La resistencia a la tracción de estos materiales es consecuencia, fundamentalmente, de las atracciones polares entre los grupos carbonilo, por ello, de todos los polialquilenterftalatos, el más resistente es el del etilenglicol (PET), utilizándose también el polibutilenenterftalato (PBT) como copolímero, para modificar sus propiedades, ya que los enlaces —C—C— tienen también un efecto flexibilizante, rebajando la temperatura  $T_m$ .

El PBT presenta una estructura similar a la del PET, con la diferencia de presentar un grupo butileno en lugar de etileno.

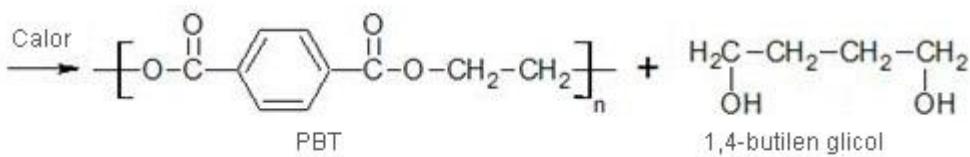


El PBT se sintetiza a partir de un butanodiol (1,4-buten glicol) y DMT o PTA (dimetiltereftalato o ácido tereftálico respectivamente) mediante esterificación y posterior policondensación.

#### Esterificación



#### Policondensación



En la reacción de esterificación, se elimina agua en el proceso del TPA y metanol en el proceso del DMT. La reacción de policondensación se facilita mediante catalizadores y elevadas temperaturas. La eliminación del glicol etilénico es favorecida por el vacío que se aplica en la autoclave; el glicol recuperado se destila y vuelve al proceso de fabricación.

Cuando la masa del polímero ha alcanzado la viscosidad deseada, registrada en un reómetro adecuado, se romperá el vacío, introduciendo nitrógeno en la autoclave. En este punto se detiene la reacción y la presencia del nitrógeno evita fenómenos de oxidación. La masa fundida, por efecto de una suave presión ejercida por el nitrógeno, es obligada a pasar a través de una matriz, en forma de spaghetti que, cayendo en una batea con agua se enfrián y consolidan. Los hilos que pasan por una cortadora, se reducen a gránulos, los cuales, tamizados y desempolvados se envían al almacenamiento y fabricación

El gránulo así obtenido es brillante y transparente porque es amorfo, tiene baja viscosidad, o sea un bajo peso molecular, I.V. = 0.55 a 0.65. Para volverlo apto para la producción de botellas serán necesarios otros dos pasos.

### Cristalización.

Con este término se describe el cambio de estructura de los polímeros semicristalinos y que consiste en el fenómeno físico con el cual las macromoléculas pasan de una estructura en la cual su disposición espacial es desordenada (estructura amorfa, transparente a la luz) a una estructura uniforme y desordenada (estructura cristalina, opaca a la luz) que le confiere a la resina una coloración blanca lechosa. El proceso industrial consiste en un tratamiento térmico a 130- 160 °C, durante un tiempo que puede variar de 10 minutos a una hora, mientras el gránulo, para evitar su bloqueo, es mantenido en agitación por efecto de un lecho fluido o de un movimiento mecánico.

Con la cristalización, la densidad del PET pasa de 1.33 g/cm<sup>3</sup> del amorfo a 1.4 del cristalino.

### Polimerización en estado sólido o post polimerización.

Esta es una fase ulterior de polimerización del PET.

El granulo cristalizado se carga en un reactor cilíndrico en cuyo interior, durante tiempos muy largos, es sometido a un flujo de gas inerte (nitrógeno) a temperatura elevada (sobre los 200 ° C).

Este tratamiento ceba una reacción de polimerización que hace aumentar posteriormente el peso molecular de la resina hasta los valores correspondientes de I.V. (0.72 – 0.86) idóneos para la fabricación de la botella. El aumento de la viscosidad intrínseca es directamente proporcional al aumento del peso molecular.

En esta reacción, mientras se ligan las moléculas, es eliminado parte del acetaldehído que se forma en la primera polimerización. Un buen polímero tiene valores de A.A inferiores a 1 ppm.

De estos reactores, se descarga PET de elevado porcentaje de cristalinidad (> 50) con viscosidad Grado para Botella (“Bottle Grade”).

Como ocurre con las poliamidas, la linealidad y simetría de las cadenas moleculares de estos poliésteres (obsérvese que, como regla general, no se utilizan anillos bencénicos en posición orto o meta) proporciona un alto grado de cristalinidad y, en consecuencia, una elevada resistencia a la tracción, cuando se orientan sus moléculas uni- o bidireccionalmente, lo que les hace especialmente idóneos para la fabricación de fibras y filmes de alta resistencia.

Sin embargo, así como otros materiales cristalinos (como el polietileno y el “nylon” 6.6 por ejemplo) cristalizan inmediatamente al enfriarse el fundido, el PET pasa a un estado metaestable, sobre todo cuando la velocidad de enfriamiento es muy alta, requiriéndose un control muy delicado para conseguir el desarrollo de la cristalinidad hasta el grado deseado, en una situación de equilibrio estable. Recientemente han salido al mercado tipos de PET denominados cristalizables (CPET) que desarrollan más fácilmente su cristalinidad.

Por tanto, el PET es un polímero de condensación producido mediante un proceso de polimerización en fase fundida continua, que produce un pellet cristalino y da el peso molecular final y la viscosidad intrínseca (inicial). El material debe ser secado antes de su procesamiento en un secador deshumidificador hasta un nivel menor al 0.005 %.

Si los pellets no son adecuadamente secados esto originará un desdoblamiento de la cadena molecular. Ese desdoblamiento es más fácil de comprender como un proceso inverso del que se usa para producir la resina PET. Como polímero vuelve a sus componentes químicos originales el efecto se advierte en forma de una degradación de sus físicas y estéticas, incluyendo la pérdida de transparencia, suavidad superficial y viscosidad intrínseca (I.V.). Una vez que la resina ha sido dañada por el desdoblamiento molecular, la única forma de salvarla es exponerla a una polimerización de estado sólido.

#### PET y APET (Polietilén tereftalato amorfó).

La diferencia real entre estos dos tipos de polímeros es muy difícil de detectar.

Ambos polímeros comienzan como cristalinos (opacos) cuando están en forma de pellets y se vuelven no cristalinos o amorfos (transparentes) durante la extrusión. Estos pellets antes de la extrusión son opacos y tienen aspecto muy similar al de los pellets de poliestireno de alto impacto (HIPS). Durante el procesamiento, el material se vuelve transparente y amorfó (no cristalino) como resultado del calentamiento hasta su punto de fusión (232 a 268°C) y se enfrián rápidamente por debajo de su temperatura de transición cristalina (60 a 76°C) cuando salen a través de la matriz y llegan a los cilindros de enfriamiento. Antes de su utilización en la línea de recuperación o en la línea de reprocesamiento del usuario, los pequeños trozos de PET deben ser recristalizados.

El proceso de recristalización usa calor para favorecer la re-unión parcial de las moléculas. Después de la primera pasada, cuando la pérdida es de 0.03 a 0.05, la I.V. cae en un promedio de 0.02 por uso, hasta que se estabiliza en aproximadamente 0.60 a 0.62. Sin embargo, la contaminación, el secado inadecuado, la degradación debida a recalentamiento durante la formación o deslizamiento durante la extrusión pueden provocar pérdidas prematuras de I.V y transparencia. Una vez que la recristalización se completa, los trozos están listos para secado y reutilización.

La contaminación y degradación debidas a condiciones inadecuadas de procesamiento son las causas principales de la pérdida de propiedades físicas y valor estético/ cosmético.

#### RPET (Polietilén tereftalato reciclado).

La “R” en esta denominación de material indicaba que el mismo había sido “re-polimerizado”. Los fabricantes de resina tenían que reintroducir el material recuperado en el reactor en la etapa de monómero intermedio, anterior a la polimerización primaria. RPET ahora sirve para denominar cualquier material reciclado. Existen tres tipos básicos usados generalmente por los procesadores industriales:

- PET postindustrial, que está constituido por los desechos propios del transformador).
- PET postconsumo.
- PET “perdido”, porque no existe ninguna documentación de su procedencia.

Generalmente, el RPET puede ser adquirido en forma de pedacitos no cristalizados, pedacitos cristalizados y pellets cristalizados. La fuente principal de todos los grados de PET postconsumo está formada por botellas de gaseosas recicladas, las cuales se separan y agrupan por reconocimiento de su forma y no por el símbolo de reciclado.

### PETG (Polietilén tereftalato glicol).

El polietilen tereftalato glicol es un copoliéster polímero. La cadena molecular del copoliester es más voluminosa que la cadena de un monopoliéster y, en consecuencia, tiene una tendencia a cristalizar sumamente reducida. Pese a ello, algunos miembros de la familia de copoliésteres son altamente cristalinos y por esta causa son opacos. El PETG no se modifica con ácidos, pero se usan mucho en lugar de ellos dos tipos de glicol y es amorfo.

Este material domina el mercado de los blisters medicinales y “clamshells”, que comparte con el PVC y en una proporción limitada con el polímero XT.

### CPET (Polietilén tereftalato cristalino).

Se denomina CPET al polietilén tereftalato cristalino. Este material es opaco y en su estado natural es completamente blanco. Casi todo el CPET se usa para producir envases para microondas y de comidas preparadas.

El CPET parte como PET de alta I.V. (de 1.0 a 1.04), una vez que se lo secó es mezclado con 3 % de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Como el LLDPE es inmiscible con el PET, actúa como un nucleado que facilita el rápido e irreversible crecimiento de estructuras celulares cristalinas. Si durante el crecimiento estas estructuras no se establecen adecuadamente, se originarán propiedades de impacto bajas debido a la pérdida de I.V.

Los poliésteres son muy estables a la luz, a los ácidos y a los disolventes no polares. Algunos disolventes orgánicos disuelven el PET a temperaturas elevadas: dimetilsulfona, óxido de difenilo, cetonas aromáticas y butanol, entre otros. Es resistente a los hidrocarburos y aceites minerales, aún a elevadas temperaturas, pero se disuelve con facilidad, incluso a temperatura ambiente, en el ácido cloroacético, el fenol y el ácido fluorhídrico. Las bases fuertes provocan su saponificación.

Aunque las fibras de PET son las más ampliamente comercializadas (“TERYLENE” de ICI, “DACRON” de Du Pont, etc.), también se han lanzado al mercado, para usos especiales, fibras derivadas del ácido tereftálico y del 4,4' ciclohexanodimetilol (“VESTAN”), de mayor rigidez, debido al anillo no plano de ciclohexano (su temperatura de fusión es de 290 °C, frente a la del PET, de 255 °C, por la misma razón), pero de menor resistencia, al tener los grupos ésteres más distanciados.

El carácter fuertemente polar del grupo éster, como el de los grupos amida y ciánico, permite una cierta adsorción de agua, muy inferior a la de las poliamidas y de las fibras acrílicas, lo que supone una desventaja para su utilización en la industria de la confección de prendas de vestir. Por ello se suelen usar mezcladas con lana (35-45 %) para vestidos, trajes, pantalones, etc., o con algodón, (25-50 %) para tejidos ligeros, camisas, ropa interior, etc. Se emplean solas para la confección de tejidos y géneros de punto.

Las aplicaciones de las fibras de poliéster se extienden también al campo industrial, como refuerzos de gomas en bandas transportadoras, neumáticos, mangueras, etc.

Las mismas propiedades que hacen que los poliésteres sean buenos materiales para la fabricación de fibras les han impuesto en el campo de los filmes, usándose como soportes de planos y dibujos en la industria reprográfica, cintas adhesivas, etc. Debido a sus magníficas propiedades se emplean como material soporte para las grabaciones magnéticas (“Magnetic recording media”, MRM), tanto en audio como en video; campo en el que se están ensayando otros materiales, también poliésteres lineales (como el polietilennafenato, PEN) y policarbonatos.

Una aplicación muy importante del PET es para envases fabricados por inyección o soplado con biorientación, por extrusión o soplado. Se usa para: gaseosas, dentífricos, lociones, polvos y talcos, aguas y jugos, champús, vinos, aceites comestibles y medicinales, productos capilares, fármacos, industria de la alimentación y laboratorios de cosmética y farmacéuticos. Las botellas obtenidas por moldeo por soplado de PET resultan resistentes a la presión de las bebidas gaseosas, ofrecen una buena transparencia y son barreras para el CO<sub>2</sub>. Entre las múltiples razones que avalan el uso del PET en la fabricación de envases, estas son las principales.

#### Factor Barrera.

Denominamos factor barrera a la resistencia que ofrece el material con el que está construido un envase al paso de agentes exteriores al interior del mismo. Estos agentes pueden ser por ejemplo malos olores, gases ofensivos para el consumo humano, humedad, contaminación, etc. El PET se ha declarado excelente protector en el envasado de productos alimenticios, precisamente por su buen comportamiento barrera.

#### Transparencia.

La claridad y transparencia obtenida con este material, es su estado natural (sin colorantes) es muy alta, obteniéndose un elevado brillo. No obstante, puede ser coloreado con maseters adecuados sin ningún inconveniente.

#### Peso.

Un envase requiere una consistencia aceptable para proteger el producto que contiene y dar sensación de seguridad al consumidor. Tras haber realizado múltiples envases con este nuevo material, el peso medio de un envase de agua en 1500 cm<sup>3</sup> es de 37 a 39 gramos. Así, por ejemplo, con este peso obtenemos la misma consistencia que el mismo envase en PVC con 50 gramos. Aproximadamente y en forma orientativa, diremos que el peso de un envase PET es de un 25 % menos que el mismo envase en PVC.

#### Resistencia química.

El PET es resistente a multitud de agentes químicos agresivos los cuales no son soportados por otros materiales.

##### Alcoholes

Metanol	muy resistente
Etanol	muy resistente
Isopropanol	resistente
Ciclohexanol	muy resistente
Glicol	muy resistente
Glicerina	muy resistente
Alcohol bencílico	resistente

##### Aldehidos

Acetaldehído	muy resistente
Formaldehído	muy resistente

### Carbonos

Tetracloruro de carbono	muy resistente
Cloroformo	resistente
Difenil clorado	muy resistente
Tricloro etileno	muy resistente

### Disolventes

Eter	muy resistente
Acetona	no resistente
Nitrobenceno	no resistente
Fenol	no resistente

### Ácidos

Acido formica	muy resistente
Acido acético	muy resistente
Acido Clorhídrico 10 %	resistente
Acido Clorhídrico 30 %	resistente
Acido Fluorhídrico 10 y 35 %	muy resistente
Acido Nítrico 10 %	muy resistente
Acido Nítrico 65 y 100 %	no resistente
Acido fosfórico 30 y 85 %	.muy resistente
Acido sulfúrico 20%	resistente
Acido sulfúrico 80 % o más	no resistente
Anhídrido sulfuroso seco	muy resistente

### Soluciones acuosas alcalinas

Hidróxido amónico	no resistente
Hidróxido cálcico	resistente
Hidróxido sódico	no resistente

### Sales (soluciones)

Dicromato	muy resistente
Carbonatos alcalinos	muy resistente
Cianuros	muy resistente
Fluoruros	muy resistente

### Sustancias varias

Cloro	muy resistente
Agua	muy resistente
Peróxido de hidrógeno	muy resistente
Oxígeno	muy resistente

### Degradación térmica.

La temperatura soportable por el PET sin deformación ni degradación aventaja a la de otros materiales. Téngase en cuenta que este material se extruye a temperaturas superiores a 250 ° C, siendo su punto de fusión de 260° C.

### Total conformidad sanitaria.

El PET supera a multitud de materiales en cuanto a calidad sanitaria por sus excelentes cualidades en la conservación del producto.

El PET es un poliéster y como tal es un producto químicamente inerte y sin aditivos. Los envases fabricados correctamente, acorde con experiencias realizadas son totalmente inofensivos en contacto con los productos de consumo humano.

#### Fácil reciclado y recuperación.

Puede ser fácilmente reciclado en máquina, tan solo es preciso un equipo cristalizador tanto se transforma por inyección- soplado como por extrusión – soplado para realizar esta tarea.

También es posible el reciclado en plantas de recuperación de energía. En este caso, el PET genera el calor equivalente al carbón de grado inferior. Los gases de la combustión son esencialmente limpios, debido a que el PET no contiene halógenos, sulfuros, u otros materiales de difícil eliminación.

En algunos casos, se efectúa la recolección de los envases con la finalidad de la recuperación del material. Este material puede utilizarse tras la separación de sus componentes para productos tales como fibras de relleno, resinas de poliéster y otros productos de uso no crítico.

También permite obtener energía en su reciclado en plantas o bien emplearse para la fabricación de otro tipo de productos.

En la figura 2.4.3.2.1 pueden verse diversos usos del PET.



Figura 2.4.3.2.1.- Diversos productos realizados a base de PET

Los poliésteres en general presentan algunas dificultades en el moldeo por inyección, pues en esta técnica es más difícil controlar la cristalización que en el hilado o en la extrusión de filmes. Por otra parte, al no existir una orientación de sus macromoléculas por estirado, los cristales de tipo esferulítico resultan poco homogéneos con tensiones acumuladas, que no se relajan fácilmente, dando como resultado un material excesivamente frágil. Sin embargo, Du Pont ha iniciado, a finales de 1986, la comercialización de una nueva serie de PET tenaz (“SELAR”), que puede ser trabajado mediante moldeo por inyección sin que se fragilice. Además es barrera para el oxígeno y los disolventes habituales de las pinturas, por lo que puede usarse en la fabricación de envases para ellas e, incluso, para alimentos.

La calidad CPET también resulta adecuada para el moldeo por inyección. Una aplicación interesante es la de las bandejas para hornos de microondas.

Por todo ello se prevé para los próximos años un notable incremento de la demanda de este material para moldeo por inyección.

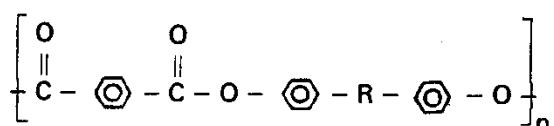
El polibutileno tereftalato (PBT) o polibutilen tereftalato es un polímero termoplástico de ingeniería, que se utiliza ampliamente como aislante de la electricidad y en la industria electrónica. Se trata de un polímero termoplástico (semi) cristalino. Es un tipo de poliéster. El PBT es resistente a los disolventes, se encoge muy poco durante el formado, es mecánicamente fuerte, resistente al calor hasta 150°C (o 200°C con refuerzo de fibra de vidrio) y puede ser tratado con retardantes de llama para que sea incombustible.

El polibutilentereftalato (PBT) se alea con otros termoplásticos de ingeniería, formando soluciones sólidas (como con el PPO) o dispersiones de dos fases sólidas incompatibles (como con el PC), con el fin de mejorar sus propiedades, proporcionar una economía o facilitar su transformación en máquinas convencionales.

Tanto el PBT como el PET, están aumentando su aplicación en piezas reforzadas con fibra de vidrio moldeadas por inyección.

#### 2.4.3.3.- Poliarilatos.

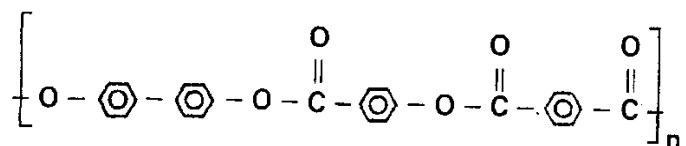
La condensación de dioles aromáticos (compuesto químico que contiene dos grupos hidroxilo) con ácidos ftálicos da lugar a polímeros altamente termorresistentes debido a la extrema rigidez estructural de sus macromoléculas:



que admiten también como monómero al ácido p-hidroxibenzoico.



Por ejemplo, en el caso del poliester aromático como el “XIDAR”, se tiene:



Tales polímeros lineales, denominados poliarilatos, disponen de magníficas características: estabilidad dimensional, propiedades eléctricas y autolubricantes a altas temperaturas. En función de la rigidez o flexibilidad del eslabón —R— y de la concentración del residuo monomérico del p-hidroxibenzoico, o no funden, o lo hacen en el intervalo 350 - 415 °C, presentando la transición vítrea alrededor de los 200 °C.

Sus aplicaciones son minoritarias y su uso es todavía restringido.

#### 2.4.4.- Fibras sintéticas.

A partir de cualquier material plástico se pueden obtener filamentos y fibras de pequeño espesor. Sin embargo, no todas resultan adecuadas para su uso en la industria textil en sustitución o complementariamente a las fibras naturales y artificiales. En el terreno estructural las fibras sintéticas deben ser polímeros semicristalinos irreversiblemente orientados que dispongan de las características que seguidamente se consideran.

(a).- Alta resistencia a la tracción, compatible con una buena flexibilidad (especialmente al pliegue), elasticidad y resistencia a la abrasión.

Para ello se precisa, además de un cierto grado de cristalinidad, fuertes atracciones polares intermoleculares, como ya ha sido explicitado, y pesos moleculares adecuados. Moléculas demasiado pequeñas pueden moverse con gran facilidad, escapando de las atracciones de las moléculas contiguas; cadenas excesivamente largas originan una rigidez o falta de flexibilidad que puede resultar incómoda. El exceso de cristalinidad puede ser perjudicial, pues la capacidad de orientación de las macromoléculas en el estirado está correlacionada con la presencia de una fase amorfá en la que las cadenas moleculares queden suficientemente entrelazadas, lo que solo ocurre cuando tienen un peso molecular suficientemente grande. Es de notar que el proceso de estirado afecta mucho más a las zonas amorfás que a las cristalinas.

La naturaleza de las interacciones entre la macromoléculas formadoras de las fibras comerciales influye notablemente en el valor del peso molecular medio que proporciona la cohesión más adecuada en cada caso. Para las poliamidas son suficientes pesos moleculares del orden de 15 -20.000; en cambio, para las fibras acrílicas el peso molecular suele ser del orden de 60.000, y para las de propileno, de 250.000.

La distribución de los pesos moleculares también afecta a la calidad de las fibras. Con polímeros de mayor peso molecular y distribución más estrecha se obtienen fibras de mayor resistencia a la tracción que pueden hilarse con menor sección y dar fibras más flexibles y más tenaces, de módulo más elevado y menor tendencia a la fluencia con tiempos largos de carga.

La hilatura de las fibras sintéticas constituye un arte en el que hay que buscar el equilibrio óptimo de todas las propiedades mecánicas del material. Como ejemplo puede citarse el proceso de hilado de las poliamidas, en las que la relación de estirado debe ser diferente cuando se desea la preparación de hilos para tejidos con destino a la confección de ropa, calcetines, medias, etc. que cuando se busca el tejido de refuerzo de neumáticos, en cuyo caso se busca una mayor resistencia a la tracción a costa de una menor flexibilidad al plegado.

(b).- Facilidad de adsorción de agua, concretamente del sudor, pues, en el caso contrario, se produce una sensación inconfortable.

En los polímeros hidrófilos el agua actúa como un plastificante rebajando la temperatura de transición vítreo  $T_g$ , que puede llegar a quedar por debajo de la ambiental; en tales casos, si el tejido se deja secar en una posición determinada (estirado o plegado), cuando recupera el estado vítreo queda como si se hubiera planchado.

La mayor parte de las fibras sintéticas tienen pobres características de adsorción de agua y deben ser modificadas adecuadamente para mejorarlas.

Las poliamidas tienen mayor capacidad de adsorción de agua que las fibras acrílicas y estas que los poliésteres. Es de notar que en los tejidos de estas últimas, cuando están hiladas sin mezcla de otras naturales o sintéticas, los pliegues persisten después de varios lavados.

(c).- Deben ablandarse por efecto del planchado a temperaturas de alrededor de los 150 °C sin que lleguen a fundir ( $T_m$  de 200 °C como mínimo), manteniendo en frío los pliegues hechos voluntariamente en

el planchado, evitando que se produzcan arrugas permanentes en los plegados realizados en frío. Esto equivale a decir que la temperatura de transición vítreo debe ser superior a la máxima temperatura ambiente, e inferior a la del planchado ( $65^\circ < T_g < 125^\circ \text{C}$ ).

(d).- Facilidad de admitir los tintes y ofrecer suficiente estabilidad a la decoloración por efecto de la luz, del envejecimiento y de los detergentes. Este requerimiento exige a veces modificaciones químicas en las cadenas poliméricas. Así, en ciertos casos, se hace preciso modificar la estructura molecular de la fibra para posibilitar que los colorantes lleguen a morder y fijarse en las macromoléculas del material. Así, por ejemplo, se introducen grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  en los anillos bencénicos del PET o se copolimeriza el acrilonitrilo con pequeñas cantidades de ácido vinilsulfónico, para favorecer el agarre de los colorantes. Estas modificaciones mejoran también la adsorción de la humedad.

En general los polímeros sintéticos que mejor satisfacen estos requerimientos son los que ofrecen una estructura polar, tales como el poliacrilonitrilo, los poliésteres lineales saturados y las poliamidas.

También se fabrican fibras de poliuretanos lineales, que pueden ser muy elásticas de PVC, de copolímeros PVC/PVDC, de polietileno y polipropileno, etc., si bien estas últimas se destinan casi exclusivamente a la fabricación de moquetas y otras aplicaciones específicas. La resistencia a la tracción de las fibras de termoplásticos apolares, como las de PE-PP, entre cuyas moléculas no existen ni puentes de hidrógeno, ni atracciones polares, es debida a la presencia de pequeños cristalitos, resultantes de la disgregación de las esferulitas en el proceso de hilado y estirado, que fijan sus macromoléculas impidiendo su deslizamiento hasta ciertos límites.

En la tabla 2.4.4.1 se incluyen las propiedades típicas de estas fibras sintéticas, que pueden compararse con las de las naturales y artificiales que se recopilan en la tabla 2.4.4.2.

Tabla 2.4.4.1.- Características mecánicas de las fibras sintéticas.

		Acrílo-nitrilo	Poliés-ter (PET)	Nylon 6.6	Nylon 6	Nylon 11
Densidad	g/cm <sup>2</sup>	1,15	1,38	1,15	1,15	1,04
Resistencia	g/den	2-4	3,5-5,5	4-6	4-6	4-6
Alarg. a rotura	%	20-40	35-40	35-50	35	
Humed. 20%/65%HR	%	1	0,4-0,6	3,8-4,1	4,0-4,3	1,3
Adso. agua 24h/20°C	%	5	3	10-20	14-20	—
Temp. reblard.	°C	235	230-240	235	170	160
Temp. de fusión	°C	—	253-256	250	215	185
		PVC	PVC/PVDC	PE	PP	PUR
Densidad	g/cm <sup>2</sup>	1,34	1,7	0,92	0,91	1,05
Resistencia	g/den	1-3	1-2	1-3	5-6	0,6-0,8
Alarg. a rotura	%	25-45	20	30-80	40-60	520-610
Humed. 20%/65%HR	%	0,1	0,2	0	0	0,3
Adsorc. agua (24h/20°C)	%	0,5	0,5	0,1	0,1	—
Temp. reblard.	°C	75	115	120	160	175/250

NOTA: den significa «denier». El número de «deniers» de un hilo corresponde al peso en gramos de 9.000 m. del mismo  
También se usa como unidad el tex (1 tex = 1 g/Km y 1 den = 0,11 tex).

En la industria textil y de la confección se usan las fibras sintéticas mezcladas con las naturales en las proporciones más adecuadas al tipo de prenda a que van destinadas, buscando una optimización de sus propiedades y precio.

Tabla 2.4.4.2.- Características de las fibras naturales y artificiales.

		Lana	Seda natural	Algodón	Rayon viscoso	Seda al cobre
Densidad	g/cm3	1,32	1,25	1,54	1,52	1,52
Resistencia en seco	g/den	1,2	4,0	4,5	2,0	2,0
Resistencia en húmedo	g/den	0,9	3,5	5,0	1,2	1,4
Alargamiento en seco	%	38	20	10	20	18
Alargamiento en húmedo	%	50	30	11	30	26
Humedad a 20 °C, 65 % HR	%	14	10	8	13	12
Adsorción de agua (24h a 20°C)	%	36	43	40	80	110

## 2.5.- Termoplásticos especiales.

### 2.5.1.- Introducción.

Junto con los materiales termoplásticos tratados en los apartados anteriores, de utilización relativamente masiva y precios reducidos, se encuentra disponible en el mercado una gran variedad de polímeros termoplásticos especiales, entre los que destacan, los siguientes:

- Policarbonatos
- Poliacetales
- Poliéteres
- Poliolefinas cloradas y fluoradas
- Polisulfonas

Hoy en día ya pueden considerarse como fundamentales e insustituibles en ciertas aplicaciones y cuya utilización está experimentando un alto ritmo de crecimiento.

Estos plásticos, junto con las poliamidas y poliésteres y otros materiales termoestables, son los llamados plásticos de ingeniería o tecnopolímeros. Sustituyen a los metales en la fabricación de piezas mecánicas y elementos de máquinas, con una ventajosa relación (resistencia mecánica/peso).

Debido a su alta temperatura de reblandecimiento pueden ser mecanizados y pulidos, presentando además alta resistencia a la corrosión química y, en ciertos casos, buenas propiedades eléctricas y coeficientes de rozamiento con los metales extraordinariamente pequeños.

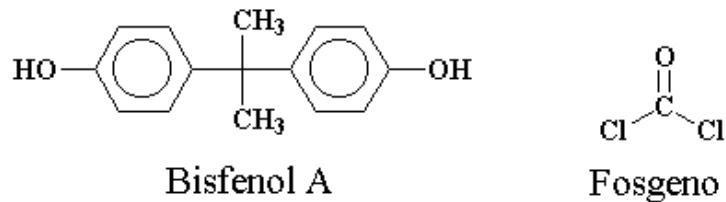
El balance entre las características finales y el precio del producto a fabricar puede mejorarse utilizando cargas y materiales de refuerzo tales como fibras de vidrio y de carbono. Los materiales compuestos o “composites” con matriz termoplástica están extendiendo su uso continuamente en todo tipo de industrias.

Sus áreas de mayor aplicación son la industria del automóvil, la aeronáutica, la aeroespacial, la construcción de equipos para la industria química y de maquinaria de oficina y la industria electrónica. Aunque se trata de unos materiales caros, su utilización resulta ventajosa frente a otros materiales alternativos. La progresiva demanda de productos de baja densidad con muy buenas propiedades mecánicas, de resistencia al calor y al envejecimiento, que puedan procesarse mediante técnicas de transformación convencionales, está potenciando el desarrollo de nuevos materiales plásticos, basados en modificaciones de las estructuras químicas actualmente utilizadas, en mezclas o aleaciones de polímeros y en espumas integrales.

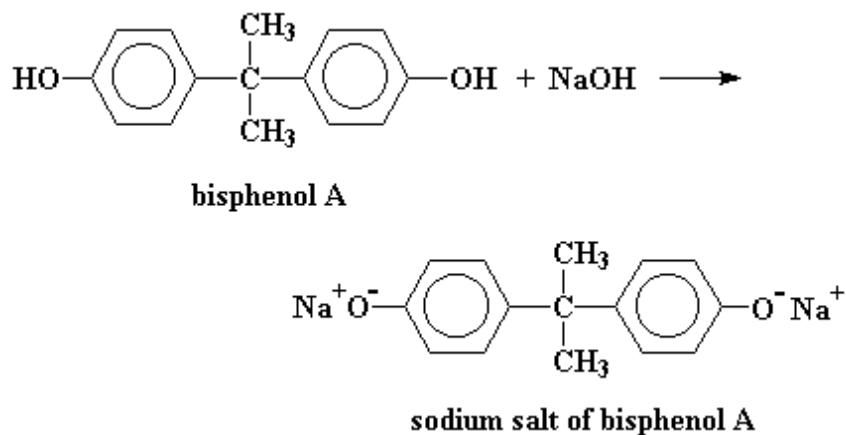
### 2.5.2.- Policarbonatos.

Los policarbonatos son poliésteres lineales del ácido carbónico y dioles aromáticos, siendo el más utilizado el policarbonato de bisfenol A, obtenido por condensación de éste con fosgeno en medio alcalino (polimerización en disolución en piridina, por ejemplo).

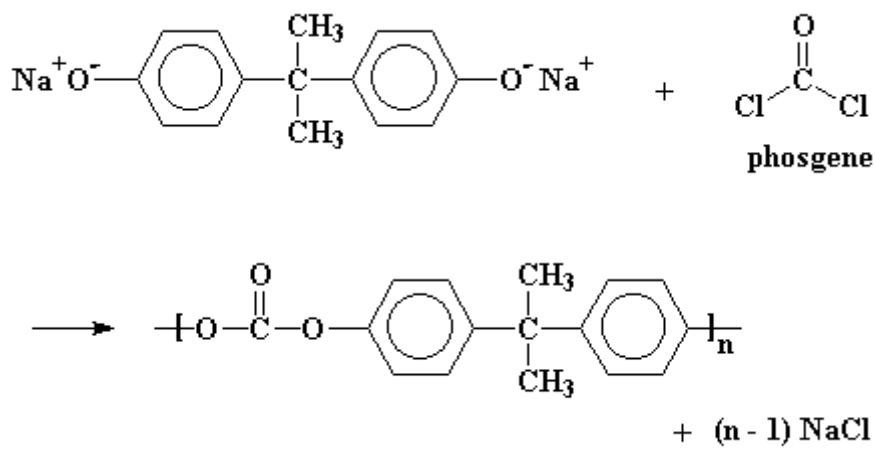
El policarbonato toma su nombre de los grupos carbonato en su cadena principal. Se denomina policarbonato de bisfenol A, porque se elabora a partir de bisfenol A y fosgeno.



Todo comienza con la reacción del bisfenol A con hidróxido de sodio para dar la sal sódica del bisfenol A.



La sal sódica de bisfenol A reacciona luego con fosgeno, un compuesto bastante desagradable que era el arma química preferida de la Primera Guerra Mundial, para producir el policarbonato.



## Propiedades.

El polímero industrial es amorfo (grado de cristalinidad del orden de 10-30 %), con temperaturas de transición vítrea  $T_g = 150$  °C y de fusión  $T_m$  alrededor de los 260 °C. Los altos valores de  $T_g$  y  $T_m$  son debidos principalmente a la rigidez de la cadena molecular y no a las fuerzas de atracción originadas por los grupos éster. (Compárese con el polietilenterftalato PET, que tiene funciones químicas similares y valores más bajos de ambas.).

Su densidad es 1.2 g/cm<sup>3</sup>. Cuando, partiendo del material fundido, se obtienen placas de pequeño espesor que se enfrián rápidamente, el tamaño de las esferulitas resulta muy pequeño, menor incluso que la longitud de onda de la radiación ultravioleta, por lo que se consigue una magnífica transparencia.

Ofrece una buena resistencia al calor y al frío, resistiendo en continuo y bajo tensiones no excesivas los 135 °C, y, sin fragilizarse, hasta los -100 °C. En condiciones normales dispone de una gran dureza superficial y resistencia al impacto, aunque es sensible a la entalla.

La excepcional tenacidad que ofrece en estado vítreo es debida a su estructura molecular, que puede deformarse fácilmente para absorber la energía de cualquier impacto que llegue a recibir, de modo que ningún otro polímero amorfo en estado vítreo es capaz de hacerlo.

Como las poliamidas, presenta una resistencia a la tracción del orden de los 650 kg/cm<sup>2</sup>, que llega a triplicarse mediante estirado. La rotura tiene lugar con alargamientos del 60-100%.

A pesar del carácter polar del grupo éster (-O-CO-), es poco higroscópico (0.3 % en 24 horas), si bien llega a "hincharse" en contacto con agua hirviante, con cetonas y con aldehidos.

Es atacado por el amoníaco, por los ácidos y bases fuertes (hidrólisis), pero es inerte a las grasas, a los hidrocarburos y a las soluciones acuosas orgánicas e inorgánicas, a no ser que esté sometido a tensiones importantes, en cuyo caso se vuelve frágil ("Environmental Stress Cracking"-ESC). Es fisiológicamente inerte y autoextinguible.

La ausencia de enlaces C-H secundarios o terciarios proporciona gran estabilidad frente a la oxidación y la ausencia de enlaces dobles hace que el policarbonato sea resistente al ozono. La resistencia a la luz ultravioleta es limitada.

Los tipos de bajo peso molecular pueden ser trabajados con máquinas de extrusión e inyección, si bien la temperatura debe ser relativamente alta (300 °C) y la viscosidad del fundido suele ser excesiva para las máquinas convencionales. Los tipos de alto peso molecular se utilizan en solución, bien para la fabricación de filmes o de recubrimientos por calandrado. Se mecaniza fácilmente y se suelda y pega sin grandes dificultades.

Hay otros polímeros que son tan rígidos como los policarbonatos, o tan transparentes, por ello, la elección de los policarbonatos se justifica allí donde se requieren al menos dos o tres propiedades ventajosas, no esté presente ningún medio agresivo que provoque su fragilidad y no haya otra alternativa más barata.

### Aplicaciones.

Una aplicación característica de los policarbonatos es la fabricación de planchas transparentes utilizadas como vidrios de seguridad. También se utilizan en el sector fotográfico y en el de iluminación (luces de tráfico, alumbrado urbano y faros de automóviles). La utilización de estos polímeros en gafas de seguridad se incrementó notablemente a partir de su utilización en la fabricación de los visores de los astronautas.

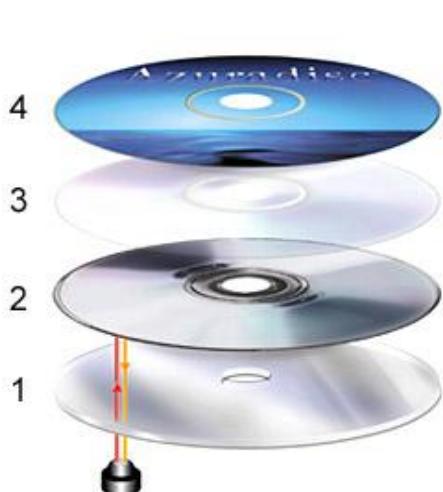
Su alta resistencia al impacto y, en general, sus excelentes propiedades mecánicas le han impuesto en la industria del automóvil para la construcción de piezas de protección (paragolpes,etc.). Es la resina más utilizada en la fabricación de cascos de seguridad de todo tipo. En utensilios domésticos también ha encontrado algunas aplicaciones (biberones, carcasa de batidoras, etc.)

Encuentran gran aplicación en la industria eléctrica y electrónica: tapas para relés eléctricos, baterías, interruptores y bobinados, en piezas de ordenadores, máquinas de calcular y es el material ideal para la fabricación de discos compactos (CD) utilizados para grabar ópticamente audio y cualquier tipo de datos (memorias digitales "read-only").

En resumen, los usos y aplicaciones del policarbonato son:

- Eléctrico y Electrónica: teléfonos celulares, computadoras, máquinas de fax, cajas de fusibles, interruptores de seguridad, enchufes, enchufes de alto voltaje.
- Medios Ópticos: discos compactos (CD's), DVD's y C-Rom.
- Automotriz: cubiertas del espejo, luces traseras, direccionales, luces de niebla y los faros.
- Aplicaciones y bienes de consumo: calderas eléctricas, refrigeradores, licuadoras, máquinas de afeitar eléctricas e incluso secadoras de pelo.
- Tiempo libre y Seguridad: cascos de protección personal ligeros, gafas de sol, anteojos de esquí, visores resistentes, cubiertas de binoculares y brújulas, lentes de uso común, lentes de ciclismo, luces de barcos y hebillas de botas de esquí.
- Botellas y empacado: biberones, botellas de agua y leche, recipientes para microondas.
- Médico y cuidado de la salud: incubadoras plásticas, dializadores de riñón, oxigenadores de sangre, conexiones de tubos, unidades de infusión, lentes para una visión correcta, tubos respiradores, utensilios esterilizables.
- Vidriado y lámina: cristales de seguridad para los juegos de jockey y bancos, escudos de policías, lámina de esmaltado para invernaderos y estadios.

En la figura 2.5.2.1 pueden verse diversos usos del policarbonato.



Cd de policarbonato



Protector para PSP de policarbonato



Enchufe de Policarbonato

Figura 2.5.2.1.- Usos del policarbonato



Paneles solares de policarbonato



Cabinas transparentes para funiculares de policarbonato



Techos de establecimientos públicos de policarbonato



Techo de invernadero profesional de policarbonato



Faros para automóvil de policarbonato



Faro rotativo o auto giro

Figura 2.5.2.1.- Usos del policarbonato (Continuación).



Parachoques de automóvil de policarbonato



Radiadores para automóvil de policarbonato.



Oxigenadores de sangre de policarbonato



Dializadores de policarbonato



Pantalla protectora de policarbonato



Lentes de Sol de policarbonato.



Cascos de Protección de policarbonato

Figura 2.5.2.1.- Usos del policarbonato (Continuación).



Biberones de policarbonato



Tarjetas de Policarbonato

Figura 2.5.2.1.- Usos del policarbonato (Continuación).

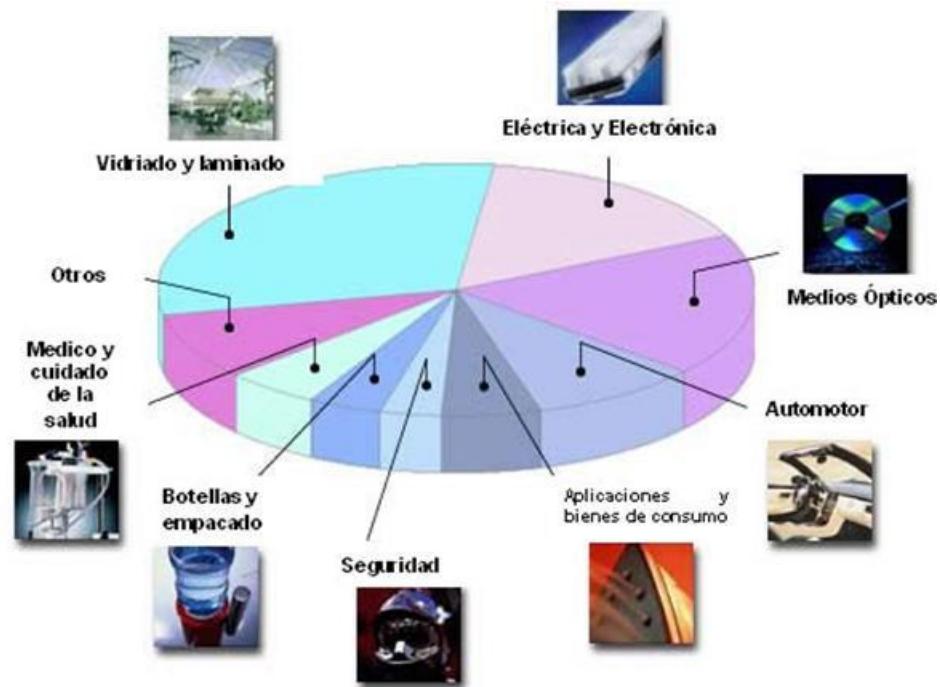


Figura 2.5.2.2.- Diagrama que muestra las proporciones según su uso del policarbonato

En algunas aplicaciones el policarbonato (PC) se emplea mezclado con otros termoplásticos [concretamente con las resinas ABS y PBT (Polibutileno tereftalato)], formando aleaciones que proporcionan una economía en el coste, aunque con merma de sus excelentes propiedades, según se pone de manifiesto en la tabla 2.5.2.1. La resistencia al impacto también disminuye, resultando inferior en las mezclas con las resinas ABS, con respecto a las aleaciones con PBT, en contra de lo que se debía esperar.

Las aleaciones de policarbonato-siloxano se utilizan con gran éxito en la fabricación de lentes de contacto y de vidrios para gafas, entre otras aplicaciones ópticas.

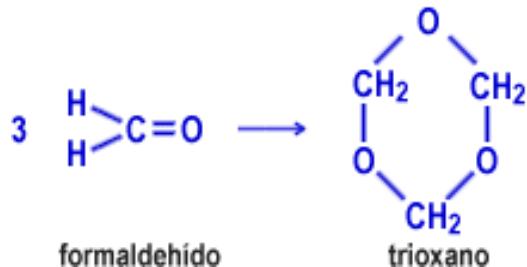
Tabla 2.5.2.1.- Comparación de las características del policarbonato con algunas de sus aleaciones.

	PC	PC/ABS	PC/PBT
Resistencia a la tracción (MPa)	68	60	54
Módulo de flexión (MPa/103)	2,2	2,2	2,1
Temperatura de distorsión (°C)	135	104	97

### 2.5.3.- Resinas acetálicas.

Las resinas acetálicas son poliéteres originados por la abertura del doble enlace del grupo carbonilo C=O de los aldehidos.

Aunque se han polimerizado diferentes aldehídos por la reacción de adición, el único polímero de interés industrial es el derivado del formaldehido, o de su trímero cíclico, el trioxano (En presencia de ácidos inorgánicos diluidos, los aldehídos sufren una autoadición con ciclación simultánea en la que se forman trímeros cíclicos).



El producto obtenido es el polioximetileno (POM),  $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$  aunque en la industria de los materiales plásticos se le denomina corrientemente poliacetal.

Fue creado por DuPont entre 1952 y 1956, siendo más conocido por su marca comercial: Delrin. El químico Staudinger, lo obtuvo por primera vez pero debido a su inestabilidad térmica se desechó su fabricación industrial. El hecho de que sus propiedades mecánicas eran incluso superiores a las de las poliamidas, hizo que se trabajara intensamente para solventar este problema de baja resistencia térmica. Así en 1958 aparecieron el homopolímero acetático, y el copolímero acetático. En el primero se consiguió su estabilidad térmica mediante aditivos. Otra ventaja importantísima que presenta el POM es su relativamente fácil procesabilidad.

Un factor favorable adicional es la capacidad del POM para el reciclado químico, mediante escisión de monómeros, sin pérdida de propiedades físico-químicas, y que representa un atributo adicional para las aplicaciones en que se debe tener en cuenta la economía del reciclado.

La capacidad productiva de estos materiales en Europa occidental es de unas 147000 T/año, repartidas entre Hoechst (Hostaform), Basf (Ultraform) y DuPont (Delrin). Esta última compañía se plantea ampliar su capacidad actual en Dordrecht en 35000 t/año.

Para evitar la espontánea y progresiva despolimerización del POM suelen estabilizarse las resinas acetálicas (homopolímeros) con grupos terminales acetatos. Alternativamente puede recurrirse a la copolimerización del formaldehido con óxido de etileno. Dado que la unión C–C es más estable que la unión C–O, el copolímero obtenido tiene mayor estabilidad.

Los polímeros derivados de otros aldehidos no han alcanzado importancia industrial, debido a las condiciones de polimerización requeridas (mayores presiones y menores temperaturas), que encarecen la resina, y a la menor estabilidad del producto obtenido.

### Homopolímeros y copolímeros.

Los homopolímeros de acetal (por ejemplo Delrin) se forman durante la polimerización del formaldehído. Debido al denso arracimado de cadenas moleculares alternativas, construidas con grupos oxígeno y metileno, son altamente cristalinos y se encuentran entre los termoplásticos no reforzados más rígidos y resistentes.

Las ruedas de polioximetileno trabajan a velocidades elevadas sin necesidad de engrase. En la pieza, de la figura 2.5.3.1 la corona de mayor diámetro va conducida por un vis-sin-fin de acero, en tanto que la integrada de diámetro menor conduce una correa de transmisión dentada.

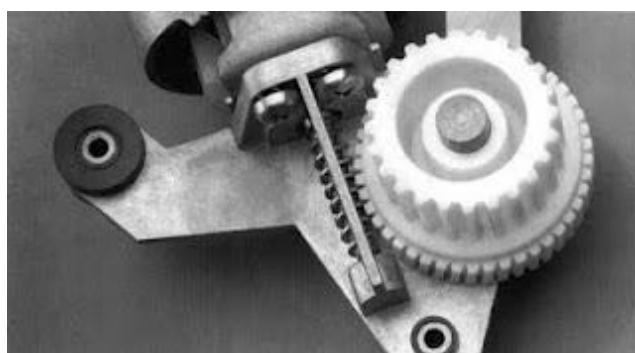


Figura 2.5.3.1.- Ruedas dentadas de polioximetileno

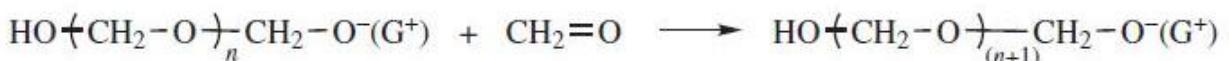
La polimerización del formaldehído tiene lugar mediante por lo se ha dado en llamar polimerización aniónica del grupo carbonilo. El grupo carbonilo es polimerizado por una gran variedad de iniciadores aniónicos. El grupo carbonilo del formaldehído es altamente susceptible de sufrir un ataque nucleófilo y este monómero puede ser polimerizado con mas de una base. Alquilos metálicos, alcóxidos, fenolatos y carboxilatos, alúmina hidratada, aminas, piridina son efectivas en la polimerización del formaldehído.

La polimerización tiene lugar de la siguiente forma:

#### **Iniciación**



#### **Propagación**



#### **Terminación por transferencia de cadena**



En la iniciación de la reacción, la especie aniónica  $A^-$  produce un anión alcóxido y un contra ión  $G^+$ . La propagación ocurre de similar manera y la terminación ocurre por la trasferencia de un protón del ZH. El agente de transferencia ZH puede ser una variedad de compuesto capaz de ceder un protón en la propagación del anión alcóxido, tal como agua o un alcohol.

Los grupos terminales semi-acetal -O-C-OH son inicialmente inestables y se estabilizan mediante esterificación con anhídrido acético. El ataque químico de estos enlaces éster mediante agua o ácalis lleva mediante la hidrólisis de estos enlaces a una progresiva descomposición de la cadena polimérica. Esta descomposición puede retardarse mediante una estabilización.

Los copolímeros de acetal (Hostaform, Duraform) son resistentes a los ácalis y aún más resistentes al agua caliente. Esto se ha conseguido mediante un proceso de polimerización modificado, en el que el monómero principal el trímero cíclico de formaldehído (trioxan) y la estructura "acetal" quedan interrumpidos por enlaces carbono -C-C- estables y la cadena se termina con grupos finales HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>. Se produce una ligera reducción en el grado de cristalización respecto al homopolímero, que afecta a la resistencia mecánica y a la dureza.

Los copolímeros acetálicos tienen un especial campo de aplicación en la producción de piezas en las que el llenado del molde es un auténtico compromiso (Figura 2.5.3.2). Por ello, cuando se trata de productos en que se precisa un material de muy elevada fluencia, los POM son los materiales de selección.



Figura 2.5.3.2.- Pieza en la que el llenado del molde es un compromiso.

### Características.

El uso del POM esta acotado debido a su valor, empleándose principalmente en los casos en los que se requiere una alta resistencia pudiendo suplantar tanto a las poliamidas como al teflón en sus aplicaciones mecánicas. Estos materiales se suministran también en grados reforzados y se componen aleaciones con elastómeros que constituyen materiales de alta resistencia al impacto (Delrin T, Ultraform N2640 X).

La clasificación de los materiales de moldeo y extrusión de POM reforzados con fibras y/o cargas dada por ASTM 2948 incluye números de célula para:

- Densidad, min. 9 células; 1,45 a 1,70 kg/m
- Resistencia a la tracción, min. 9 células; 48 a 103 MPa
- Elongación a rotura, min. 4 células: 1,0 a 8,0%
- Módulo elástico, min. 9 células: 3400 a 9000 MPa
- Temperatura deflexión a 1,82 MPa 9 células: 116 a 160 C

Los POM se suministran en forma de gránulos opacos (natural) o coloreados (Figura 2.5.3.3). Los grados para extrusión y extrusión-soplado tienen un MFI (índice de fluencia) de 190/2:2.5-1. Para inyección, con un MFI de 9 aproximadamente, se suministran también modificados con disulfuro de molibdeno, con aditivos minerales, con PTFE, PE, con aceite de silicona para mejorar características al deslizamiento en seco y

desgaste, se refuerzan con un 10-40 % de fibra de vidrio (MFI: 4-3), y se refuerzan también de forma anisotrópica con esferas de vidrio o minerales (MFI: 13-10 aproximadamente).



Figura 2.5.3.3.- Gránulos de POM

Son muy interesantes los grados de fácil flujo para moldeo de precisión de piezas inyectadas de pared delgada (MFI: 13-50) y las aleaciones micro-multifase con elastómeros que contienen 50 % de TPU (termoplástico de poliuretano), que se alean para obtener relaciones de rigidez/dureza específicas para moldeados con alta absorción de energía. Existen también formulaciones anti-estáticas, eléctricamente conductoras y resistentes a la radiación UV.

Para la formación de una buena estructura cristalina y de superficie, los moldes (o la hilera de pulido en extrusión) deben calentarse entre 60 y 130°C. Puede evitarse la post-contracción después del moldeo mediante revenido a 110-140°C, incluso a temperaturas mayores si se trata de perfiles macizos. La contracción de los POM reforzados con fibra de vidrio depende de la dirección de la fibra.

Las piezas pueden plegarse en el campo de la temperatura cristalina y pueden soldarse (mediante elemento calefactor, fricción o ultrasonidos), pero no pueden encolarse en uniones de alta resistencia con adhesivos. Pueden usarse, además, clavos o remaches.

Para el acabado mediante lacado o metalizado en vacío es necesario tratar la superficie al aguafuerte con agentes ácidos. Hay grados especiales para galvanizado. Los poliacetales no son atacados por los disolventes de la tinta de impresión y pueden imprimirse sólo inmediatamente después de un tratamiento de plasma o corona o de ataque ácido.

En la impresión por polidifusión, la tinta aplicada espesa sobre la superficie se difunde, mediante un breve tratamiento térmico del artículo (100-150°C), al interior de la superficie.

Debido a su dureza superficial y bajo coeficiente de fricción (0,3-0,2 estático y 0,25-0,15 dinámico con el acero), los POM tienen una extraordinaria resistencia al desgaste y no son propensos a fisuración por tensión. El límite de temperatura bajo carga en aire o agua caliente es de 80-85°C para los homopolímeros y por encima de los 100°C para los copolímeros. Tienen baja permeabilidad a gases y vapores.

Los UV y la radiación de alta energía dañan al POM. Queman con una llama azul débil y gotean. No son tóxicos y algunos grados son considerados válidos para el contacto con productos alimentarios. Sus buenas propiedades dieléctricas y aislantes son poco afectadas por la temperatura y la frecuencia y debido a su bajo factor de disipación no pueden soldarse por alta frecuencia.

El POM presenta una alta cristalinidad, del orden del 70-90 %, fundiendo a 175 °C y tiene una densidad de 1.4 kg/dm<sup>3</sup>. Debido al alto grado de cristalinidad carece de transparencia, incluso en artículos de pequeño espesor, enfriados rápidamente. Los copolímeros tienen una menor cristalinidad, debido a la presencia de enlaces C-C, que ocasionan una irregularidad estructural en la cadena —C—O—C—.

Los POM son materiales de ingeniería con una considerable resistencia y capacidad de carga dinámica que se extiende durante un amplio campo de temperaturas. Con una temperatura de transición vítrea de -60°C, conservan su resistencia al impacto hasta -40°C.

Sus propiedades mecánicas son muy buenas, con una resistencia a la tracción y compresión extraordinarias (casi tan altas como el PMMA), elevada rigidez y estabilidad dimensional, alta resiliencia, dureza y resistencia a la fatiga dinámica, así como una baja absorción de agua (0,1% en 24 horas). Su tenacidad es buena, y aún puede mejorarse mediante mezcla con elastómeros.

Sus propiedades eléctricas son medianas, pero superiores a las de las poliamidas, PVC y PS, aunque inferiores a las del PE y PTFE. Por efecto de la luz (especialmente de las radiaciones ultravioletas) envejece rápidamente y debe llevar estabilizantes.

En cambio, los acetales y el POM, en particular, tienen una resistencia química extraordinaria a los disolventes orgánicos (sin que llegue a producirse la fragilidad bajo tensión) y a casi todos los productos químicos, excepto los ácidos y bases fuertes. Son atacados también por el fenol y algunos disolventes clorados. Los copolímeros son más resistentes a los álcalis y otros agentes hidrolizantes. En este aspecto sólo son superados por los polímeros fluorados.

La mayor parte de las resinas acetálicas se moldean por inyección (también pueden transformarse por extrusión). La viscosidad del fundido varía muy poco con la temperatura y, al solidificarse, se produce una gran retracción que debe tenerse en cuenta en el diseño de las piezas fabricadas con estas resinas. La retracción en el molde puede ser del 1,5-3,5% dependiendo de la geometría de la pieza y de las condiciones de moldeo. La retracción post-moldeo puede continuar durante meses yes del orden de 0,1-0,2%.

Sometidas a temperaturas excesivamente altas se descomponen con desprendimiento de formaldehido, por lo que no deben permanecer mucho tiempo por encima de los 195 °C. Su procesado en máquinas convencionales no resulta fácil.

Su aplicación principal está en la construcción de órganos mecánicos en la industria automovilística, de bienes de equipo y electrodomésticos, sustituyendo a los metales en servicios en los que se requiere una buena estabilidad dimensional, resistencia al desgaste, a la corrosión y a la absorción. Es el plástico más usado en la actualidad en la fabricación de engranajes.

En comparación con las poliamidas, las resinas acetálicas pueden soportar mayores cargas, pero tienen peor resistencia al desgaste y mayores coeficientes de rozamiento.

#### Ventajas del POM:

- Poco cambio de intensidad de impacto en la temperatura de -40°C a 110°C
- Alta rigidez y resistencia mecánica
- Buena resistencia a la fatiga
- Poca influencia para la performance mecánica por la humedad del aire
- Buena estabilidad para el tamaño
- Resistente a la mayoría de agentes orgánicos, alcalinos y ácidos de PH>4. Los homopolímeros y copolímeros son atacados por ácidos fuertes (pH <4) y agentes oxidantes. Ni unos ni otros son solubles en los disolventes orgánicos comunes, combustibles o aceites minerales y apenas se hinchan en ellos.
- Buena antierosión
- Bajo coeficiente de fricción
- Buena anti-curvatura bajo temperaturas altas
- Buena performance eléctrica, poca influencia por la temperatura y humedad del medio ambiente
- Buena resistencia al agua, bacterias y hongos

Especificaciones de tipos de polioximetileno.

Ítem	M90	M270
Índice de fusión g/10min	9.0±1.20	27.0±3.00
Módulo elástico de estirado Mpa $\geq$	2600	2700
Resistencia al estirado Mpa $\geq$	60	61
Elongación al rompimiento % $\geq$	40	30
Intensidad del impacto Viga de soporte simple, hay brechas KJ/M <sup>2</sup> $\geq$	6.0	4.5
Temperatura de deformación en caliente bajo carga (1.82 MPa)°C $\geq$	105	105

### Usos.

Los polioximetilenos moldeados por inyección de POM han sustituido ampliamente a las piezas metálicas de precisión ([Figura 2.5.3.4](#)). Sus aplicaciones en el campo de componentes de baja tolerancia y dimensionalmente estables se encuentran en relojería, tableros, mecanismos de control y conteo, electrónica e ingeniería de precisión.



Figura 2.5.3.4.- Piezas de precisión de polioximetileno.

Debe destacarse la técnica de inyección "outsert", en la que se utilizan placas metálicas pretaladradas, Por ejemplo: chasis de reproductores de video, autoradio o similares ([Figura 2.5.3.5](#)) en las que se sobreinyectan simultáneamente hasta 120 componentes funcionales de POM, posicionados con tolerancias de 0.05 mm. Esta técnica ha permitido abaratar los costos de producción de este tipo de conjuntos en un 75 %.

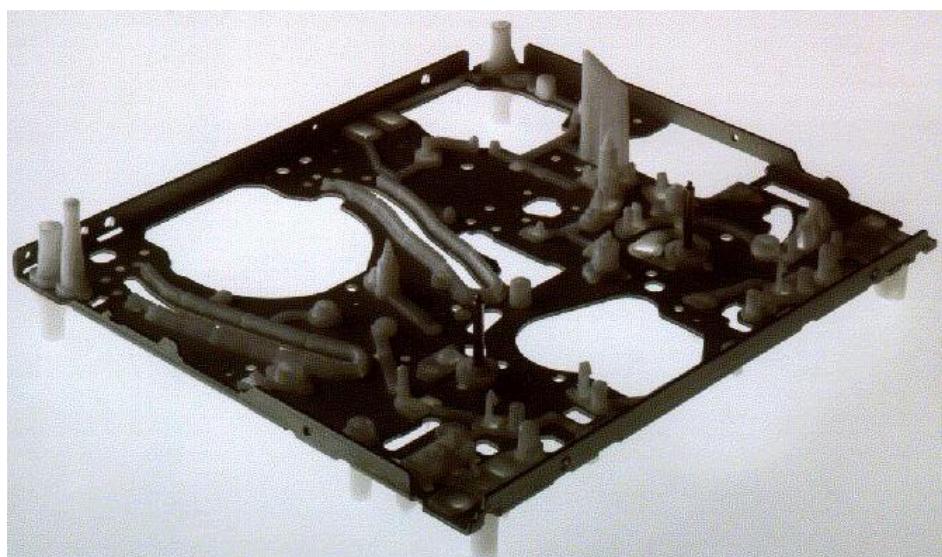


Figura 2.5.3.5.- Chasis “outsert” de videograbadora

El mismo objetivo ha buscado integrar varias funciones en un mismo componente. El elástico copolímero de POM es muy adecuado para cierres snap y clips para fijación de tubos y revestimientos interiores y exteriores de automóvil.

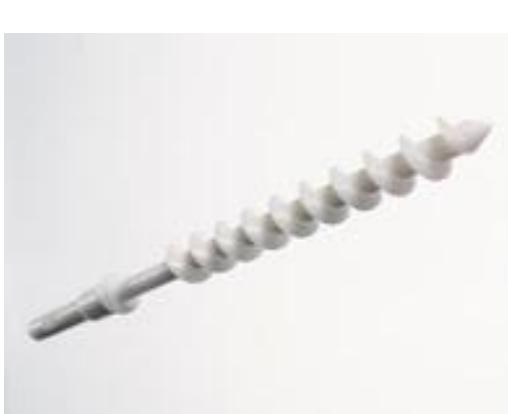
Los rodamientos de fricción en POM trabajan sin lubricación, que llevan incorporada, hasta elevados valores de carga y, gracias a la pequeña diferencia entre sus coeficientes de fricción estático y dinámico, se obtiene un bajo par de arranque.

Entre las aplicaciones clásicas en los sectores de mecánica general, automoción, aparatos domésticos y sanitario se incluyen ruedas dentadas y otros componentes de transmisión, niveles de combustible y componentes de carburador, componentes de bomba en contacto con agua caliente o fuel, grifos mezcladores, cabezales de ducha, válvulas y otros accesorios diversos.

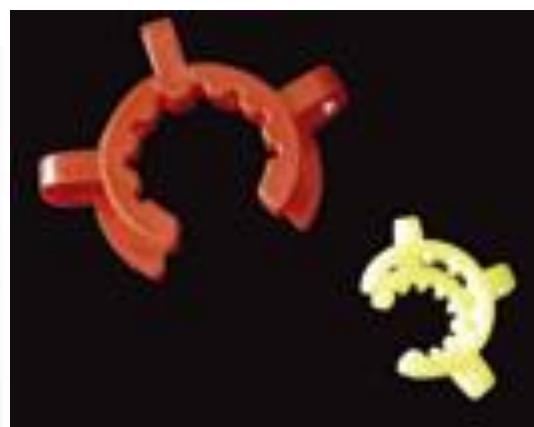
Otras aplicaciones comprenden ganchos, tornillos, piezas de cerradura, contenedores para aerosoles, mecanismos de máquinas de fruta y equipos deportivos y de oficina.

Las aleaciones con elastómeros, cuya resistencia al impacto se multiplica por diez y su elevada resistencia a la abrasión, se utilizan para ruedas de cadena sujetas al impacto, carcasa con cierres elásticos, bisagras de película, fijaciones en vehículos y en esquíes y cremalleras de trabajo pesado.

En la figura 2.5.3.6 pueden verse diversas piezas o productos de polioximetileno.



Sinfín



Pinza de POM para esmerilados (no rayan al vidrio)



Surtidor de carburante



Roldadas multidireccionales



Cadena plástica



Respaldos de asientos

Figura 2.5.3.6.- Diversas piezas o productos de polioximetileno.



Mangos de cuchillos



Piezas de juguetes



Las ruedas traseras de este cartin están hechas de POM      Conejor T para aire comprimido

Figura 2.5.3.6.- Diversas piezas o productos de polioximetileno (continuación).

#### 2.5.4.- Poliolefinas fluoradas.

Los polímeros fluorcarbonados tienen, en muchos aspectos, propiedades extremas. Los más importantes, a nivel industrial, son las poliolefinas fluoradas, entre las que se encuentran materiales de extraordinaria estabilidad térmica y química y con magníficas características de todo tipo: flexibilidad a muy bajas temperaturas, muy pequeñas pérdidas dieléctricas y bajos coeficientes de rozamiento con los metales, etc.

Dentro de este grupo, destaca el politetrafluoretileno (PTFE), conocido por el nombre comercial de “TEFLON”, obtenido por polimerización del tetrafluoretileno, obtenido a su vez a partir del triclorometano con HF y posterior condensación del monoclorodifluormetano a 750 °C (con separación de dos moléculas de HCl).

El PTFE es un polímero vinílico, y su estructura, si no su comportamiento, es similar al polietileno. Se forma a partir del monómero tetrafluoroetileno por polimerización vinílica de radicales libres



Es de destacar la peligrosidad del monómero, que, en presencia de oxígeno (concentración superior a 20 ppm), explota violentamente.

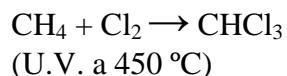
El teflón lo descubrió por accidente en 1939 el químico norteamericano Roy Plunkett siendo científico investigador de Kinetic Chemicals, empresa subsidiaria de DuPont, mientras trabajaba en la búsqueda de un nuevo gas refrigerante del tipo CFC (clorofluorocarbono o gas freón). El experimento salió mal y en lugar de un gas para uso en refrigeración lo que obtuvo fue un material blanco baboso que no se adhería a ninguna otra superficie. Un posterior análisis químico determinó que se trataba de politetrafluoretileno.

Al principio Plunkett no supo qué hacer con aquel material obtenido por casualidad, tal como ha sucedido con muchos otros inventos y descubrimientos a lo largo de la historia de la humanidad y que han sido después de gran utilidad para todos. En 1941 la empresa DuPont patentó el producto y en 1945 lo registró con el nombre comercial de Teflón. En 1946 la propia empresa DuPont comenzó a emplear el teflón en la fabricación de engranajes y otros elementos mecánicos autolubricados.

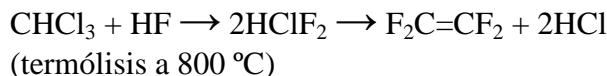
### Producción.

El teflón está constituido por unidades de monómero de tetrafluoroetileno  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , es una molécula lineal que se obtiene por polimerización radicalaria. A pesar de que los compuestos fluorados no suelen ser tóxicos, el teflón es tóxico al someterlo a altas temperaturas ( $T>300^\circ\text{C}$ ) y se emiten contaminantes a la atmósfera.

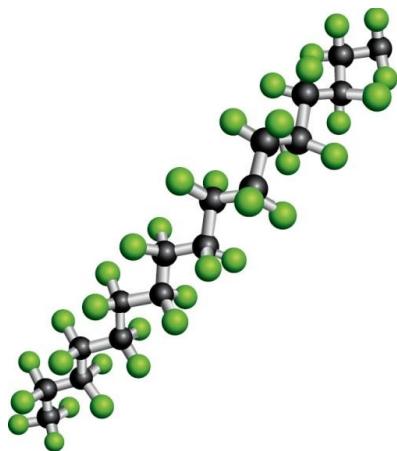
Para la obtención del teflón partimos de un agente clorante en este caso cloro gaseoso y se hace reaccionar con metano a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , mediante la acción de la luz UV se van a formar radicales de Cl que se unirán al metano para formar triclorometano.



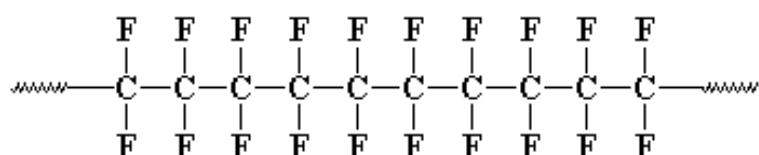
En un segundo paso el triclorometano se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno para dar  $\text{HClF}_2$  y bajo un calentamiento a  $800^\circ\text{C}$ , reacción por lo tanto endotérmica (todas las anteriores son exotérmicas), obtenemos el monómero de tetrafluoroetileno y ácido clorhídrico.



El último paso sería la polimerización radicalaria del monómero de tetrafluoroetileno hasta obtener el PTFE o Teflón.



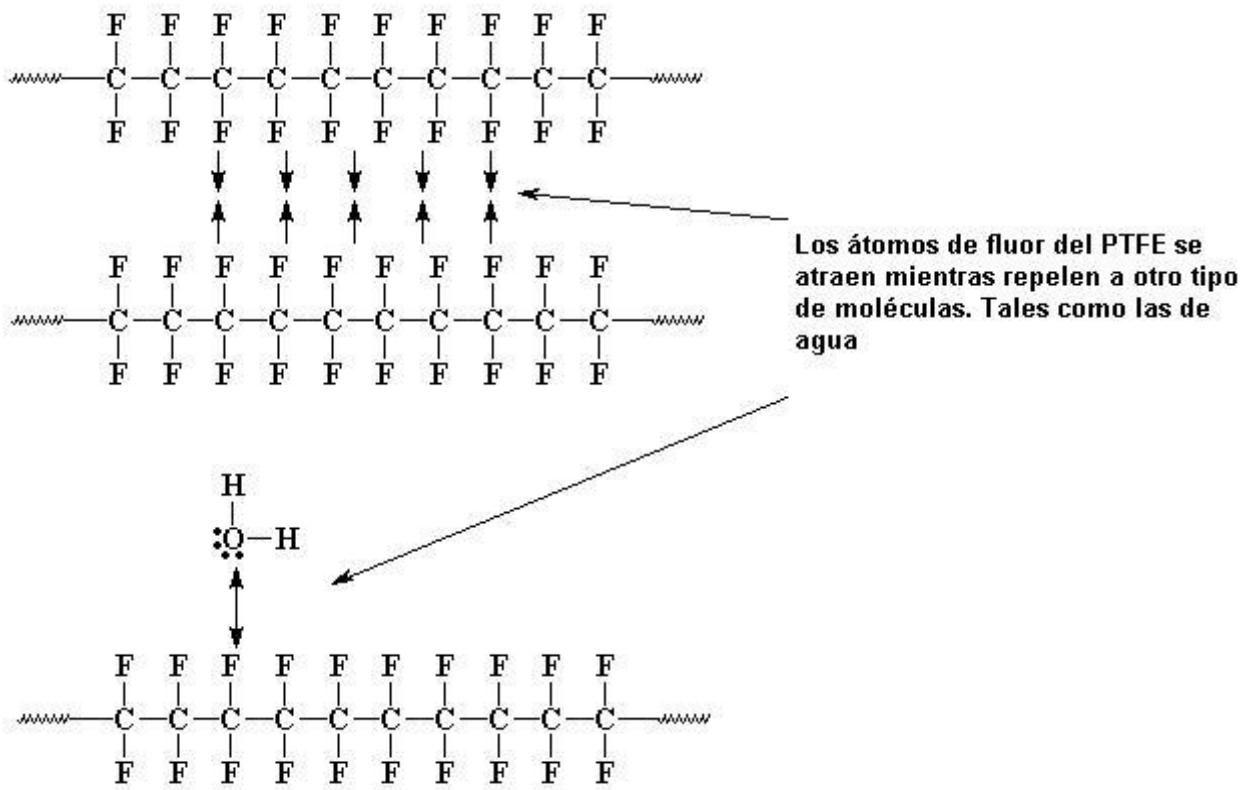
La estructura lineal del PTFE es altamente resistente:



Dado que los átomos de carbono quedan protegidos por los de flúor, quedando los enlaces C–C inaccesibles a un ataque directo. La compacidad de esta estructura se pone de manifiesto en una densidad muy elevada ( $2.2 \text{ g/cm}^3$ ) y por su alto grado de cristalinidad (superior al 94 %). Generalmente, además, el peso molecular es muy alto (entre  $5 \times 10^5$  y  $5 \times 10^6$ ).

El flúor es un elemento muy “extraño”. Cuando forma parte de una molécula, no le agrada estar alrededor de otras moléculas, incluso cuando éstas contengan átomos de flúor. Menos aun cuando se trata de otras clases de moléculas. De modo que una molécula de PTFE, estando tan repleta de átomos de flúor como está, quisiera estar lo más alejada posible de otras moléculas. Por esta razón, las moléculas en la superficie de un trozo de PTFE rechazarán cualquier cosa que intente acercárseles. Esta es la razón por la cual nada se pega al PTFE.

El PTFE es algo más que evasivo. Es también útil porque no reacciona con nada. ¿Por qué? En primer lugar, si rechaza todo, ninguna molécula puede acercarse para reaccionar con él. El enlace entre el átomo de flúor y el átomo de carbono es realmente fuerte. Es tan estable que nada reacciona con él. Incluso cuando se calienta tanto como una sartén, ¡ni siquiera el oxígeno reacciona con él!.



Si bien su estructura es lineal, no puede decirse que sea un material termoplástico, pues no llega a comportarse como un líquido, aunque su fusión cristalina se produce a  $342^\circ\text{C}$ , dado que su viscosidad es enorme. Por otra parte, no puede calentarse por encima de esta temperatura sin precauciones especiales, porque se desprenden vapores altamente tóxicos.

En consecuencia este material no se puede trabajar con las técnicas habituales de los materiales termoplásticos, sino con otras más parecidas a la sinterización de los metales, dando la forma de la pieza deseada en frío con el polímero en polvo, calentando a  $327^\circ\text{C}$ , con o sin presión, y enfriando según una curva de temperatura-tiempo determinada, en cuyo proceso las macromoléculas se adaptan entre sí formando las esferulitas típicas de todo polímero cristalino. Posteriormente el material se mecaniza con facilidad como si fuera un metal. Su resistencia a la tracción es pequeña (15-30 MPa) y su alargamiento a la rotura puede llegar hasta el 400 %. Las fibras orientadas de PTFE tienen una resistencia a la tracción de 350 MPa.

## Propiedades.

Su estabilidad térmica es tal que sus propiedades eléctricas y mecánicas no cambian aunque se le mantenga durante varios meses a temperaturas cercanas a los 250 °C. Las propiedades mecánicas del PTFE pueden mejorarse con el empleo de fibras reforzantes.

Sus propiedades eléctricas son excelentes (constante dieléctrica 2 y factor de potencia 0.0001). Entre las aplicaciones eléctricas está el aislamiento de cables, motores, generadores, transformadores y la electrónica de altas frecuencias.

Unicamente es atacado por el flúor a alta temperatura, por los metales alcalinos fundidos y por el trifluoruro de boro. Adicionalmente dispone de unas características autolubricantes magníficas, mejor aún que las de las poliamidas. Por todo ello y por su estabilidad a altas temperaturas (hasta 230-300 °C), se utiliza en piezas de alta responsabilidad (cojinetes, órganos de cierre, etc.), en contacto con medios altamente agresivos.

En la tabla 2.5.4.1 se dan las características y propiedades del politetrafluoretileno (PTFE).

Tabla 2.5.4.1.- Características y propiedades del politetrafluoretileno (PTFE).

Ensayo	Método	Unidades	Valores
Densidad	ASTM D792	g/cm <sup>3</sup>	2,14-2,18
Absorción de humedad:-24 horas	ASTM D570	%	<0,01
Resistencia a la tracción	ASTM D4745	N/mm <sup>2</sup>	25
Alargamiento a la rotura	ASTM D4745	%	>200
Dureza shore	ASTM D2240	shoreD	51-60
Resistencia a la compresión a 1% deformación	ASTM D695	N/mm <sup>2</sup>	4-5
Deformación bajo carga a temperatura ambiente durante 24 hs. a 13,7 N/mm <sup>2</sup>	ASTM D621	%	14-17
Punto de fusión	ASTM D3418	°C	327
Coeficiente de dilatación lineal térmica entre :25° y 100°C	ASTM D696	10-5/°C	12-13
Temperaturas de utilización admisibles:en le aire , en continuo en frio		°C °C	+260 -200
Resistencia a la llama-según ASTM ("índice de oxigeno")	ASTM D2863	%	>95
Rigidez dieléctrica sobre muestra de espesor 0,5 mm	ASTM D149	kV/mm	20-40
Constante dieléctrica	ASTM D150	1 MHz	2,1
Resistencia superficial	ASTM D257	ohm sq	>10 <sup>18</sup>
Identificación a la llama		No arde No produce olor Color de llama: NO quema , se deforma No gotea	

## RESISTENCIA QUIMICA

Resistencia a Hidrocarburos	Excelente
Resistencia a ácidos débiles a temperatura ambiente	Excelente
Resistencia a álcalis débiles a temperatura ambiente	Excelente
Resistencia a productos químicos definidos	Resiste prácticamente a todos
Efecto de los rayos solares:	No lo afectan

Podemos resumir las propiedades como:

- Elevada resistencia química (No es atacado ni por ácidos, bases, oxidantes y reductores)
- Resiste temperaturas hasta los 300° C
- No es inflamable
- Altamente polarizable
- No adhiere materiales hidrófilos. Debido a su antiadherencia se utiliza en el recubrimiento de sartenes y moldes de cocina.

### Aplicaciones del politetrafluoretileno (PTFE).

- Materiales arquitectónicos
- Automóvil
- Cableado
- Utensilios de cocina (Recubrimientos sartenes)
- Industrias farmacéuticas y Biotecnología
- Válvulas de presión

### Ventajas y desventajas del teflón en utensilios de cocina

Ventajas: La mayor ventaja de las cazuelas, sartenes y otros utensilios de teflón es que no requieren, necesariamente, de ningún tipo de grasa para freír o cocinar los alimentos, así como lo fácil que resulta limpiarlas al finalizar la faena.

Desventajas: Por otra parte, la mayor desventaja del uso de utensilios de teflón es que no se debe superar nunca los 260 °C de temperatura (500 °F) al utilizarlos para cocinar. Al freír carne en una sartén o cocinar en una cazuela por ningún motivo se debe descuidar que sobrepase esa temperatura. Lo más aconsejable entonces es cocinar o freír siempre los alimentos a fuego medio o a fuego lento y NUNCA PRECALENTAR VACÍOS esos utensilios, pues en cualquier descuido en uno o dos minutos pueden llegar a alcanzar o sobrepasar los 342 °C de temperatura, punto de fusión medio donde el teflón comienza a liberar gases altamente nocivos para la salud

En la figura 2.5.4.1 pueden verse diversas piezas o productos de politetrafluoretileno (PTFE).



Engranajes



Utensilios de cocina



Válvulas de presión



Bloques para torneado

Figura 2.5.4.1.- Diversas piezas o productos de politetrafluoretileno (PTFE).

Por copolimerización con el hexafluoropropileno (HFP) se disminuye el punto de fusión a 265 °C con una viscosidad del fundido tal que se puede procesar mediante las técnicas convencionales de transformación, conservando gran parte de las propiedades del PTFE. Si además se incluye el fluoruro de vinilideno (VDF), se obtiene un material de alta transparencia que puede usarse en el revestimiento de células fotovoltaicas. Otro copolímero procesable en máquinas capaces de alcanzar los 400 °C, pero que mantiene un comportamiento altamente termoestable (soporta en servicio continuo temperaturas del orden de 300 °C sin deformarse), es el preparado a base de TFE y etileno (E-TFE).

Además del PTFE tienen importancia industrial otras dos poliolefinas fluoradas:

- policlorotrifluoretileno:



- polifluoruro de vinilideno



que presentan la ventaja de ser solubles en varios disolventes y que, al fundir, su viscosidad es relativamente baja, manteniendo las buenas propiedades eléctricas y químicas a bajas temperaturas, por lo que resultan más fácilmente utilizables que el PTFE para determinadas aplicaciones y pueden transformarse por extrusión y moldeo.

El PCTFE, debido a la menor simetría de las moléculas respecto del PTFE, tiene un punto de fusión de la fase cristalina de 218 °C y, si los filmes de PCTFE se enfrian rápidamente, se puede evitar la formación de cristalitos. Su estructura es más polar que la del PTFE y por tanto sus propiedades eléctricas son peores, especialmente a alta frecuencia.

El PVDF es cristalino, con un punto de fusión de 160 °C y tiene aplicación en un amplio rango de temperaturas (-50 a 150 °C). Dispone de buena resistencia al envejecimiento y a los disolventes y productos químicos. Se utiliza en recubrimientos, tuberías, piezas de bombas, juntas y válvulas en la industria química y en la nuclear.

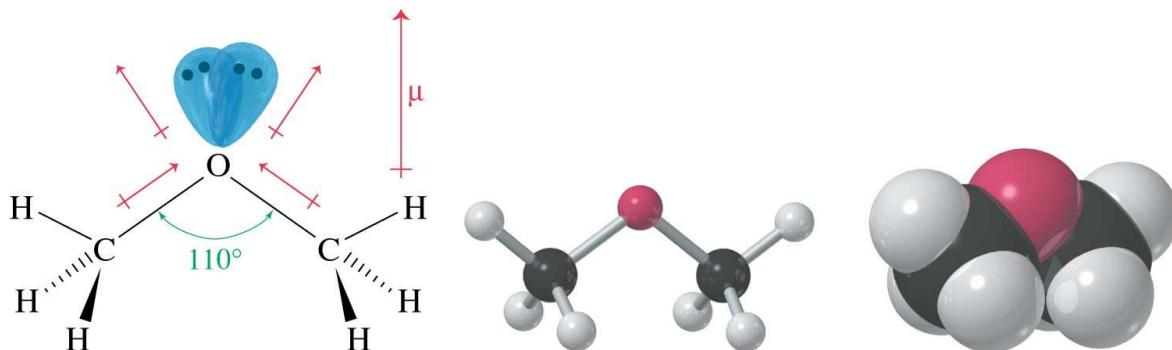
Se comercializan otros muchos termoplásticos fluorados entre los que destacan los copolímeros etileno-propileno (FEP), etileno-clorotrifluoretileno (ECTFE), clorotrifluoretileno-fluoruro de vinilideno (CTFE-VDF), etc. Los citados en primer lugar se emplean cada vez más en aislamientos de cables de baja tensión en instalaciones domésticas y de oficinas sobre los cielos rasos, pues en muchos países está autorizada su utilización en estos espacios sin necesidad de tubo protector de PVC. El PVF solo se utiliza en filmes de alta calidad, como material auxiliar de la industria electrónica.

Las poliolefinas fluoradas han desplazado del mercado a otros polímeros clorados que tuvieron su importancia hace ya algunos años, como, por ejemplo, el poliéster clorado denominado "PENTON" de la Hercules Powder Co.

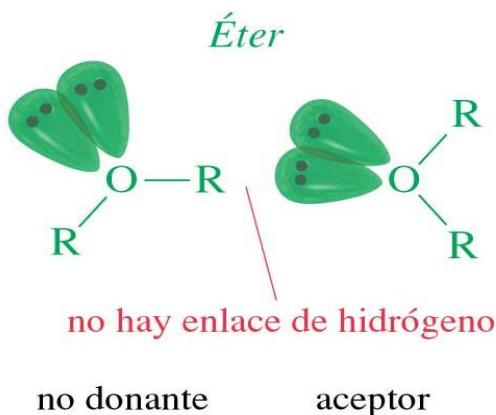
## 2.5.5.-Poliéteres, polisulfuros, polietersulfonas y polietercetonas aromáticos.

Los poliéteres se caracterizan por tener propiedades marcadamente diferenciadas de sus análogos vinílicos. Estas diferencias pueden llegar a ser muy acusadas como en el caso del polioxido de etileno (POE) cuya solubilidad en agua contrasta con la insolubilidad en este medio de su análogo el polietileno.

Las propiedades diferentes de este tipo de polímeros se deben fundamentalmente a la presencia del enlace éter



en la cadena principal. El ángulo C-O-C de los éteres es de alrededor de  $110^\circ$  y hay un dipolo a lo largo del enlace C-O porque el oxígeno es más electronegativo que el carbono. Las uniones éter poseen una baja polaridad relativa y unas interacciones de Van der Waals relativamente débiles, propiedades que hacen que se asemejen a los enlaces carbono-carbono en los hidrocarburos.



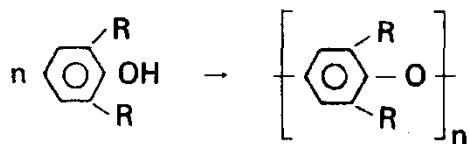
Sin embargo, las uniones carbono-oxígeno poseen una menor energía de rotación, debido al menor volumen del oxígeno respecto al grupo metilenico. Este hecho permite un aumento en el número de conformaciones permitidas de la cadena, lo que repercute en un aumento de la flexibilidad del polímero y en una reducción de la barrera energética de plegamiento-estiramiento de las cadenas.

El grupo éter ( $-O-$ ) y el sulfuro ( $-S-$ ) tienen alta energía de enlaces y gran inercia química y, al mismo tiempo, proporcionan cierta flexibilidad a la cadena polimérica incrementando la facilidad de rotación, por lo que resultan adecuados para formar parte de polímeros resistentes a altas temperaturas, con anillos aromáticos como constituyentes básicos de sus cadenas moleculares.

### Polióxido de fenileno (PPO).

Los poliéteres aromáticos que más se han comercializado son los polioxídos de fenileno (PPO), también designados, algunas veces, como poliéteres de fenileno (PPE).

Estos poliéteres se obtienen a partir de fenoles, cresoles y xilenoles por medio de su sal compleja cuproammoniacal.



La naturaleza de los grupos sustituyentes R afecta, lógicamente, a las transiciones térmicas del producto obtenido, como puede apreciarse en la tabla 2.5.5.1.

Tabla 2.5.5.1.- transiciones térmicas según la naturaleza de los grupos sustituyentes.

Grupo sustituyente R	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)
-H	90	262
-CH <sub>3</sub>	207	262
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	220	484

Uno de los más utilizados es el polióxido de 2,2'-dimetilfeníleno, que mezclado con poliestireno en proporciones del orden de 1/1 constituye un PPO modificado, fácilmente transformable en máquinas convencionales, pero que no mantiene la termoresistencia característica del producto no aleado. La compatibilidad de ambos polímeros es tal, que se produce una solución sólida a nivel macromolecular.

La aleación de PPO con polibutilenterftalato (PBT) es de uso cada día más frecuente en la industria del automóvil (paragolpes de automóviles, etc.). En ella se mantienen dos fases sólidas completamente entremezcladas, pero sin formar disolución, debido a la incompatibilidad existente entre ambos polímeros.

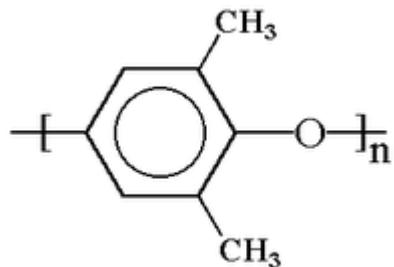
El poliéster o polióxido de feníleno fue descubierto en 1956 por AS Hay, y fue comercializado por General Electric en 1960. El nombre común de "polióxido de feníleno (PPO)" es incorrecto porque no es un óxido, sino más bien un éter.

Si bien es uno de los plásticos más baratos resistentes a la alta temperatura, el procesamiento es difícil y la resistencia al impacto y al calor disminuye con el tiempo. La mezcla con poliestireno en cualquier proporción puede compensar estas desventajas. En la década de 1960, el PPE modificado entró en el mercado bajo el nombre comercial de Noryl. En la tabla 2.5.5.2 se dan los nombres comerciales de las mezclas de PPE.

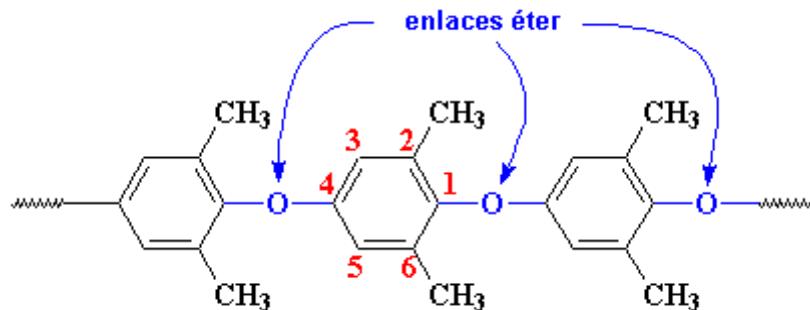
Tabla 2.5.5.2.- Nombres comerciales de las mezclas de PPE

Nombre	Mezcla	Empresa
Artley	PPE + PE	Sumitomo Chemical
Iupiace ®	PPE + PE	Mitsubishi
Luranyl ®	PPE + PS	Romira GmbH
Noryl ®	PPE + PS	General Electric
Vestoran ®	PPE + PS	Evonik Degussa
Xyon ®	PPE + PE	Asahi Chemical
Lemalloy ®	PPE + PA	Mitsubishi
Noryl GTX	PPE + PA	General Electric
Ultranyl ®	PPE + PA	BASF
GECET	PPE + EPS	Huntsman
Noryl EF	PPE + EPS	General Electric

## Estructura y síntesis.

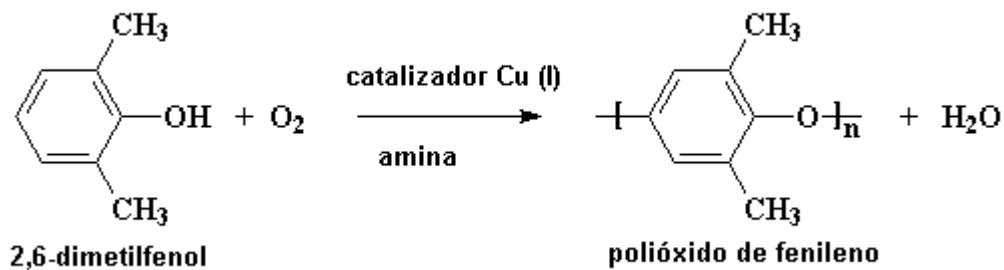


Estructuralmente, el PPO está constituido por anillos de fenileno enlazados entre sí por uniones éter en las posiciones 1,4, o *para*, con sendos grupos metilos unidos a los átomos de carbonos de las posiciones 2 y 6.



En realidad este polímero debería llamarse poli (óxido de 2,6-dimetilfenileno), pero comúnmente se lo denomina poli (óxido de fenileno).

El PPO se obtiene por lo que se llama polimerización por acoplamiento oxidativo del monómero 2,6-dimetilfenol. Dado que se forma agua como subproducto, se trata de una polimerización por condensación.

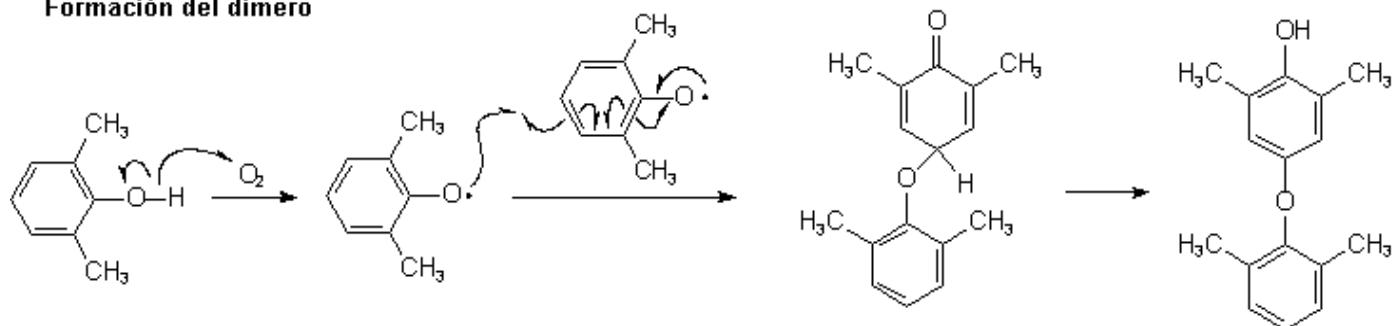


El monómero es sintetizado por la reacción de fenol con metanol en la fase de vapor en presencia de un catalizador de óxido de metal. Naturalmente, es importante que el fenol utilizado en esta reacción sea muy puro. Las impurezas en el monómero con posiciones para y orto bloqueadas son terminadores de la cadena, mientras que las impurezas con las posiciones en orto abiertas puede causar ramificación de la cadena o reticulación.

La reacción de polimerización se lleva a cabo por burbujeo de oxígeno a través de una solución de fenol más un catalizador que suele ser una sal de cobre y una amina tal como piridina o aminas de dibutilo. La reacción es exotérmica, y puede requerir de refrigeración para el control.

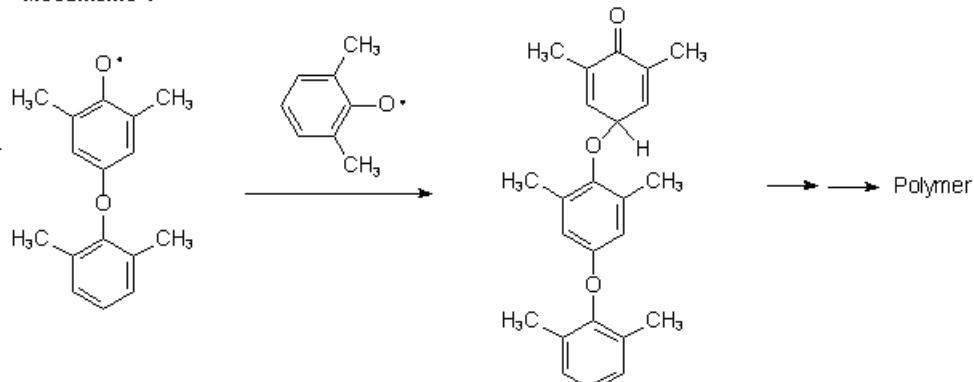
El mecanismo comienza con la creación de un radical fenoxi a través de la abstracción de hidrógeno por O<sub>2</sub>.

### Formación del dímero

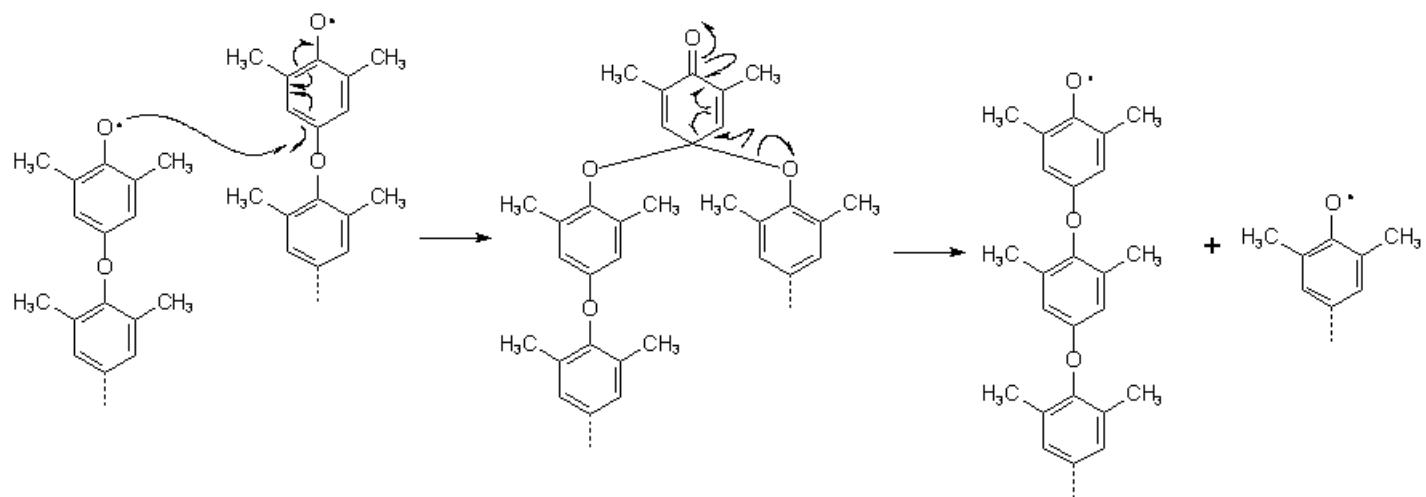


Dos de estas dos moléculas se unen, seguidas por la tautomerización para crear un dímero. El dímero y especies más grandes pueden crecer por un mecanismo similar por adición del monómero (mecanismo 1). Sin embargo, la reacción de extensión de la cadena también puede ocurrir por la reacción de dos especies de mayor tamaño (mecanismo 2).

#### Mecanismo 1



#### Mecanismo 2



### Propiedades.

El PPO es un plástico amorfico de alto rendimiento. Su densidad es de  $1.06 \text{ g/cm}^3$ . Masa molar: 122,17 g/mol. La temperatura de transición vítrea es de  $215^\circ\text{C}$ , pero puede ser variada por la mezcla con poliestireno. A través de la modificación y la incorporación de otros productos tales como fibras de vidrio, las propiedades pueden ser ampliamente modificadas.

Las mezclas PPO se caracterizan por la resistencia al agua caliente con baja absorción de agua, alta resistencia al impacto, libre de halógenos de protección contra incendios y de baja densidad. En la tabla 2.5.5.2 se dan las propiedades típicas del PPO.

El PPO y el PS son un raro ejemplo de una mezcla homogénea de dos polímeros. La mayoría de los polímeros son incompatibles entre sí, por lo que tienden a producir fases separadas cuando se mezclan. La compatibilidad de los dos polímeros es causada por la presencia de un anillo de benceno en la repetición de las unidades de ambas cadenas.

Tabla 2.5.5.3.- Propiedades típicas del PPO.

Propiedad	Norma	Valor
Peso específico	ISO 1183	0,980 a 1,14 g/cm <sup>3</sup>
La contracción de moldeo	ASTM D955	0,0059 a 0,0060 in/in
Absorción de agua (73°F, 24h)	ASTM D570	0,060 a 0,10 %
Módulo de tracción (73 ° F)	ISO 527-2	2475 - 2537 MPa
Resistencia a la tracción	ISO 527-2	42 – 85 MPa
Módulo de flexión	ISO 178	100-2600 MPa
Resistencia a la flexión	ASTM D790	55-100 MPa
Impacto con entalla Izod	ASTM D256	2,9 a 7,2 ft.lb/in
Dureza Rockwell	ASTM D785	118 a 122
Temperatura de ablandamiento Vicat	ISO 306	164 a 193 °C
Temperatura de deflexión bajo carga 66 psi	ASTM D648	60 a 200 °C

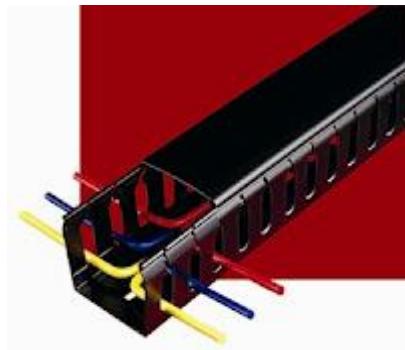
### Aplicaciones.

Mezclas de PPE se utilizan para las piezas estructurales, electrónicas (carcasas de ordenadores), del hogar y de artículos de automoción que dependen de la alta resistencia al calor, estabilidad dimensional y exactitud. También se utilizan en medicina para esterilizar instrumentos de plástico.

Este plástico es procesado por moldeo por inyección o extrusión, dependiendo del tipo, la temperatura de procesamiento es 260-300 °C. La superficie puede ser impresa, estampada en caliente, pintada o metalizada. Las soldaduras son posibles por medio de elemento de caliente, la fricción o la soldadura por ultrasonidos. Puede ser pegado con diferentes adhesivos o solventes halogenados.



Un cartucho de impresora hecha de PPE y PS, es un ejemplo de un producto que requiere una buena estabilidad dimensional y precisión para caber



Portacables



Panel de protección ignífugo de tanque de vehículos militares (el panel contiene una sustancia ignífuga que se libera ante un episodio de fuego)



Dispositivos resistentes a la presión para buceo submarino a altas profundidades



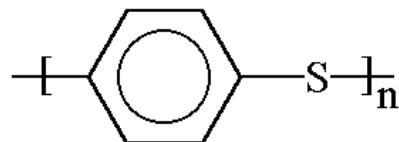
Impulsor de bomba

El poliestireno no sólo reduce la viscosidad del fundido, sin debilitar las propiedades físicas demasiado, sino que también ayuda a reducir el precio de la materia (El poliestireno es mucho más barato que el PPO). El PPO también puede ser mezclado con otros polímeros como nylon con la inclusión de agentes de compatibilización. Mezclas de PPO se utilizan también para sustituir el metal de componentes estructurales en la industria automotriz. Por ejemplo, una mezcla de PPO y nylon se utiliza para las defensas en el automóvil Saturn.

Debido a sus excelentes propiedades ópticas está siendo investigado como un posible reemplazo para el policarbonato utilizado en la fabricación de discos Blu-ray

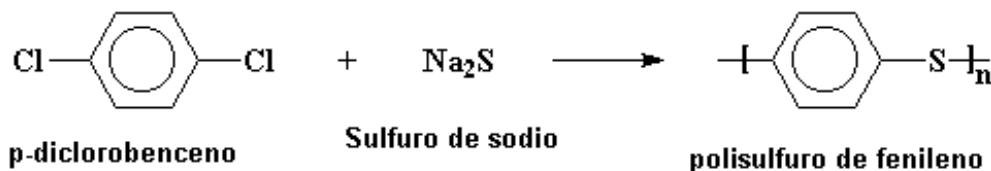
## Polisulfuro de fenileno (PPS).

El polisulfuro de fenileno o poli(p-fenilen sulfuro) (PPS) es un polímero orgánico compuesto de anillos aromáticos unidos por sulfuros.



El polisulfuro de fenileno es un plástico de ingeniería, un termoplástico de alto rendimiento. Una manera fácil de identificar el plástico es por el ruido metálico que hace cuando se golpea.

Está formado por la reacción del sulfuro de sodio con p-diclorobenceno:



Mediante esta síntesis se logra obtener PPS de bajo peso molecular útil para recubrimiento. Para ser utilizado como material es necesario calentarlo en presencia de oxígeno para elevar su peso molecular. Este procedimiento también lo entrecruza (reticula).

El proceso para la producción comercial de PPS (Ryton) fue desarrollado por H. Wayne Hill Jr. y James T. Edmonds en Phillips Petroleum Company. La N-metilpirrolidona se utiliza como disolvente polar de la reacción, ya que es estable en las altas temperaturas requeridas para la síntesis y se disuelve el agente de sulfuración y los oligómeros intermedios. El mayor reto es controlar el grado de polimerización, que es en parte controlado por la gestión del contenido de agua de la mezcla de reacción. El polímero es extruído por hilatura por fusión para producir fibras de filamento.

La primera fibra comercial de sulfuro en EE.UU. fue producida en 1983 por Phillips Fibers Corporation, una subsidiaria de la empresa Phillips 66.

El PPS es comercializado por diferentes marcas y empresas. Ejemplos de estas son: PPS Ryton de Chevron Phillips (polímero reticulado), Fortron por Ticona (polímero lineal) y Sulfar Testori (fibra).

## Características y propiedades.

El polisulfuro de fenileno es otro termoplástico de buena resistencia mecánica (sobre todo cuando se le refuerza con fibras de vidrio), que puede llegar a resistir los 240 °C y tiene excelentes características eléctricas, especialmente para altas frecuencias. Ofrece una magnífica adherencia a las fibras de vidrio y de carbono, presentando muy buen comportamiento frente a los disolventes y agentes químicos.

Su temperatura de fusión es 285 °C y sufre la transición vítrea a 88 °C. Se trabaja mediante técnicas de transformación convencionales, usándose para tal fin resinas de peso molecular muy pequeño, de baja viscosidad. Reforzado con fibra de vidrio (40 % V) es autoextinguible y muy difícilmente inflamable, pudiéndose utilizar resinas de mayor peso molecular y mayor viscosidad, cuando se quiere moldearlo por contacto. Una importante característica de este plástico es que, calentándolo al aire, polimeriza aumentando su peso molecular y su viscosidad, sin que a penas varíen sus propiedades restantes. En [la tabla 2.5.5.4](#) se dan las propiedades de las fibras del polisulfuro de fenileno.

Como resumen se pueden enumerar las características principales siguientes:

- Elevada resistencia mecánica, rigidez y dureza.
- Muy alta temperatura de servicio admisible (220°C - 250°C).
- Excelente resistencia al desgaste, incluso a altas temperaturas.
- Muy buena resistencia a la fluencia.
- Excelente resistencia química e hidrólisis.
- Muy buena estabilidad dimensional.
- Buenas propiedades dieléctricas y de aislamiento eléctrico.
- Baja inflamabilidad inherente.
- Muy buena resistencia a los rayos de alta energía.
- Elevado punto de fusión (alrededor de 300°C)
- Su principal desventaja reside en su elevado costo

Tabla 2.5.5.4.- Propiedades típicas de la fibra de polisulfuro de fenileno.

Densidad	1,38 g/cm <sup>3</sup>
Resistencia a la tracción	30 - 35 cN/tex
Contenido de humedad	0,6 % a 65% RH y 20°C
Temperatura de operación continua	180-190°C
Temperatura de operación máxima	200-220°C
Resistencia a la hidrólisis	Buena
Resistencia a los ácidos	Excelente
Resistencia a los álcalis	Excelente
Resistencia a la oxidación	Poca
Resistencia a los solventes orgánicos	Excelente

### Usos.

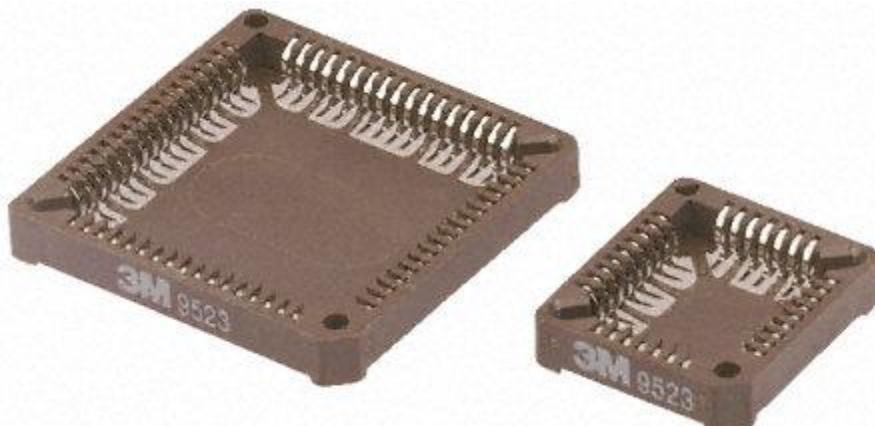
El polisulfuro de fenileno es un material ideal para la industria eléctrica y electrónica, usándose en la encapsulación de componentes que pueden soldarse inmediatamente después de fabricados y en la fabricación de cartuchos fusibles, soportes de lámparas y tubos fluorescentes, reflectores, etc.

El PPS puede hilarse para preparar tejidos con una temperatura máxima de utilización de 190 °C que se utilizan para fabricar filtros para aire y gases calientes de calderas de carbón, fabricación de papel fieltro, aislamiento eléctrico (enchufes, partes de hornos de microondas y secadores de cabello) y especialmente membranas, juntas y empaques.



Filtro de aire

El PPS es el precursor de un polímero conductor de la familia de los polímeros semiflexible. El PPS, el cual es aislante, se puede convertir en semiconductor por oxidación o el uso de dopantes (elemento o impurezas que se inserta en una sustancia, en concentraciones muy bajas, con el fin de alterar las propiedades eléctricas de la sustancia).



Zócalo de circuito integrado

El PPS está recomendado para la fabricación de piezas con elevados requerimientos mecánicos y térmicos. Sus principales sectores de aplicación son la industria del automóvil (por ejemplo: sistemas de succión de aire, bombas para agua y combustible, válvulas, cierres, componentes para sistemas de realimentación) así como para sectores de ingeniería eléctrica/electrónica (por ejemplo: conectores y enchufes, cuerpos de bobina, piezas de relés, interruptores, cápsulas de condensadores, transistores, tomas de corriente para lámparas). El PPS es adecuado para componentes de ingeniería de precisión y construcción de maquinaria.



Engranajes



Hélices electrodomésticos



Juntas de alta presión

El PPS contiene una muy baja proporción de ión contaminante lo que le proporciona ventajas frente a otros materiales para aplicaciones electrónicas. Para muchas piezas sujetas a un alto grado de esfuerzo PPS puede ser la mejor alternativa comparativa a aleaciones de metales, termoestables u otros termoplásticos.

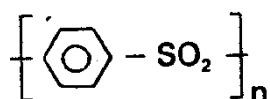
Debido a que este material, virtualmente irrompible, resiste a la deformación por calor a 174°C y soporta la esterilización frecuente por vapor recalentado a 134°C, encuentra una amplia gama de aplicaciones, entre otras en las cubas para el sector médico.



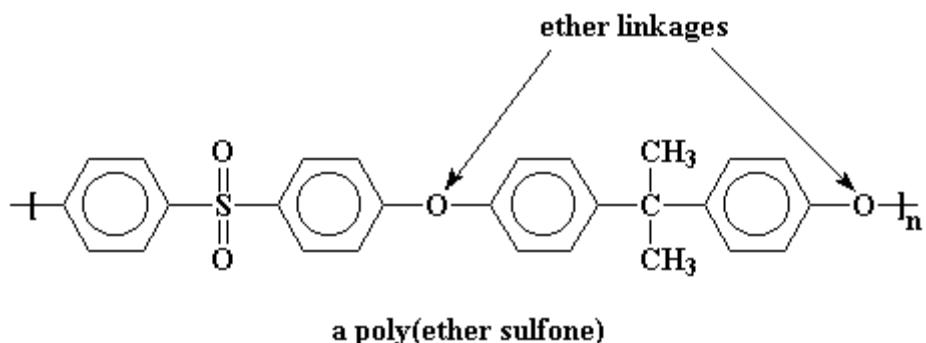
Cubas para esterilizar material médico

## Poliétersulfonas (PES).

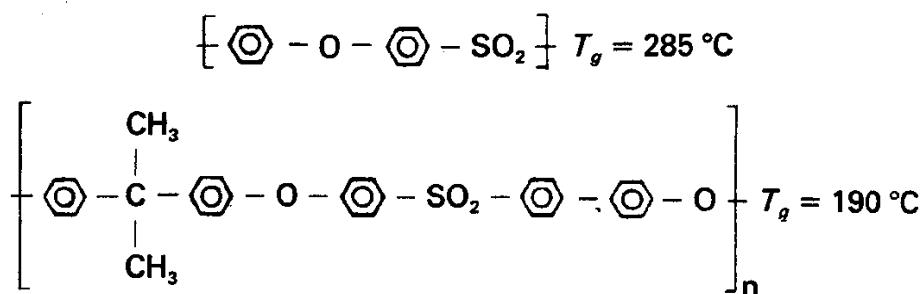
El grupo funcional sulfona  $-\text{SO}_2-$  también puede proporcionar cierta flexibilidad conservando la estabilidad a altas temperaturas, como en la polifenilensulfona:



que debe transformarse mediante técnicas de sinterización. Los grupos sulfona son muy rígidos y por ello la poli(fenil sulfona) es tan rígida que no tiene temperatura de transición vítrea y permanece dura como una roca hasta que se descompone aproximadamente a 500 °C. Esto es malo, ya que significa que no puede ser procesada por las técnicas convencionales de procesado de los polímeros. Para hacerla procesable, hay que hacer la cadena un poco más flexible, así el polímero se vuelve más dúctil a una temperatura razonable. Esto se logra introduciendo grupos flexibles en la cadena principal, es decir, enlaces éter.



La combinación de los grupos éter y sulfona con anillos aromáticos permite obtener las poliétersulfonas (PES), materiales de alto módulo, tenaces y resistentes hasta temperaturas próximas a 200 °C sin que apenas pierda sus magníficas propiedades, pero procesables mediante las técnicas de transformación convencionales. La temperatura de transición vítrea,  $T_g$  puede descender a 190 °C. Probando y usando diversas clases de grupos flexibles se puede variar el valor de  $T_g$ .



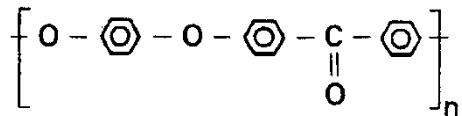
Estos polímeros son amorfos pero, como los policarbonatos, disponen de muy buena resistencia al impacto (incluso por debajo de 0 °C) y a la fluencia (característica ésta última, de los polímeros cristalinos). Reforzados con fibra de vidrio (30 % V), su módulo elástico se triplica, mientras la resistencia a la tracción aumenta un 75 % y la retracción en el molde se reduce al 0.3 %. Como son muy higroscópicos, deben secarse previamente a su utilización.

Se disuelven en disolventes muy polares, lo que posibilita su utilización (solos o junto con el PTFE) en revestimientos de metales mediante atomización para proporcionarles características antiadherentes. En contacto con medios químicos agresivos presenta el fenómeno de ESC.

Entre sus aplicaciones se incluyen: medidores de agua caliente, reflectores, cojinetes, recubrimientos de metales, conectores y núcleos de bobinas eléctricas, soportes de circuitos impresos y todos aquellos objetos que requieran una rigidez y estabilidad dimensional extraordinaria a temperaturas próximas a los 200 °C.

### Poliéster-éter-cetona (PEEK).

Otro interesante termoplástico, introducido en el mercado en 1981 por ICI como material de ingeniería, es una poliéster-éter-cetona (PEEK), que tiene dos grupos éter por cada grupo cetona en su estructura:



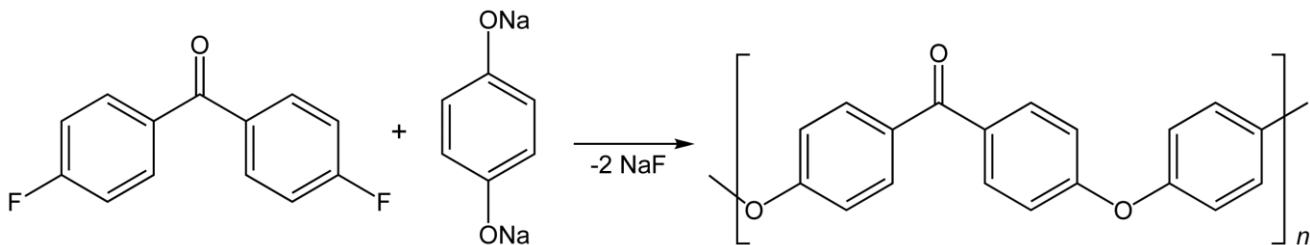
Es un polímero cristalino, de alta resistencia mecánica, química y térmica. Se utiliza en aplicaciones de ingeniería, ya que ofrece una combinación única de altas propiedades mecánicas, resistencia a la temperatura y excelente resistencia química. Consecuentemente es empleado en todas las industrias en general, y más aun en los sectores de alta tecnología como los de la industria aeroespacial, nuclear, química, eléctrica y alimenticia. Resulta un material muy interesante para aplicaciones aeroespaciales debido a su excepcional resistencia a la fatiga. Conserva sus propiedades mecánicas a altas temperaturas y en ambientes húmedos. Funde a 334 °C.

Como las PES, la PEEK puede procesarse mediante las técnicas convencionales de moldeo por compresión, inyección y extrusión, pero a altas temperaturas (340-400 °C) y con secado previo, debiéndose usar moldes precalentados a más de 150 °C. También tienen baja inflamabilidad, arden sin humo y son resistentes a la hidrólisis.

Entre las policetonas también encontramos las poliétercetonas (PEK), polieterterceronacetona (PEEKK). Tanto el PEK como el PEEKK presentan temperaturas de fusión mas elevadas pero las demás propiedades son similares.

### Síntesis.

El PEEK se obtiene mediante la polimerización por crecimiento en etapas por la dialquilación de sales de bisfenolato. Una reacción típica de obtención es la de 4,4-difluorobenzofenona con la sal disódica de hidroquinona, que se genera in situ mediante desprotonación con carbonato de sodio. La reacción se lleva a cabo alrededor de 300°C en disolventes polares apróticos, como difenilsulfona.



### Procesamiento.

El polímero PEEK puede ser sometido a diversos equipamientos y técnicas de procesamiento.

Es capaz de ser procesado en equipamiento termoplástico convencional. Las clases con y sin relleno son suministradas bajo la forma de gránulos, polvo o polvo ultrafino. Los gránulos son recomendados generalmente para moldeado por inyección, extrusión, monofilamento y operaciones de revestimiento de hilos. El polvo es recomendado para la extrusión de compuestos/mezclas, mientras los polvos finos son recomendados, generalmente, para procesos de revestimiento y moldeado por compresión.

Moldeado por inyección: La mayoría de los equipamientos estándar de moldeado por inyección de tornillo con movimiento alternativo es capaz moldear clases con y sin refuerzo PEEK. Las piezas de alto desempeño complejas e intrincadas pueden ser producidas masivamente sin mecanizado convencional o recocimiento. El procesamiento varía dependiendo del modelo de la máquina, de la capacidad y temperatura, tornillos, molde y la colada que también debe ser considerada.

Extrusión: El polímero PEEK puede ser sometido a las técnicas y a los equipamientos de extrusión incluyendo el revestimiento de hilos, extrusión de perfiles, películas y de la producción de hojas y monofilamentos. Ambas clases con y sin refuerzo son extrudadas utilizando la tecnología de procesamiento convencional. Hay algunas exigencias y consideraciones específicas incluyendo el modelo de la máquina, el tamaño y control de la extrusora.

Compuestos: El polímero PEEK puede ser usado como matriz de prepregs compuestos termoplásticos avanzados hechos de hebras continuas de carbono, vidrio o aramidas.

### Propiedades.

El PEEK es un termoplástico semicristalino con excelentes propiedades de resistencia mecánica y química que se conservan a temperaturas elevadas. El módulo de Young es de 3.6 GPa y su resistencia a la tracción 90 a 100 MPa. El PEEK tiene una temperatura de transición vítrea en torno a 143 °C y se funde en torno a 343 °C. El rango de temperatura recomendables de trabajo va desde -60 °C hasta los 250 °C. Es altamente resistente a la degradación térmica, así como los ataques de ambos ambientes acuosos y orgánicos. Es atacado por los halógenos y ácidos fuertes de Lewis y Bronsted, así como también a algunos compuestos halogenados e hidrocarburos aromáticos a altas temperaturas.

El PEEK admite refuerzos con fibras de vidrio, lo que incrementa ciertas propiedades mecánicas.

### Ventajas del PEEK:

- Presenta una química similar a la inercia que los plásticos fluorados
- Alta resistencia al oxido de etileno para esterilización
- Alta resistencia a la esterilización mediante autoclave
- Alta resistencia a la esterilización por radiación gamma
- Alta resistencia a los hidrocarburos halogenados, disolventes, refrigerantes, aceites minerales, grasas y fluidos de transmisión.
- Alta resistencia a la abrasión y corte con bajo coeficiente de fricción.
- Baja absorción de humedad, resistentes a los fluidos, al agua y al agua salada, con baja permeabilidad.
- Enteramente recicitable suministrando beneficios
- Resistente a una enorme gama de productos químicos en temperaturas altas y ambientes agresivos.
- Fuerza excelente, rigidez, resistencia al creep (deformación bajo carga continua) a largo plazo y propiedades de fatiga.
- Naturalmente retardante de la llama con propiedades dieléctricas que son mantenidas aún bajo diversas frecuencias y temperaturas.
- Mantiene sus propiedades cuando expuesto a diversas temperaturas.
- Esta aprobado por la FDA para contacto con alimentos.
- Muy bajo nivel de humo durante la combustión.

Su principal desventaja reside en su elevado costo.

En la tabla 2.5.5.5 se dan las propiedades del poliéster-éter-cetona (PEEK).

Tabla 2.5.5.5.- Propiedades del poliéter-éter-cetona (PEEK).

<b>Propiedades mecánicas</b>	
Resistencia a la compresión	118 MPa
Ductilidad	50% de alargamiento a la rotura
Coeficiente de fricción dinámica	0.25
Modulo de flexión	4,1 GPa
Resistencia a la flexión	170 MPa
Dureza	125 Rockwell R
Impacto Izod	85.4 J/m
Coeficiente de Poisson	0.39
Resistencia a la tracción	89.6 MPa
Modulo de Young	3.6 GPa
Modulo de corte	1.4 GPa
Resistencia al corte	52.4 MPa
<b>Propiedades térmicas</b>	
Punto de autoignición	570°C
Temperatura de descomposicion	570°C
Temperatura de transición vítrea	146°C
Deformación bajo carga	140°C
Calor de combustión	30.7 MJ/Kg
Temperatura máxima de trabajo	260°C
Inicio de fusión	334°C
Conductividad termica	0.2 W/mK
Resistencia a la tracción	89.6 MPa
Expansión termica	47 10 <sup>-6</sup> / °C
<b>Otras propiedades</b>	
Densidad	1320 Kg / m <sup>3</sup>
Constante dieléctrica	50% de alargamiento a la rotura
Resistencia dieléctrica	18.9 MV / m
Conductibilidad eléctrica	SIGC 3.45E-21%
Resistividad eléctrica	5.0E+23 nΩ·m
Absorción de agua	0.1%
Absorción de agua (saturación)	0.5%

### Usos.

Debido a su robustez, el PEEK se utiliza para la fabricación de artículos usados en las aplicaciones más exigentes, incluyendo cojinetes, partes de pistones, bombas, platillos de válvulas de compresores, aros de compresión, aislamiento de cables y piezas de aislación eléctrica. Es uno de los pocos plásticos compatibles con aplicaciones de ultra-alto vacío. El PEEK es considerado un avanzado biomaterial utilizado en los implantes médicos. Es ampliamente utilizado en la industria aeroespacial, automotriz, electrónica y las industrias de procesos de síntesis químicas.



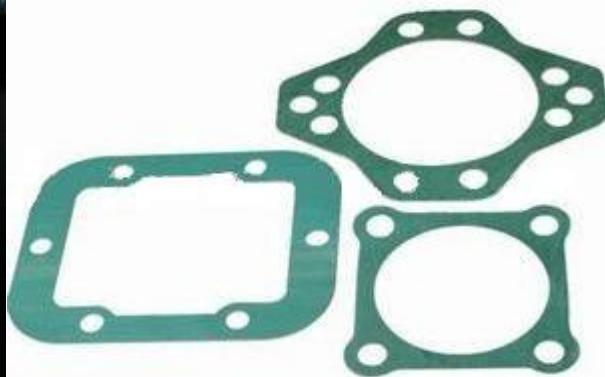
Engranajes



Bomba de engranajes (de PEEK) de arrastre magnético para uso médico



Rulemán



Juntas de hermeticidad



Tornillos, tuercas y arandelas



Implante médico (espaciador cervical)

En la tabla 2.5.5.6 se incluyen algunas propiedades de las PES y PEEK, destacándose el importante refuerzo que produce en ellas la incorporación de un 20 % V de fibra de vidrio.

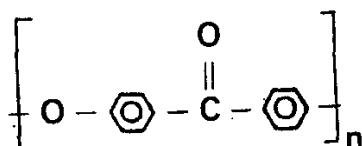
Es altamente resistente a los disolventes y a la acción de los reactivos químicos (ESC), como corresponde a un polímero altamente cristalino.

Tabla 2.5.5.6.- Efecto reforzante de la fibra de vidrio en las PES y PEEK.

	PES	PEEK	PES con 20 % de fibra de vidrio	PEEK con 20 % de fibra de vidrio
Densidad (g/cm3)	1.37	1.32	1.51	1.44
Resistencia a la tracción (MPa)	85	100	125	136
Alargamiento a la rotura (%)	40-80	100	3	3
Temperatura de deformación (°C)	203	165	210	288

Las fibrillas de PEEK se emplean modernamente en las “composites” moleculares en competencia con las de poliaramida tipo «KEVLAR».

Más recientemente se han desarrollado y ya se comercializan las poliétercetonas (PEK) que se proponen como matrices termoplásticas en “composites” con fibras de carbono.



Son termoestables a temperaturas de 250-300 °C y muy resistentes a las radiaciones y medios químicos agresivos. Pueden usarse para la fabricación de hornos de cocina, entre otras muchas aplicaciones.

## 2.5.6.- Otros termoplásticos resistentes a altas temperaturas.

### 2.5.6.1.- Introducción.

La antigua frontera de la termoestabilidad, establecida muchos años en los 200 °C y apenas superada por las resinas duroplásticas de entonces, ha quedado sobrepasada por polímeros lineales del tipo fluorcarbonados (PTFE y otros ya citados), por las poliaramidas (“KEVLAR” y “NOMEX”), poliétercetonas (PEK), etc.

El objetivo está, en la actualidad, en resistir temperaturas del orden de los 300 °C y aún mayores con polímeros termoplásticos que puedan procesarse mediante las técnicas convencionales de transformación de este tipo de polímeros, es decir, que reblandezcan a temperaturas superiores sin que se descompongan o degraden y que, una vez conformados, mantengan la rigidez a aquellas temperaturas, conservando también las demás características adecuadas a sus distintas aplicaciones. Las técnicas de sinterización a presión, inevitables para el PTFE y para ciertos poliésteres y poliamidas aromáticos, no son deseables, ni por las dificultades que conllevan, ni, sobre todo, económicamente, para grandes series de fabricación.

El punto de ablandamiento o de fusión puede aumentarse rigidizando las cadenas moleculares mediante la introducción de anillos aromáticos y poliaromáticos, induciendo un alto grado de cristalinidad (cristales líquidos) y provocando su reticulación (en cuyo caso se convierten en duroplásticos y pierden la posibilidad de reblandecerse por efecto del calor). En cualquier caso la molécula debe quedar con suficiente grado de flexibilidad para que no resulte insoluble e infusible, con lo que su procesado sería inviable por medios convencionales.

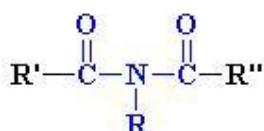
Se han encontrado algunos otros grupos funcionales, como los imidas e imidazoles, que proporcionan a las cadenas moleculares poliméricas una magnífica estabilidad térmica y, a la vez, una flexibilidad suficiente para que lleguen a fundir y se solubilicen en disolventes altamente polares. Ya se utilizan estos materiales desde hace muchos años con el nombre genérico de poliimidas y poliimidazoles, en los que dichos grupos funcionales pueden combinarse con la función éter, para obtener una mayor flexibilidad, o prepararse para que resulten reticulables.

### 2.5.6.2.- Poliimidas.

Las poliimidas (abreviadamente PI) constituyen un grupo de polímeros increíblemente fuertes y resistentes al calor y a los agentes químicos. Debido a estas características, a menudo estos materiales han reemplazado al vidrio y a los metales como el acero, en muchas aplicaciones industriales exigentes. Las poliimidas se utilizan incluso en muchas aplicaciones cotidianas. Se utilizan para los paragolpes y el chasis en algunos autos, como así también para ciertas piezas debajo del capot, ya que pueden soportar el calor intenso, los lubricantes, los combustibles y los líquidos refrigerantes corrosivos que todos los autos requieren. También son usadas en la construcción de muchos objetos, tales como vajilla para hornos de microondas y para envoltorio de alimentos debido a su estabilidad térmica, su resistencia a los aceites, las grasas y la manteca y su transparencia a la radiación de microondas. Pueden ser también utilizadas en tableros electrónicos, para aislamiento, fibras para ropa protectora, composites y adhesivos.

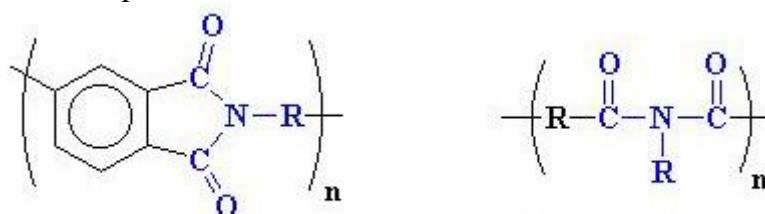
#### Estructura y síntesis.

En una molécula, una imida es un grupo que tiene una estructura general (dibujada en azul) mostrada a continuación:

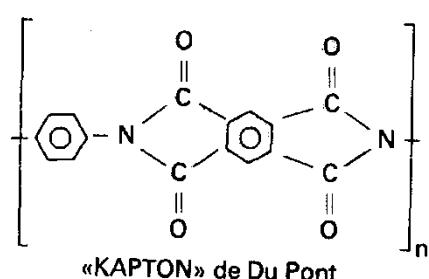


Una imida

Es decir que si la molécula mostrada arriba polimerizara, el producto sería una poliimida. Las poliimidas adoptan generalmente dos formas. La primera es una estructura lineal donde los átomos del grupo imida forman parte de la cadena lineal. La segunda es una estructura heterocíclica donde el grupo imida forma parte de una unidad cíclica en la cadena polimérica.

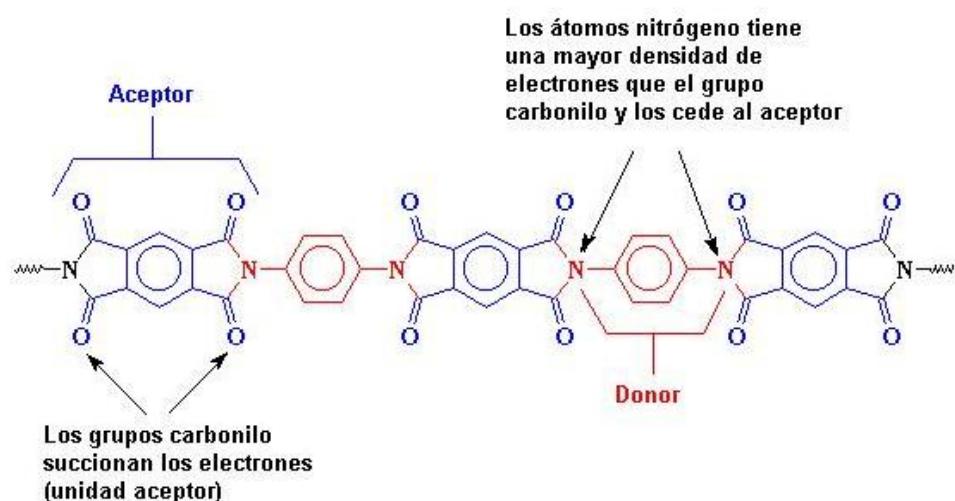


Las poliimidas heterocíclicas aromáticas, como la que está a la izquierda, son típicas de la mayoría de las poliimidas comerciales, tales como el Ultem de G.E. y el Kapton de DuPont.



Estos polímeros tienen características mecánicas y térmicas elevadas. Son utilizados en lugar de los metales y el vidrio en muchas aplicaciones de alta performance, ya sea en electrónica, en automotores e incluso en las industrias aeroespaciales. Estas características provienen de fuertes interacciones intermoleculares entre las cadenas del polímero.

Un polímero que contiene un complejo de transferencia de carga consiste en dos tipos distintos de monómeros, un donor y un aceptor. El donor tiene varios electrones circundantes debido a sus átomos de nitrógeno. En el acceptor sus grupos carbonilo les succionan los electrones. El donor cede algunos de sus electrones al acceptor, sosteniéndolo firmemente a su lado.



El complejo de transferencia de carga funciona no solamente entre unidades adyacentes de la cadena polimérica, sino también entre las cadenas. Estas se apilan como si fueran tiras de papel, apareando los donores y los aceptores.



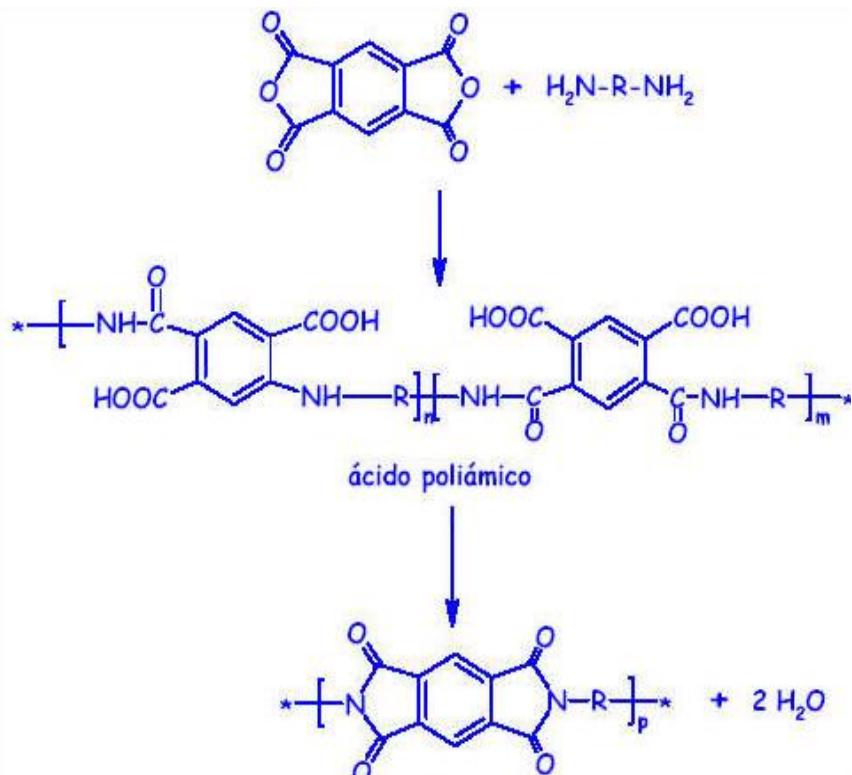
Este complejo de transferencia de carga sostiene muy firmemente las cadenas, impidiendo que se muevan demasiado. Cuando las moléculas no pueden moverse, no pueden moverse en el material entero. Esta es la razón por la cual las poliimidas son tan fuertes.

El complejo de transferencia de carga es tan fuerte, que a veces se necesita hacer el polímero un poco más flexible para que pueda ser procesado. Esto se logra introduciendo bisfenol-A a la cadena polimérica, según se muestra abajo en un segmento de la cadena.



Otra característica interesante de las poliimidas que las hace excelentes para su uso en industrias de la construcción y del transporte, es que son capaces de arder. En realidad, no es su capacidad de quemarse, la que captura la atención de los constructores, sino la propiedad de auto-extinguirse. Cuando una poliimida aromática se incendia, lo cual, dicho sea de paso, es difícil de suceder, se forma una capa carbonosa que sofoca la llama, bloqueándole el combustible para quemarse. Luego esta capa se remueve y todo queda como si nunca se hubiera producido un incendio.

La síntesis de poliimidas aromáticas se produce por la condensación de anhídridos y diaminas aromáticos. Monómeros típicos incluyen dianhídrido piromelítico y 4,4'-oxidianilina

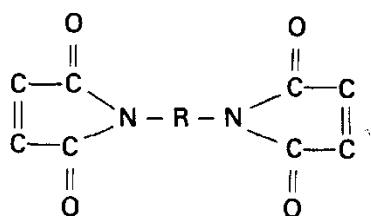


Cuando R es alifático, las 2 etapas se reducen a una. Cuando R es aromático, el producto final es infusible e insoluble y el polímero se tiene que transformar o aplicar en estadio de ácido poliámico.

Anhídridos utilizados:

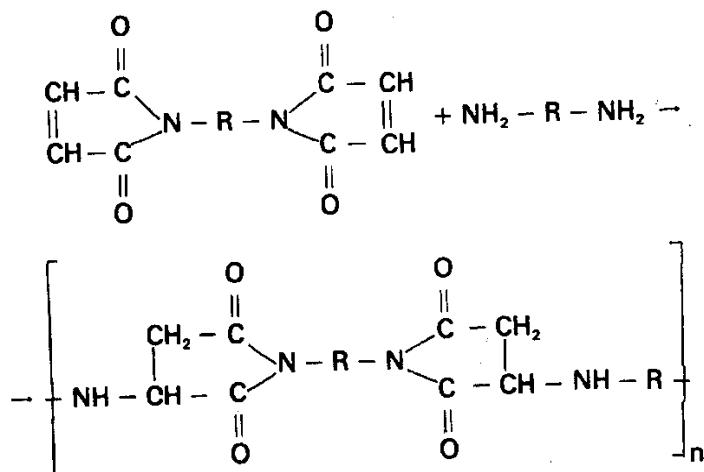


Las poliimidas (PI) también pueden disponer de una estructura del tipo:



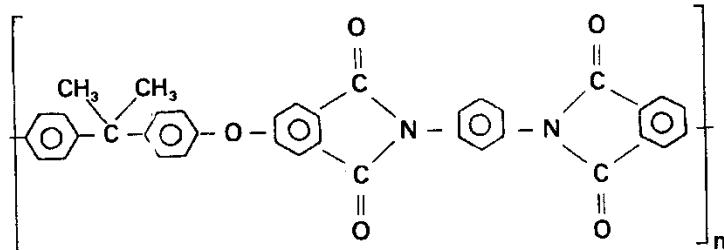
cuando se usa el anhídrido maleico, recibiendo entonces la denominación de bismaleimidas.

Puede observarse que la difuncionalidad del anhídrido maleico es heterogénea. La función anhídrido da lugar al grupo imida, por un lado, y el doble enlace reacciona con el grupo amina terminal para dar el grupo amina secundario, por el otro:



Los dobles enlaces libres de los grupos bismaleimidas terminales pueden reticularse con monómeros vinílicos, como ocurre en las resinas de poliéster insaturado dando lugar a resinas duroplásticas altamente termoestable.

Las poliimidas también pueden incluir en su estructura el grupo éter, en cuyo caso se les denomina polieterimidas (PEI):



«ULTEM» de GEP

Otro método de obtención de poliimidas puede ser a partir de dianhídrido y diisocianato

### Propiedades.

De acuerdo con el tipo de interacciones entre las cadenas principales, las poliimidas pueden ser:

-Termoplásticos: muy a menudo se llama pseudotermoplástico.

-Termoestables: disponible comercialmente como resinas sin curar, poliimida soluciones, formas de archivo, hojas finas, laminados y piezas mecanizadas.

Las poliimidas termoestables son conocidas por la estabilidad térmica, buena resistencia química, excelentes propiedades mecánicas y color naranja/amarillo característico. Las poliimidas compuestas con refuerzos de grafito o fibra de vidrio tienen resistencia a la flexión de hasta 345 MPa y módulo de flexión de 20684 MPa.

Las poliimidas termoestables presentan muy baja fluencia o deformación y alta resistencia a la tracción. Estas propiedades se mantienen en uso continuo a temperaturas de 232°C y para los usos cortos, de hasta 482°C. Las piezas moldeadas y laminados de poliimida tienen una resistencia térmica muy buena. Las temperaturas normales de funcionamiento de dichas piezas y laminados van desde temperaturas criogénicas hasta superiores a 260°C. Las poliimidas también son inherentemente resistentes a la combustión y por lo general no necesitan ser mezclados con retardantes a la llama. Los laminados de poliimida tienen una vida media de fuerza a la flexión de 400 horas a 249°C.

Las piezas de poliimida no se ven afectadas por los disolventes de uso común y aceites, incluidos los hidrocarburos, ésteres, éteres, alcoholes y freones (CFC: clorofluorocarbono). También resisten los ácidos débiles, pero no se recomienda su uso en ambientes que contienen ácidos o álcalis inorgánicos. Algunas poliimidas, tales como el CP1 y el CORIN XLS, son solubles en disolventes y exhiben alta claridad óptica. Las propiedades de solubilidad permiten aplicaciones por spray y baja temperatura de curado.

En la tabla 2.5.6.2.1 se dan los valores típicos de diversas propiedades de las poliimidas

Tabla 2.5.6.2.1.- Propiedades típicas de las poliimidas.

Propiedad	Unidad	Valor
Densidad	Kg/m <sup>3</sup>	1430
Módulo de Young	GPa	3.2
Resistencia a la tracción	GPa	70-90
Alargamiento a la rotura	%	4-8
Temperatura de transición vítrea	°C	>400
Punto de fusión	°C	-
Punto de reblandecimiento Vicat	°C	-
Conductividad térmica	W/(m.K)	0.52
Coeficiente de expansión térmica	/K	5.5×10 <sup>-5</sup>
Capacidad de calor específico	KJ/(kg.K)	1.15
Absorción de agua ASTM		0.32
Constante dieléctrica a 1MHz	-	3.5

### Usos y aplicaciones.

Las piezas hechas de poliimida son ligeras, flexibles, resistentes al calor y a productos químicos. Por lo tanto, se utilizan en la industria electrónica de cables flexibles, como una película aislante de cables y tuberías para uso médico. Por ejemplo, en un ordenador portátil, el cable que conecta la placa lógica principal a la pantalla (que debe ser flexible cada vez que se abra la computadora portátil o cerrada) es a menudo una base de poliimida con conductores de cobre. Ejemplos de películas de poliimida incluyen Apical, Kapton, UPILEX, VTEC PI, TH Norton y Kaptrex.

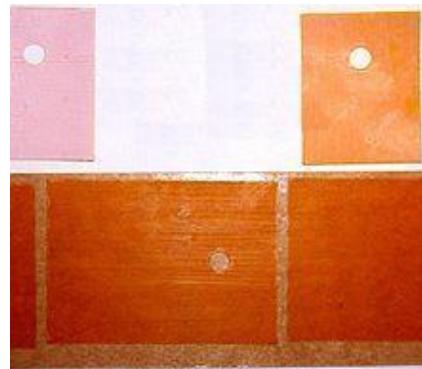
El Kapton es una película de poliimida desarrollado por DuPont quién puede seguir siendo estable en una gama ancha de temperatura, de -269 °C a 400° C. Se utiliza, entre otras cosas, en el proceso de fabricación de los circuitos impresos flexibles, los apoyos de carretes móviles de altavoces alta potencia. Además pueden utilizarle para el aislamiento cobre o aluminio. Este aislamiento se utiliza para la construcción de los motores de tracción (de tren) sujetos a elevadas temperaturas. Este nombre de marca pasó en la lengua corriente, como, por ejemplo, el kevlar.



KAPTON: Láminas de poliimida de alta temperatura.

La industria de los semiconductores utiliza poliimida como adhesivo alta temperatura, y también se utiliza como un amortiguador de estrés mecánico. Algunos tipos de poliimidas pueden ser utilizados como materiales fotosensibles.

Un uso adicional de resina de poliimida es como capa aislante en la fabricación de semiconductores digitales y chips de MEMS. Las capas de poliimida tienen buena elongación y resistencia a la tracción mecánica, que también ayuda a la adherencia entre las capas de poliimida o entre la capa de poliamida y una capa de metal. La interacción mínima entre la película de metal y la película de poliimida, junto con la estabilidad a altas temperaturas de la película de poliimida, da como resultado un sistema que proporciona un aislamiento fiable cuando se someten a varios tipos de estrés ambientales. También se utiliza una película de poliimida como aislante entre un transistor o circuito integrado y el disipador de calor.



Aislante transistor-disipador

Poliimida en polvo puede ser usado para producir piezas y perfiles con las tecnologías de la sinterizado (moldeo por compresión en caliente, formación de directo, y prensado isostático). Debido a su alta estabilidad mecánica, incluso a temperaturas elevadas se utiliza en bujes, cojinetes, casquillos o piezas para aplicaciones exigentes. Para mejorar las propiedades tribológicas se le agregan lubricantes sólidos como el grafito, PTFE o sulfuro de molibdeno.



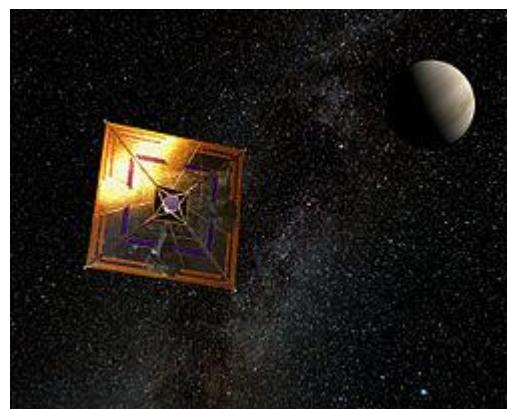
Poliimida VTEC - formas comunes para el mecanizado

En centrales eléctricas de carbón, incineradoras de residuos o plantas de cemento, las fibras de poliimida se utilizan en la filtración de gas caliente. Un filtro de poliimida separa el polvo y partículas de los gases de escape.



Filtro para gases calientes

Las velas solares que utiliza la sonda IKAROS están hechas de resina de poliimida para que pueda operar sin los motores cohete.



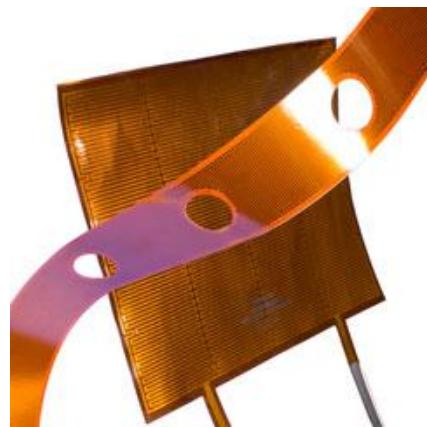
Representación sonda IKAROS

Las poliimidas también encuentran uso en la fabricación de conos de altoparlantes



Cono de tweeter de poliimida

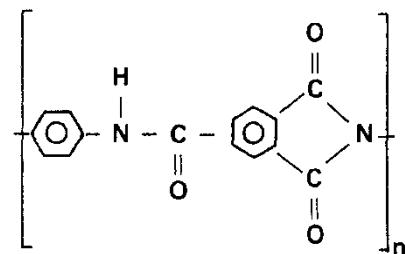
Calefactores flexibles de poliimida de Watlow en aplicaciones médicas y otras. Los calefactores de poliimida son los más apropiados para dispositivos médicos e instrumentación analítica que requieren calefactores de peso reducido. La poliimida posee atributos adicionales tales como su baja desgasificación, su resistencia a la radiación a los disolventes y otras sustancias químicas. Entre algunas de las aplicaciones se incluyen los calefactores para tratamientos intravenosos, respiradores, calefactores para endoscopios y calefactores para jeringuillas. Los calefactores funcionan en entornos de hasta -195°C.



Calefactores flexibles.

Algunas polieterimidas retienen sus propiedades a 300 °C durante meses y pueden soportar durante unos minutos temperaturas por encima de 500°C. Dependiendo del grado de condensación y estructura pueden utilizarse como materiales termoplásticos para moldeo por compresión o como termoestables. Se utilizan en cojinetes y en álabes de turbinas y pueden encontrar nuevas aplicaciones en la microelectrónica, donde ya se utilizan como soportes de circuitos impresos. Mantienen sus buenas propiedades aislantes hasta los 200 °C, por lo que encuentran aplicación también como barnices aislantes en motores y otras máquinas eléctricas.

Otras resinas comerciales que contienen el grupo imida son los copolímeros poliamida-imida:

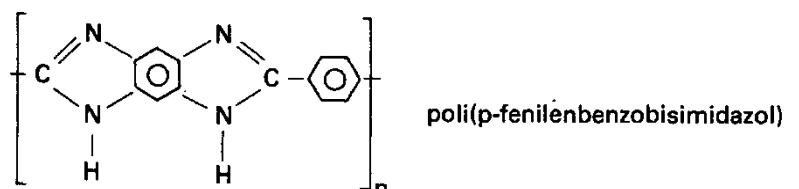


que tienen su temperatura de transición vítrea por encima de 290 °C y también tienen buenas propiedades aislantes, usándose como barnices, pero sólo hasta 180 °C. En compensación a esta menor termorresistencia, presentan la gran ventaja de adherirse muy bien al cobre.

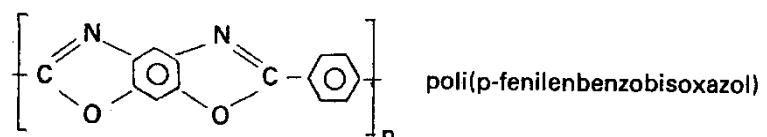
#### 2.5.6.3.- Poliimidazoles.

Los poliimidazoles se obtienen a partir de aminas tetrafuncionales aromáticas con diácidos (alifáticos o aromáticos, según el grado de rigidez deseado).

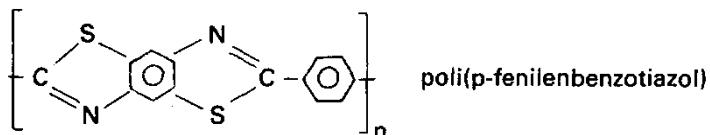
El polibencimidazol (PBI) tiene la estructura siguiente:



El polibenzoazol (PBO): -



El polibenzotiazol (PBT):



Se utilizan como adhesivos para metales y a 300 °C ofrecen una adherencia de 20 MPa. También se fabrican fibras altamente termorresistentes, con las que se hacen los paracaídas de frenado de cohetes.

En la actualidad, sin embargo, son las resinas fluorcarbonadas, del tipo de los copolímeros del TFE, los materiales termorresistentes más utilizados (el 45% del consumo de los Estados Unidos), frente a las poliaramidas (el 25%) y el grupo de los termoplásticos antes considerados (otro 25%). El resto son materiales duroplásticos del tipo de los ftalatos de dialilo y otros que se tratarán en el apartado de resinas duroplásticas. Se espera un fuerte aumento del consumo de estos materiales en los próximos años, que será menor en el caso de los fluorcarbonados.

La mejor cuantificación de la termorresistencia de un polímero debe hacerse expresando el número de horas que puede estar sometido a una serie de temperaturas crecientes, de modo que su resistencia a la tracción (medida siempre a 25 °C) se reduzca al 50%. En la figura 2.5.6.3.1 se han representado, exclusivamente a título indicativo, los valores típicos termorresistentes de algunas resinas comerciales.

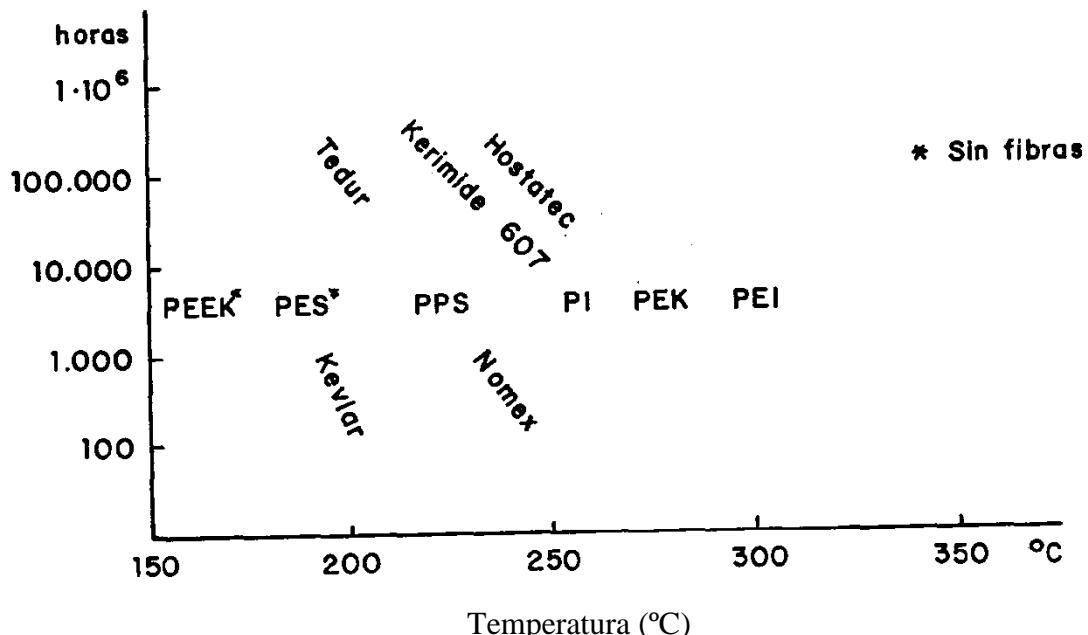


Figura 2.5.6.3.1.- Valores típicos termorresistentes de algunas resinas comerciales

### 2.5.7.-Cristales líquidos (CLs).

El estudio de los cristales líquidos comenzó en 1888, cuando un botánico austriaco llamado Friedrich Reinitzer observó que un material conocido como "benzoato colesterol" tenía dos puntos distintos de fusión. Reinitzer calentó una muestra sólida de este material y observó que a una dada temperatura el sólido fundía y obtenía un líquido de aspecto turbio y nebuloso. Al continuar calentando, se alcanzaba un cierto valor de temperatura en donde el líquido cambiaba su aspecto y se volvía claro y transparente. Debido a este descubrimiento, se ha reconocido a Reinitzer como el descubridor de un nuevo estado de la materia: el estado de cristal líquido.

Clásicamente la materia se encuentra en tres estados: sólido, líquido y gas. No obstante, existen ciertos compuestos orgánicos, formados por moléculas con fuerte anisotropía, en los que el paso del sólido al líquido no se produce en una única transición (Estado de la materia intermedio entre las fases sólida y líquida).

Existen fases intermedias que reciben el nombre de fases mesomórficas o mesofases, las cuales presentan propiedades mecánicas y de simetría también intermedias entre las de los sólidos y las de los líquidos. La palabra “meso” en griego significa “entre”. En la actualidad se conocen dos fases estables intermedias entre las fases sólida y líquida:

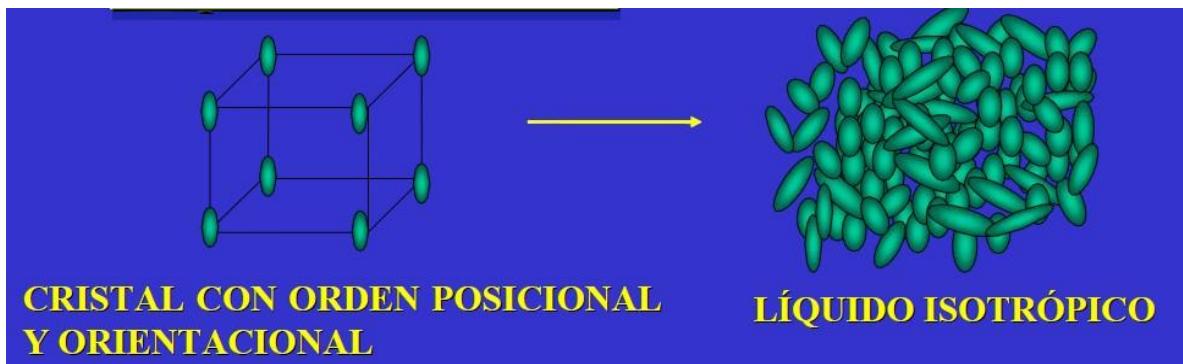
- Cristal plástico: forma y volumen constantes, como en un sólido.
- Cristal líquido: forma y volumen de la vasija que lo contiene, como en un líquido.

La condición necesaria, pero no suficiente, para que una sustancia química pueda formar una mesofase, es que sus moléculas posean un factor geométrico que las haga orientables en el espacio (que sean alargadas, en forma de listón, cilindro, disco, etc).

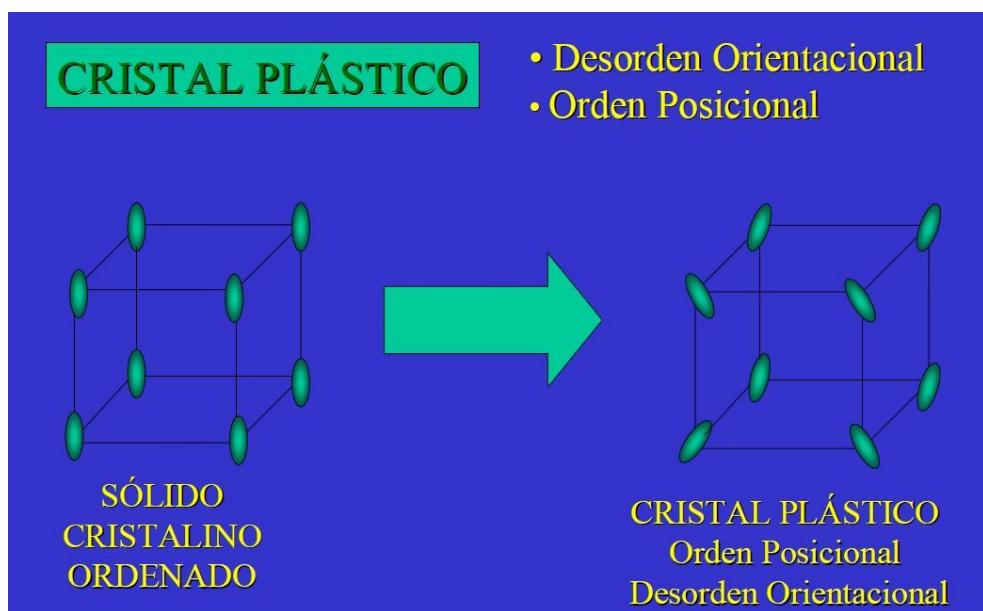
Una sustancia mesógena (es decir, que puede generar fase de cristal líquido o cristal plástico), ha de poseer, en estado sólido, dos órdenes: “posicional” y “orientacional”.

Existen cristales con orden posicional y orden orientacional. Este último sólo es posible si las moléculas poseen una forma geométrica orientable en el espacio (por ejemplo, forma elipsoidal). Al calentar una sustancia de estas características (dos órdenes) pueden ocurrir tres procesos diferentes al llegar a una cierta temperatura:

1.- Pierde simultáneamente tanto el orden orientacional como el posicional, pasando a un líquido ordinario (isotrópico), a la temperatura de fusión.



2.- Pierde totalmente el orden orientacional, conservando todo el posicional, pasando a una mesofase llamada cristal plástico (transición sólido-sólido), y, posteriormente, a líquido isotrópico (temperatura de fusión).



3.- Pierde total o parcialmente el orden posicional, pero conservando totalmente el orientacional (temperatura de fusión) y se obtiene una mesofase de cristal líquido, pasando posteriormente a líquido isotrópico (temperatura de isotropización o “clearing”)

En la figura 2.5.7.1 se muestran esquemáticamente los tres procesos anteriormente descritos.

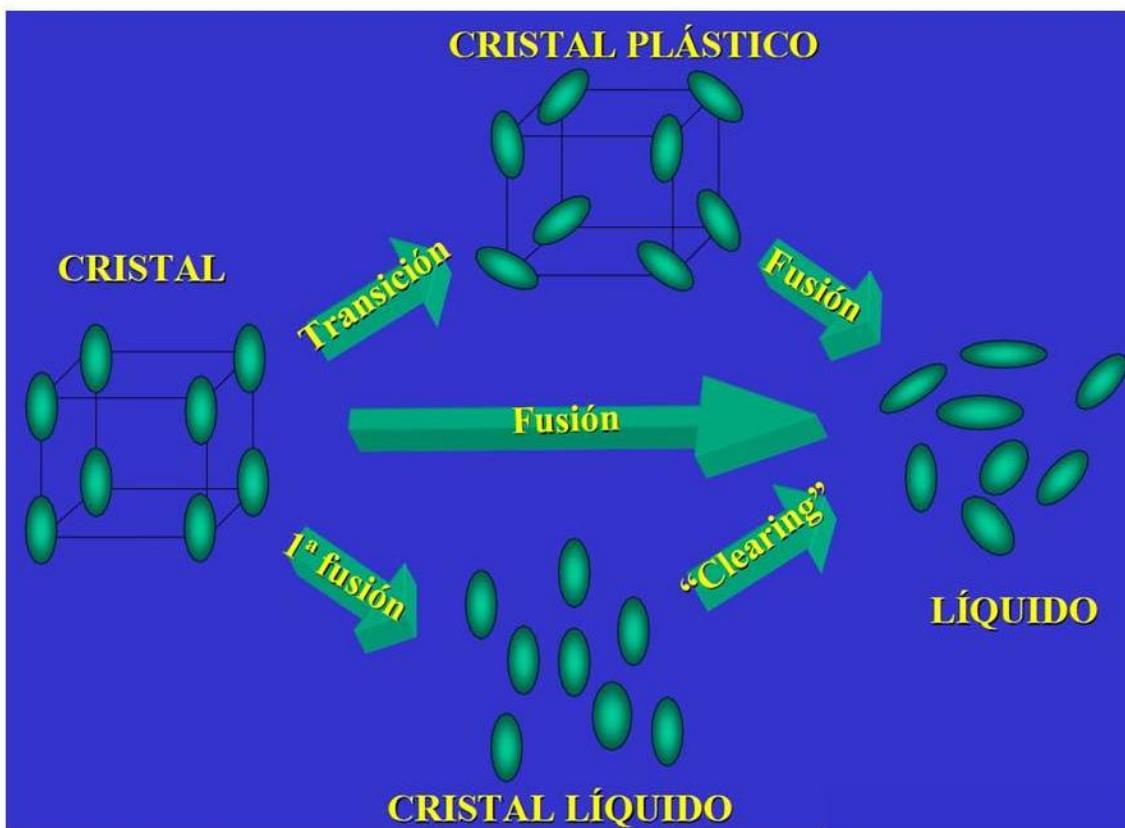


Figura 2.5.7.1.- Procesos que pueden ocurrir al calentar una sustancia.

El estado de cristal líquido se define como un estado de la materia donde el orden molecular es intermedio entre el perfecto orden posicional y orientacional de largo alcance que se encuentra en un sólido cristalino, y aquel estado con ausencia total de orden a largo alcance que poseen los líquidos isotrópicos, es decir, los cristales líquidos presentan orden orientacional de largo o medio alcance y poco o ningún orden posicional.

Como puede verse en la figura 2.5.7.2 las moléculas presentan siempre una tendencia a permanecer alineadas según un eje común denominado director y esto difiere de lo observado en líquidos, en donde no hay ningún tipo de orden orientacional.

Los polímeros termoplásticos cuya estructura molecular es una cadena formada por largas agrupaciones aromáticas lineales, a modo de varillas rígidas (aunque relativamente asimétricas), unidas en sus extremos mediante articulaciones tipo éter, de manera que en un proceso normal de hilado o de extrusión dichos tramos rígidos queden orientados en la dirección del flujo (como los troncos en una corriente fluvial) y empaquetados con un alto grado de cristalinidad, que no desaparece del todo ni cuando funden, ni cuando se disuelven, reciben el nombre de cristales líquidos (“liquid crystal polymers”, LCP).

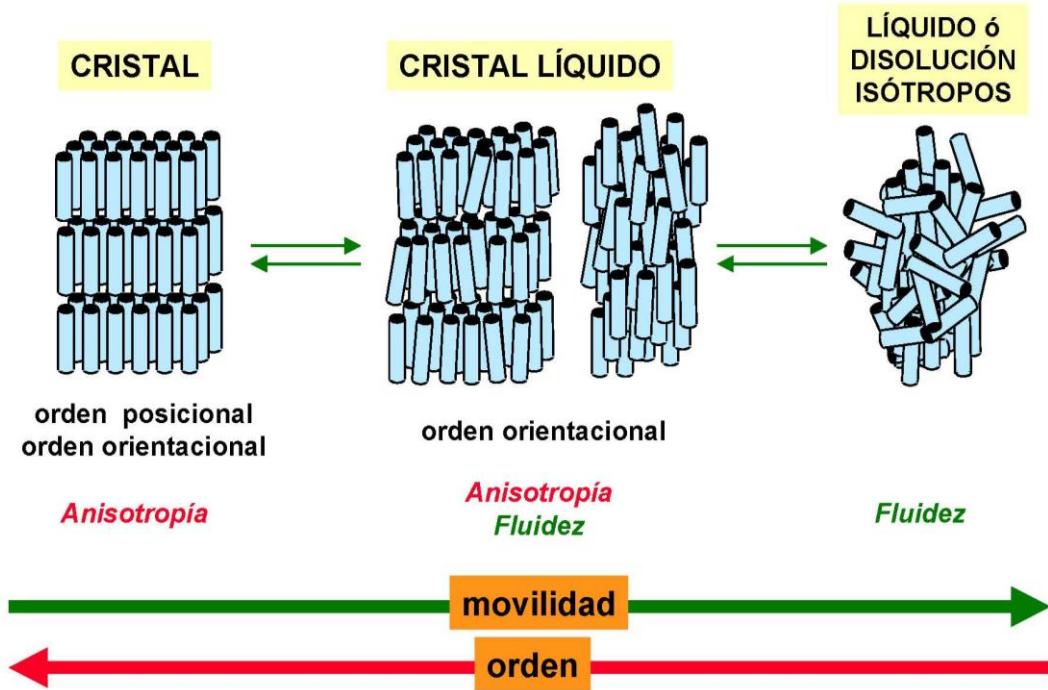


Figura 2.5.7.2.- Cristal líquido: cuarto estado de agregación de la materia

Su rigidez y resistencia a la tracción, resistencia a los medios agresivos químicos y al desgaste resultan extraordinarios, disponiendo además de un reducido coeficiente de dilatación lineal, por lo que han encontrado una magnífica acogida en la industria aeronáutica, aeroespacial, del transporte en general, eléctrica, electrónica y de las telecomunicaciones.

Los cristales líquidos se pueden clasificar según diferentes criterios (no excluyentes):

1.- Según la geometría de sus moléculas

- calamíticos
- discóticos

2.- Según el modo de aparición

- termotrópicos
- liotrópicos

3.- Según el tipo de enlace

- moleculares
- iónicos

#### 1.a.- Calamíticos.

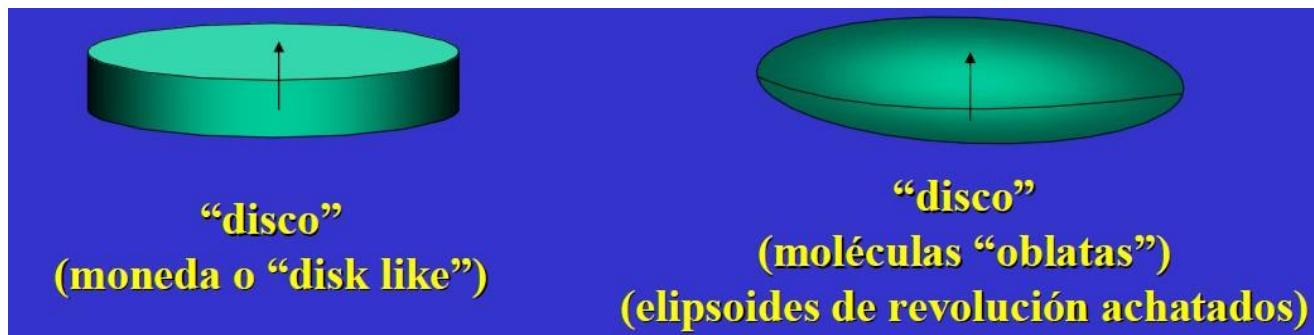
Las moléculas que forman los cristales líquidos calamíticos tienen una relación longitud/diámetro muy alta.



La flecha indica el factor orientacional: las moléculas están aleatoriamente colocadas en una dirección definida por un vector director ( $n$ ) característico de la mesofase.

## 1.b.- Discóticos.

Las moléculas que forman los cristales líquidos tienen una relación longitud/diámetro muy pequeña.



En la figura 2.5.7.3 puede verse la estructura discótica de ésteres derivados del terfenileno

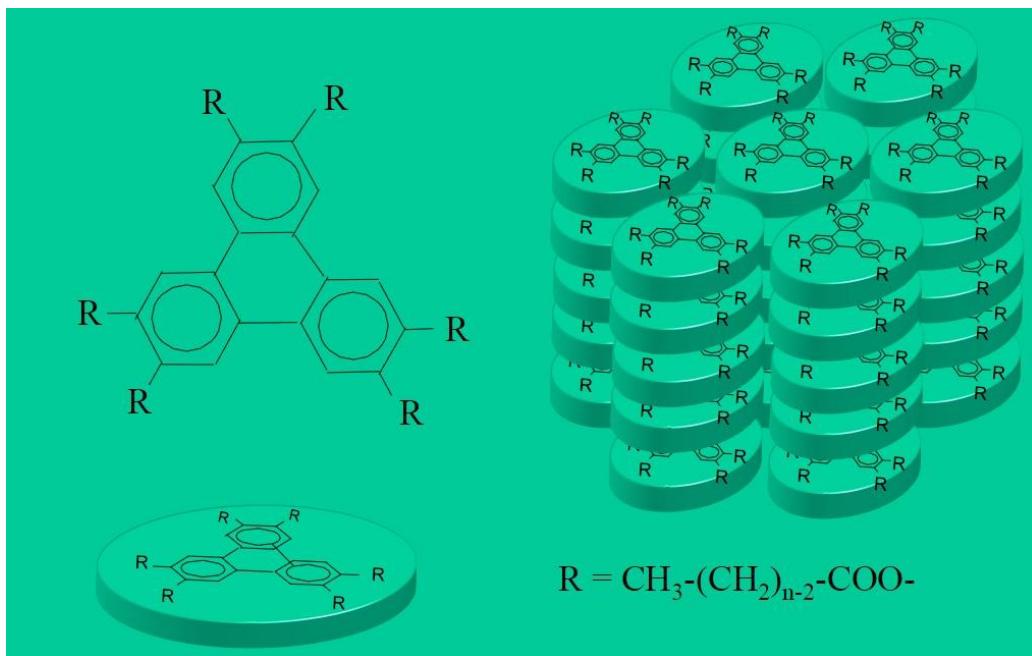


Figura 2.5.7.3.- Estructura discótica de ésteres derivados del terfenileno

## 2.a.- Termotrópicos.

Los cristales líquidos termotrópicos se pueden procesar fundidos. La mesofase se presenta en un compuesto puro o mezcla al calentar y/o enfriar (por temperatura), es decir aparecen en función de la temperatura como una auténtica fase entre la fase sólida y la fase líquida isótropa. Aplicaciones electroópticas. A su vez pueden ser:

- Enantiotrópicos: aparecen tanto al calentar como al enfriar.
- Monotrópicos: aparecen tan solo al enfriar.

## 2.b.- Liotrópicos.

Los cristales líquidos liotrópicos, no funden, sino que hay que recurrir a su disolución para procesarlos. La mesofase se presenta en una disolución a concentraciones y temperaturas definidas. En este caso, el disolvente juega el papel de la temperatura en los cristales líquidos termotrópicos. Aparecen al aumentar la concentración de soluto (generalmente un surfactante). Aplicaciones biológicas.

También existen cristales líquidos anfótropos que presentan ambos tipos de comportamiento.

La estructura de un cristal líquido se caracteriza por su ordenación geométrica a nivel molecular, y es permanente en el intervalo de temperatura de existencia de la mesofase.

Los tipos de estructuras de los cristales líquidos termotrópicos son:

- Cristales líquidos nemáticos
- Cristales líquidos colestéricos
- Cristales líquidos esmécticos
- Polimesomorfismo

las cuales pueden verse en la figura 2.5.7.4.

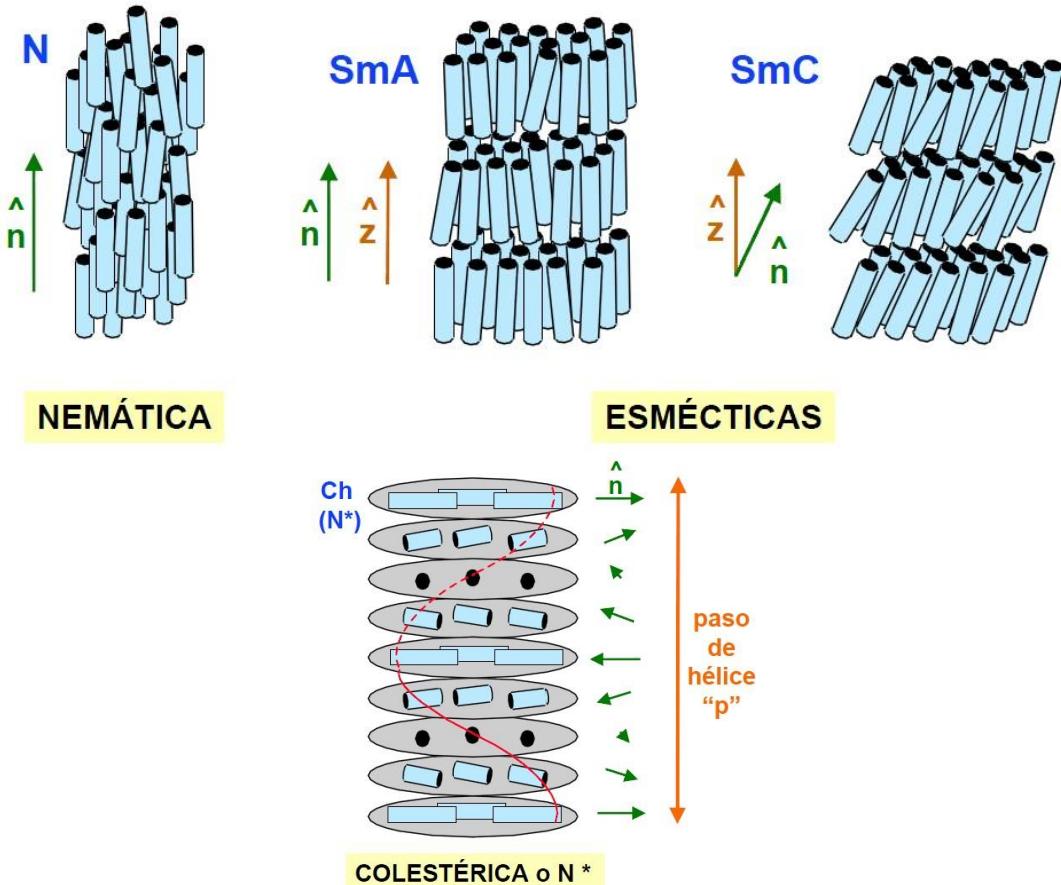
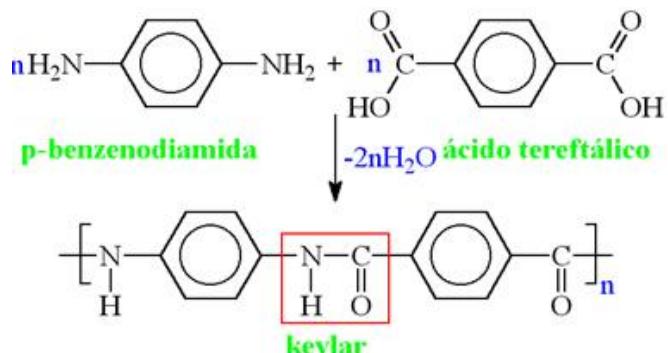
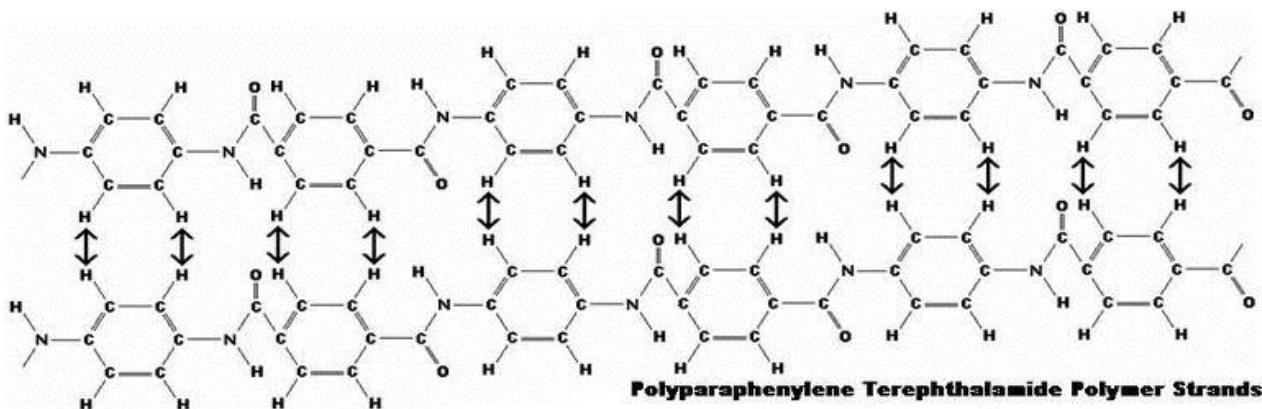


Figura 2.5.7.4.- Tipos de estructuras de los cristales líquidos termotrópicos.

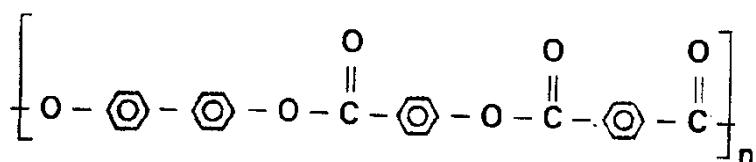
Entre los cristales líquidos liotrópicos se encuentra la poliamida “KEVLAR” de DuPont.





Por su parte, los cristales líquidos termotrópicos se subclasifican en tres tipos, conforme a su resistencia mecánica y térmica: tipo I, II y III

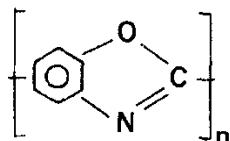
El tipo I incluye, entre otros poliésteres aromáticos como el “XYDAR” de Dart Industries Co., (DARCO), desarrollado por Carborundum:



que puede moldearse por inyección a unos 370 °C.

El tipo II tiene su punto de fusión entre 275 y 330 °C, como el “VECTRA” de Celanese-Hoechst.

En el tipo III se incluyen algunos de los poliimidazoles anteriormente citados y, concretamente el AB-PBO:



Otros cristales líquidos, en fase de desarrollo, tienen una estructura bien diferente. Su cadena principal es muy flexible, disponiendo en las cadenas laterales las agrupaciones aromáticas rígidas que pueden orientarse y empaquetarse como en los anteriores.

Cuando un polímero de la categoría de los cristales líquidos se inyecta en un molde y se enfriá, en la masa del material se distingue (mediante el microscopio electrónico) una cubierta exterior fibrilar, altamente estratificada, en la que también se detectan placas, todas ellas con la misma orientación de las líneas de flujo del fundido, mientras en la parte central su morfología está mucho menos ordenada. Se ha producido un efecto de autoreforzamiento en la dirección del flujo que, como este, puede ser controlado a voluntad mediante un diseño adecuado del molde.

### 3.- Termoestables.

#### 3.1.- Introducción.

Un polímero termoestable “thermoset” (duroplástico o termoendurecible) es aquel que no reblandece ni fluye por mucho que se eleve la temperatura, es más llega antes a descomponerse que a fluir. Tampoco se disuelven en ningún tipo de sustancia química. Los polímeros termoestables son materiales que no pueden ser refundidos o reprocesados, ya que al ser calentados se endurecen y degradan o descomponen (por ejemplo, las resinas epoxi y fenólicas, los poliésteres insaturados, etc.), por tanto, no pueden ser moldeados repetidas veces. Se endurecen al calentarse y no se ablandan al continuar calentando.

El término termoestable puede inducir a error en cuanto a la estabilidad térmica de un polímero. Hay plásticos termoplásticos formados a base de poliamidas que son estables a temperaturas superiores a los 400 °C. Por tanto, es más correcto llamar a los polímeros que no fluyen por acción del calor termofijos, ya que mantienen su forma fija aunque se eleve la temperatura.

Los polímeros termoestables sufren un cambio fisico-químico irreversible al ser calentados, pasando de ser un material soluble y fácilmente fusible, a convertirse en insoluble e infusible como consecuencia de la formación de una estructura tridimensional con fuertes enlaces intermoleculares. El entrelazado tiene lugar en estas resinas simultáneamente con el final de su polimerización, así los polímeros termoestables tienen una estructura altamente reticulada ([Figura 3.1.1](#)) con una longitud de cadena pequeña entre las uniones transversales.

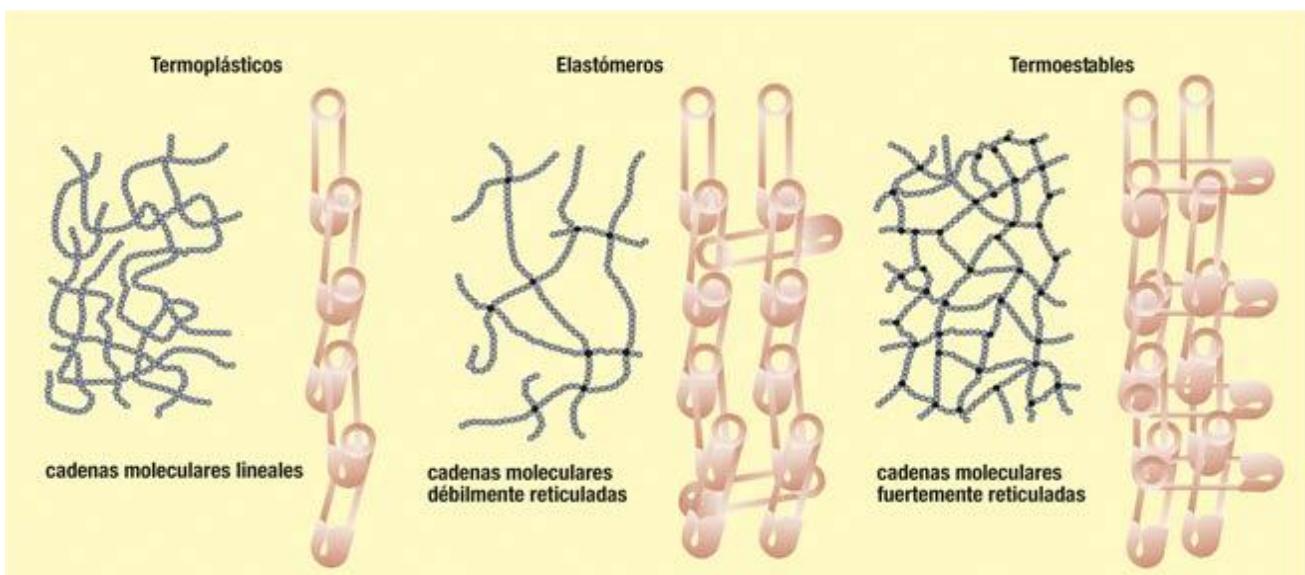


Figura 3.1.1.- Estructura de un polímero termoestable.

Son duros y rígidos aún a temperaturas relativamente altas y no funden por efecto del calor. La denominación termoestable, en la actualidad, puede resultar confusa, ya que se emplea también para materiales poliméricos (termoplásticos y duroplásticos, indistintamente) que resisten temperaturas en el intervalo de los 200-300 °C y aún superiores. Tal comportamiento es debido a la existencia de reticulaciones entre cadenas moleculares que se producen en las reacciones de curado, que se favorecen aumentando la temperatura (de ahí el nombre de termoendurecibles), formando una red espacial, en la que los movimientos de los segmentos moleculares quedan muy restringidos.

Al iniciar el tratamiento térmico se origina un entrecruzamiento covalente entre cadenas moleculares contiguas. Estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas. Generalmente el entrecruzamiento es extenso: del 10 al 50 % de las unidades monoméricas de las cadenas están entrecruzadas. Sólo el calentamiento a temperaturas excesivamente altas causa rotura de estos enlaces entrecruzados y, por tanto, la degradación del polímero.

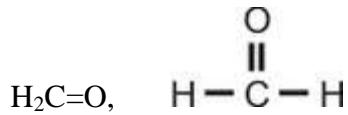
Los polímeros termoestables generalmente son más duros, más resistentes y más frágiles que los termoplásticos y tienen mejor estabilidad dimensional. La mayoría de los polímeros entrecruzados y reticulados, como el caucho vulcanizado, las resinas epoxi y las fenólicas y de poliéster, son termoestables. Los polímeros termoestables presentan estructuras tridimensionales caracterizadas por su gran resistencia al flujo viscoso incluso a temperaturas altas. Son siempre productos resistentes y frágiles.

Su comportamiento mecánico difiere marcadamente del de los termoplásticos por su mayor resistencia a la fluencia viscosa a temperatura elevada y por su mayor estabilidad dimensional. Son más compactos, duros, resistentes a la abrasión e impermeables a los gases y vapores, por lo que resultan muy convenientes en aplicaciones de protección de superficies de todo tipo. En cuanto a flexibilidad y resistencia al impacto, en cambio, están en desventaja con respecto a la mayoría de los termoplásticos. Sin embargo, la posibilidad de combinarlos con cargas y materiales fibrilares de todo tipo, orgánicos o inorgánicos, ha potenciado su uso en la construcción de elementos soportes y resistentes, con magníficas propiedades mecánicas y eléctricas. Su principal inconveniente está en relación a la transparencia y calidad superficial, tanto en coloridos brillantes como mates.

Las resinas termoendurecibles industriales más antiguas, más baratas y de uso más frecuente para aplicaciones convencionales son los fenoplastos y aminoplastos, que se trabajan fundamentalmente por moldeo por compresión y, en ciertos casos, por moldeo por transferencia, teniendo lugar en el molde las reacciones de reticulación (curado) a alta temperatura. Las más modernas son los poliésteres insaturados, las resinas epoxi y las de poliuretano, de uso preferente en aplicaciones de alta exigencia de calidad, que reticulan a baja temperatura, aunque requieren, generalmente, técnicas de transformación no convencionales. En una situación intermedia se encuentran las resinas alcídicas o alquídicas, de uso cada vez más restringido.

Los fenoplastos y aminoplastos son productos poliméricos resultantes de la reacción de los aldehídos (principalmente el formaldehído, aunque también el acetaldehído y el furfural, más raramente) con productos fenólicos y amínicos. De todos estos productos, los más extendidos son las denominadas resinas fenólicas (fenol-formaldehido), las resinas ureicas (urea-formaldehido) y las resinas melamínicas (melamina-formaldehido).

**El formaldehído o metanal** es un compuesto químico, más específicamente un aldehído (el más simple de ellos), que es altamente volátil y muy inflamable, de fórmula:



Fue descubierto en 1867 por el químico alemán August Wilhelm von Hofmann. Se obtiene por oxidación catalítica del alcohol metílico. A temperatura normal es un gas (en C.N.P.T.) incoloro, de un olor penetrante y muy soluble en agua (400 1 gas /l de agua a 20 °C) y en ésteres. Las disoluciones acuosas al ≈ 40 % se conocen con el nombre de formol, que es un líquido incoloro de olor penetrante y sofocante. Estas disoluciones pueden contener alcohol metílico como estabilizante. Puede ser comprimido hasta el estado líquido. Su punto de ebullición es -21 °C.

El formaldehído es el único compuesto carbonilo que se emplea para la síntesis de resinas fenólicas. Hay ciertas resinas especiales que se formulaan con otros aldehídos, como por ejemplo acetaldehído, furfural, gioxal, pero que no tienen tanto interés a nivel comercial. El formaldehído es un líquido incoloro. Se presenta en fase acuosa estabilizado con metanol formando hemiformales. En fase gaseosa es altamente irritante.

El proceso de obtención del formaldehído consiste en la deshidrogenación del metanol en presencia de un catalizador de óxido de hierro/molibdeno o de plata. La reacción parte de una mezcla de metanol y aire, el cual actúa como oxidante en presencia del catalizador. El efluente del reactor pasa por una columna de absorción donde el formaldehído y otros condensables se recuperan. A continuación, el formaldehído se

purifica, eliminando el metanol sin reaccionar. En los tanques de almacenamiento se adicionan inhibidores para retardar la formación de paraformaldehído.

El proceso BASF de obtención del formaldehído se basa en la deshidrogenación del metanol en presencia de un catalizador de plata que opera en el intervalo de temperatura comprendido entre 330 y 450 °C. La conversión del proceso es de aproximadamente un 90 %. El producto que se obtiene contiene un 55 % de formaldehído y menos de un 1.5 % de metanol.

El otro proceso de obtención de formaldehído es el Formox, que se lleva a cabo con una mezcla de óxido de hierro y óxido de molibdeno como catalizador y es el más empleado en la industria actualmente. En [la figura 3.1.2](#) se muestra un diagrama de flujo de dicho proceso, que opera a una temperatura comprendida entre 250 y 400 °C y con un rendimiento del 99 %. El producto final tiene un 55 % de formaldehído y menos del 1 % en metanol.

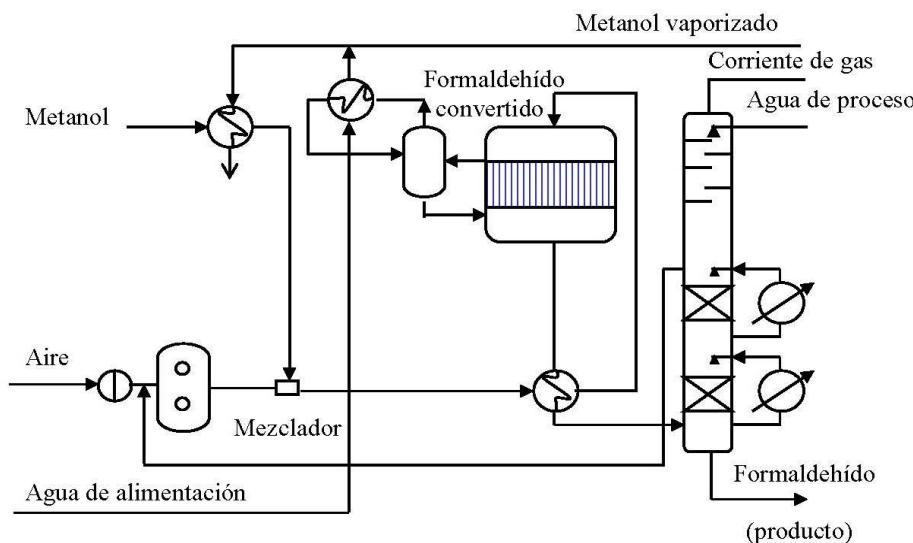
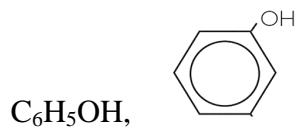


Figura 3.1.2.- Diagrama de flujo del proceso Formox.

Actualmente, se siguen investigando nuevos métodos para la obtención de formaldehído. Cabe destacar el proceso de oxidación directa del metano con aire a 450 °C y 10-20 bar de presión en presencia de fosfato de aluminio como catalizador.

**El fenol** en forma pura es un sólido cristalino de color blanco incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es:

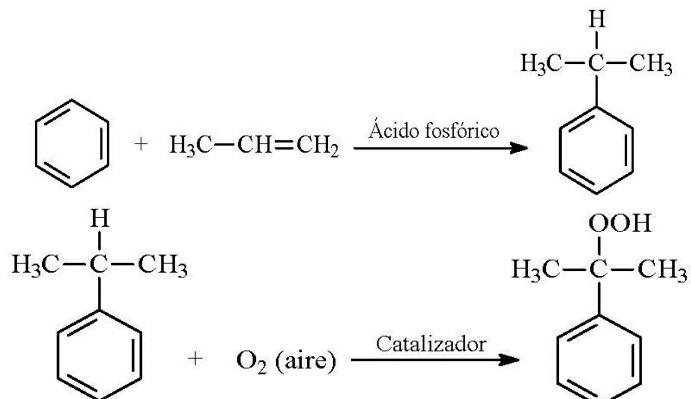


Tiene un punto de fusión de 43 °C y un punto de ebullición de 182 °C. El fenol es un alcohol, debido a que el grupo funcional de los alcoholes es R-OH y en el caso del fenol es Ar-OH. El fenol es conocido también como ácido fénico o ácido carbólico.

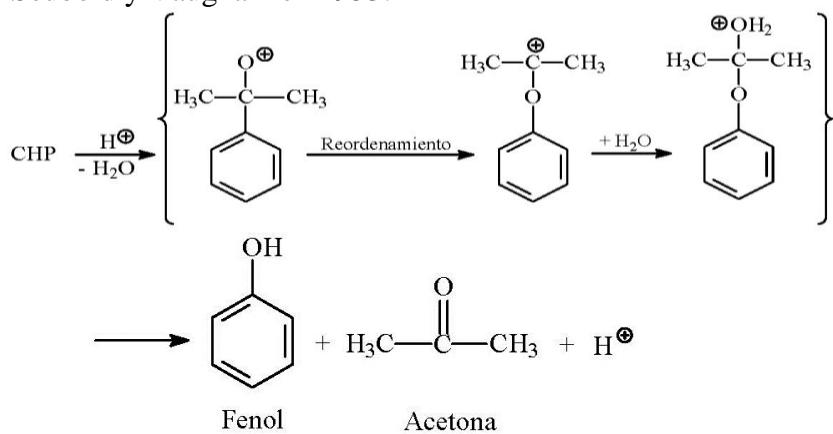
El fenol es una sustancia manufacturada. El producto comercial es un líquido. Tiene un olor repugnante dulce y alquitranado. Se puede detectar el sabor y el olor del fenol a niveles más bajos que los asociados con efectos nocivos. El fenol se evapora más lentamente que el agua y una pequeña cantidad puede formar una solución con agua. El fenol se inflama fácilmente, es corrosivo y sus gases son explosivos en contacto con la llama.

El fenol pertenece a la familia de los compuestos aromáticos con un grupo hidroxilo unido directamente al anillo aromático. Difiere de los alcoholes porque tiene un comportamiento de ácido débil y se disuelve bien en hidróxido sódico, aunque es insoluble en disoluciones de carbonato sódico. El fenol a temperatura ambiente es un sólido incoloro, pero si se expone al aire desarrolla un color rosáceo, especialmente cuando contiene trazas de hierro y cobre.

El proceso sintético más importante en la producción de fenol se basa en la oxidación del cumeno o isopropilbenceno (proceso Hock), el cual se obtiene a partir de la reacción de alquilación del benceno con propileno en presencia de ácido fosfórico como catalizador. Seguidamente, el cumeno, en fase líquida, se oxida con una corriente de aire para formar el hidroperóxido de cumeno (HPC), de acuerdo con el mecanismo que se presenta en la ecuación:

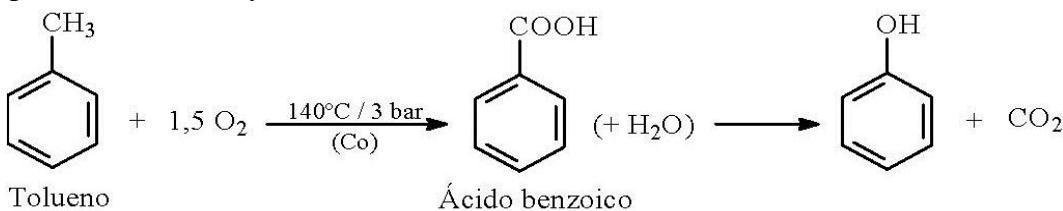


Finalmente, el HPC se descompone de forma rápida, en medio ácido y a elevada temperatura, dando fenol y acetona según propuso Seubold y Vaughan en 1953:



Otro proceso para la obtención de fenol con menor producción a nivel mundial es la oxidación de tolueno. Se obtiene alrededor de un 4 % del total, frente al método anteriormente comentado, que produce sobre el 95 %. El 1 % restante obedece al fenol de origen carboquímico, sobre el que se vuelve más adelante.

El proceso de oxidación de tolueno desarrollado por Dow Chemical consta de dos etapas. En la primera, el tolueno se oxida en fase líquida en presencia de un catalizador de cobalto obteniendo ácido benzoico y varios subproductos. En la siguiente etapa, el ácido benzoico se descarboxila en presencia de aire y de un catalizador de cobre para producir fenol, tal y como se muestra en la ecuación:

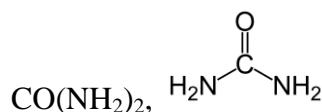


Aunque la producción mayoritaria del fenol provenga de la industria del petróleo, en momentos deficitarios o de precios elevados se obtiene a partir del carbón. La primera fuente carboquímica del fenol es el producto de cabeza de la destilación del alquitrán de hulla procedente de la coquización del carbón. Esta corriente tiene hasta un 25 % en peso de fenol, el cual se extrae con hidróxido sódico. La purificación final se lleva a cabo por extracción con diisopropil éter. La otra posible fuente carboquímica de fenol es la gasificación del carbón en lecho fijo (proceso Lurgi), que proporciona entre 3 y 10 kg de este compuesto por tonelada de carbón procesado. El aislamiento y purificación del fenol del corte en que se encuentra es similar al ya descrito.

El fenol se usa principalmente en la producción de resinas fenólicas. También se usa en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. El fenol es muy utilizado en la industria química, farmacéutica y clínica como un potente fungicida, bactericida, sanitizante, antiséptico y desinfectante, también para producir agroquímicos, bisfenol A (materia prima para producir resinas epoxi y policarbonatos), en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico (aspirina) y en preparaciones médicas como enjuagues bucales y pastillas para el dolor de garganta.

De ser ingerido en altas concentraciones, puede causar envenenamiento, vómitos, decoloración de la piel e irritación respiratoria. Desafortunadamente es uno de los principales desechos de las industrias carboníferas y petroquímicas. Como consecuencia el fenol entra en contacto con cloro en fuentes de agua tratadas para consumo humano y forma compuestos fenilclorados, muy solubles y citotóxicos por su facilidad para atravesar las membranas celulares.

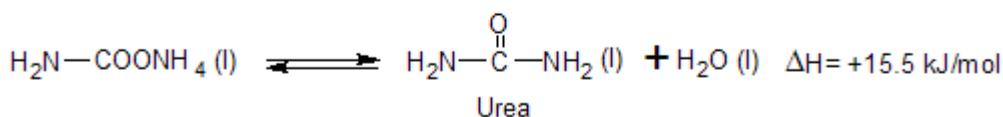
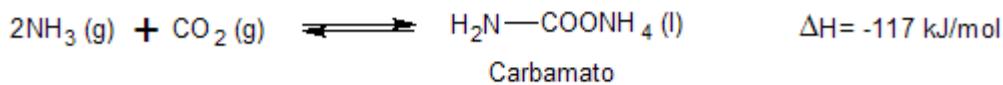
**La urea** es un compuesto químico cristalino bipolar e incoloro, de fórmula:



Se encuentra abundantemente en la orina y en la materia fecal. Es el principal producto terminal del metabolismo de proteínas en el hombre y en los demás mamíferos. La orina humana contiene unos 20 g por litro y un adulto elimina de 25 a 39 g diariamente.

Es soluble en agua y en alcohol, y ligeramente soluble en éter. Se obtiene mediante la síntesis de Wöhler, que fue diseñada en 1828 por el químico alemán Friedrich Wöhler, y fue la segunda sustancia orgánica obtenida artificialmente, luego del oxalato de amonio.

La síntesis de urea a nivel industrial se realiza a partir de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) líquido y anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ) gaseoso. La reacción se verifica en 2 pasos. En el primer paso, los reactivos mencionados forman un producto intermedio llamado carbamato de amonio y, en la segunda etapa, el carbamato se deshidrata para formar urea. Surge un problema dado que las velocidades de las reacciones son diferentes. La primera etapa es mucho más rápida que la segunda, con lo cuál el carbamato intermedio se acumula. Además, la primera reacción no se verifica por completo, por lo que también quedan amoníaco y dióxido libres. En adición a esto, debe mencionarse que el carbamato es un producto altamente corrosivo, por lo cuál lo que se hace es degradar la parte de carbamato no convertida a urea en sus reactivos de origen, y luego volver a formarlo.



Se observa que la primera reacción es exotérmica, y la segunda es endotérmica.

Un problema del proceso es que en el segundo paso de la reacción, se forma un producto llamado biuret, que resulta de la unión de dos moléculas de urea con pérdida de una molécula de amoníaco. Este producto es indeseable por ser un tóxico. Por esta razón es necesaria su eliminación.

Según lo expuesto, el proceso completo de producción de la urea puede separarse en las siguientes etapas.

1. Obtención de CO<sub>2</sub>
2. Obtención de amoníaco
3. Formación de carbamato
4. Degradación del carbamato y reciclado.
5. Síntesis de urea
6. Deshidratación, concentración y granulación

En la figura 3.1.3 puede verse el diagrama del proceso completo de producción de la urea.

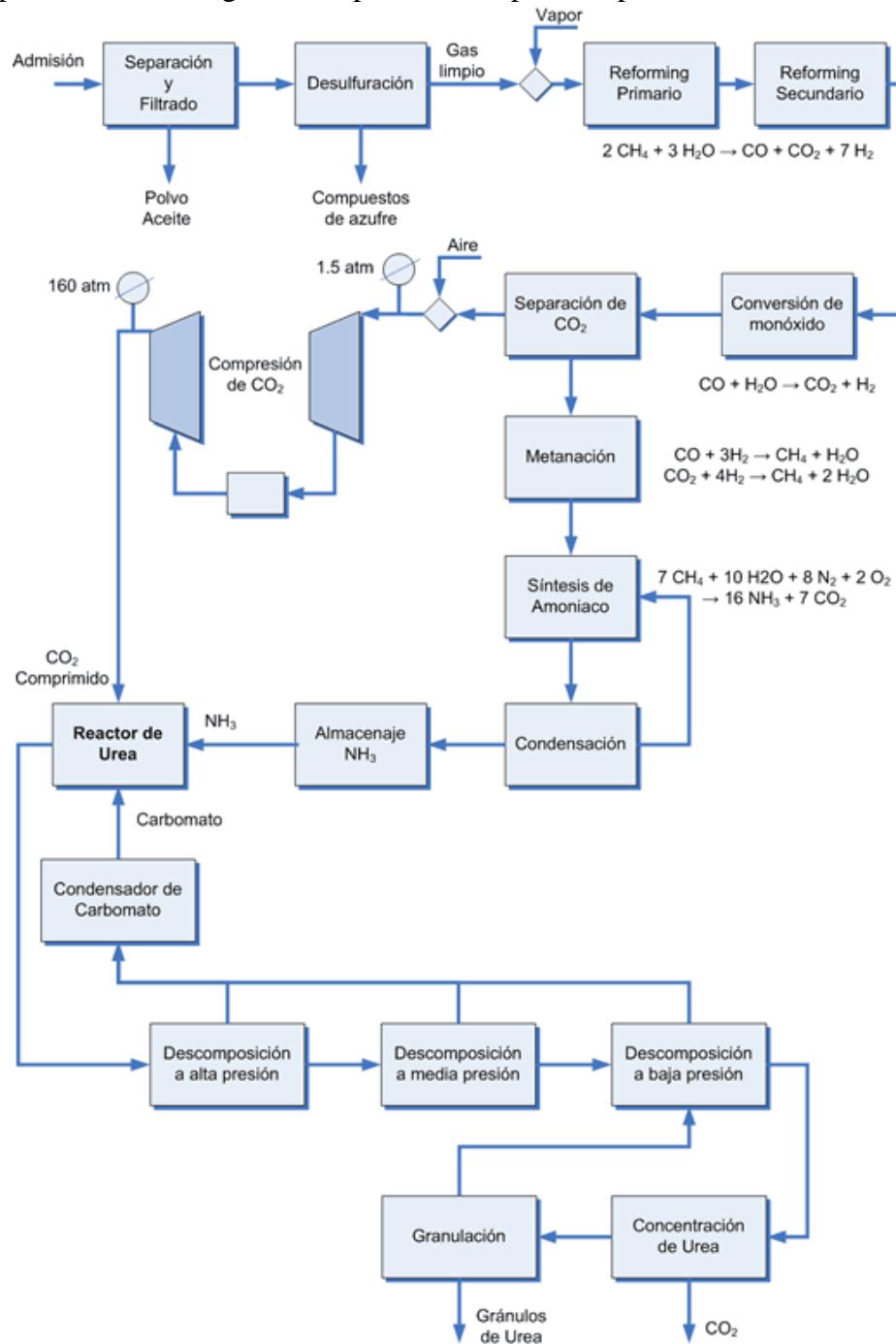


Figura 3.1.3.- Diagrama del proceso completo de producción de la urea.

### Obtención de CO<sub>2</sub> (Figura 3.1.4).

El CO<sub>2</sub> se obtiene a partir de gas natural, mediante la reacción conocida como reforming. Antes del reforming, deben separarse las impurezas del gas, tales como gotas de aceite, partículas de polvo, y sobre todo desulfurar el gas, ya que el azufre interfiere con la acción de los catalizadores.

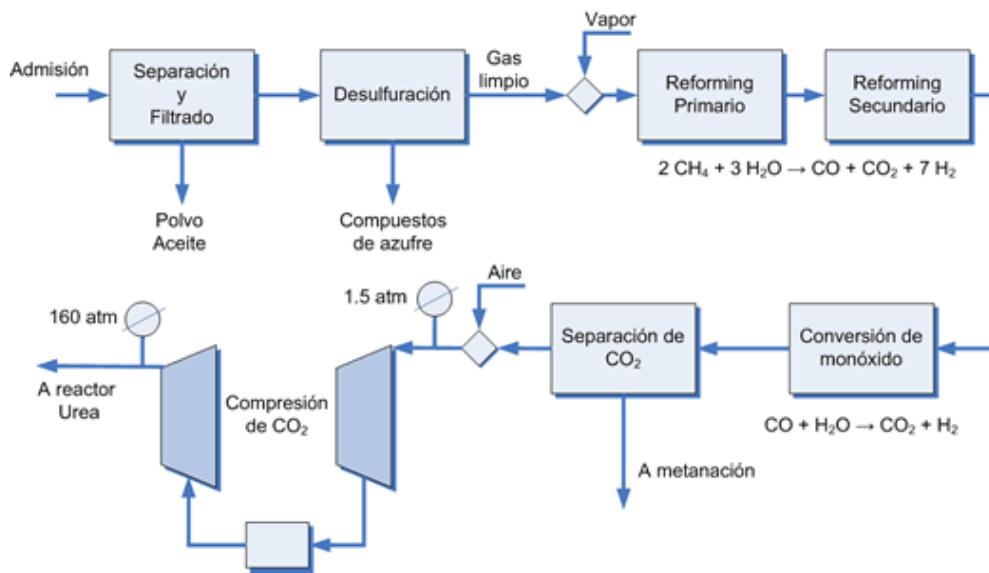
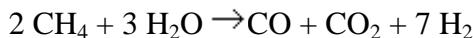


Figura 3.1.4.- Obtención del CO<sub>2</sub>.

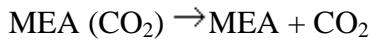
Luego de purificar el gas, se procede a la obtención de CO<sub>2</sub> mediante dos etapas de reforming catalítico con vapor de agua. El calor necesario para la reacción, la cual es endotérmica, proviene de la combustión del gas natural y de los gases parcialmente reformados. Se deja entrar aire al reactor para obtener la relación necesaria de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para la posterior obtención del amoníaco. La reacción es la siguiente:



Las dos etapas de reforming se verifican según la reacción expuesta, y a la salida de la segunda etapa, se obtiene un gas con las siguientes proporciones: 56 % H<sub>2</sub>, 12 % CO, 8 % CO<sub>2</sub>, 23 % N<sub>2</sub> y menos de 0.5% CH<sub>4</sub>.

Para eliminar el CO y convertirlo en CO<sub>2</sub>, se realiza la conversión de CO haciendo que reaccione catalíticamente con vapor de agua para formar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> usando hierro y cobre como catalizadores.

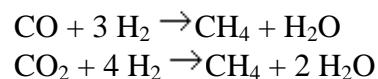
Del gas resultante se separa el CO<sub>2</sub> mediante una solución de mono etanol amina (MEA), mediante la siguiente reacción:



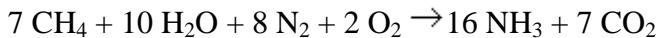
El dióxido resultante es enviado a dos etapas sucesivas de compresión en las cuales se eleva la presión a 160 atmósferas absolutas. Al dióxido se le agregan pequeñas cantidades de aire pasivante para inhibir la acción corrosiva.

### Obtención de amoníaco (Figura 3.1.5).

El otro reactivo necesario para la producción de urea es el amoníaco. Éste se obtiene a partir del gas reformado separado del CO<sub>2</sub>. Se produce primeramente una etapa de metanación para convertir a metano las bajas proporciones que quedan de CO y CO<sub>2</sub> en circulación, dado que éstos interferirían en la acción del catalizador en la etapa final de síntesis del amoníaco



Luego de la metanación, el gas circulante se compone de aire, metano y vapor de agua, los cuales reaccionan con catalizador de hierro para formar amoníaco en estado gaseoso según:



el amoníaco gaseoso se condensa por enfriamiento y se separa del gas para almacenarlo a presión de unas 13 atmósferas. El amoníaco gaseoso remanente es recirculado al loop de síntesis.

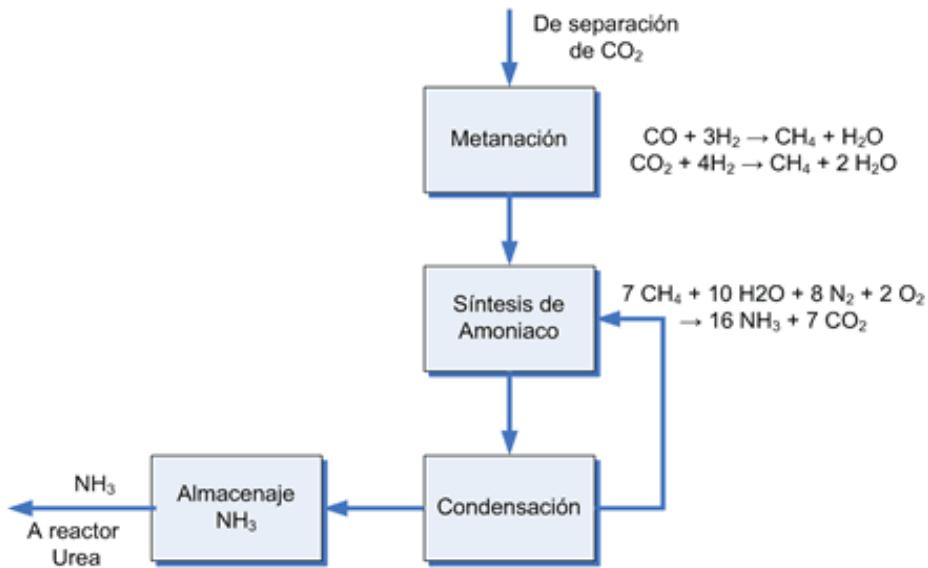


Figura 3.1.5.- Obtención del amoníaco.

#### Formación del carbamato.

La reacción de síntesis de urea se lleva a cabo a altas presiones (200 bar) y el nivel térmico óptimo (190 °C) en un reactor construido en acero inoxidable especial. La reacción se produce entre el amoníaco, el CO<sub>2</sub> y la solución reciclada de carbamato, proveniente de la etapa de absorción. El carbamato de amonio se forma a partir de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> según la siguiente reacción (esta reacción genera calor):



Antes de ingresar al reactor, el CO<sub>2</sub> es comprimido hasta 200 atm, mediante un compresor eléctrico y el amoníaco hasta 145 atm. El NH<sub>3</sub> y el CO<sub>2</sub> reaccionan rápida y exotérmicamente, en una primera etapa, para formar el carbamato, que luego se deshidrata a urea + agua. Esta reacción logra cerca del 100% en condiciones normales.

#### Descomposición del carbamato.

No todo el carbamato de amonio se descompone en urea y agua. La fracción que se descompone para formar urea en relación a la cantidad total que ingresa al reactor se denomina conversión. La conversión de carbamato en urea en el reactor está en el orden de 70%. Es decir que de cada 100 Kg de carbamato que se forman, sólo 70 Kg pasan a urea. El resto debe reciclarse permanentemente y en forma continua al reactor para lograr una conversión total.

Como habíamos visto, el carbamato se forma mucho más rápido que la urea. Al ser altamente corrosivo, su manejo es muy difícil. Por ésta razón, lo que se hace es degradarlo nuevamente a NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> para luego volver a formarlo. La reacción de descomposición:



Se logra de dos formas:

Bajando la presión y temperatura, se desplaza el equilibrio hacia los reactivos. Luego la mezcla gaseosa se vuelve a comprimir causando su recombinación. Si hay amoníaco en exceso, este se separa en forma gaseosa de la solución de carbamato. Para disminuir los costos totales de la recompresión, esta se realiza en dos etapas.

La otra forma es mediante el stripping del amoníaco, desplazando la reacción hacia productos. Al bajar la presión parcial del reactivo, el sistema evoluciona hacia su equilibrio degradando el carbamato. Esta forma tiene la ventaja de poder hacerse a la presión de síntesis, lo que reduce el costo de recompresión.

### Síntesis de urea.

El carbamato se deshidrata a urea mediante la reacción:



Como se ve, la reacción es endotérmica, y habíamos dicho que es mucho más lenta que la de producción de carbamato. La cinética de la reacción aumenta con la temperatura, con una mayor relación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  y disminuye con una mayor presencia de agua.

La producción de la Urea se realiza en un reactor vertical, que opera a 188 – 190 °C y 160 Kgf/cm<sup>2</sup> absoluta, una relación N/C de 3,6 – 3,8, un tiempo de residencia de alrededor de 45 minutos y un grado de conversión (en un paso) del 65 – 70 %.

Esta operación combina la formación de carbamato (exotérmica rápida) en su parte inferior, por la alimentación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  en exceso y la descomposición del carbamato en urea (mucho más lenta y endotérmica).

### Formación de biuret (Figura 3.1.6).

El biuret se forma cuando dos moléculas de urea se unen liberando una molécula de amoníaco según



Se trata de una sustancia altamente tóxica para las plantas, por lo cuál su concentración en la urea debe ser muy baja, menor al 0.4 %. Para lograr bajas concentraciones se usa un exceso de amoníaco en la síntesis de urea.

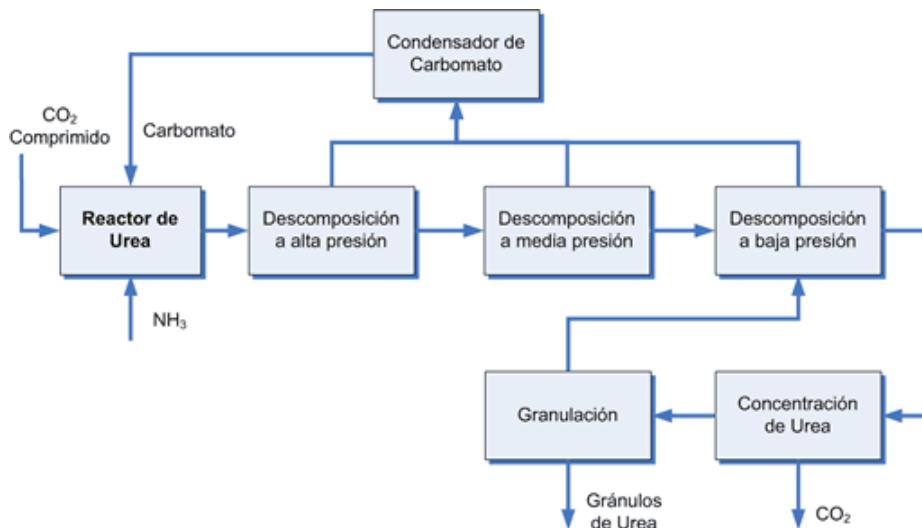


Figura 3.1.6.- Formación de biuret

### Concentración.

La corriente de urea y agua obtenida en las etapas de descomposición, la cual contiene aproximadamente 70 % de urea, es concentrada al 80 % en un concentrador de vacío mediante la aplicación de calor externo utilizando vapor de agua. Esta corriente se denomina urea de síntesis, y es bombeada hacia la unidad de evaporación.

### Evaporación.

La corriente proveniente del concentrador se sigue concentrado en dos etapas de evaporación, la primera de ellas (se concentra hasta 95 %) operando a 0.3 Kg/cm<sup>2</sup> absolutos y la segunda (se concentra hasta 99.8 %) a muy alto vacío, para lograr la evaporación del agua sin descomponer térmicamente la urea. Un equipo clave de esta etapa es un eyector de importantes dimensiones que permite lograr los niveles de vacío requeridos.

Se obtiene de este modo una corriente de urea fundida a 132 °C con muy bajo contenido de agua, del orden de 0.5%. Esta corriente es enviada a la torre de Prilling para la formación de perlas de urea.

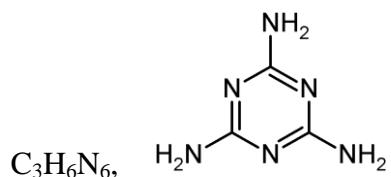
### Granulación.

Luego se pasa al perlado de urea (formación de pequeñas perlas del orden de 2 – 4 mm de diámetro) se realiza en la torre de perlado (Torre de Prilling).

La urea fundida es bombeada a la parte superior de la torre de 80 m de altura y 16 m de diámetro. Mediante un canasto giratorio con unas 6000 pequeñas perforaciones se logra obtener una lluvia de urea fundida, cuyas gotas se van solidificando primero y enfriando luego durante su caída libre, a la vez que se hace circular aire en sentido contrario mediante grandes ventiladores ubicados en la parte superior de la torre.

Se obtiene de este modo el producto final, a unos 40 – 50 °C de temperatura, el cual es transportado mediante elevadores y cintas a los silos de almacenaje.

**La melamina** es un compuesto orgánico que responde a la fórmula química:



Su nombre según la IUPAC es 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina. Es levemente soluble en agua, y naturalmente forma un sólido blanco. La melamina es un trímero (está constituida por tres moléculas iguales) de cianamida, formando un heterociclo aromático

Todas las resinas comprenden una gran variedad de productos con características diversas, según la naturaleza de los reactivos, la relación de la mezcla de los componentes, las condiciones de la reacción y la presencia de aditivos o cargas específicas. Si bien, cuando el grado de polimerización es bajo, presentan un comportamiento termoplástico (llegan a ser solubles, incluso en agua), sus aplicaciones más importantes corresponden a estados muy reticulados, que se alcanzan con relativa facilidad, aunque a alta temperatura y con eliminación del vapor de agua resultante de la reacción. Esta facilidad en su preparación y transformación, así como sus buenas características en general (entre las que destacan su termorresistencia y termoestabilidad), junto con el bajo coste de sus materias primas, hacen que el uso de las resinas fenólicas y ureicas continúe siendo, desde hace muchos años, uno de los más importantes de todos los materiales poliméricos duroplásticos.

### 3.2.- Resinas fenólicas (PF).

#### 3.2.1.- Introducción.

Son los plásticos comerciales más antiguos después del nitrato de celulosa. Las resinas fenol-formaldehído constituyen un tipo de polímero sintético termoestable con una amplia variedad de aplicaciones. Su mercado más importante se centra en polvos de moldeo, materiales de aislamiento térmico y adhesivos en la fabricación de tableros aglomerados y contrachapados. Esto supone un consumo de un 75 % del total de las resinas fenólicas producidas. El 32 % de las mismas se destina exclusivamente a la fabricación de adhesivos para la industria de tableros (Gardziella y col., 2000). El consumo mundial de estos polímeros en el año 2001 alcanzó los 2,9 millones de toneladas métricas, lo que da idea de la importancia de este sector productivo (Greiner, 2002).

Las resinas fenol-formaldehído pueden ser sintetizadas en condiciones ácidas o alcalinas. Las primeras, denominadas “novolacas”, poseen una relación molar fenol/formaldehído superior a la unidad y todas sus cadenas finalizan en una molécula de fenol. Antes de comenzar la etapa de curado se comportan como un polímero termoplástico. Un “resol” es una resina catalizada en condiciones alcalinas, en la que su relación molar fenol/formaldehído es inferior a la unidad y donde la etapa de curado se desarrolla por sí misma, sin necesidad de añadir un agente endurecedor.

La primera resina sintética fenólica fue producida por Von Baeyer en 1872. La reacción consistía en la policondensación de fenol con aldehídos. Blumer, en 1902, fue el primero en proponer la reacción de condensación de resinas tipo fenol para la producción de “novolacas” (resinas fenol-formaldehído ácidas) a nivel industrial. Dicha resina sirvió como sustituto del “shellac”, que es un polímero natural de origen animal.

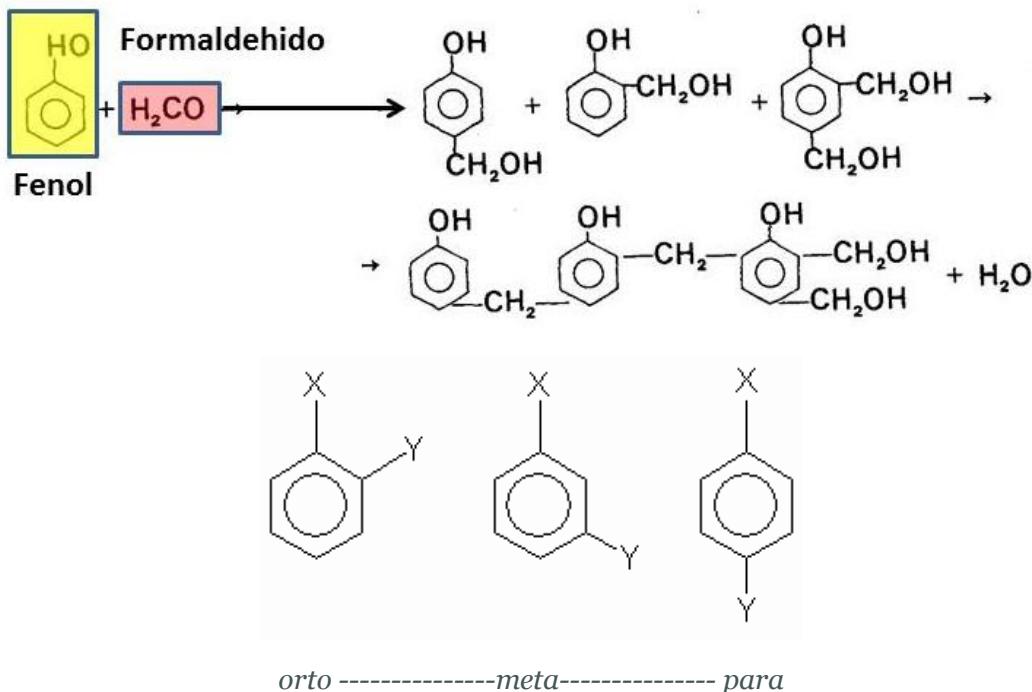
Baekeland fabricó su primer plástico termoestable a escala industrial en 1910. Llevó a cabo la policondensación de fenol y formaldehído en varias etapas para producir una resina termoestable dirigida a la producción de plásticos y a la sustitución de resinas de origen natural, las cuales se empleaban a gran escala para barnices. Berend, en 1910, realizó la policondensación de fenol, formaldehído y “rosin” (polímero natural de origen vegetal) para la fabricación de las resinas fenólicas.

Entre los años 1928 y 1931 las resinas fenólicas ganan más importancia a través de los tratamientos de las “resoles” con ácidos grasos para la obtención de barnices. Un problema que presentaban era su incompatibilidad con las materias primas del barniz, lo que se resolvió utilizando alquilfenoles o mediante la eterificación de los grupos hidroximetilo con alcoholes monohidratados.

La principal área de aplicación hasta los años 30 de estos barnices y de las resinas fenólicas termoestables fue como aislante eléctrico. A partir de entonces creció el mercado de los polímeros. Autores como von Euler, Hultzschi, Megson y Ziegler, entre otros, estudiaron el mecanismo de reacción de las resinas fenólicas con el fin de desarrollar nuevas áreas de aplicación.

Desde su introducción en 1910, las resinas fenólicas han jugado un papel vital en los sectores de la construcción, del automóvil, eléctrico, etc. La industria de las resinas fenólicas ha seguido en continuo desarrollo hasta nuestros días.

El formaldehido reacciona fácilmente con el fenol, adicionándose en las posiciones orto y/o para (la posición meta es prácticamente inactiva) produciendo mono, di y trimetilol-fenoles, que reaccionan entre si condensando agua, de forma que los anillos fenólicos quedan unidos mediante puentes metilénicos:



La reacción puede ser catalizada por los ácidos o por las bases y progresar en tanto se mantenga la temperatura suficientemente alta, aumentando la viscosidad del líquido contenido en el reactor. Los productos de bajo peso molecular son solubles en agua, los de peso molecular intermedio se disuelven en solventes orgánicos y los de alto peso molecular son insolubles e infusibles, por encontrarse altamente reticulados espacialmente.

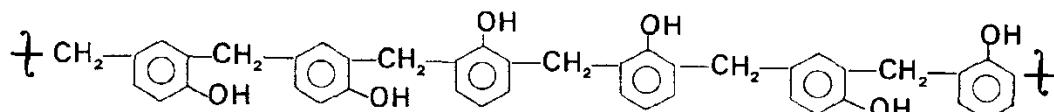
La polimerización se lleva a cabo, generalmente, en dos o tres etapas, para facilitar su utilización. Los prepolímeros pueden obtenerse con defecto o exceso de formaldehido, dando lugar a productos intermedios de distintas características, cuya reticulación se completa en el momento de la aplicación final mediante técnicas diferentes de curado.

Se conocen con el nombre comercial de baquelitas. Estas resinas se preparan habitualmente con materiales de refuerzo (cargas) que mejoran sus propiedades y abaratan el producto final.

### 3.2.2.- Novolacas.

Las novolacas son polímeros lineales, termoplásticos, de peso molecular comprendido entre 500 y 1000, que se obtienen en medio ácido a partir de mezclas en las que la relación (formaldehido/fenol) es inferior a 1 (exceso de fenol en medio ácido).

Están formadas por cadenas macromoleculares constituidas por grupos metileno y fenol, alternativos, con los enlaces en posición orto y para, en los anillos fenólicos, indiscriminadamente, pero sin grupos alcohólicos terminales disponibles, por lo que no pueden reticularse. Son fácilmente solubles y fundibles, pudiéndose almacenar largo tiempo sin que endurezcan.



Para termoendurecer las novolacas hay que añadir cantidades adicionales de formaldehido. En la práctica ésto se lleva a cabo incorporando sustancias sólidas (endurecedores) a las resinas primarias que, al calentarse en el proceso de termocompresión, se descomponen dando formaldehido que se fija a los anillos fenólicos en las posiciones orto y para disponibles, produciendo la reticulación mediante puentes metilénicos adicionales. La hexametilentetramina (o hexamina, HMTA) es el endurecedor más utilizado).

En la primera etapa de reacción se protona el metilenglicol (formaldehído hidratado) para formar el ión hidroximetilencarbonio, que actúa como agente hidroxialquilante reaccionando con el fenol en posiciones orto y para. Se produce un intermedio de transición, el ión carbonio, que se transforma en una mezcla de isómeros del dihidroxidifenilmetano del tipo: o-p', p-p' y o-o', como se muestra en la figura 3.2.2.1.

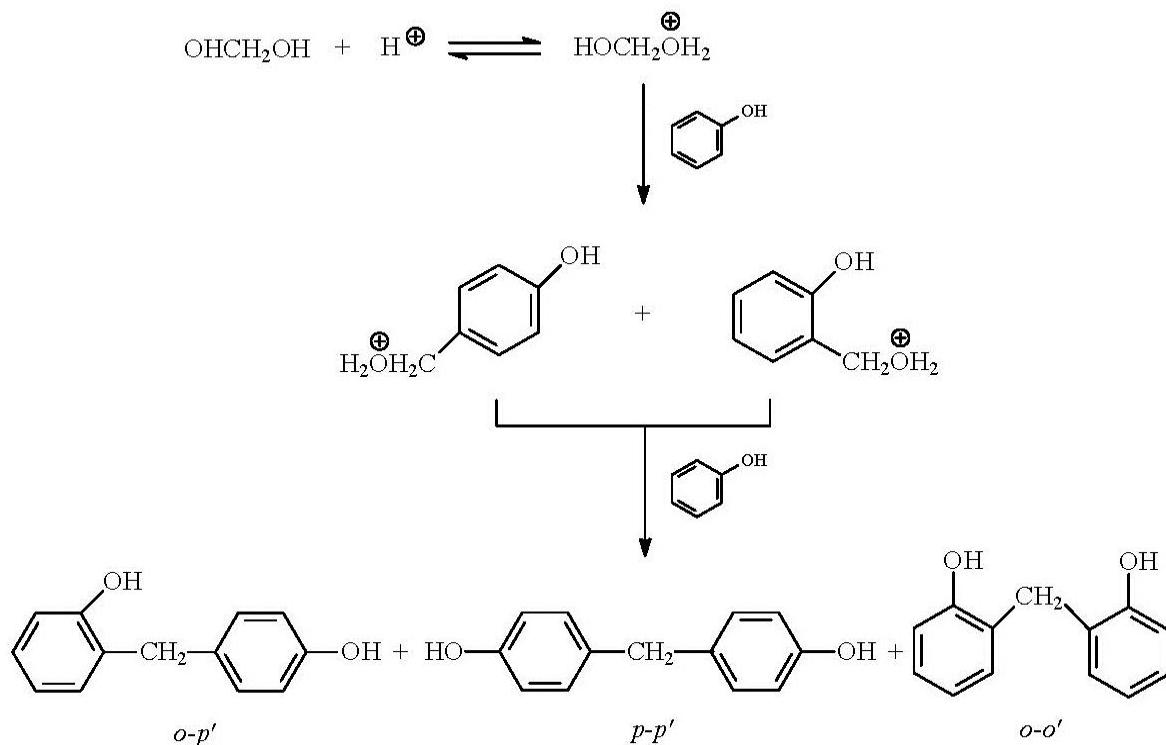


Figura 3.2.2.1.- Mecanismo de formación del prepolímero de una novolaca.

En la siguiente etapa se adiciona un agente de curado (HMTA) para que el prepolímero policondense y forme una resina termoestable. Las resinas novolacas convencionales se caracterizan por ser sintetizadas en medio ácido y con una relación molar formaldehído-fenol en el intervalo 0.75:1-0.85:1. Los catalizadores más empleados en la actualidad son el ácido oxálico, el ácido sulfúrico y el ácido p-tolueno sulfónico. Históricamente se empleaba el ácido clorhídrico debido a su bajo coste, pero generaba compuestos intermedios cancerígenos como el 1,1-diclorodimieléter.

Un factor de importancia en las resinas novolacas es su contenido final de agua, que tiene una gran influencia sobre su plasticidad. Así, por ejemplo, la modificación en sólo un 1 % del contenido de agua de una resina con un peso molecular medio entre 450 y 700 Daltons puede reducir su temperatura de fusión en unos 3-4 °C (Knop y col., 1985).

Otras resinas novolacas son las formuladas con una alta proporción de enlaces orto- orto' en el intervalo de pH 4-7. Estas resinas se caracterizan fundamentalmente por tener una alta velocidad de curado con hexametilentetramina (HMTA) y un interesante comportamiento reológico. Ambas características les confieren un gran atractivo en aplicaciones como la fundición y los materiales de moldeo.

Finalmente, las resinas novolacas “híbridas” se formula en dos etapas. En la primera se emplean pH bajos (intervalo de pH de 5-6) y se adiciona el fenol y el formaldehído en presencia de un catalizador constituido por una sal de Mn, Mg, Cd o Co.

En la segunda, en la que se eliminan los volátiles (agua y fenol), se obtiene una resina sólida híbrida, intermedia entre una novolaca convencional y una resina con una alta proporción de enlaces orto (Tabla 3.2.2.1).

Tabla 3.2.2.1.- Relación de isómeros en las resinas novolacas.

	<i>o-o'</i> (%)	<i>p-p'</i> (%)	<i>o-p'</i> (%)
<b>Novolaca convencional</b>	10	45	45
<b>Híbrido</b>	33	25	42
<b>Predominio de enlaces -orto</b>	60-67	-	33-40

A continuación, se describen diferentes aplicaciones de las resinas novolacas, atendiendo en este caso, al empleo o no de agentes entrecruzantes en su formulación, entre los que destaca la HMTA.

#### Novolaca entrecruzada.

Las resinas novolacas se emplean añadiendo un agente de curado (normalmente HMTA), que permite obtener un polímero termoestable. Algunas veces incluso se usan resinas resol para curar este tipo de prepolímero. Cuando a la novolaca se le añade un agente endurecedor, rellenos y aditivos, se obtiene un material de moldeo con buenas propiedades de fluidez y con rápido curado. Las aplicaciones más habituales de estos materiales termoestables son:

Ruedas de molienda. Estas ruedas se obtienen impregnando los materiales de molienda (corindón) con una resina resol. A la mezcla se le añade tierra y se pulveriza con novolaca-hexametilentetramina.

Revestimientos de fricción. Las pastillas de frenos y los discos de embrague se fabrican a partir de resinas fenólicas reforzadas con termoplásticos. Se suelen incorporar filamentos de cobre para una mejor disipación del calor. También se añaden alquilfenoles para ajustar las propiedades de dureza y lubricación de los materiales.

Reforzadoras de elastómeros. La incorporación de una mezcla de novolaca-hexametilentetramina incrementa la dureza del elastómero. El efecto reforzante se debe a la fuerza intermolecular entre la resina curada y el elastómero vulcanizado. Este endurecedor es capaz de producir materiales sólidos y resistentes al moldeo.

#### Novolaca sin entrecruzamiento.

El uso de novolacas sin curar está menos extendido que el de las novolacas curadas.

Sus aplicaciones más relevantes, basadas en las propiedades de solubilidad y compatibilidad que presentan, son las siguientes:

Barnices. A pesar de ser una de las aplicaciones más antiguas de las novolacas, su empleo como barniz ha sido poco desarrollado debido a su propensión hacia la oxidación y coloración.

Tecnología de impresión. Las novolacas se añaden generalmente a las tintas de anilina por su elevada afinidad hacia estos colorantes.

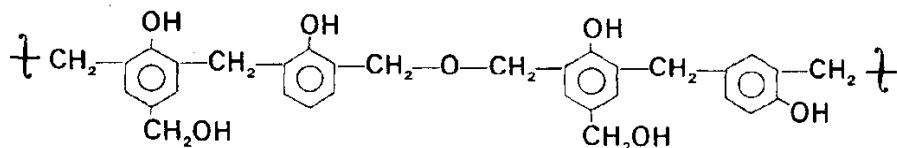
Materia prima para las resinas epoxi. La reacción de la epiclorhidrina con una novolaca da lugar a la formación de resinas epoxis polifuncionales, caracterizadas, una vez se han curado, por soportar altas temperaturas.

Espesante para elastómeros. La mezcla de los elastómeros sin vulcanizar no tiene la suficiente viscosidad como para que adhiera. Por este motivo, se emplean como espesantes novolacas sintéticas, aceites minerales y naturales, así como novolacas de alquilfenol, que amén de aumentar la viscosidad de la mezcla, mejoran las propiedades adhesivas de la misma.

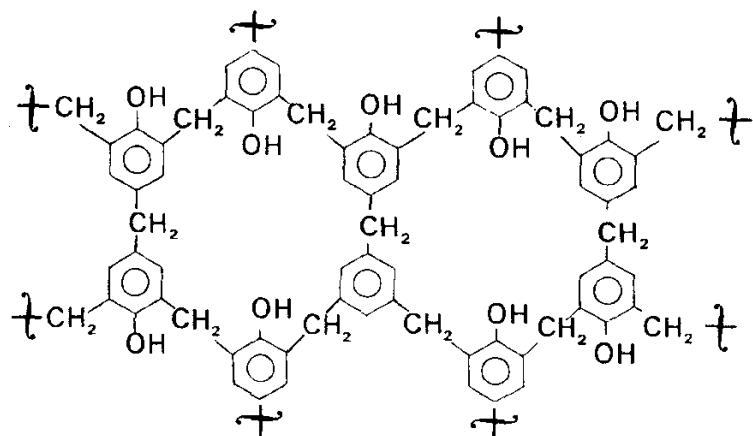
### 3.2.3.- Resoles, resitoles y resitas.

Utilizando un exceso de formaldehido en medio alcalino se obtienen unos polímeros reticulados espacialmente mediante puentes metilénicos (-CH<sub>2</sub>-) y, ocasionalmente, grupos éteres (-O-), si bien la reacción se produce en etapas sucesivas.

En una primera etapa se producen polímeros esencialmente lineales, solubles y termoplásticos, designados como resoles, cuya estructura simplificada sería:



Los resoles, que tienen en sus macromoléculas gran número de grupos metiloles, altamente reactivos, pueden progresar en su reacción de polimerización, condensando agua, cuando se les calienta a mayores temperaturas, dando productos de mayor peso molecular, que todavía llegan a fundir, pero que son poco solubles. Estos productos intermedios son los resitoles. Mediante un adicional aumento de la temperatura se alcanza el mayor grado de reticulación, correspondiente a las resitas, que son infusibles e insolubles.



El proceso de fabricación se lleva a cabo en un reactor agitado con refrigerante de reflujo (baquelizador) en el que se añaden el formaldehido y el fenol en relación de 1.2/1, aproximadamente. Cuando la viscosidad del líquido alcanza un cierto valor, se separa el agua mediante vacío y los resoles fundidos se descargan del reactor, solidificándoles y moliéndoles. El polvo obtenido se mezcla con cargas, pigmentos y aditivos lubricantes, haciendo pasar la mezcla por unos rodillos calentados con vapor por su interior, en los que la reacción continúa hasta obtenerse los resitoles, que se enfrián y cortan en forma de granza. El último estadio de la reacción tiene lugar en la máquina de estampación, a mayor temperatura, dando lugar al objeto final con una estructura altamente reticulada.

Los resoles, además, pueden ser utilizados como componentes de los barnices después de esterificarlos con colofonia (ácido abetínico) y se adicionan a muchos tipos de pinturas para darles más cuerpo.

Las baquelitas (nombre vulgar con el que se conocen las mezclas de resinas fenólicas con distintas cargas, tales como grafito, serrín, tierra de diatomeas, amianto, mica, etc.), presentan magníficas propiedades de estabilidad dimensional, resistencia al calor y mecánica que, junto con su bajo coste de producción y transformación, las hacen insustituibles en numerosas aplicaciones: accesorios eléctricos, mangos y manillas, etc. Pigmentadas ofrecen siempre un color oscuro, no muy atractivo.

En la actualidad se comercializan distintos tipos, con características especiales, encaminados a usos específicos, que se obtienen mediante la incorporación de determinados aditivos. Así las resinas de alta resiliencia llevan cargas de materiales elastómeros y fibra de vidrio. Se utilizan para la construcción de piezas de equipos mecánicos (rotores de bombas y palas de agitadores para la lavajillas, por ejemplo).

Las resinas resistentes al calor llevan cargas de amianto (mangos de utensilios de cocina, Figura 3.2.3.1), mientras que las resinas para aislamiento eléctrico contienen fibra de vidrio y mica, con lo que se reduce la adsorción de agua, mejorando sus características dieléctricas. También se pueden incorporar resinas fluoradas, con lo que adquieren características autolubricantes.



Figura 3.2.3.1.- Mangos de utensilios de cocina

Especial importancia tienen las aplicaciones de las resinas fenólicas como adhesivos, presentando una relativamente buena resistencia al agua.

Se emplean masivamente en la fabricación de paneles aglomerados de virutas de madera (tipo FORMICA), residuos textiles etc., generalmente terminados con una capa de resina pura por una o varias caras, que se denominan laminados plásticos.

Incluso, en la actualidad, en la industria aeronáutica se emplean profusamente “composites” de fibra de carbono o de vidrio con resinas fenólicas en las partes interiores de los aviones, con preferencia a otras resinas, debido a sus magníficas propiedades frente al fuego: baja inflamabilidad, poca formación de humos y de gases tóxicos. (Portaequipajes sobre cabeza, tabiques separadores y paneles decorativos, etc.).

El campo de aplicación de las resinas fenólicas -tanto resoles como novolacas- es muy amplio y diverso. En la tabla 3.2.3.1, que muestra una serie de aplicaciones de las mismas y sus correspondientes consumos, se ponen de manifiesto las diferencias existentes entre los mercados de Europa y de los Estados Unidos. En el caso de este último, el volumen de resinas fenólicas empleadas en los sectores de materiales de madera y productos de aislamiento (productos de la construcción) supone alrededor del 72-75 % del total. En el caso de Alemania, situación que es extensible a Europa Occidental, sólo se emplea un volumen de un 45-47 % en el área de la construcción. El porcentaje de resinas fenólicas destinadas a compuestos de moldeo es mayor en Alemania (15 %) que en USA (6 %).

En virtud de sus buenas propiedades dieléctricas se utilizan en aplicaciones eléctricas (radio, televisión, componentes electrónicos, etc.). Por su particularidad de aguantar brevemente muy altas temperaturas se confeccionan con ellas las cabezas de los misiles: mientras los productos cerámicos funden y los metales se evaporan, las resinas fenólicas se carbonizan y mantienen la barrera térmicamente protectora. Se utilizan también mucho en forma de estratificados, impregnando y dando consistencia a sucesivas capas de papel, madera y otros elementos de relleno para producir paneles decorativos de mostradores, paredes, contrachapados, e incluso circuitos impresos.

También se emplean en recubrimientos protectores y, en virtud de sus excelentes propiedades adhesivas, en la fabricación de muelas abrasivas, moldes de fundición con arena, etc.

Tabla 3.2.3.1.- Distribución del consumo de resinas fenólicas entre sus diversas aplicaciones.

Aplicación	Consumo (%)		Resina en el material (%) <sup>*</sup>	Principal tipo de resina
	USA	Alemania		
Materiales de madera	55	27	10	Resol acuosa.
Materiales aislantes	17,5	19	2-3	Resol acuosa alcalina.
Fibras inorgánicas			30	Novolaca en polvo.
Fibras orgánicas				
Compuestos de moldeo	6	12	40	Novolaca sólida o resol.
Láminas	6	10	30-50	Resol (acuosa).
Pinturas, adhesivos	2,5	7	50	Resol o novolaca en disolución.
Fundición, refractarios	4,5	10	2	Novolacas sólidas, resol acuosas y novolaca/HMTA en polvo.
Abrasivos	1,5	3	12	Resol acuosa y novolaca/HMTA en polvo modificación o no.
Fricción	2	4	10	Resol acuosa y novolaca/HMTA en polvo modificación o no.
Misceláneo	5	8	5-50	Todo tipo de resinas.

Fte: Gardziella y col., 2000.

\* El porcentaje es aproximado.

En la figura 3.2.3.1 se muestra la distribución por sectores en Francia del consumo de resinas fenólicas entre 1988 y 1989. Se observa que los sectores con mayor consumo de resinas fenólicas son: aislamientos (18 %), tableros (16.5 %) e impregnación (16.5 %). Destacar que la industria de los tableros, englobada en el sector de la construcción, es uno de los sectores que mayor necesidad tiene de este tipo de polímeros.

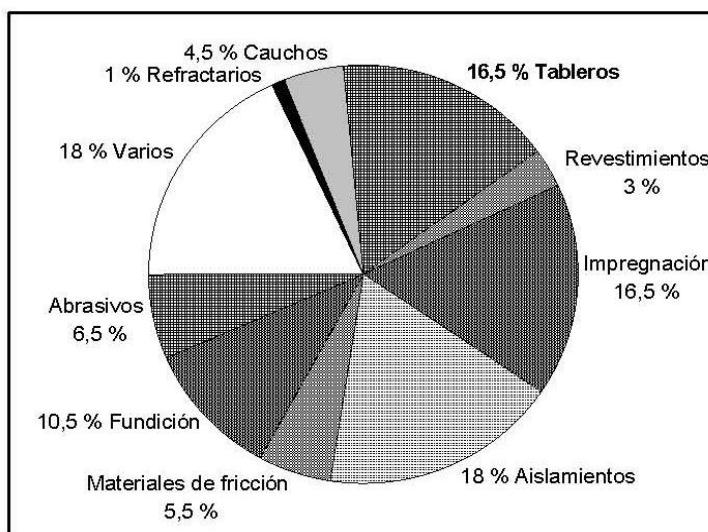


Figura 3.2.3.1.- Distribución del consumo de resinas fenólicas por sectores de aplicación en Francia.

La producción mundial de resinas fenólicas fue de 2.9 millones de toneladas métricas durante el 2001. En la mayoría de los países, el consumo de resinas importadas es inferior al 10 % de la demanda, debido al coste tan elevado que supone el transporte de las mismas. Se estima que el consumo mundial de resinas fenólicas se incremente anualmente en un 2.5 % hasta el 2006 (Greiner, 2002). En los Estados Unidos, el mayor consumo de resinas fenol-formaldehído se produce en el sector de productos de la madera. Las previsiones del mercado de las resinas fenólicas en ese país arroja un crecimiento anual de 1.6 % hasta el 2006.

El consumo de resinas fenólicas en Europa Occidental se destina mayoritariamente a adhesivos para madera, materiales de aislamiento y láminas. El mercado para materiales abrasivos y de fricción se mantuvo relativamente estable desde 1997 hasta el 2001. Se estima que el crecimiento de la demanda de resinas termoestables será del 1.8 % anual hasta el 2006. En Japón, la demanda de resinas fenólicas está dirigida a la fabricación de compuestos de moldeo y láminas. Estos compuestos son empleados en la industria del automóvil y en aplicaciones eléctricas. El segundo sector en importancia es el de la madera. En el 2001, el consumo de resinas fenólicas en Japón fue de 228000 toneladas métricas. No se espera un incremento de este mercado durante los próximos años.

Seguidamente, se van a describir las distintas aplicaciones de las resinas resoles, las cuales van a depender de su solubilidad, es decir, de si se trata de resinas solubles en agua, en disolventes orgánicos o en alquilfenoles. Nótese, el caso especial de las resinas resol sólidas, cuyas aplicaciones se centran en la producción de compuestos de moldeo.

#### Solubles en agua.

**Adhesivos para tableros.** Los productos de condensación del fenol y el formaldehído se emplean principalmente como adhesivos de la madera o de las astillas de madera. En la fabricación de contrachapados, aglomerados y tableros de fibras se usaban hace unos años resinas de urea-formaldehído. Las ventajas de este tipo de resinas eran su bajo coste, escasa coloración y reducido tiempo de curado. Sin embargo, el encolado no era resistente al agua y las emisiones de formaldehído eran cuantiosas. Las resinas PF son caras pero presentan alta resistencia al agua y no tienen los inconvenientes de las resinas urea-formol, al menos en esta aplicación.

**Adhesivos de construcción.** Se utilizan resinas resorcinol-formaldehído como pegamento. El resorcinol reacciona con una cantidad estequiométrica de formaldehído en medio alcalino y la disolución, estable, se trata con paraformaldehído inmediatamente antes de su empleo. La ventaja que presenta es que la policondensación con resorcinol es muy rápida, incluso a temperatura ambiente. Se caracterizan estos pegamentos por ser mecánicamente estables y muy resistentes al agua.

**Laminados (o recubrimientos).** Los recubrimientos de alta calidad para equipos eléctricos se obtienen por impregnación de papel con la resina fenólica y posterior tratamiento térmico (curado). Estos materiales se emplean habitualmente como aislantes y en la construcción en general.

**Enlace con fibras.** Las fibras orgánicas o inorgánicas por impregnación o dispersión en resinas acuosas se utilizan para la fabricación de aislantes térmicos de similares características a las de las espumas termoplásticas. Además, no son inflamables y presentan buenas propiedades como aislantes acústicos.

**Espumas plásticas.** Las resinas resol solubles en agua se deben neutralizar antes de su empleo como espumas plásticas. La ventaja de estos adhesivos reside en su baja inflamabilidad. Sin embargo, el efecto corrosivo de los ácidos fuertes, empleados como endurecedores, limitan su uso en general.

**Abrasivos.** Las resinas solubles en agua se emplean también para producir materiales abrasivos como el papel de lija y las ruedas de molienda. Estas resinas son las más adecuadas para la fabricación de estos materiales, ya que son muy reactivas, ignífugas y tienen alta resistencia al calor.

## Solubles en disolventes orgánicos.

Las resinas resol sintetizadas en medio básico se disuelven en disolventes orgánicos después de la neutralización del catalizador. Se emplean principalmente en la formulación de resinas epoxi y en la de resinas mezcladas con grasa, con las que se logra aumentar la ductilidad y estabilidad de los barnices.

## Alquilfenoles.

Este tipo de resoles, formados a partir de unidades de p-alquilfenol, son solubles en disolventes no polares. La solubilidad aumenta con el tamaño de los grupos alquílicos. Esta variedad de resinas resol se diferencia de las resoles convencionales por su bifuncionalidad hacia el formaldehído. Así, las resoles de p-alquilfenol no pueden entrecruzarse consigo misma, pero se emplean como agente entrecruzante de otras sustancias polifuncionales.

Sus aplicaciones principales son:

- Como agente de la vulcanización de elastómeros.
- Como resinas adhesivas. Se emplean para aumentar la untuosidad y estabilidad de otros adhesivos como el policloropreno.

En la tabla 3.3.2.3, se citan las propiedades fundamentales de estos polímeros con diferentes cargas: muy buena resistencia al calor, estabilidad dimensional y buena resistencia mecánica.

Tabla 3.2.3.2.- Propiedades fundamentales de los termoestables.

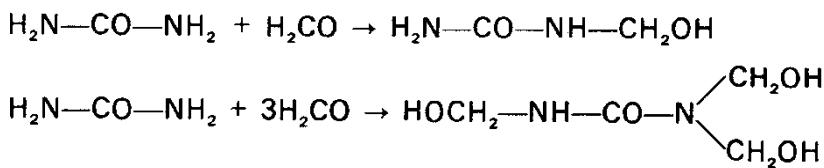
Resina	Carga	$\rho$ gr./cm <sup>3</sup> .	E* $10^3$ Kg./cm <sup>2</sup> .	R* Kg./cm <sup>2</sup> .	A %	T <sub>de</sub> °C
Fenólica	Ninguna	1,32	-	450 - 600	-	75
Fenólica	Serrín	1,45	60	450 - 600	0,6 - 1	100 - 120
Fenólica	Mineral	1,65	-	-	-	125
Fenólica	Mica	1,85	-	400 - 450	-	150
Fenólica	Hilo Algodón	1,45	75	450 - 550	0,5 - 1	110
Fenólica	Amianto	1,8	150	300 - 500	0,2 - 0,5	150
Fenólica	Poliamida	1,25	-	200 - 300	-	80
Fenólica	Fibra de Vidrio	1,85	-	-	-	170
Urea / Formaldehido	Serrín	1,5	90 - 100	630 - 850	0,4	150
Melamina / Formaldehido	Serrín	1,5	90	500 - 550	8	204
Melamina / Formaldehido	Mineral	1,78	140	400 - 450	-	130
Poliester	Fibra de Vidrio	1,5 - 2,2	35 - 110	550 - 1800	0,5 - 1,5	100 - 280
Epoxi	-	1,12	20	140	2,6	120

\* Para pasar a MPA dividir por 10

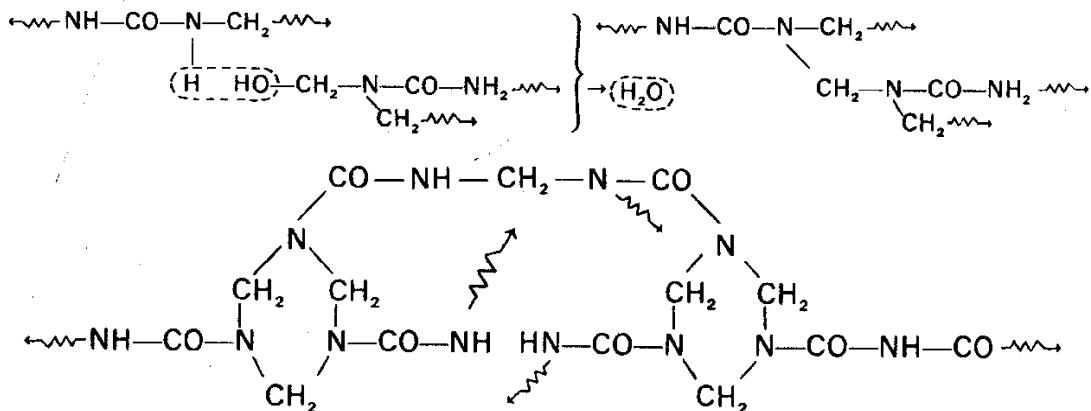
Nota: T<sub>de</sub> - Temperatura de deformación bajo carga °C. (Grado Martens).

### 3.3.- Resinas ureicas (UF).

El formaldehido reacciona, en ambiente ligeramente alcalino, con la urea a temperaturas próximas a los 40 °C. Se supone que la reacción se inicia mediante la formación de mono, di y polimetilolureas:



que en presencia de un exceso de formaldehido se unen entre si, condensando agua, mediante puentes metilénicos:



La producción de las resinas se realiza según una tecnología muy similar a la empleada para las resinas fenólicas, si bien no admiten otras cargas que no sean las de naturaleza celulósica (alfacelulosa, principalmente). Se les suele añadir pequeñas cantidades de plastificantes y como endurecedores, trimetilfosfato o sulfato amónico, que proporcionan el medio ácido adecuado para la reticulación final que tiene lugar en el propio molde de las máquinas de estampación (moldeo por compresión) a temperaturas entre 125 y 160 °C.

Las resinas ureicas ofrecen, en términos generales, una mayor resistencia a la tracción y dureza, aunque menor resistencia al calor y a la humedad. Son transparentes o, al menos traslúcidas, ya que su índice de refracción coincide con el de la alfacelulosa, y admiten coloraciones tenues (pastel) y agradables, difícilmente obtenibles en las baquelitas.

En la tabla 3.3.1 se dan algunas de las propiedades de las resinas ureicas.

Tabla 3.3.1.- Propiedades de las resinas ureicas.

Nombre	Resina Ureica
Peso específico	1.5 kg/dm <sup>3</sup>
Resistencia tracción	3.45 - 9 kg/mm <sup>2</sup>
Compresión	17.5 - 26.5 kg/mm <sup>2</sup>
Color	Blanco y colores claros
Combustibilidad	Arde con dificultad
Permeabilidad a la luz	Opalescente
Envejecimiento	No tiene
Temperatura máxima	130°C - 138°C
Nombres comerciales	Pollopas, Celloidal, Resimine, Resopla,..

Se utilizan con gran frecuencia en la fabricación de botones, clavijas eléctricas, etc. Debido al coste de la carga celulósica, las resinas de moldeo son más caras que las fenólicas, mientras que los adhesivos ureicos, son más baratos, aunque su resistencia al agua es menor. Se utilizan en la fabricación de contrachapados y en la industria del mueble.

### 3.4.- Resinas melamínicas (MF).

Estas resinas son las más importantes de la familia de las resinas aminadas por sus propiedades químicas y mecánicas ya que exhiben un excelente balance de dureza y flexibilidad, una adecuada resistencia a los agentes químicos, a la intemperie y al agua caliente y una amplia tolerancia a distintos ciclos de horneado. La melamina es un sólido térmicamente estable y poco soluble en agua.

La melamina posee seis posibles sitios de reacción con el formaldehído, es decir seis hidrógenos, para la metilolación generadora de una elevada reticulación. La metilolación y la eterificación de los grupos metilol se desarrolla adecuadamente a valores de pH alcalinos o ligeramente ácidos con similar velocidad, razón por la cual las resinas de melamina se preparan en una sola etapa.

Las características del producto final dependen de diversas variables tales como relación estequiométrica entre los reactivos, pH del medio de reacción, tipo y cantidad de modificadores del pH, tiempo y temperatura de reacción, velocidad de eliminación del agua de condensación y naturaleza del alcohol para la eterificación. La síntesis se diseña generalmente con una relación molar formaldehído-melamina 6:1 para alcanzar un elevado nivel de metilolación.

El grado de polimerización es bajo ya que la reacción de condensación de los grupos metilol es lenta y compite con la eterificación. Las melaminas con grupos =N-H son muy reactivas. El control de la síntesis es fundamental para alcanzar un material poco polimerizado. Las melaminas con estas características deben curarse en condiciones controladas para evitar la auto-reticulación. Las reacciones de metilolación, eterificación y polimerización se desarrollan en pH alcalino o ligeramente ácido en medio alcohólico.

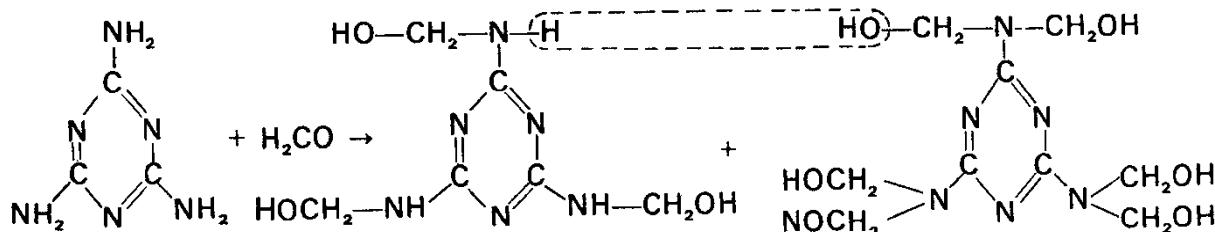
Las velocidades de cada una de las reacciones son similares, por lo que el control del pH define el grado de eterificación y polimerización. Se formulan diversas composiciones según los requerimientos del proceso. El medio puede ser alcalino inorgánico (está basado en hidróxidos de amonio, de sodio, de potasio o de magnesio y también en carbonatos de sodio o de magnesio, los que producen generalmente una ligera turbidez); alcalino orgánico (los más empleados son la trietilénamina y la etanolamina) o ácido (se especifican frecuentemente los ácidos clorhídrico, fosfórico, maleico, fórmico y acético, en diversas concentraciones).

En lo referente al tiempo y temperatura de reacción, es importante mencionar que la resina debe presentar alta reactividad para lograr temperaturas y tiempos de curado menores. La relación entre las materias primas, el tipo de alcohol, los grados de eterificación y polimerización, el tipo y número de grupos reactivos presentes y el pH de la reacción durante la síntesis definen estas dos variables.

La velocidad de la eliminación del agua de condensación es la reacción de eterificación o condensación que libera agua como subproducto. Su eliminación rápida (reflujo de los solventes) favorece la eterificación y controla las reacciones no deseadas metilol-metilol y metilol-amino. El alcohol para la eterificación constituye el medio de reacción y el solvente de refugio que regula la temperatura y arrastra el agua por destilación azeotrópica. Participa en la eterificación con los grupos metilol y regula la velocidad de la polimerización (reacción competitiva).

Una cadena alquilo-éter mayor mejora la compatibilidad con solventes alifáticos y resinas con elevado tenor alifático pero disminuye la velocidad de eterificación. El alcohol debe actuar como solvente de la resina melamínica (el contenido de sólidos es generalmente 60 % o mayor) y también de la pintura.

El formaldehido reacciona con la melamina en medio ligeramente alcalino a temperaturas de 50-60 °C, produciendo varios derivados metiloicos intermedios, entre los cuales los más característicos son la tri y la hexametilolmelamina:



Estos productos intermedios reaccionan entre si a través de los grupos aminometilo, condensando agua, al aumentar la temperatura a 85 °C. En este estado se añaden las cargas, (que a diferencia de las resinas ureicas pueden ser no sólo celulósicas, sino también fibra de vidrio, mica, amianto, etc.), los pigmentos y acelerantes de reticulación. La reticulación final se produce en las máquinas de moldeo, que además de compresión, pueden ser de transferencia.

### Curado de resinas melamínicas.

El autocurado (“self-crosslinking”) por acción térmica entre los grupos reactivos  $=\text{N-H}$ ,  $=\text{N-CH}_2\text{OH}$  y  $=\text{N-CH}_2-\text{O-R}$  produce películas muy quebradizas. El curado se realiza entonces con resinas flexibles que tienen grupos hidroxilo libres, ya sea por horneado o muy raramente con agentes específicos.

El curado, en consecuencia, incluye entrecruzamiento entre los grupos reactivos de la resina melamínica (“self-crosslinking”) y fundamentalmente entre éstos y los reactivos de la resina incorporada (“external crosslinking”).

Las co-resinas usualmente empleadas para el curado son alquílicas cortas en aceite (grupos hidroxilo libres), acrílicas (grupos carboxilo e hidroxilo), poliésteres (grupos funcionales hidroxilo y carboxilo) y epoxídicas (grupos reactivos epóxido y hidroxilo). Las reacciones son complejas y muy similares a las involucradas en el curado de una resina fenólica tipo resol.

La temperatura de curado para resinas melamínicas muy reactivas puede oscilar entre 80 y 100°C. Sin embargo, las más comunes requieren un horneado que generalmente se implementa a 140/150°C durante 30 minutos.

Se debe considerar que la presencia de ácidos o grupos ácidos acelera la velocidad de la reacción o bien que se debe reducir la temperatura de curado para mantener el tiempo originalmente especificado.

Los productos preparados a base de resinas melamínicas ofrecen una mayor calidad superficial y de acabado que las resinas ureicas, disponiendo de una mayor resistencia al calor, dureza y menor adsorción de agua. Se utilizan en la fabricación de vajillas y recipientes contenedores de alimentos. Estos objetos pueden ser esterilizados e, incluso, lavados con detergentes usuales en caliente.

Resisten a los ácidos grasos de los alimentos y resulta difícil rayarlos. También se emplean las resinas melamínicas en la fabricación de laminados de alta calidad, de utilización en la industria del mueble (para cocinas especialmente). Son más caras que las fenólicas y ureicas.



### 3.5.- Resinas alquídicas y de poliéster.

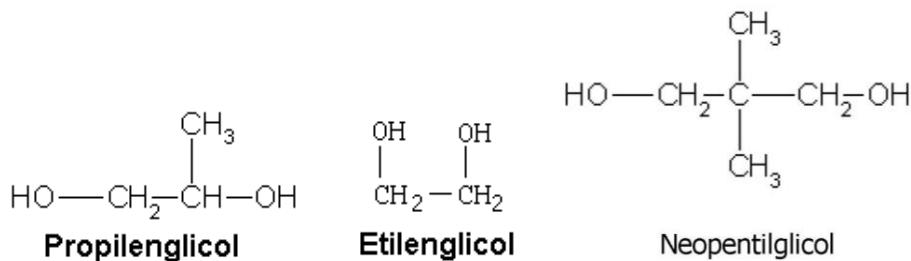
#### 3.5.1.- Introducción.

Las resinas poliéster están formadas por una mezcla homogénea de una cadena polimérica central, en base a poliéster, que se encuentra disuelta en monómero estireno, el cual además de ser usado como diluyente de la resina cumple una función estructural dentro del curado de la resina. Otro componente de la resina es un inhibidor que permite que la resina no reaccione espontáneamente, es decir no gele antes de agregar los promotores de la reacción.

La cadena polimérica en base a poliéster es la unidad fundamental de la resina, y dependiendo de los monómeros que componen dicha cadena, van a ser las características propias que la resina pueda tener. Dicha cadena está formada por distintos tipos de:

- Glicoles, moléculas que tienen en su estructura dos grupos hidroxilo (OH)
- Ácidos saturados, moléculas que en su estructura tienen grupos carboxilo (COOH)
- Ácidos insaturados, moléculas que además de un grupo carboxilo tienen en su estructura instauraciones, las cuales se presentan como uniones dobles entre carbono y carbono (C=C). Estas uniones dobles son las que luego se van a unir con el monómero de estireno para producir la solidificación de la resina.

Existe una diversidad de glicoles cuyo uso depende de las características que se requiere que la resina tenga. Los glicoles más comunes en las resinas poliéster son el etilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol.

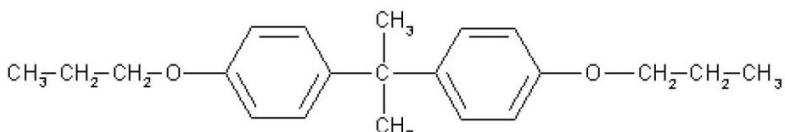


Los glicoles dan características importantes a las resinas y de ellos depende:

- La flexibilidad
- La cristalinidad
- La sensibilidad al agua y al calor
- La resistencia química de la resina

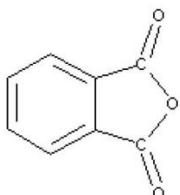
El etilenglicol es el más simple de los glicoles pero produce resinas con una ligera tendencia a la cristalización. Por su costo y desempeño es el glicol más usado en la síntesis de las resinas poliéster. La molécula de etilenglicol es simétrica, y en el caso del propilenglicol es asimétrica y ramificada. Las ramificaciones dan a los poliésteres mejor resistencia al impacto, a las altas temperaturas y además, el grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) protege los grupos éster contra la acción del agua.

El neopentilglicol (NPG), tiene dos grupos metilo que protegen a los grupos hidroxilo, esto le da a las resinas una buena resistencia a la intemperie, pequeña absorción de agua y excelente brillo. Además de estos alcoholes, el Bisfenol A se aplica cuando se requieren grandes resistencias químicas de las resinas poliéster (resinas bisfenólicas) pero con una pequeña elongación a la ruptura. La forma más común de ocuparlo es propoxilado.

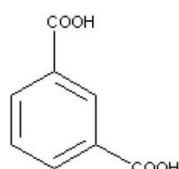


Bisfenol A Propoxilado

Los ácidos saturados más usados en las resinas de poliéster son el ortoftálico (en forma de anhídrido) y el ácido isoftálico.



Anhídrido Ortoftálico



Ácido Isoftálico

Las diferencias de las estructuras conlleva diferencias en los productos terminados. En general, comparando las resinas ortoftálicas con las isoftálicas, podemos decir que las ortoftálicas son:

- Más rígidas
- Tienen un tiempo de gel más largo
- Tienen menor resistencia al agua
- Más susceptibles al ampollamiento (Formación de grandes burbujas en la pintura por falta de adhesión).
- Menos viscosas

La policondensación de los ácidos dicarboxílicos con glicoles origina poliésteres lineales (termoplásticos) ya estudiados en un apartado anterior.

Las resinas alquínicas (también denominadas alcídicas) son poliésteres reticulados que se obtienen por policondensación de ácidos y alcoholes multifuncionales, de los cuales uno de ellos, por lo menos, tiene tres grupos reactivos (carboxilos u oxidrilos), mientras que el otro tiene dos, como mínimo. En la tabla 3.5.1.1 se ilustran los grupos funcionales de mayor interés. Un conocimiento de los grupos funcionales facilita reconocer moléculas particulares y predecir sus propiedades. Por ejemplo, el grupo carboxilo ( $\text{CO-OH}$ ), mencionado en el capítulo anterior, es un grupo funcional que da a una molécula las propiedades de ácido.

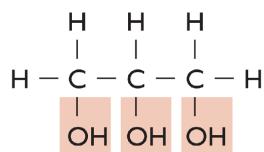
Los alcoholes, con sus grupos hidroxilos polares, tienden por ejemplo, a ser solubles en agua, mientras los hidrocarburos como el butano, que tienen solamente grupos funcionales no polares (como los grupos metilo), son altamente insolubles en agua.

Los grupos aldehído a menudo están asociados con olores y sabores acreos. Las moléculas más pequeñas con grupos aldehído, como el formaldehído, tienen olores desagradables mientras que las más grandes, como aquellas que dan a las vainillas, las manzanas, las cerezas y las almendras sus aromas característicos, tienden a ser agradables para el aparato sensorial humano.

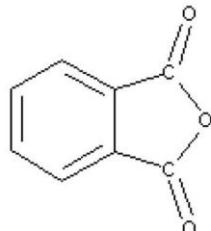
Tabla 3.5.1.1.- Grupos funcionales de mayor interés

Grupo funcional	Fórmula estructura	Clase de compuestos	Ejemplo	Descripción
Hidroxilo u oxidriolo	$R-OH$	Alcoholes	$  \begin{array}{c} H & H \\   &   \\ H-C & -C-OH \\   &   \\ H & H \end{array}  $ Etanol	Compuesto polar porque el oxígeno electronegativo capta electrones de átomos covalentes
Amino	$R-NH_2$	Aminas	$  \begin{array}{c} NH_2 & O \\   &    \\ R-C & -C-OH \end{array}  $ Aminoácido	Iónico, el grupo amino actúa como base.
Carboxilo	$  \begin{array}{c} O \\    \\ R-C-OH \end{array}  $	Ácidos carboxílicos (orgánicos)	$  \begin{array}{c} NH_2 & O \\   &    \\ R-C & -C-OH \end{array}  $ Aminoácido	Iónico, el hidrógeno puede disociarse como hidrógenión
Estér	$  \begin{array}{c} O \\    \\ R-C-O-R \end{array}  $	Esteres	$  \begin{array}{c} H & O & H \\   &    &   \\ H-C & -C-O-C-H \\   & &   \\ H & & H \end{array}  $ Metilacetato	Relacionado con el grupo carboxilo, pero tiene un grupo en lugar del hidrógeno del hidroxilo; polar
Carbonilo	$  \begin{array}{c} O \\    \\ R-C-H \end{array}  $	Aldehídos	$  \begin{array}{c} O \\    \\ H-C-H \end{array}  $ Formaldehído	Carbono de carbonilo enlazado con al menos un átomo de hidrógeno; polar
	$  \begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R \end{array}  $	Cetonas	$  \begin{array}{c} H & O & H \\   &    &   \\ H-C & -C-C-H \\   & &   \\ H & & H \end{array}  $ Acetona	Grupo carbonilo enlazado con otros dos átomos de carbono; polar
Metilo	$R-CH_3$	Componente de muchos compuestos orgánicos.	$  \begin{array}{c} H \\   \\ H-C-H \\   \\ H \end{array}  $ Metano	No polar
Fosfato	$  \begin{array}{c} O \\    \\ R-O-P(OH)_2 \\   \\ OH \end{array}  $	Fosfatos orgánicos	$  \begin{array}{c} O \\    \\ HO-P(OH)-O-R \end{array}  $ Ester de fosfato	Forma disociada del ácido fosfórico, el ion fosfato se enlaza en forma covalente, por medio de uno de sus átomos de oxígeno, con uno de los átomos de carbono; iónico.
Sulfidriolo	$R-SH$	Tioles	$  \begin{array}{c} CH_2-CH-C(OH)=O \\   \quad   \\ SH \quad NH_2 \end{array}  $ Cisteína	Ayuda a estabilizar la estructura interna de las proteínas

Por ejemplo, en el caso de la glicerina [alcohol con tres grupos hidroxilos ( $-\text{OH}$ )]:

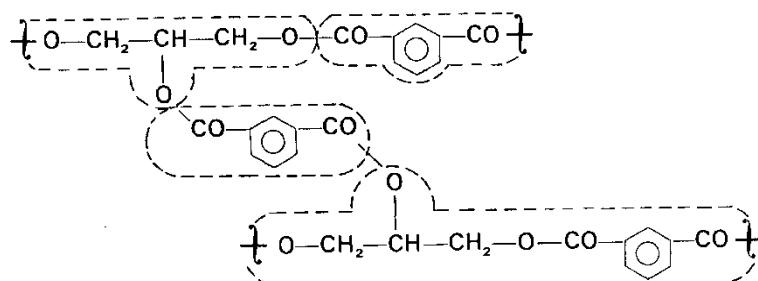


y el anhídrido ortoftálico (“glyptal”):



### Anhídrido Ortoftálico

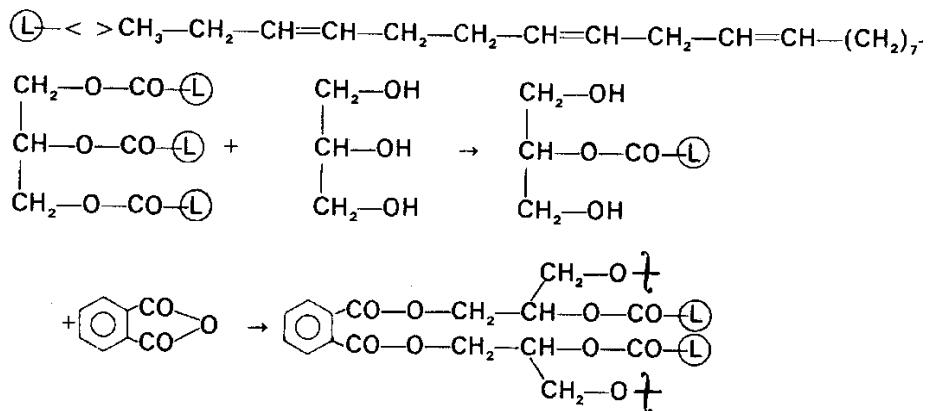
se tiene:



El alto grado de reticulación alcanzado en las resinas alquídicas puras las hace insolubles, infusibles, frágiles y poco compatibles con otros polímeros, por lo que su utilización es bastante limitada.

Su aplicación más extendida se encuentra en la fabricación de piezas eléctricas, por sus propiedades aislantes y buena resistencia mecánica y térmica.

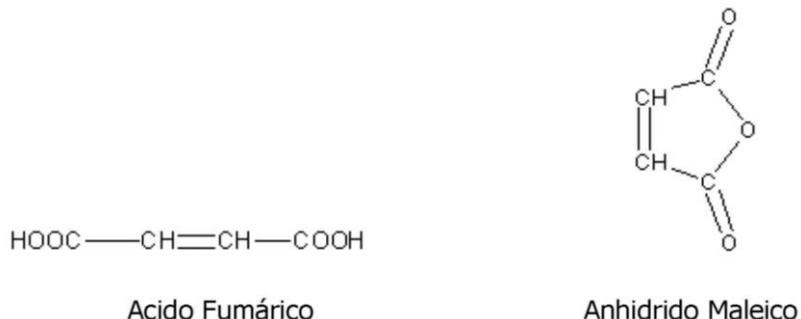
Cuando una parte del ácido policarboxílico se sustituye por una parte equivalente de un ácido graso superior (colofonia también se usa) se obtienen las resinas alquídicas modificadas, de gran uso en los barnices. La reducción de la funcionalidad, que se obtiene mediante esta modificación, proporciona una menor reticulación, que las hace solubles, al menos, en las primeras etapas de la polimerización y compatibles con otras sustancias filmógenas.



### 3.5.2.- Resinas de poliéster insaturado (UP).

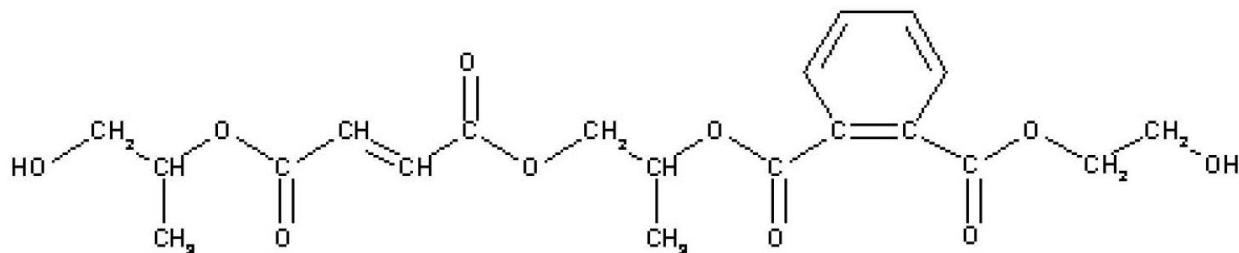
#### Ácidos Insaturados.

Los más usados son el Anhidrido Maleico y su isómero el Ácido Fumárico. La forma anhidra del ácido maleico es la más usada (anhidrido maleico) ya que al no tener “agua” de condensación, la resina es mucho más estable ante la acción del agua.

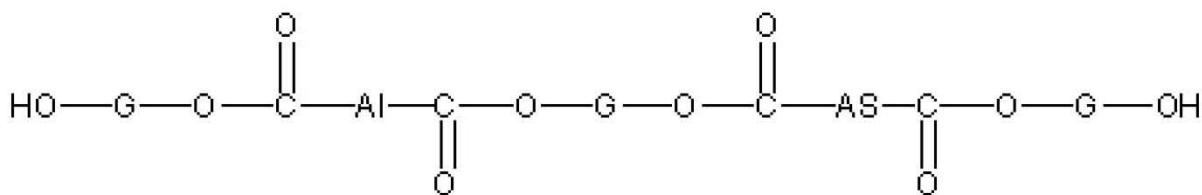


Se debe notar la presencia de uniones dobles (insaturaciones) entre carbono y carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ). No existe diferencia en ocupar uno u otro. Cuando el glicol es propilenglicol, el anhidrido maleico se transforma en el ácido fumárico. Los fabricantes de resinas indican que las resinas con mayor porcentaje de ácido fumárico en la cadena provoca que existan mejores propiedades mecánicas, mayor reactividad, mayor resistencia química y mejor comportamiento al aumento de temperatura.

Hemos dicho que las resinas son cadenas que le dan ciertas propiedades a las resinas de acuerdo a la composición de estas cadenas. La siguiente estructura muestra una cadena poliéster cualquiera.



En ella vemos que la cadena está formada por un propilenglicol unido a un ácido fumárico unido a un propilenglicol unido a un ácido ortoftálico unido a un propilenglicol. Podríamos resumir esto como:



donde:

G es el glicol

AI es el ácido insaturad

AS es el ácido saturado

Las posibilidades de combinación son infinitas, pero en su base todas las resinas que contengan estos componentes tienen que presentar sus propiedades. En la tabla 3.5.2.1 se muestran los componentes más comunes de las resinas más habituales.

Tabla 3.5.2.1.- Componentes más comunes de las resinas más habituales.

Resina Ortoftálica	Resina Isoftálica	Resina Flexible	Resina Vinilester	
Ácido Saturado	Ortoftálico	Isoftálico	Adípico	-
Ácido Insaturado	Maleico	Maleico	Maleico	Metacrílico
Glicol	Propilenglicol	Propilenglicol	Propilenglicol	Epoxy
Monómero	Estireno	Estireno	Estireno	Estireno

### Monómero de enlace.

Los monómeros reactivos interdigan los puntos de instauración presentes en las moléculas de poliéster, formando “puentes” entre ellas. Estas copolimerizaciones transforman el poliéster líquido en sólido, liberando gran cantidad de calor, formando un retículo tridimensional insoluble e infusible. Antes de la interligación (cura) el monómero sirve de solvente de la resina, permitiendo su procesamiento en estado líquido. Entre los varios monómeros reactivos disponibles para copolimerización con poliésteres, el estireno es el más usado. Es a través del doble enlace presente en las moléculas del estireno que se forma un puente de interligación entre moléculas adyacentes de poliéster. También es interesante notar, en una molécula de monómero, la presencia del anillo bencénico, que torna este monómero altamente compatible con las resinas ortoftálicas, isoftálicas y las bisfenólicas.

Normalmente se usa más de una molécula de estireno para cada molécula de ácido insaturado de poliéster. Este ligero exceso molar de estireno asegura un mejor grado de cura, con la interligación de casi todos los puntos reactivos de la resina. El uso de una molécula de estireno para una molécula de ácido insaturado deja sin reaccionar muchos puntos de instauración, y la resina no tiene interligación adecuada. Por lo tanto, la escasez de estireno perjudica el curado de los poliésteres. Los excesos de estireno también deben ser evitados, porque tienen efecto negativo en la resistencia del poliéster a las intemperies, pudiendo así mismo formar poliestireno en la resina curada.

Estos argumentos justifican la necesidad de usar un ligero “exceso” molar de estireno para asegurar un curado satisfactorio de la resina. Sin embargo debemos ser precavidos contra los abusos en el uso de estos “excesos” de monómero. Para mejores resultados, el curado debe suceder con cantidades de estireno dentro de ciertos intervalos, que dependen del tipo de poliéster.

Las resinas flexibles demandan mayor relación molar de estireno que las rígidas. Las éster vinílicas pueden curar así mismo sin estireno. Si el límite de concentración máxima de estireno fuera ultrapasado, el poliéster curado tendrá alguna de sus propiedades perjudicadas.

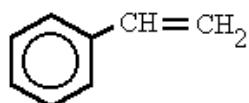
Por ejemplo:

- Exceso de estireno torna el poliéster quebradizo y sensible al calor.
- Los poliésteres con exceso de estireno no tienen buena resistencia a las intemperies. Los laminados con exceso de estireno son más susceptibles a presentar fisuramiento superficial cuando están expuestos al sol.
- Algunos poliésteres admiten hasta 50 % (en peso) de estireno. En forma general no es conveniente sobrepasar 45 % en la formulación. La adición de estireno a la resina es una práctica común, seguida por la mayoría de los fabricantes. Recomendamos que este procedimiento sea seguido con cautela.

El monómero de enlace se refiere al monómero que fija las cadenas poliéster. Para realizar dicha fijación lo que hace es abrir las instauraciones de la cadena y “amarrarlas”. El monómero de enlace tiene la función de formar un plástico sólido.

Las cadenas de poliéster son capaces de escurrir libremente una sobre otra, por esto las resinas son líquidas, pero con una viscosidad mayor que el agua, al enlazarse por medio del monómero pierden dicha movilidad y el compuesto se transforma en un sólido.

El monómero más utilizado, ya lo hemos mencionado, es el monómero de estireno:



También es notorio que es muy importante en la formación del plástico, que exista una cantidad precisa de estireno, ya que un exceso podría provocar que ellos reaccionen entre sí y aún más, la adición excesiva de monómero podría provocar un cambio en el plástico formado y alterar drásticamente las propiedades de la resina. Existe una cantidad máxima de estireno que se puede agregar y va a depender de cuanto estireno y cuanto poliéster tiene la resina. La siguiente fórmula nos permite calcular el estireno máximo que podemos agregar:

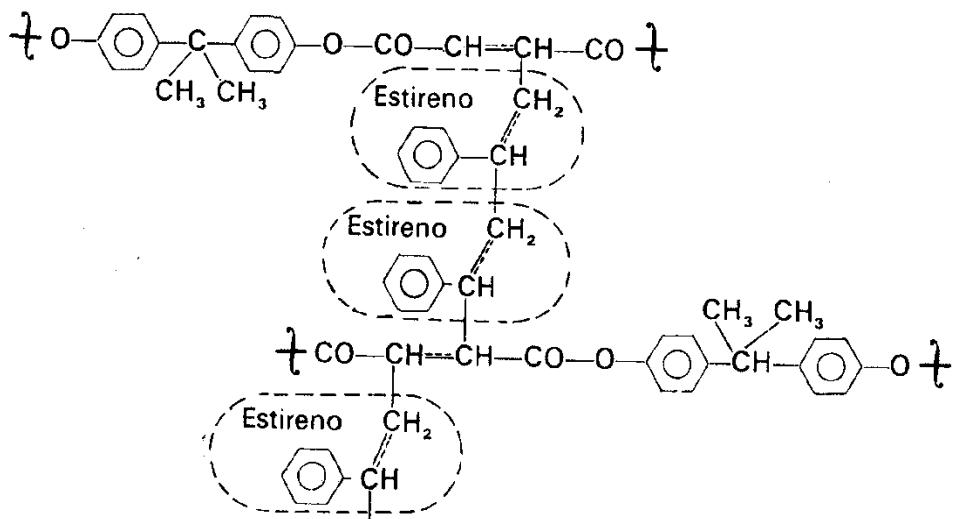
$$E_{MAX} = 100 - \frac{40(\%)P + 39(\%)E}{41}$$

Una resina ortoftálica corriente tiene aproximadamente un 65 % de poliéster y un 35 % de estireno, entonces el estireno máximo que se le puede agregar es:

$$E_{MAX} = 100 - \frac{40(65) + 39(35)}{41} = 3.3\%$$

Por lo tanto a un kilo de resina no se deben agregar más de 80 g de estireno, sino el plástico que formemos tendrá propiedades distintas a las solicitadas al poliéster.

Las resinas de poliéster, o poliésteres insaturados, son policondensados preparados a partir de una resina primaria lineal, obtenida por policondensación de un glicol con un ácido dicarboxílico insaturado, que posteriormente se polimeriza con un monómero vinílico, con lo que se provoca la reticulación de las macromoléculas lineales a través de los dobles enlaces de los diácidos insaturados. Estos ácidos son el maleico y el fumárico (o una mezcla de ambos, ya que a la temperatura de la policondensación se produce una isomerización del uno en el otro). Como glicoles pueden usarse oligómeros del propilenglicol o bisfenol A y como agente reticulante se utiliza habitualmente el estireno.



La resina primaria suele ser líquida (peso molecular 1000 a 5000) y la polimerización con el estireno se produce a la temperatura ordinaria según un mecanismo de radicales libres, sin que se originen productos secundarios, en presencia de un catalizador de tipo peróxido.

La reactividad de los grupos fumarato es muy superior a la de los grupos maleato, por lo que con los primeros el estireno se reparte más homogéneamente que con los segundos, con los que se forman cadenas más largas de poliestireno, quedando grupos maleato sin reaccionar (Figura 3.5.2.1).

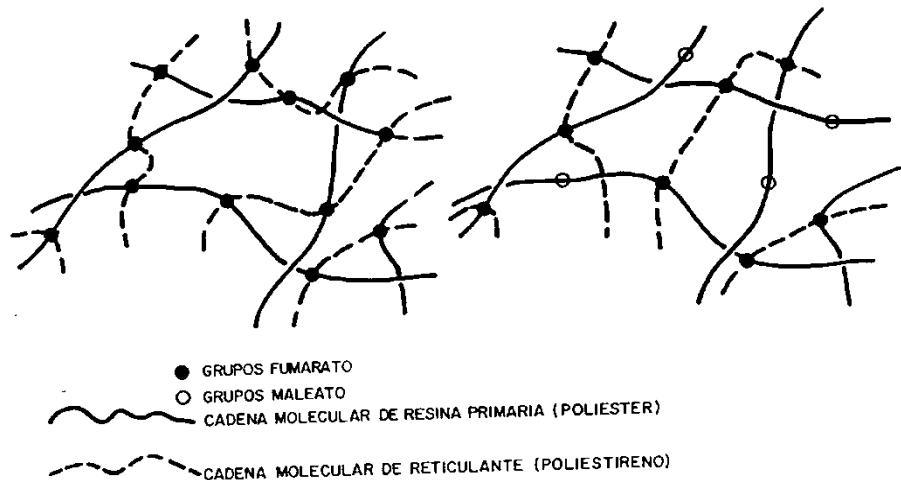


Figura 3.5.2.1.- Reactividad de los grupos fumarato y maleato.

Para evitar una reticulación excesiva, que daría lugar a una alta fragilidad y escaso alargamiento a la rotura, en la preparación de la resina primaria se sustituye parte del ácido dicarboxílico insaturado por ácidos saturados (ortoftálico, isoftálico, adípico, etc.) y se controla la adición del estireno convenientemente para que esté alrededor de la relación molar de 2 a 1 con respecto a los grupos fumarato. Como monómeros reticulantes, en vez de estireno, se pueden usar metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acetato de vinilo y otros, que proporcionan al producto final distintas propiedades.

La casi universal utilización del estireno como reticulante está fundamentada en su menor coste, en que su volatilidad no es demasiado alta, su retracción en el curado, aunque importante, es aceptable (17 %, frente a un 23 % cuando se usa acetato de vinilo, por ejemplo) y, además, porque es un buen disolvente de la resina primaria.

Las resinas poliésteres, una vez curadas, son infusibles e insolubles. Sus propiedades varían según la forma en que se haya producido la reticulación, pero, en general, son excelentes: buena transparencia, elevado índice de refracción, alta estabilidad dimensional, buenas propiedades mecánicas y buena resistencia a los agentes químicos. Por ello, se ha extendido tanto su uso en la construcción de equipos para la industria química. Como aditivos retardadores de la llama se usan simultáneamente el fosfato de tricresilo y trióxido de antimonio. La resistencia química y térmica es mayor cuando se utilizan dioles aromáticos (bisfenol A, por ejemplo) como componente alcohólico de la resina primaria. (Resinas bisfenólicas que resisten en servicio continuo hasta 120 °C).

Si en la resina primaria abundan los grupos fumarato sobre los maleato, los puentes estirénicos son más frecuentes y cortos (de dos moléculas, como término medio), resultando productos más duros y de temperatura de deformación más alta. Si, contrariamente, los grupos maleato son más abundantes, las reticulaciones serán menos frecuentes y más largas, resultando una resina más flexible y con mayor resistencia al impacto.

La presencia del ácido isoftálico (resinas isoftálicas) como componente saturado del poliéster de la resina primaria, en lugar del ortoftálico o adípico, proporciona a las resinas mejores características mecánicas y, sobre todo, de resistencia química a la hidrólisis.

La resistencia mecánica de estas resinas se potencia cuando se combinan con fibras o tejidos de vidrio o de carbono (“Fiber reinforced plastics”, FRP) dispuestos en capas alternadas (estratificados) aplicadas sobre un molde. Mediante técnicas especiales de moldeo, que se exponen, se construyen cascos de embarcaciones, tubos de gran diámetro, recipientes, etc. Constituyen una parte importante de los modernos materiales compuestos o “composites”.

También encuentran aplicación en las técnicas convencionales de moldeo. Sus principales defectos radican en la fuerte retracción que se produce durante el curado y la relativamente poca adherencia que tienen con las fibras de vidrio.

La aplicación de la mezcla de resina primaria con el estireno, y la impregnación de las fibras y tejidos reforzantes con ella, resultan relativamente sencillas, dada la baja viscosidad de la disolución de la resina en este monómero. La disolución admite pigmentos, cargas reforzantes y otros aditivos, por lo que pueden obtenerse productos finales de características muy diferentes, adecuadas a la aplicación deseada.

La polimerización radicalaria se produce con bastante rapidez en ausencia de humedad, y su velocidad puede ser controlada a voluntad mediante la adición de acelerantes (naftenato de cobalto, por ejemplo) y retardadores. Cuando se envasa o expide la resina primaria en disolución con estireno debe adicionarse un inhibidor de polimerización (hidroquinona, por ejemplo), para evitar que esta se produzca espontáneamente durante el almacenaje o transporte.

### Resinas ortoftálicas.

Las resinas ortoftálicas, glicol estandar, son resinas de uso general y las más simples en su formulación , por lo tanto las más económicas de todas. Históricamente las resinas ortoftálicas fueron comercializadas antes que las isoftálicas. La primera razón para usar ácido ortoftálico en la síntesis de poliésteres fue reducir los problemas de cristalización que impedían la obtención de resinas transparentes. Se observó que el anillo bencénico del ácido ortoftálico reducía drásticamente los problemas de cristalización de los poliésteres. Además de esto, las resinas así modificadas fueron menos quebradizas y mucho más compatibles con monómero de estireno.

Lamentablemente la proximidad de los grupos ácidos en posición orto interfieren en la reacción de esterificación, dificultando la síntesis de los poliésteres. Para sortear esta dificultad, las resinas ortoftálicas son sintetizadas con exceso molar de glicol, lo que las torna más susceptibles a la acción del agua. Comúnmente se presentan sin preacelerar y son no tixotrópicas. Son resinas disueltas en estireno y poseen diversas propiedades como:

1. Baja viscosidad y alto porcentaje de no volátiles
2. Excelentes resistencias mecánicas
3. Alta resistencia hidrolítica
4. Buena impregnación de la fibra de vidrio
5. Buena aceptación de todo tipo de cargas
6. Rápido desmolde
7. Translúcida
8. Adecuado tiempo de gel

A las resinas se les pueden agregar diversos reactivos que modifican sus características de reacción. Encontramos aditivos que modifican la viscosidad (Aerosol) como se ve en la sección cargas. Existen también los aditivos que mejoran la vida útil del FRP cuando es sometido a la acción de la luz ultravioleta (UV), que disminuyen la emisión de estireno libre en el momento de la reacción y reactivos que disminuyen el pico exotérmico al curar.

El aditivo UV es un componente que se agrega a todo tipo de plástico para evitar una descomposición por efectos de la luz solar (UV). Se puede agregar a la resina entre 0.1 y 2.0 %, siendo lo recomendable, dependiendo de la resina y el aditivo que se ocupe, un 0.25 % de este compuesto, o adquirir la resina con el aditivo incorporado, como son las resinas tipo L.

El reductor de estireno es el reactivo que se agrega a la resina para disminuir la emisión de estireno libre al medio ambiente cuando esta se encuentra curando. Se agrega a la resina en concentración de 0.5 a 1.0 % o bien se adquiere con el aditivo incorporado eligiendo una de las resinas tipo ECO. Esta resina modificada se va a utilizar cuando no deba existir ningún tipo de contaminación con estireno.

Por ejemplo al fabricar un piso polimérico en una cámara de frío en que se tiene poco tiempo para trabajar en ella o cuando se requiere hacer una reparación donde existe un flujo alto de público o sencillamente para evitar contaminar en exceso. Esto disminuye aproximadamente hasta un 50 %.

El alfa metil estireno cumple la función de disminuir el máximo de temperatura al reaccionar para curar sin perjudicar las propiedades del producto final, ni el tiempo de gelado, pero sí el tiempo de curado. Se recomienda entre un 0.5 a 2 % como máximo.

Comparativamente, es posible decir que las resinas ortoftálicas:

- Son más rígidas que las isoftálicas, debido a la mayor proximidad de los grupos éster y de las instauraciones en sus moléculas.
- Tienen tiempo de gel más largo que las isoftálicas, debido al exceso de glicol usado en su síntesis.
- Tienen menor resistencia a solventes y mayor absorción de agua que las isoftálicas, debido al mayor número de grupos terminales hidroxilo (-OH), altamente polares.
- Son más susceptibles al ampollamiento que las isoftálicas, debido al exceso de glicol libre, soluble en agua.
- Tienen menor resistencia al impacto que las isoftálicas (menor cadena molecular, menor espaciamiento entre instauraciones, menor espaciamiento entre grupos éster).
- Tienen menor retención de propiedades mecánicas en altas temperaturas (menor compresión de cadena molecular).
- Son menos viscosas que las isoftálicas (menor peso molecular).

### Resinas isoftálicas.

Las resinas isoftálicas, glicol estándar, son resinas de alta reactividad, son resistentes a compuestos químicos y al calor (moderado). Se pueden presentar preaceleradas y tixotrópicas, o no. Sus características principales son:

1. Buena resistencia química
2. Baja absorción de agua
3. Alta temperatura de distorsión

Estas propiedades las hacen especiales para la fabricación de moldes y herramientas, ya que al tener una alta temperatura de distorsión, se verán inalteradas al curar la pieza en ella. Además es la resina ideal para fabricar gelcoats.

Las resinas isoftálicas con neopentilglicol, son resinas muy reactivas, de una excelente resistencia química, además presentan una buena resistencia al manchado, a la abrasión y ralladuras. Son útiles para fabricar ductos y recipientes resistentes a la oxidación y ataques químicos, que están expuestos al calor.

Las resinas isoftálicas con neopentilglicol, son resinas muy reactivas, de una excelente resistencia química, además presentan una buena resistencia al manchado, a la abrasión y ralladuras. Son útiles para fabricar ductos y recipientes resistentes a la oxidación y ataques químicos, que están expuestos al calor. Además esta resina es utilizada como puente de adherencia entre el PVC y el FRP.

El ácido isoftálico, con sus grupos funcionales corboxilo más alejados (posición meta), no interfieren tan acentuadamente en el crecimiento de la molécula del polímero y hace posible la síntesis de poliésteres de cadena molecular más larga sin exigir grandes excesos de glicol.

### Resinas Flexibles.

Las resinas flexibles, como su nombre lo dice, son resinas flexibles de baja reactividad y viscosidad, no poseen promotor alguno ni agente tioxotrópico, están diseñadas principalmente para mezclarlas con resinas de poliéster rígidas, para disminuir su rigidez. A veces es necesario disminuir la rigidez de la resina por el hecho que una resina de este tipo es a la vez muy frágil (quebradiza). Cuando es necesario economizar en la fabricación del gelcoat, se acostumbra flexibilizar una resina rígida en vez de utilizar una resina isoftálica, la que tiene un costo muy superior.

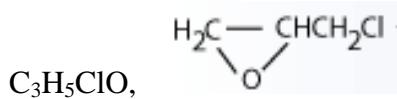
Si bien el gelcoat debe ser más flexible que una resina isoftálica corriente, no es recomendable reemplazar en la fabricación de éste la resina isoftálica, ya que no tiene una resistencia química adecuada. El cambio se puede hacer tranquilamente cuando el gelcoat no cumple la función de proteger el laminado sino que simplemente es utilizado como pintura.

### 3.6.- Resinas epoxídicas (EP).

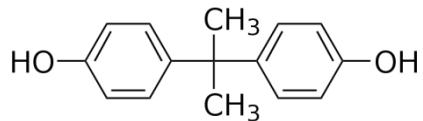
Una resina epoxi o poliepóxido es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o “endurecedor”. Los primeros intentos comerciales de producción tuvieron lugar en 1927 en los Estados Unidos. El mérito de la primera síntesis de una resina basada en bisfenol-A lo comparten el Dr. Pierre Castan de Suiza y el estadounidense Dr. S. O. Greenlee en 1936. El trabajo del suizo fue licenciado por la compañía química Ciba-Geigy, también suiza, que se convirtió rápidamente en uno de los tres mayores fabricantes mundiales de resinas epoxi, comercializándolas bajo el nombre de Araldite, aunque a finales de los años 1990 abandonó ese negocio. El trabajo del Dr. Greenlee fue a parar a una compañía pequeña, que luego fue comprada por Shell.

Las resinas epoxídicas, también llamadas etoxílicas, son realmente poliéteres, que reciben su nombre de los compuestos de los que derivan. Existe una gran variedad de estas resinas, pero las más usadas son las derivadas del bisfenol A y de la epiclorhidrina (concretamente del diglicidiléter del bisfenol A, DGEBA), que dan origen a unas resinas primarias lineales con grupos hidroxilo y epoxi que permiten una reticulación posterior mediante agentes reticulantes o endurecedores.

La epiclorhidrina es un líquido incoloro con un olor picante y similar al ajo que es insoluble en agua, pero miscible con la mayoría de disolventes orgánicos polares. Es un compuesto altamente reactivo con ácidos o bases fuertes. Su fórmula es:



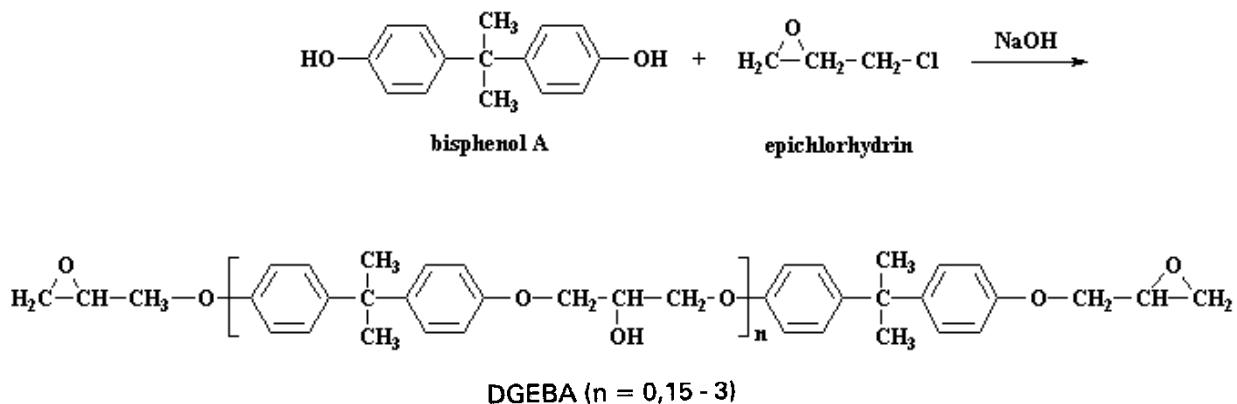
El Bisfenol A, comúnmente abreviado como BPA, es un compuesto orgánico con dos grupos funcionales fenol. Se produjo por primera vez por Aleksandr Dianin, químico ruso, en 1891]. Se prepara mediante la condensación de la acetona (de ahí el sufijo '-A') con dos equivalentes de fenol. La reacción es catalizada por un ácido, como ácido clorhídrico (HCl) o una resina de poliestireno sulfonado. Normalmente se usa una gran cantidad de fenol para asegurar su completa condensación. Su fórmula es:



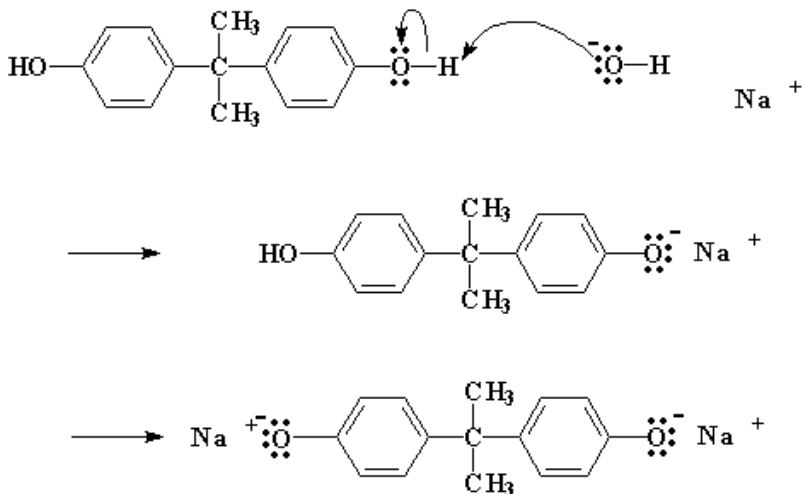
La preparación de la resina primaria se realiza en medio alcalino, a temperatura moderadamente elevada y con un exceso de epiclorhidrina, con lo que se forman macromoléculas lineales (Peso molecular de 900 a 3000) con grupos epoxídicos en sus extremos.

En la síntesis de resinas epoxi existen dos etapas. En primer lugar hay que sintetizar un diepoxi y en segundo lugar hay que entrecruzarlo con una diamina.

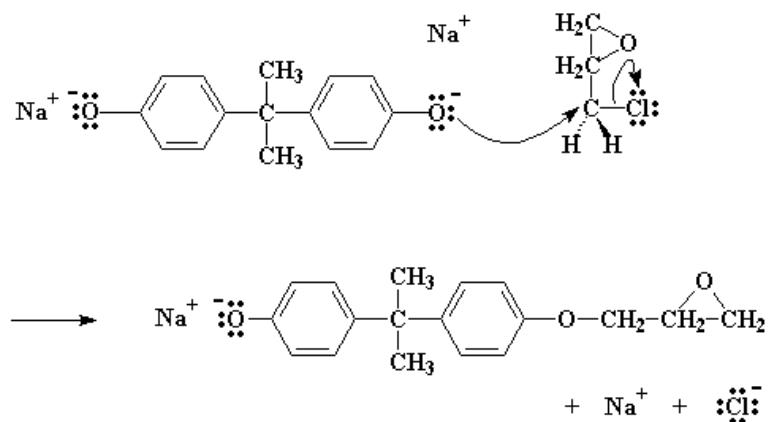
La etapa de síntesis de diepoxi consiste en una polimerización por crecimiento en etapas. Se obtiene el prepolímero mediante bisfenol A y epiclorhidrina:



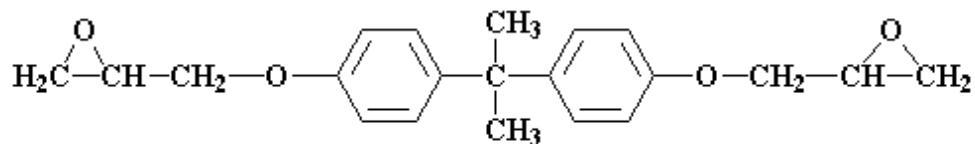
En primer lugar el NaOH reacciona con el bisfenol A para dar la sal sódica de bisfenol A.



Un oxígeno de la sal tiene tres pares de electrones sin compartir, al encontrarse con la epiclorhidrina, el cloro de ésta comparte dos electrones con el oxígeno pero al ser tan electronegativo tiende a acapararlos. Entonces el oxígeno dona un par de electrones al carbono y éste rompe el enlace con el cloro liberándolo.

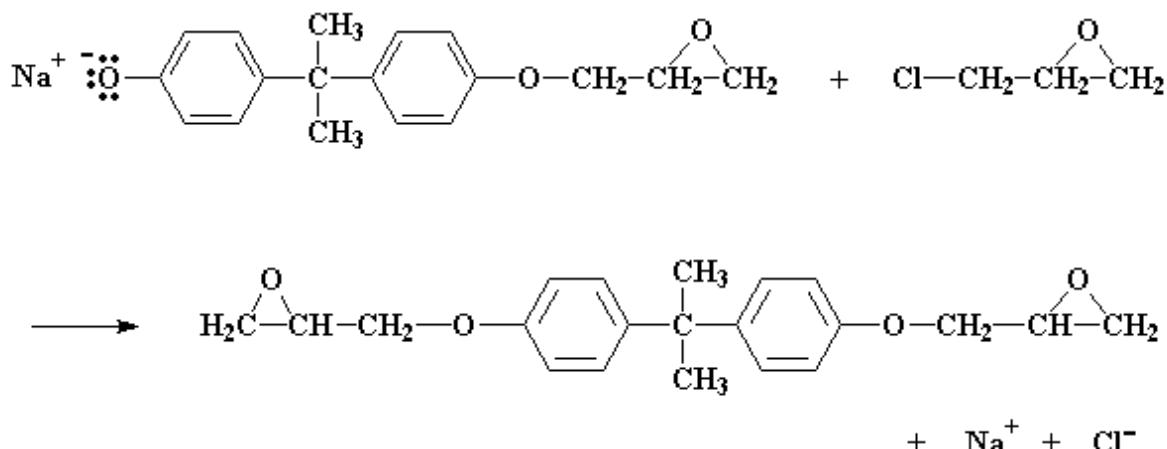


Se tiene una molécula similar a bisfenol A, con un único grupo epoxi, y una molécula de NaCl.



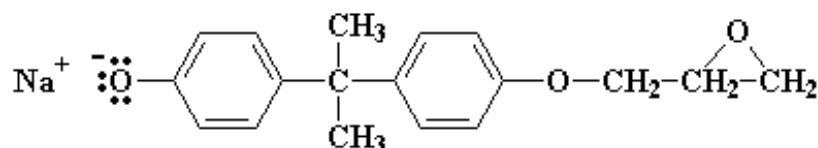
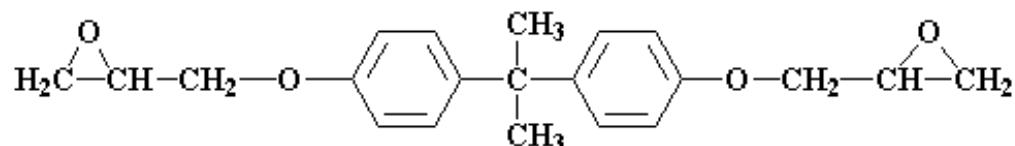
**Epoxies can be as small as this, or high as DP = 25**

El tamaño del prepolímero depende de la relación epiclorhidrina/bisfenol A en la mezcla de reacción. Si la relación es de dos se tiene:

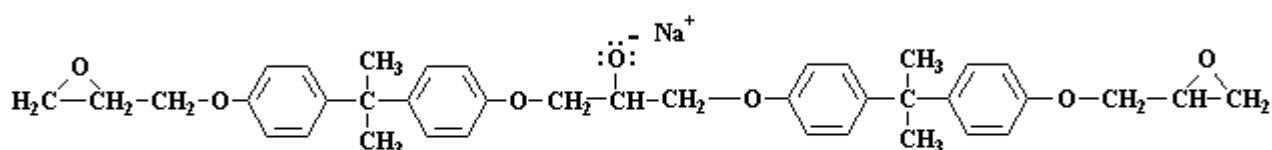
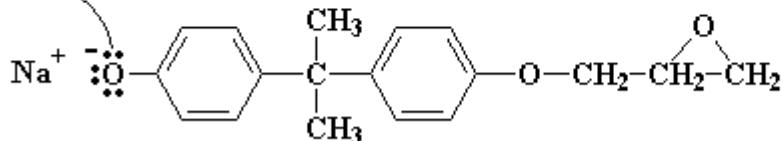
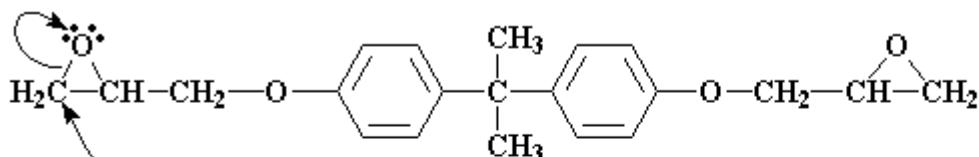


Y la reacción se detiene porque no hay más sal sódica de bisfenol A con la que reaccionar.

Si la relación es menor que dos, no toda la sal sódica de bisfenol A podrá reaccionar con la epiclorhidrina. Suponiendo una relación 3/2, cuando todas las moléculas de epiclorhidrina hayan reaccionado, tendremos una relación de uno:

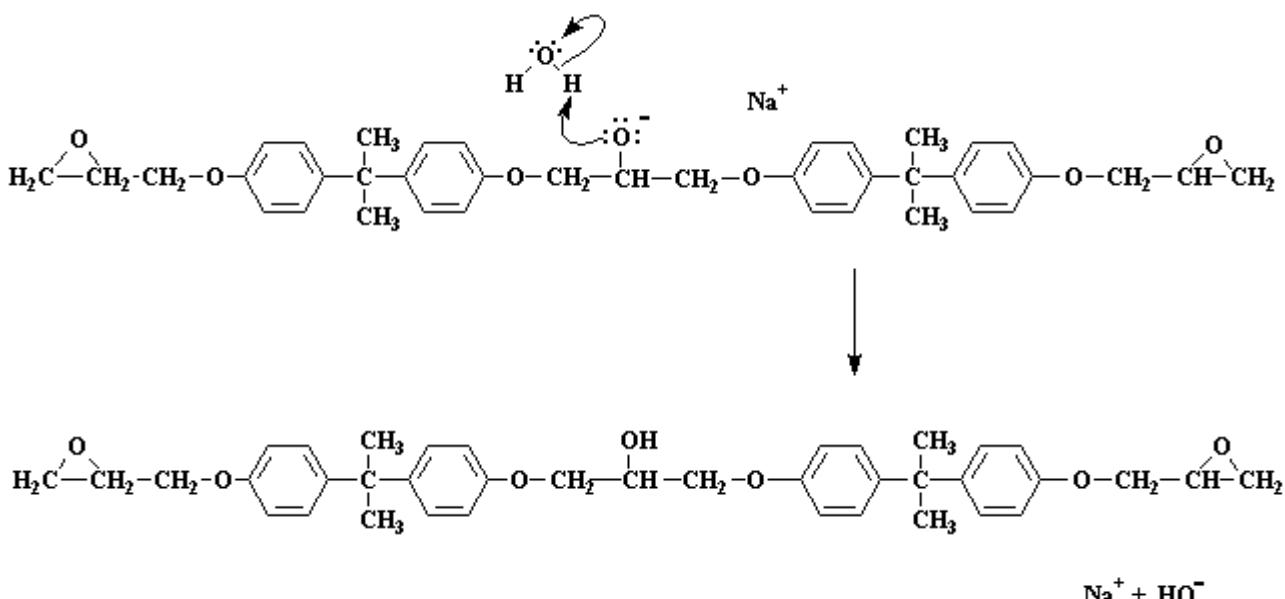


Entonces ambas moléculas podrán reaccionar entre sí para dar lugar a esta otra:



**The sodium salt attacks the epoxide, giving a dimer. That dimer is a sodium salt.**

Obteniendo un dímero que es una sal sódica. Un par electrónico del oxígeno atacará al hidrógeno del agua (producida al formar la sal de bisfenol A) quitándole uno de ellos:

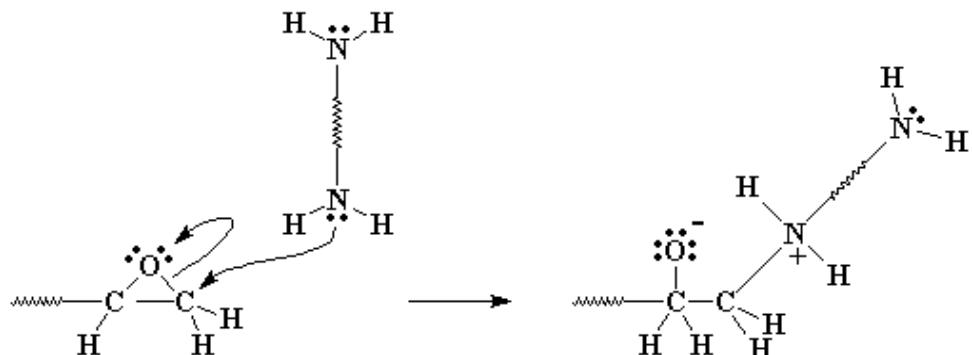


**A water molecule comes along and the negative oxygen swipes a proton from it. This way we get an alcohol group, and we get our NaOH back.**

El oxígeno forma un alcohol y otra vez se obtiene NaOH y la reacción continúa. Cuanta más epiclorhidrina tengamos con respecto a la sal de bisfenol A, mayor será el oligómero que obtendremos.

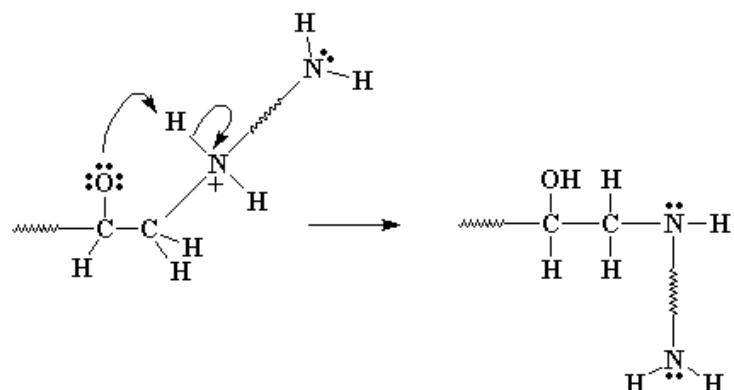
## Curación del diepoxi con una diamina.

Una vez obtenidos los prepolímeros diepoxi habrá que unirlos. Esto se realiza agregando una diamina. El oxígeno del epoxi atrae los electrones de los átomos de carbono vecinos, y a su vez los grupos amino le ceden electrones al átomo de carbono que está en el extremo de la molécula. Una vez hecho el carbono abandona los electrones que compartía con el oxígeno. El enlace entre el carbono y el oxígeno se rompe y se forma uno nuevo entre el carbono y el nitrógeno de la amina. Por tanto queda una carga negativa sobre el oxígeno y una positiva sobre el nitrógeno.



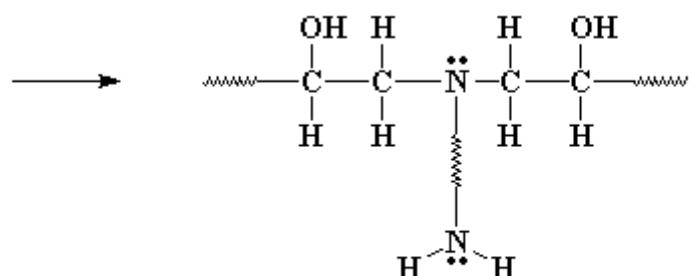
The diamine's electrons attack the carbon atom next to the epoxide oxygen, giving us a negative charge on the oxygen, and a positive charge on the nitrogen.

Entonces los electrones del oxígeno atacan al hidrógeno unido al nitrógeno y forman un enlace separándolo, pero dejando neutro al nitrógeno, el oxígeno a su vez también queda neutro al ganar un protón y formar un alcohol.



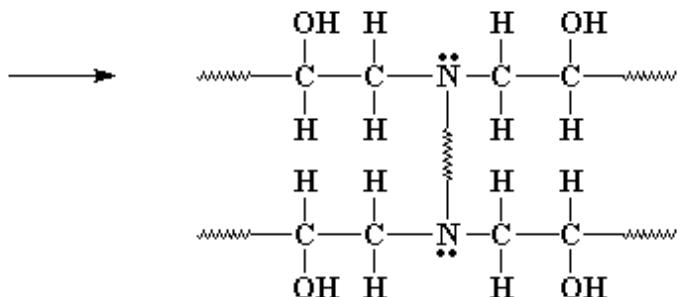
The oxygen's extra pair of electrons swipes a hydrogen from the ammonium nitrogen, making an alcohol group and an amine group.

El grupo amino aún tiene un hidrógeno de sobra y puede reaccionar con otro grupo epoxi, exactamente de la misma manera.



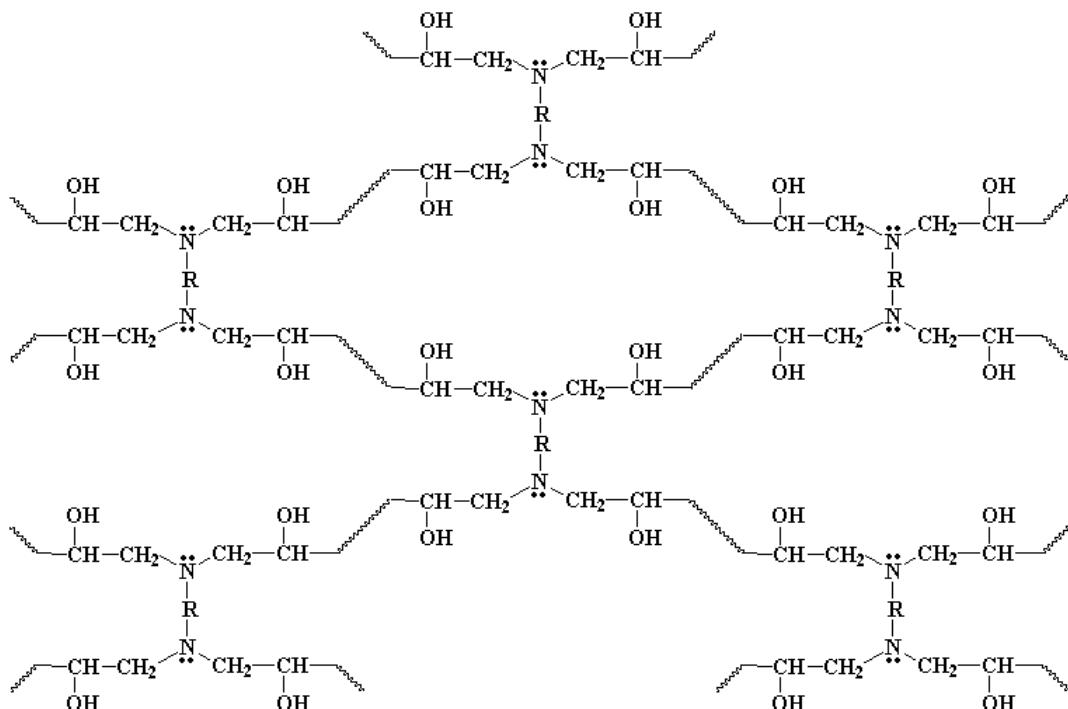
Another epoxide end group adds to the same amine group.

Pero al ser una diamina, los grupos amino del otro extremo de la diamina pueden también reaccionar con dos grupos epoxi. En definitiva, al final se obtienen cuatro prepolímeros epoxi unidos a una sola molécula de diamina.

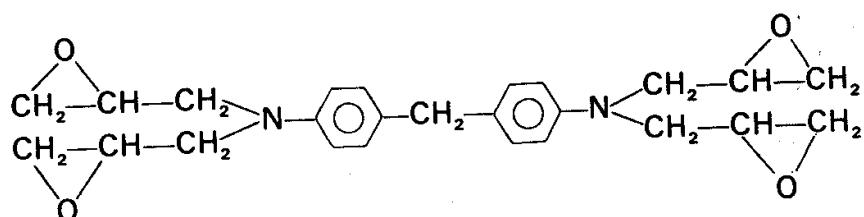


**Then two more epoxide groups add to the amine at the other end of the diamine, eventually tying all the diepoxy oligomers into one big molecular network.**

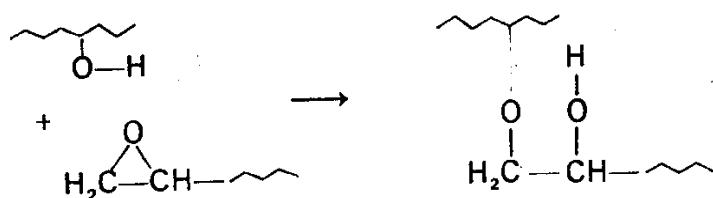
También los otros extremos de los prepolímeros diepoxi están unidos a otras moléculas de diamina. De este modo, todas las moléculas de diamina y todas las moléculas de diepoxi se unen formando una sola molécula gigante.



Otro epóxido base utilizado frecuentemente en la preparación de “composites” especiales es el tetraglicidil-4-4'-diamino-difenilmetano (TGDDM).



Las resinas primarias son líquidas generalmente y su viscosidad aumenta notablemente con el grado de polymerización «n». Su curado o endurecimiento se consigue mediante la unión de las cadenas poliméricas entre sí, por reacción de los grupos epoxídicos terminales con los grupos hidroxilo laterales en presencia de catalizadores ácidos de Lewis:

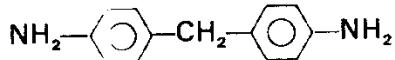


y también mediante compuestos polifuncionales endurecedores, principalmente diaminas:

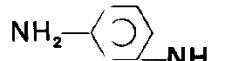
**dimetilentriamina:**



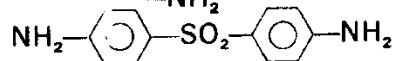
**p,p'-diaminodifenilmetano:**



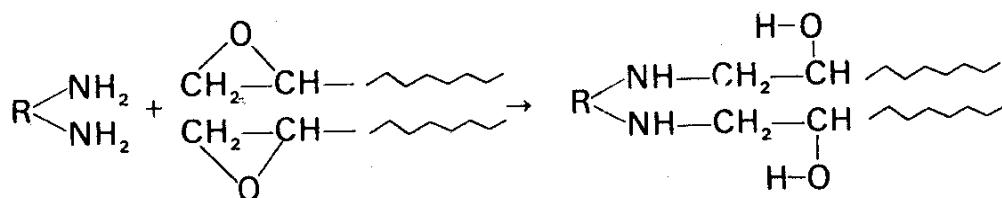
**metafenilendiamina:**



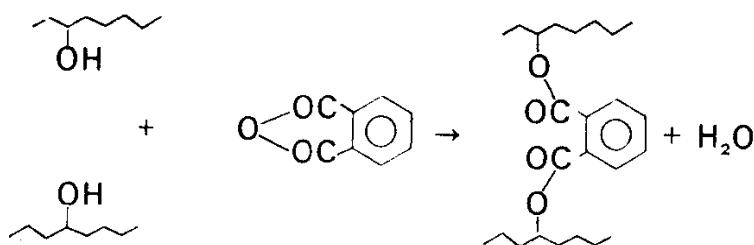
**diaminodifenilsulfona (DDS):**



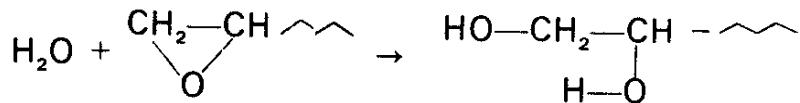
que provocan la apertura del anillo epoxi:



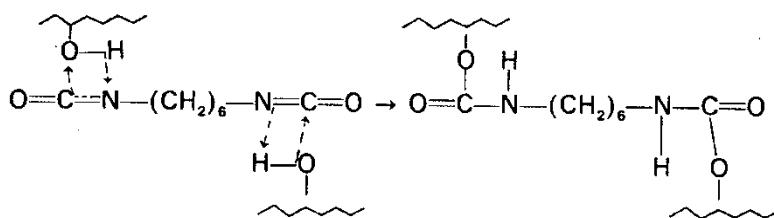
Los grupos hidroxilo pueden saturarse mediante anhídridos orgánicos (anhídrido ftálico, por ejemplo)



El agua liberada hidrata los grupos epoxídicos finales, dando lugar a nuevos hidroxilos reactivos:



Usando como agentes endurecedores diisocianatos, se pueden entrelazar las macromoléculas a través de sus grupos hidroxilo, sin producción de agua:



En la práctica se pueden utilizar diferentes formulaciones, generalmente a base de dos componentes principales o premezclas. A veces, la resina llega a tener más de seis componentes, que deben ser conservados separadamente (algunos en condiciones de baja temperatura) y se mezclan en el momento de su uso. La formulación se determina, en cada caso, mediante métodos casi exclusivamente empíricos.

Las resinas epoxídicas se caracterizan por su elevada resistencia al agua, a los disolventes, ácidos y bases, así como a la mayoría de los agentes químicos. La presencia de numerosos grupos polares (-OH) en sus cadenas moleculares favorece la adhesión (la resina “moja” bien a los materiales en contacto), por lo que se utilizan como adhesivos de buena calidad pero, en cambio, las piezas moldeadas desmoldean con grandes dificultades.

Esta extraordinaria compatibilidad entre las resinas epoxi y el agua se refleja en la alta absorción y difusión de la humedad en la masa polimérica, lo que supone un inconveniente en los “composites” de fibra de vidrio, en los que el agua puede llegar a la fibra, modificando las características y el comportamiento de la interfase.

En cuanto a sus características mecánicas y térmicas, ofrecen una alta resistencia a la tracción (del orden de 105 MPa), pero reducida al calor (hasta temperaturas de deformación bajo carga de 120-180 °C, según tipos). Las más termoresistentes son las denominadas epoxi-aminas, a base de TGDDM reticuladas con DDS, que mantienen sus características mecánicas hasta los 180 °C en continuo.

Puede conseguirse una buena flexibilidad después del curado, cuando los grupos funcionales que producen la reticulación están suficientemente alejados. Como agentes flexibilizantes pueden usarse poliamidas de bajo peso molecular, que llegan a integrarse con las resinas epoxídicas en la relación de 1 a 2.

Admiten cargas de sílice (disminuye su coeficiente de dilatación), de metales atomizados (aumenta su conductividad) y son compatibles con el estireno (que les proporciona una mayor capacidad de admitir cargas y pigmentos). Las resinas epoxídicas son difícilmente inflamables y, casi siempre, autoextinguibles.

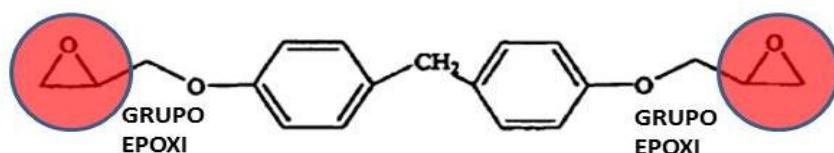
Sus principales aplicaciones están en el campo de los adhesivos especiales (juntas de trabajo de hormigón, por ejemplo), de los revestimientos superficiales (bidones, tubos de acero de fibrocemento y de hormigón), además de los estratificados y (“composites”) ya citados. Estos últimos, reforzados con fibras de carbono, ofrecen aún mejores características que los de las resinas poliésteres, usándose en aeronáutica y cohetes.

La producción mundial de resinas epoxi en 1986 se estimó en 140000 t, repartiéndose su consumo por sectores como sigue:

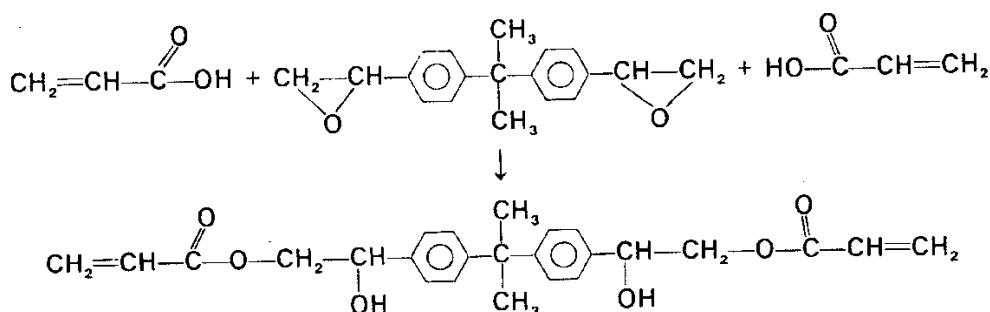
Recubrimientos superficiales:	53%
Construcción (obra civil):	13%
Electrónica (circuitos impresos, encapsulación, etc.):	12%
Electrotecnia (barnices aislantes , etc.):	9%
Aeronáutica (“composites”):	6%
Otros:	7%

### 3.7.- Resinas de viniléster, bismaleimidas y alílicas.

Las resinas de viniléster son polímeros duroplásticos de estructura molecular intermedia entre la de los poliésteres insaturados y las epoxídicas, estando constituidas por una resina primaria resultante de la condensación de una molécula de diepóxido (por ejemplo, de diglicidiléter de bisfenol A) con dos de ácido acrílico (también con ácido metacrílico):

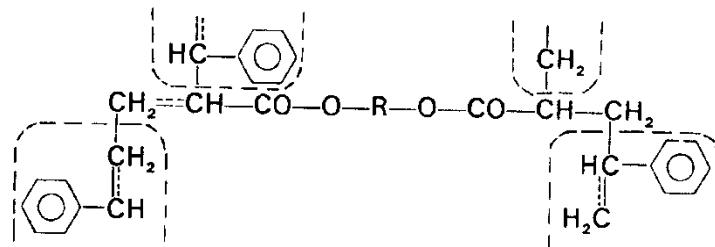


Diglicidiléter de bisfenol A



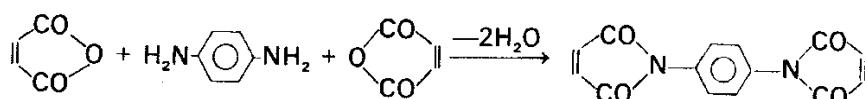
que, en el momento de su utilización, puede ser polimerizada radicalariamente con monómeros vinílicos (por ejemplo, con estireno).

La retícula molecular resultante es muy regular, pues todos los dobles enlaces reactivos, procedentes del ácido acrílico, están dispuestos sistemáticamente. Sus propiedades mecánicas resultan extraordinarias, así como su adherencia (debida a la presencia de grupos -OH libres) y tienen una gran estabilidad térmica que le proporciona el bisfenol.



Añadiendo ácido fumárico a los componentes de las resinas primarias se obtienen resinas mixtas de poliéster insaturado - viniléster, de características intermedias.

Las resinas bismaleimidas son duroplásticos termorresistentes de la familia de las poliimidas, derivadas de los productos de condensación de diaminas aromáticas con dos moléculas de anhídrido maleico:

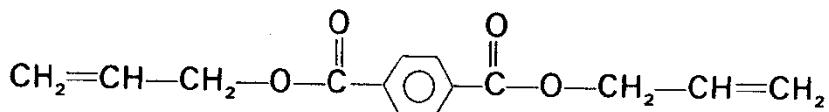


que pueden polimerizar radicalariamente con monómeros vinílicos o alílicos, por apertura de los dobles enlaces, dando productos reticulados muy regularmente.

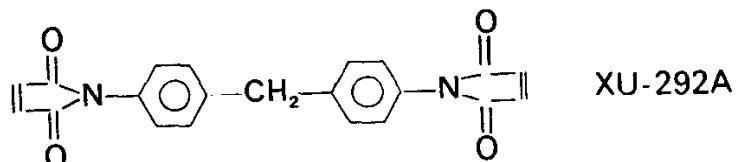
Como todas las PI ofrecen buena resistencia mecánica a altas temperaturas (del orden de los 250 °C), con muy buena estabilidad dimensional, resistencia química y características eléctricas.

Se emplean en la preparación de estratificados con fibras de vidrio, de utilización en la industria aeroespacial y aeronáutica, comercializándose preimpregnados que deben curarse a 250 °C, bajo presión.

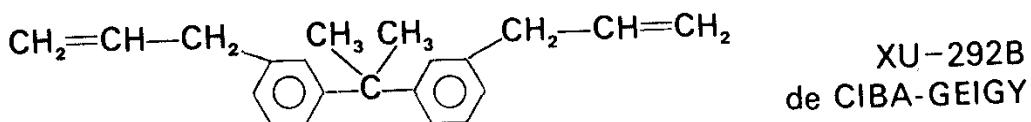
Un reticulante de gran interés para los poliésteres insaturados y para las resinas vinil-ester, por su magnífico comportamiento termorresistente, es el ftalato de dialilo (DAP);



que polimeriza lentamente con los dobles enlaces de los prepolímeros insaturados. Las resinas bismaleimida-alilicas a base de bismaleimidodifenilmelano:



reticuladas con un alilfenol del tipo:



son las resinas duroplásticas más termorresistentes (hasta 230 °C en servicio continuo), sólo superadas por las resinas termoplásticas mencionadas en el apartado 2.5.6.

### 3.8.- Estratificados y "composites".

#### 3.8.1.- Introducción.

Las resinas de poliéster insaturado son las que más frecuentemente se utilizan para formar la matriz polimérica de los materiales compuestos de matriz orgánica, con fibras y tejidos de vidrio.

La alta resistencia específica, por unidad de peso, que pueden llegar a tener estos materiales ha impuesto su utilización en las industrias de la construcción naval, de automoción, aeronáutica, aeroespacial y militar. En las aplicaciones más exigentes, donde se requieren elementos de elevada resistencia formando parte de estructuras primarias, se emplean materiales compuestos a base de resinas epoxi y fibras de carbono, entre otras de uso más restringido.

Las resinas de poliéster y epoxi tienen dos características que las hacen particularmente interesantes para su utilización en la fabricación de materiales compuestos. Normalmente se obtienen en estado líquido, por mezcla de sus componentes, y la velocidad de su curado es suficientemente lenta, a temperatura ambiente, como para dar tiempo a una adecuada impregnación del refuerzo. Por tanto, la tecnología de fabricación de estos materiales compuestos se realiza en tres etapas consecutivas:

- (i).- Impregnación del refuerzo
- (ii).- Conformado de la pieza
- (iii).- Curado o reticulación de la resina.

Varias son las técnicas disponibles hoy en día industrialmente para llevar a cabo estas etapas con diferentes grados de simultaneidad y automatización y, en cada caso, deberá seleccionarse la más idónea, teniendo en cuenta las características técnicas y comerciales del producto y el ritmo de su producción.

Para facilitar el proceso de fabricación y asegurar la calidad de los productos obtenidos, se recurre también a impregnar las fibras con la resina, previamente a su utilización, mediante técnicas que garantizan una constancia en sus características. Existen empresas especializadas que comercializan estos preimpregnados (“prepreg”) ([Figura 3.8.1.1](#)), tanto en forma de bobinas de hilos continuos, como en la de rollos y planchas de tejidos de diferentes texturas y “mates” de distintas densidades superficiales, recubiertos de filmes termoplásticos protectores, que se retiran en el momento de su aplicación. Su empleo aumenta la productividad, aunque requieren condiciones especiales (baja temperatura y humedad controlada) en su almacenamiento.

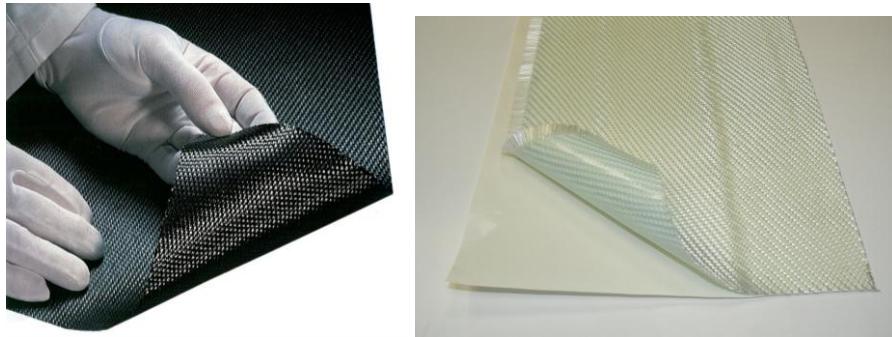


Figura 3.8.1.1.- Preimpregnados (“prepreg”).

El curado de la resina que constituye la matriz polimérica de estos materiales compuestos puede llevarse a cabo al aire, en condiciones ambientales, incluso a bajas temperaturas (para lo que se precisa la adición de un acelerante) o en estufas de curado a temperaturas relativamente altas y debidamente controladas.

Los procesos de fabricación de pueden clasificar del modo siguiente:

(a).- En función del molde se dividen en procesos de molde abierto y de molde cerrado.

(b).- Dependiendo del material de partida se dividen en:

- Método o vía húmeda: el transformador impregna el refuerzo seco con la resina catalizada.
- Método o vía seca: se utiliza un semielaborado.

(c).- También se pueden clasificar en función del tipo de pieza que se puede obtener: figuras de revolución, perfiles, etc...

### 3.8.2.- Moldeo por contacto (“contact moulding”).

Una tecnología artesanal, que se ha venido utilizando desde hace muchos años y aún tiene aplicación en casos particulares es el moldeo por contacto (“contact moulding”) ([Figura 3.8.2.1](#)). Se trata de un proceso de molde abierto y sin prensa y consiste en la aplicación de sucesivas capas o estratos de resina recién preparada y de tejidos o “mates” de fibra, que deben impregnarse lo mejor posible por la resina, sobre el molde, mediante brochas o rodillos (a veces, mediante pistolas atomizadoras), dejando que empiece a endurecer cada capa antes de aplicar la siguiente. De ahí el nombre de estratificados que se dio, en un principio, a los productos así fabricados.

El molde, que suele ser de grandes dimensiones, se recubre con una película o papel que evita la adherencia de la resina, para facilitar el desmoldeo (agente de desmoldeo) y, primeramente, se aplica una mano de resina pura (“gel-coat”), sin refuerzo, que constituye la capa externa de estanqueidad, de mayor resistencia química al

medio ambiente con el que va a estar en contacto el objeto en fabricación. En ocasiones la capa de estanqueidad se fabrica con resinas que le proporcionan mayor flexibilidad.

Cuando ya se ha conseguido el espesor previsto, se completa la construcción de la pieza con una última capa de estanqueidad similar a la primera. Para conseguir una mayor calidad superficial, a veces, se recubren las superficies exteriores con parafina durante el curado, con objeto de evitar el efecto inhibidor del aire en la polimerización radicalaria del estireno.

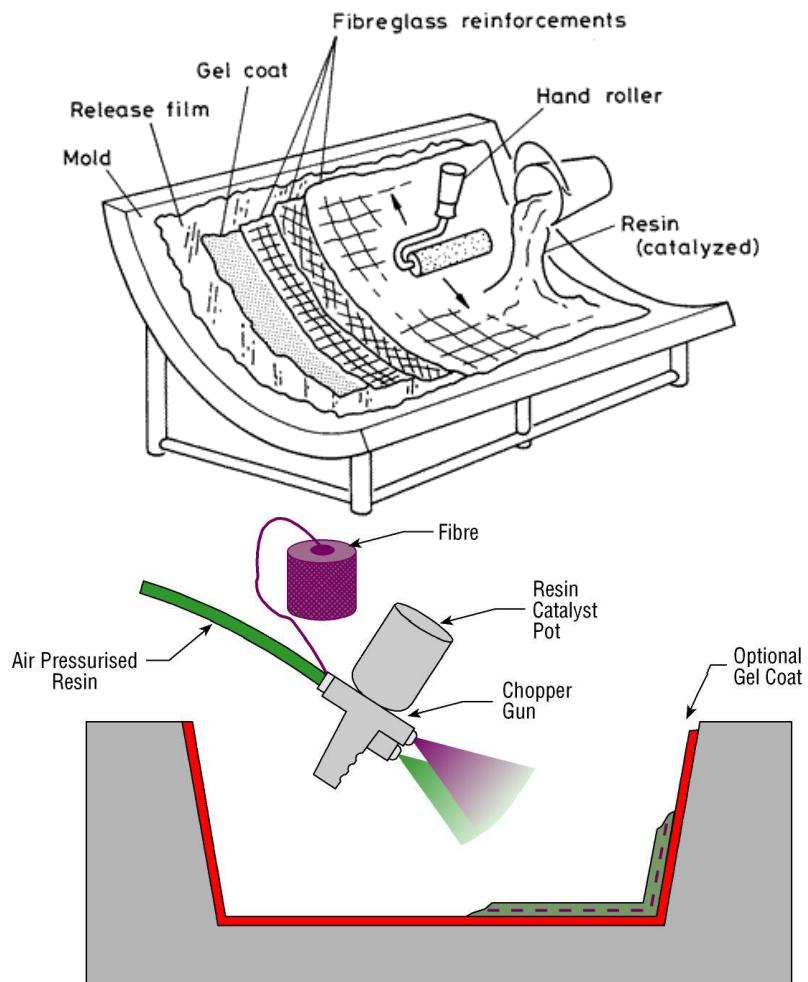


Figura 3.8.2.1.- Moldeo por contacto (“contact moulding”).

Entre las ventajas de esta técnica destacan:

- equipamiento mínimo
- permite la realización de piezas en series pequeñas y medianas, sin restricción de formas y dimensiones. Es el método más adecuado para la realización de prototipos.

Sus principales desventajas son:

- la concentración de volátiles en el medio de trabajo es muy alta
- se necesita mucha mano de obra
- la calidad de la pieza moldeada depende de la habilidad del operario
- las piezas tienen una sola cara lisa que reproduce la superficie del molde
- la proporción de fibras que se puede incorporar es limitada

Tipos de piezas que se pueden obtener por esta técnica: piezas grandes, como embarcaciones o grandes depósitos, prototipos y piezas de geometría muy compleja.

### 3.8.3.- Spray –up moulding.

La técnica del moldeo por proyección simultánea (“spray-up moulding”) (Figura 3.8.3.1), permite una mejora de la productividad pues, además de pulverizar la resina, corta e impulsa las fibras mediante una pistola que se carga con resina e hilo continuo. También en este caso la habilidad del operario debe asegurar la uniformidad del espesor de la capa.

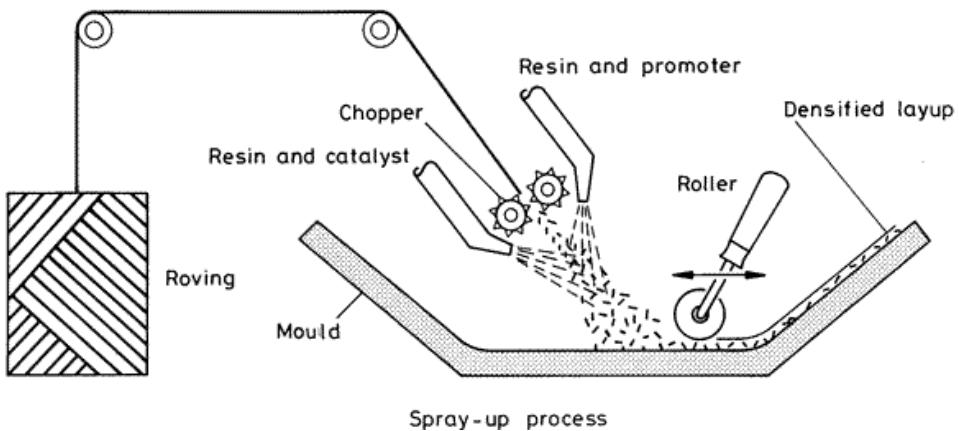


Figura 3.8.3.1.- Moldeo por proyección simultánea (“spray-up moulding”).

Entre las ventajas de esta técnica destacan:

- El precio del equipo es relativamente barato
- Se utiliza roving que es más barato que el mat
- Las tasas de producción son más elevadas que con la técnica manual

Sus principales desventajas son:

- la calidad de la pieza moldeada depende de la habilidad del operario
- las piezas tienen una sola cara lisa que reproduce la superficie del molde
- las piezas tienen propiedades mecánicas limitadas debido al uso de fibra corta.
- poco económico para pequeñas producciones

Tipos de piezas que se pueden obtener por esta técnica: bañeras, depósitos, cascos de barcos y piscinas.

### 3.8.4.-Moldeo por vacío.

Una técnica más sofisticada es el moldeo por vacío en la que el molde, una vez depositadas las capas del refuerzo impregnadas con resina, se recubre con una membrana elástica, en cuyo interior se hace el vacío, para evitar la oclusión de aire y mejorar las características mecánicas del producto. Combinando el efecto del vacío con la aplicación de una presión exterior en una prensa o en autoclave, pueden conseguirse materiales con magníficas características de compactación y elevado porcentaje de fibra. Adosando a la pieza, antes de su curado, un material poroso, capaz de absorber la resina resudada por efecto de la acción combinada de la presión exterior y el vacío interior, puede superarse la cuantía del 60 % en volumen de fibra.

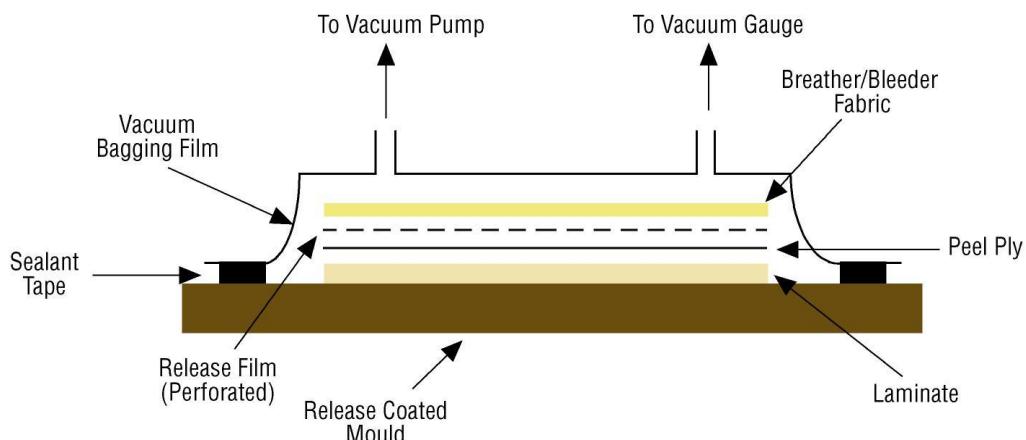


Figura 3.8.4.1.- Moldeo por vacío

Entre las ventajas de esta técnica destacan:

- la distribución uniforme de resina y la disminución de las inclusiones de aire dan lugar a buenas propiedades mecánicas.
- se puede conseguir buen aspecto superficial de ambas caras con la utilización de un contramolde rígido.

Entre las desventajas de esta técnica destacan:

- la calidad de la pieza moldeada depende de la habilidad del operario
- Los moldes deben ser estancos y resistentes
- las cadencias de producción son lentas.

Tipos de piezas que se pueden obtener por esta técnica: paneles sandwich (camiones isotermos), formas semiesféricas (cúpulas), armarios eléctricos.

En la técnica de moldeo en autoclave se utiliza un recipiente que permite el calentamiento y la aplicación de presión y vacío. Sobre un molde se colocan capas de semielaborado y se recubre con una membrana ligera y estanca. El conjunto se introduce en el autoclave, se aplica vacío para eliminar el disolvente y se eleva la temperatura para que tenga lugar la polimerización.

Un autoclave consta de los siguientes elementos:

- Una cámara presurizada
- Dispositivos de calentamiento. Para obtener uniformidad de temperatura se utiliza un ventilador.
- Sistema de presurización del gas y de aplicación de vacío
- Sistema de control de los parámetros del curado

Durante el proceso de transformación del material se deben controlar las siguientes condiciones:

- la correcta consolidación de los laminados
- la porosidad del material
- la exotermicidad de la reacción de curado, logrando que la resina cure completamente en todas las partes de las láminas
- el tiempo total del proceso mediante la automatización del mismo.

Entre las ventajas de esta técnica destacan:

- se consigue un producto uniforme en espesor, apariencia y propiedades
- permite la fabricación de piezas con formas complejas
- el material obtenido tiene buenas propiedades mecánicas

Sus principales desventajas son:

- alto precio del equipamiento y de los semielaborados
- limitaciones en el tamaño de la pieza
- ciclos muy largos (colocación de semielaborados+autoclavado)

Tipos de piezas que se pueden obtener por esta técnica: elementos de la estructura de aviones, helicópteros: rotores, puertas, etc... Es el sistema habitualmente empleado por las industrias aeronáuticas y espaciales porque se permite obtener piezas de la más alta calidad.

### 3.8.5.-Moldeo por compresión.

En el moldeo por compresión la prensa se puede cargar con las fibras cortadas de refuerzo y la cantidad necesaria de resina separadamente, o con el refuerzo ya impregnado de resina o con un refuerzo preformado, que se impregna con la resina y adquiere su forma definitiva en la fase final del moldeo.

#### Compresión en frío (Figura 3.8.5.1)

En esta técnica se utilizan resinas de alta reactividad y exotermia elevada. El moldeo se lleva a cabo en una prensa sin calentamiento, utilizando el que la reacción de polimerización de la resina es exotérmica.

El refuerzo puede estar en forma de mats o preformas (una preforma es un refuerzo que ha sido conformado adoptando una forma semejante a la del producto final que se quiere obtener).

El refuerzo y la matriz se colocan sobre el molde, se cierra el contramolde y se aplica presión con la prensa. Las piezas pueden ser tan grandes como lo permita el tamaño de la prensa de bajo tonelaje. Para pequeñas producciones se utilizan moldes de material compuesto polimérico, mientras que para grandes producciones se utilizan de metal. Dispone de un circuito interno de refrigeración para controlar la temperatura y tiempo de ciclo.

La prensa consta de un plato inferior fijo y otro superior móvil y es accionada por un pistón hidráulico, guiado por cuatro columnas. La prensa tiene dos velocidades, una rápida para reducir los tiempos de ciclo y una lenta para asegurar una buena distribución de los refuerzos.

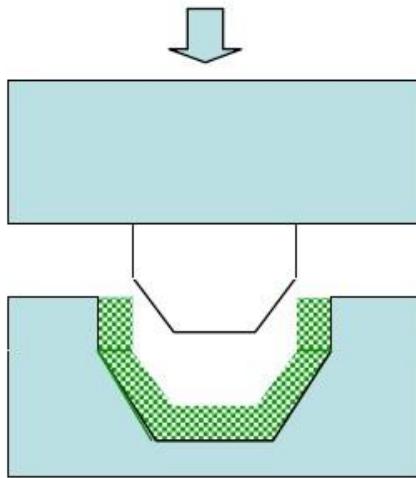


Figura 3.8.5.1.- Técnica de compresión en frío.

Entre las ventajas de esta técnica destacan:

- las dos caras de la pieza tienen buen aspecto
- espesor constante
- inversiones relativamente bajas debido a las bajas presiones de trabajo

Sus principales desventajas son:

- los moldes son más caros que en el moldeo por contacto
- se pierde mucho material en las rebabas
- sólo se puede fabricar formas simples

Las piezas que se obtienen por esta técnica son: señales de tráfico, carrocerías de vehículos, raquetas de tenis, cascos de moto, etc...

Es una alternativa de bajo coste del proceso SMC (Sheet Moulding Compound)

#### Compresión en caliente (Figura 3.8.5.2).

En esta técnica el molde se calienta por medio de un fluido térmico o con resistencias.

El tiempo en que se aplica la presión depende del tiempo de polimerización de la resina (que depende de la reactividad de la resina) y del espesor de la pieza. Esta técnica se denomina también compresión por vía húmeda.

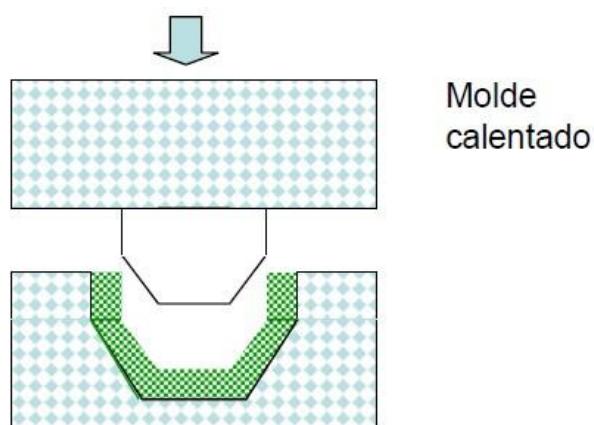


Figura 3.8.5.2.- Técnica de compresión en caliente.

Entre las ventajas de esta técnica destacan:

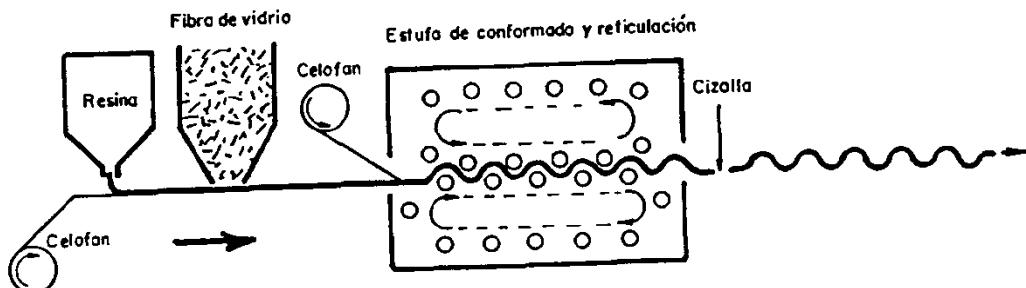
- la productividad superior a la prensa en frío
- se pueden conseguir piezas de buenas propiedades mecánicas ya que la técnica admite proporciones elevadas de refuerzo

Sus principales desventajas son:

- mayor inversión que en el proceso en frío
- sólo se pueden obtener formas simples

Las piezas que se obtienen por esta técnica son: placas para circuitos integrados,

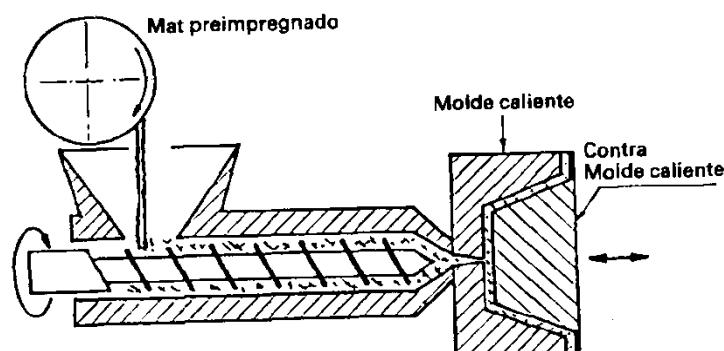
Una técnica especial para la preparación de láminas, incluso onduladas, por compresión es el conformado continuo. El refuerzo de fibra cortada y la resina se depositan simultáneamente entre dos filmes soportes de celofán u otro material termoplástico que lo confinan y conducen a un tren de rodillos situados en el interior de la estufa de curado, donde se compacta, conforma y reticula una plancha continua que se corta en largos estandarizados a la salida ([Figura 3.8.5.3.](#)).



[Figura 3.8.5.3.- Técnica especial para la preparación de láminas, incluso onduladas, por compresión.](#)

### 3.8.6.- Moldeo por inyección.

El moldeo por inyección admite dos variantes. En una de ellas, denominada de alta presión, los moldes se alimentan con la mezcla de resina, catalizador, cargas minerales y fibras cortas (de 3 a 12 mm) de vidrio, previamente amasada en una malaxadora de rotores en Z. La masa resultante (“Dough moulding compound”, DMC) es extraída mediante un tornillo del fondo de la malaxadora y se descarga, bien sobre carros tolvas que la transportan a las tolvas de las máquinas de inyección, o bien sobre la tolva de una extrusora de la que se obtienen bandas que se enrollan en bobinas. Estas bobinas pueden almacenarse durante varios días y con ellas se alimentan las máquinas de inyección, tal y como se indica esquemáticamente en [la figura 3.8.6.1.](#)



[Figura 3.8.6.1.- Moldeo por inyección de un mat preimpregnado.](#)

A diferencia de las máquinas de extruir termoplásticos, las que se usan para los materiales compuestos de fibras cortas con matriz duroplástica se mantienen refrigeradas a unos 30 °C. El husillo es cilíndrico, de paso y profundidad constantes. La presión de inyección es relativamente mucho más baja, por lo que la fuerza necesaria para el cierre de los moldes también (del orden de 150 a 200 t). Los moldes y contramoldes deben mantenerse calientes a unos 170 °C, para que se puedan completar las reacciones de curado en un tiempo razonable, del orden de los 30 segundos. Una vez terminadas estas, las piezas pueden ser eyectadas en caliente, enfriándose en el exterior.

En la variante de baja presión, también llamada de moldeo por inyección con resina líquida (“liquid injection moulding”, LIM), los moldes (que pueden ser de resina poliéster o epoxi reforzada con fibras de vidrio, o metálicos) se preparan previamente con el agente desmoldeante y, si se requiere, con una capa de estanqueidad, se cargan con el refuerzo (fieltros o tejidos) y, una vez cerrados, se les inyecta la resina previamente catalizada que es impulsada por una bomba o pistón. La presión de inyección es de 2-4 kg/cm<sup>2</sup>, pudiendo llegar hasta 15 kg/cm<sup>2</sup>. Esta técnica permite la fabricación de piezas de grandes dimensiones y resulta adecuada para series medianas, de 1500-5000 piezas/año.

Entre las ventajas de esta técnica destacan:

- Velocidades de producción superiores a SMC y con posibilidad de obtener formas complejas
- Posibilidad de automatización

Sus principales desventajas son:

- Propiedades mecánica inferiores SMC (porque se utilizan fibras cortas para que el material fluya fácilmente)

Las piezas que se obtienen por esta técnica son: faros de coches, armarios eléctricos, paneles de construcción

### 3.8.7.- Enrollamiento de filamento.

Otra técnica de uso muy extendido en la actualidad es la del enrollamiento de filamento (“filament winding”), la cual se muestra en [la figura 3.8.7.1](#). Se realizan estructuras de revolución. En ella sobre un formero se enrollan los hilos continuos o filamentos que constituyen el refuerzo, impregnados con la resina, hasta conseguir el espesor deseado. En el enrollamiento en continuo, aplicable a cuerpos cilíndricos de revolución, se pulveriza sobre un formero rotativo con avance axial una capa de resina de estanqueidad y, seguidamente, sobre ella se enrollan varios hilos continuos (a veces también vendas de tejidos) impregnados, formando helicoides inclinadas, con respecto al eje de revolución.

Dicho enrollamiento puede repetirse en capas alternadas con capas de resina pulverizada, hasta conseguir el espesor deseado, cerrando el conjunto con otra capa de resina pura de estanqueidad exterior. Mediante esta técnica se fabrican tuberías y ejes, por ejemplo.

El moldeo por enrollamiento permite fabricar piezas de revolución de grandes dimensiones, como tanques para la industria química, e incluso piezas con otras formas como las palas de los helicópteros. En algunos casos, la aplicación de los filamentos se efectúa por giro del sistema de alimentación de los mismos alrededor del formero.

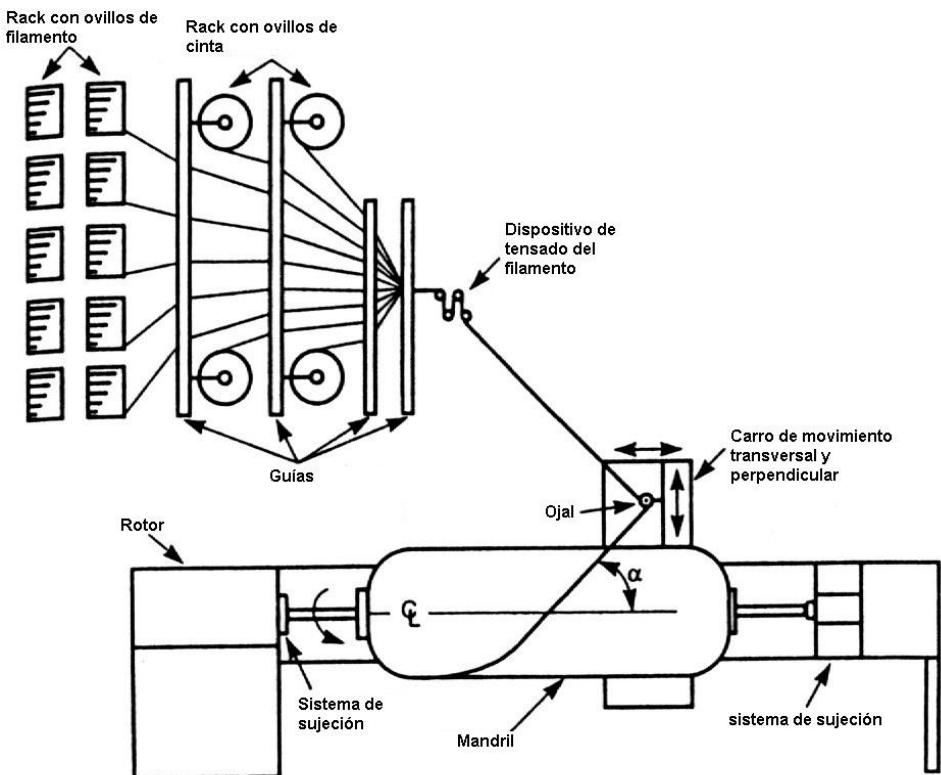


Figura 3.8.7.1.- Técnica de conformado de enrollamiento de filamento (“filament winding”).

El bobinado de filamento se adapta bien a la automatización, donde la tensión de los filamentos puede ser cuidadosamente controlada. Los filamentos que se aplican con alta tensión dan como resultado un producto final con una mayor rigidez y fuerza, baja tensión resulta en una mayor flexibilidad. La orientación de los filamentos también puede ser controlada cuidadosamente para que las capas se encimen y se orienten de manera diferente de la capa anterior. El ángulo en el que se establece la fibra de las capas inferiores determinan las propiedades del producto final. Un ángulo alto ofrecerá resistencia a la compresión, mientras que un patrón de menor ángulo (conocido como un sistema cerrado o helicoidal) proporcionará una mayor resistencia a la tracción.

La adecuada orientación y tensión de los hilos es fundamental para optimizar las características finales del producto.

Existen tres modelos básicos de bobinado:

- Bobinado helicoidal: el movimiento de rotación del mandril se combina con el movimiento de translación longitudinal del cabezal de impregnación. Siendo este método el más frecuentemente utilizado
- Bobinado circunferencial: se trata de una variante del bobinado helicoidal pero con un ángulo de enrollado de 90°.
- Bobinado polar o plano: tanto el movimiento de rotación como el de translación longitudinal es realizado por el mandril, permaneciendo fijo el cabezal de impregnación

El bobinado de filamento también se puede describir como la fabricación de piezas con fracciones con un alto volumen de fibra y orientación de las fibras controlada. Las fibras se sumergen en un baño de resina en el que se recubren con resina de bajo o medio peso molecular. Estas fibras impregnadas luego son enrollados alrededor de un mandril (molde) en un patrón controlado para formar la forma de la pieza. Las velocidades de trabajo se encuentran entre los 90 - 100 m/min para fibras de vidrio y entre los 15 - 30 m/min para fibras de carbono y aramida. Después de concluir, la resina se cura, por lo general utilizando el calor. El núcleo de

molde puede ser removido o se puede dejar como un componente integral de la pieza. Este proceso se utiliza principalmente para piezas huecas, generalmente los componentes de sección circular u ovalada, como tuberías y tanques. Recipientes a presión, tuberías y ejes de transmisión pueden ser fabricados por bobinado de filamento.

Se ha combinado con otros métodos de aplicación de fibra tales como moldeo manual, pultrusión, y el trenzado. La compactación es principalmente a través de la medición de la tensión de la fibra y el contenido de resina. Las fibras pueden estar impregnados con resina antes del bobinado (devanado húmedo) o impregnadas posteriormente al bobinado (bobinado en seco).

Entre las ventajas de esta técnica destacan:

- se puede automatizar el proceso
- las piezas tienen muy buenas propiedades mecánicas ya que es posible obtener una elevada proporción de refuerzo orientado
- Se pueden fabricar piezas muy grandes

Sus principales desventajas son:

- en la selección del mandril hay que tener en cuenta que se debe extraer la pieza que contrae durante el curado
- equipamiento caro

Las piezas que se obtienen por esta técnica son: mástiles de embarcaciones, palas de aerogeneradores eólicos, recipientes de alta presión, etc...

### 3.8.8.- Pultrusión.

La pultrusión es un proceso continuo, automático y de molde cerrado, especialmente diseñado para altos volúmenes de producción, en cuyo caso es económicamente muy rentable. Modernas instalaciones de conformado y curado continuo permiten la fabricación de perfiles estructurales de sección transversal constante y cualquier longitud (dobles T, angulares, etc.) a partir de refuerzos (hilos, tejidos y "mates") que se hacen pasar por un baño de resina de manera que queden completamente impregnados y, seguidamente, por un conformador o boquilla que les da la forma deseada mientras la resina reticula debido al proceso de curado inducido por la temperatura y/o el correspondiente sistema catalítico. A la salida de la zona de curado un tren de arrastre tira del perfil ya endurecido, según se representa en la figura 3.8.8.1. Finalmente los perfiles se cortan en largos estandarizados. Esta técnica se denomina "pultrusión", en contraposición a la extrusión. Los refuerzos también pueden ser impregnados por inyección de la resina en el interior del molde.

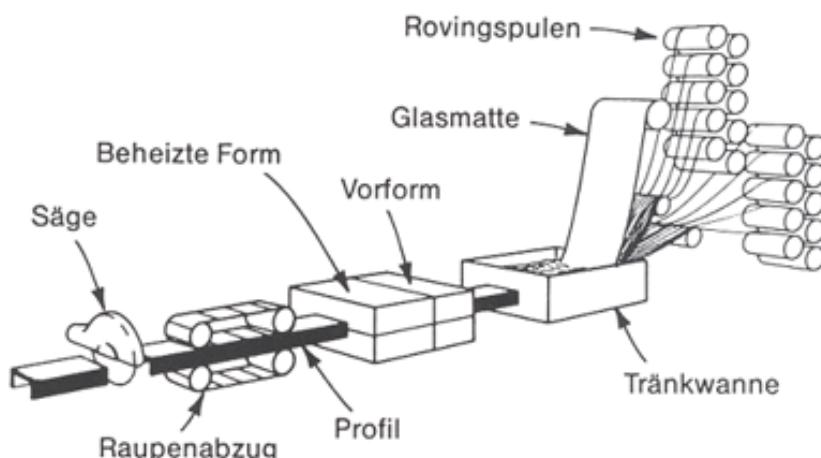


Figura 3.8.8.1.- Esquema de la técnica de conformado de pultrusión.

El proceso de pultrusión se utiliza para la obtención de piezas sólidas o huecas de sección constante, sustituyendo así a materiales tradicionales como son el acero, el hormigón o la madera. Una de las principales características de este proceso es la gran variedad de materiales que se pueden utilizar diferentes tipos de resinas, fibras, cargas, etc.) cubriendo un amplio espectro de propiedades del material compuesto final.

Más del 90 % de los productos fabricados mediante pultrusión son de fibra de vidrio-poliéster. Cuando se requiere una alta resistencia a la corrosión se usan resinas de viniléster. Si es una combinación de altas propiedades mecánicas y eléctricas se usan las resinas de epoxi y cuando se necesitan combinar una alta resistencia a la temperatura y altas propiedades mecánicas se usan las resinas epoxi combinadas con fibras de aramida o de carbono

#### Descripción del proceso.

La pultrusión es un proceso utilizado para la producción de tramos continuos de formas estructurales de plásticos reforzados con fibra. Las materias primas incluyen una mezcla de resina líquida (que contiene resinas, cargas y aditivos especializados) y fibras de refuerzo. **El proceso consiste en tirar de estas materias primas (en lugar de empujar, como es el caso de extrusión) a través de una matriz de acero caliente, usando un dispositivo de tracción continua.**

Los materiales de refuerzo son suministrados en forma continua, tales como, rollos de fieltro de fibra de vidrio (mat) y/o hilos de fibra de vidrio (roving) (Figura 3.8.8.2.)



Figura 3.8.8.2.- Suministro de refuerzos

Los refuerzos son saturados con la mezcla de resina ("wet-out") en la impregnación de resina y tirados a través de la matriz. La gelificación (o endurecimiento) de la resina se inicia por el calor del dado. El perfil rígido curado, formado se corresponde con la forma del dado.

Mientras que el diseño de la máquina de pultrusión varía con la geometría de la pieza, el concepto básico del proceso de pultrusión se describe en el esquema de [la figura 3.8.8.3.](#)

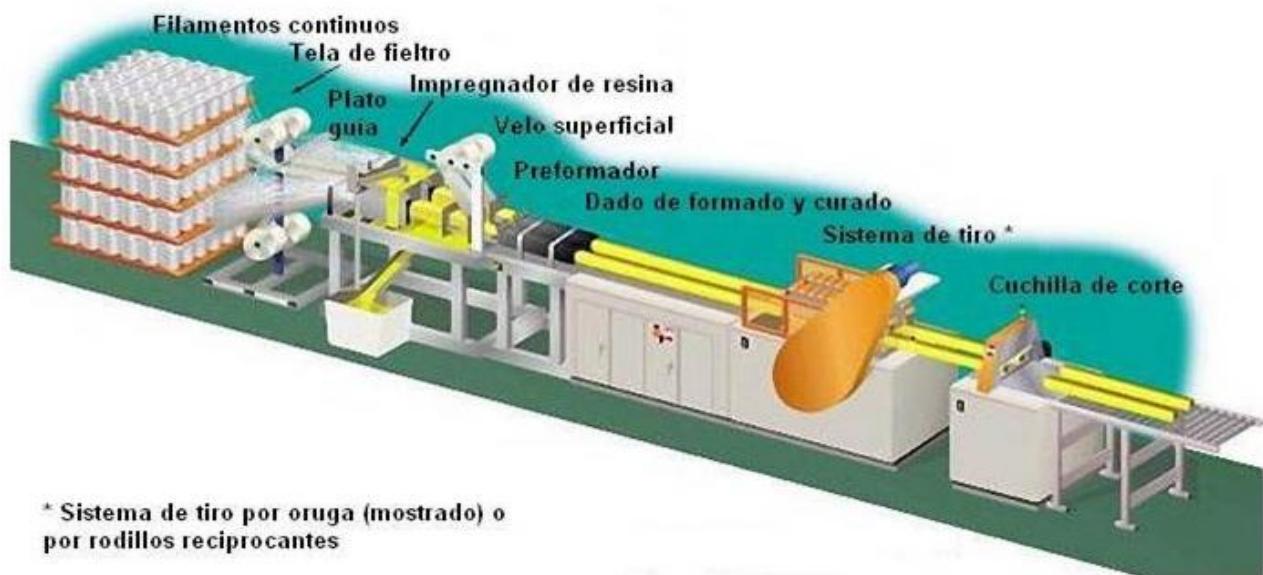


Figura 3.8.8.3.- Esquema del proceso de pultrusión.

### Elementos del proceso de pultrusión

#### Dispensador de refuerzo.

Este consta de nassas o estanterías de hilo, dispensadores de fieltro y el velo. En algunos casos se pueden usar también bobinadoras o trenzadoras si es necesaria la trama de refuerzo axial.

#### Impregnador de resina

Esto puede consistir en un baño de resina simple o de un dispositivo de impregnación con a presión o vacío. El impregnador de resina satura (humedece) el refuerzo con una solución que contiene la resina, cargas, pigmentos y catalizadores, además de los otros aditivos necesarios. El interior del impregnador de resina es cuidadosamente diseñado para optimizar el "wet-out" (saturación completa) de los refuerzos.

#### Dado de preformado o preformador

Estos sirven de guía para que el refuerzo impregnado adopte la posición correcta, quite el exceso de resina, ofrecer pre-compactación aproximada del perfil con el fin de ayudar a la eliminación del aire, humedad y para reducir la presión en la matriz principal. Los materiales comúnmente utilizados para la formación de guías son: teflón, polietileno de ultra alto peso molecular, acero cromado y diversas aleaciones de acero.

#### Dado de pultrusión

Este es una matriz de acero mecanizado o de cerámica que se calienta y produce el perfil final. El dado puede ser de más 1 m de longitud. El dado es calentado generalmente por un sistema de resistencias eléctricas. Al pasar el material a través de la matriz, la transferencia de calor, inicia la reacción de curado y la velocidad de tracción dependerá de que la resina se haya curado completamente en el momento en que deja el dado.

## Dispositivo de tiro

Al haber un espacio adecuado entre la salida de la tobera y el dispositivo de tracción, el producto se enfriá y la resina es lo suficientemente dura para ser atrapado por el dispositivo de tracción. Esto puede ser un mecanismo de rodillos, un transporte tipo oruga o un sistema de rodillos reciprocatantes. Las velocidades de tiro dependerán, además del tiempo y temperatura de curado, del tipo de resina y el tamaño y la forma del producto. Los valores típicos de la industria están en el rango 0.5m/min y 1.5m/min.

Una separación física de 3 metros (10 pies) o más entre la salida de la tobera y el dispositivo de tracción es necesaria, con el fin de permitir que el producto caliente pultruído enfrié en la atmósfera, en una corriente de agua forzada o enfriamiento por aire. Esto permite al producto desarrollar la fuerza suficiente para resistir las fuerzas de sujeción, para sujetar el producto y tirar de él a través del dado.

Debido al tiro, los filamentos de fibra se encuentran en tensión cuando el curado ocurre en el molde calentado. Como consecuencia de esta tensión, las fibras tienen valores más altos de la fuerza y se ajustan más, lo que permite una buena compactación, con más fibras dispuestas en un determinado volumen.

## Dispositivo de corte

Se trata de un corte con sierra que está programado para cortar el producto a la longitud deseada.

La sierra esta fabricada de un material duro y resistente (generalmente carburo de diamante). La sierra está sujetada al producto de pultrusión durante la operación de aserrado o con un avance paralelo al pultruído (igual velocidad).

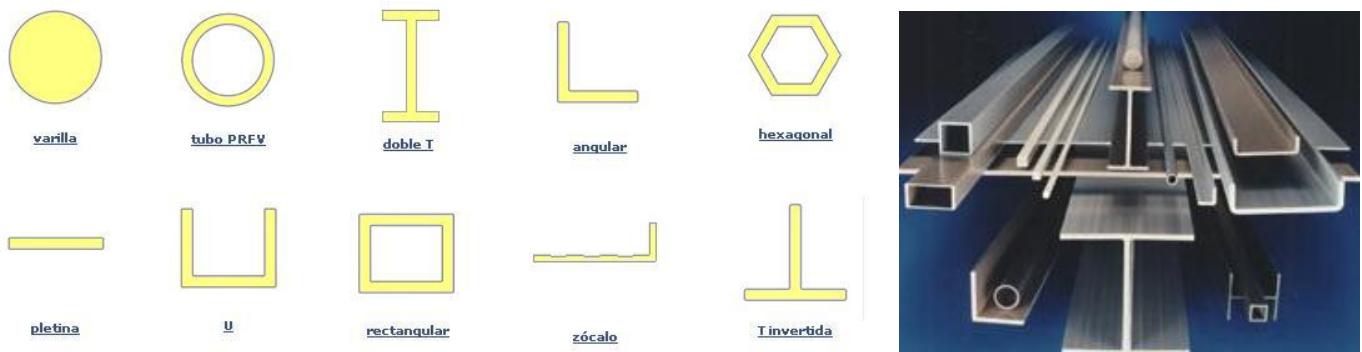
En algunas aplicaciones, una unidad de RF (generador de onda de radio frecuencia) se utiliza para precalentar el refuerzo antes de entrar en el molde. E calentador de RF se posiciona entre el impregnador de resina y el preformador. Las RF generalmente se utilizan solamente con una parte de los refuerzos (roving).

## Aplicaciones.

Actualmente las principales aplicaciones de este proceso se centran en construcción, bienes de consumo y transporte, por ejemplo:

- Construcción de vehículos/ aislante térmico
- Tecnología ferrocarril (interiores de trenes, vías)
- Conductos para cables
- Cubiertas y rejillas para plantas de tratamiento de aguas
- Tecnología médica, antenas (mástiles de aeropuertos), satélites
- Perfiles para vigas, fachadas de edificios, ventanas, puentes, escaleras.
- Palos de golf, cañas de pescar
- Farolas, bancos y entablados exteriores
- Mangos de martillos, etc.

En la figura 3.8.8.4 pueden verse diversos productos obtenidos por pultrusión.



Postes pultruídos para aerogeneradores



Caña de pescar telescópica



Postes de alumbrado



Torres para radar de aeropuerto

En el Eurotúnel que une Francia y el Reino Unido alrededor de 2.900 toneladas de materiales composites soportan 1.300 km de cables eléctricos y cientos de miles de fibras ópticas para el alumbrado, ventilación, control y sistemas de ventilación. Fuente: Fibrotec.

Figura 3.8.8.4.- Diversos productos obtenidos por pultrusión (Continuación).

## Propiedades de los productos pultruidos.

En cada mercado de aplicación de los materiales pultruidos, éstos siempre deben competir con los materiales tradicionales como madera, aluminio, PVC (cloruro de polivinilo), hormigón y acero.

Las principales ventajas de los perfiles obtenidos por pultrusión frente a los materiales tradicionales son las siguientes:

- Calidad constante y estabilidad dimensional: fácil de reparar, bajas tolerancias.
- Bajo peso: estos materiales son hasta un 80 % más ligeros que el acero y un 30 % más ligeros que el aluminio, por esto son una alternativa importante cuando la reducción de peso es un requerimiento.
- Gran resistencia y rigidez: para un mismo peso un composite pultruido es más resistente y rígido que el acero, simplemente variando el tipo y orientación de los refuerzos.
- Buen acabado superficial
- Elevada resistencia química y a la corrosión: muchos perfiles poseen un velo superficial sintético que les proporciona una capa rica en resina mejorando incluso su ya elevada resistencia química y a la corrosión
- Aislante térmico y eléctrico: no son eléctricamente conductores y tienen una conductividad térmica 250 veces más baja que el aluminio y 60 veces más baja que el acero
- Nulo mantenimiento: debido a sus excelentes propiedades (corrosión) estos materiales requieren un nulo o muy pequeño mantenimiento
- Fácil diseño e instalación: debido a su ligereza
- Transparencia magnética y a radiofrecuencias: adecuados para aplicaciones medias, antenas, etc.
- Propiedades de retardante a la llama
- Elevada resistencia al arrastre y a la fatiga

Sin embargo, la pultrusión también tiene ciertos inconvenientes, a continuación se recogen los más importantes:

- Alta dificultad para fabricar piezas que no sean unidimensionales y de sección constante.
- Necesidad de un molde de altas prestaciones con acabado muy fino (para no impedir el avance de la pieza en el proceso), de un sistema de calentamiento y, en ocasiones, de presurización interior. Todo ello hace que el costo del molde sea muy elevado y que se necesiten series muy largas de producción para amortizarlo.
- La velocidad del proceso es relativamente baja comparada con la velocidad de la extrusión.
- Problemas de adhesión cuando es necesario unir piezas mediante adhesivos, debido al acabado tan fino de las piezas. Para obtener uniones de altas prestaciones es necesario preparar las superficies de unión mediante un proceso previo mecánico (lijado de la superficie), químico (baño con sustancias que catalizan la reacción de adhesión) o añadir un peel-ply (devanador) en la entrada del molde.
- En perfiles de pultrusión altamente unidireccionales no es posible realizar uniones mecánicas con altos requerimientos estructurales.

## Materiales

### Resinas

Las resinas termoestables más comunes utilizadas en el proceso de pultrusión son: poliéster insaturado (85 %), viniléster (7 %), epoxi (5 %), fenólicas (2 %) y otras (1 %). Hoy también están cobrando importancia las resinas poliuretánicas.

Aditivos: el uso de varios aditivos líquidos utilizados en el sistema de resina puede ser adecuado para proporcionar un rendimiento específico.

Rellenos: constituyen la mayor proporción de una formulación, después la resina base. Los rellenos más utilizados son el carbonato de calcio, silicato de alúmina (arcilla) y el trihidrato de alúmina.

- Carbonato de calcio se utiliza principalmente como un extensor de volumen para proporcionar la formulación de menor costo de resina cuando el rendimiento no es crítico.
- Trihidrato de alúmina es un relleno que se utiliza por su capacidad para suprimir las llamas y emisión de humo.

Los rellenos pueden ser incorporados en las resinas en cantidades de hasta el 50 % de la formulación de resina total en peso. La limitación del volumen habitual se basa en el desarrollo de la viscosidad útil, que depende del tamaño de las partículas y las características de la resina.

Aditivos para fines especiales incluyen pantallas de radiación ultravioleta para mejorar la resistencia a la intemperie, óxido de antimonio para el retraso de la llama, pigmentos para la coloración, y los agentes para la suavidad de la superficie y evitar la aparición de grietas. Los agentes de desmoldeo (estearatos metálicos o fosfato de ésteres orgánicos) son importantes para una adecuada liberación de la pared de la matriz para proporcionar superficies lisas y baja fricción del procesamiento.

Ejemplo de formulación de la resina:

Producto: sección rectangular 2.5 x 1.8 pulgadas

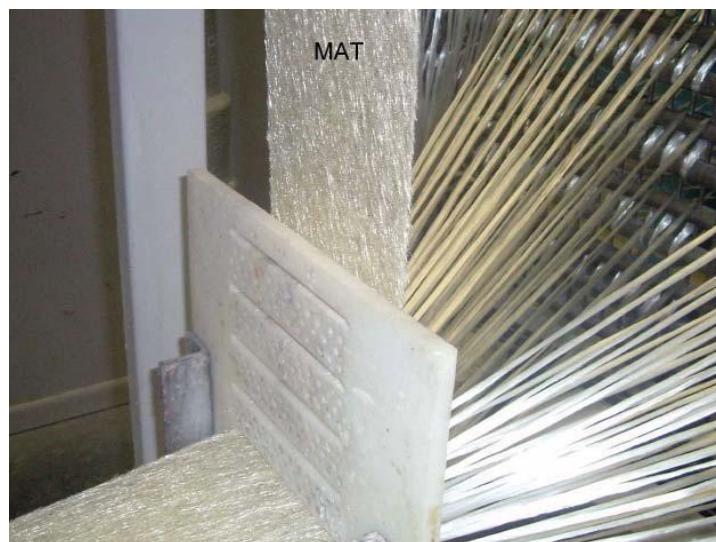
Mezcla de resina	Phr
Resina deseada	100
Catalizador (LT)	0.5
Catalizador (HT)	0.25
Relleno	20
Desmoldante	1

### Fibras (Figura 3.8.8.5).

En cuanto a las fibras, se utilizan según las diferentes presentaciones industriales: hilos (roving), fieltro (mat) de hilos continuos, tejido biaxial, laminados biaxiales, tejidos multiaxiales y velos de superficie y la más empleada es la fibra de vidrio (90 %), para mayores requerimientos estructurales se emplean las de carbono o aramida.



Roving



Mat



Velo superficial

Figura 3.8.8.5.- Distintos tipos de refuerzos utilizados en la pultrusión.

### Fibras y resinas naturales (Figura 3.8.8.6).

Otro modo de conseguir que la pultrusión sea más competitiva es utilizando materiales de bajo o nulo costo, como son las fibras y las resinas naturales.

Actualmente se está investigando la sustitución de los refuerzos tradicionales de fibra de vidrio por fibras naturales, se ha demostrado que son económicamente viables y ofrecen propiedades de alto valor añadido como son:

- Bajo costo y baja densidad por lo que pueden reducir el peso final del perfil
- Propiedades específicas comparables con las fibras de vidrio
- No abrasivas con el equipo durante su procesado y reducción de irritaciones en la piel de los operarios
- Se necesita un 80 % menos de energía para su obtención, comparada con la fibra de vidrio
- Emisiones neutrales de CO<sub>2</sub> por lo que el impacto medioambiental es nulo
- Son biodegradables y reciclables (existen complicaciones en el reciclado de la fibra de vidrio)

En la literatura se han encontrado perfiles obtenidos y caracterizados por pultrusión con refuerzos como cáñamo en forma de hilo, mat o tejido, yute y lino con un polímero termoplástico como polipropileno.

También se ha realizado un estudio con el objetivo de desarrollar nuevos tratamientos en las fibras naturales o aditivos para las resinas con el fin de mejorar la humectabilidad de la fibra natural durante el proceso de pultrusión.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.8.8.6.- Fibras de: (a) yute, (b) lino, (c) cañamo

El estudio de resinas naturales también está en auge y, en concreto para el proceso de pultrusión, se han realizado algunos estudios sobre la viabilidad de resinas epoxi basadas en aceite de soja y se han obtenido buenos resultados. Es decir, se pueden considerar como potenciales sustitutas de las resinas derivadas del petróleo.

La compañía Reichhold (uno de los fabricantes de resina de poliéster insaturada más importantes del mundo) ha desarrollado una resina de poliéster insaturada de baja viscosidad derivada de fuentes renovables, llamada Polylite® 31325-00. Esta resina, basada en aceite de soja con un contenido “verde” del 25%, está especialmente indicada para procesos por SMC, BMC y pultrusión.

### Pultrusión reactiva.

Se ha demostrado que las resinas de poliuretano tienen mejores propiedades mecánicas y físicas que las resinas de viniléster o de poliéster, usadas tradicionalmente en el mercado de pultrusión, por ejemplo, tienen excelentes propiedades para humectar la fibra, alta adhesión a las fibras de refuerzo, bajo contenido en zonas secas y poca contracción. También se ha estudiado el uso de materiales híbridos de resina de poliéster y poliuretano obteniéndose buenos resultados.

En la figura 3.8.8.7 se da la comparación de las propiedades de flexión de perfiles pultruídos con poliuretano y con resinas de poliéster. Composites Manufacturing (ACMA)

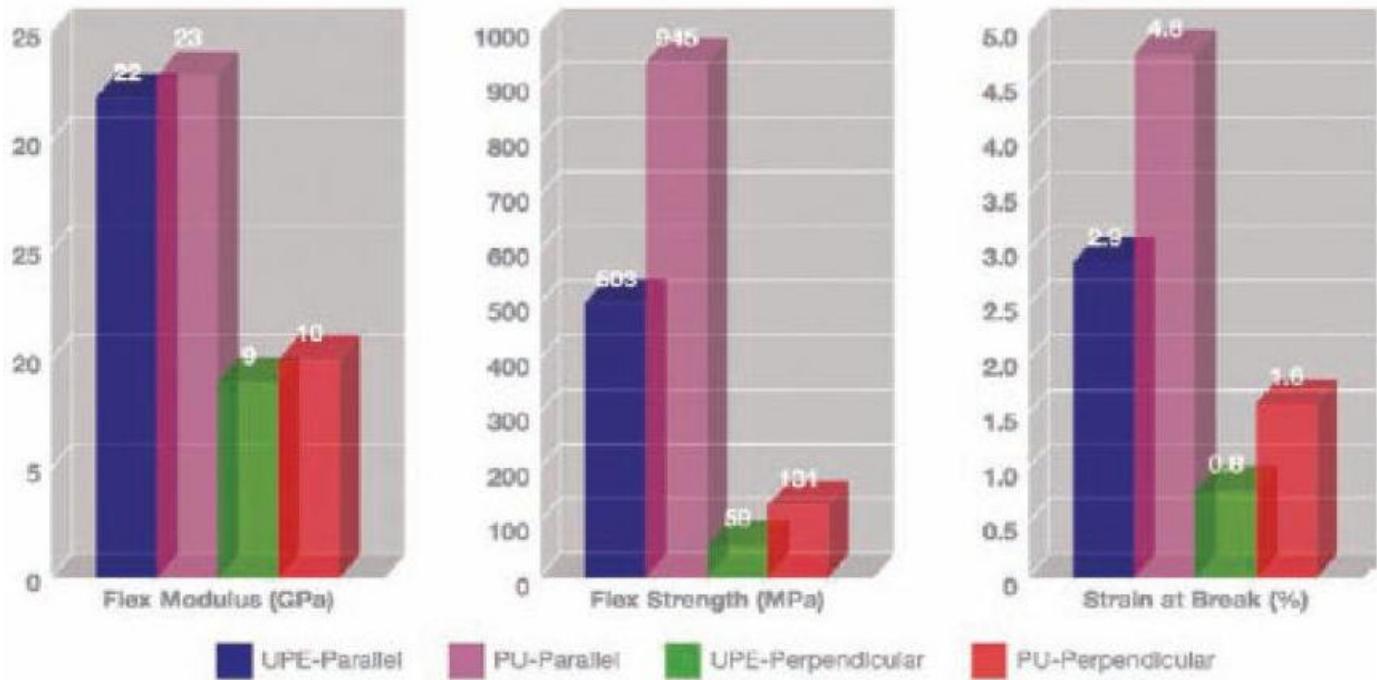


Figura 3.8.8.7.- Comparación de las propiedades de flexión de perfiles pultruídos con poliuretano y con resinas de poliéster. Composites Manufacturing (ACMA)

Además, la mayor resistencia de las resinas de PU frente a las convencionales lleva asociada una disminución en el espesor de los perfiles, consiguiendo perfiles más ligeros para una misma resistencia o incluso sustituyendo zonas de mat por refuerzos unidireccionales. Otra opción es que los transformadores mantengan el grosor de los perfiles para conseguir así una mayor resistencia y rigidez sin pérdida de durabilidad.

Otra ventaja añadida del uso de poliuretanos es su capacidad para ser procesados a velocidades de línea mayores y un acabado superior de las piezas, con menor pérdida de material que las resinas convencionales. Estos factores son de gran importancia para mejorar la productividad del sistema y disminuir el costo del producto. También se ha hecho un estudio que demuestra las ventajas medioambientales del uso de poliuretanos para pultrusión.

Para procesar PU por pultrusión se necesita un equipamiento especial que consiste en dos unidades de inyección, esto se debe al limitado tiempo de vida de la resina mezclada (15-22 minutos dependiendo de la temperatura ambiente y de la calidad de la mezcla). El sistema de inyección ofrece resina mezclada en una caja de inyección o en el molde. La utilización de un baño de resina también es posible siempre que se mantenga con una cantidad de resina mínima y recién mezclada.

En la figura 3.8.8.8 puede verse un esquema de un sistema de inyección de PU en una máquina de pultrusión. Por su parte, en la figura 3.8.8.9 puede verse la comparación entre la pultrusión común y la reactiva.

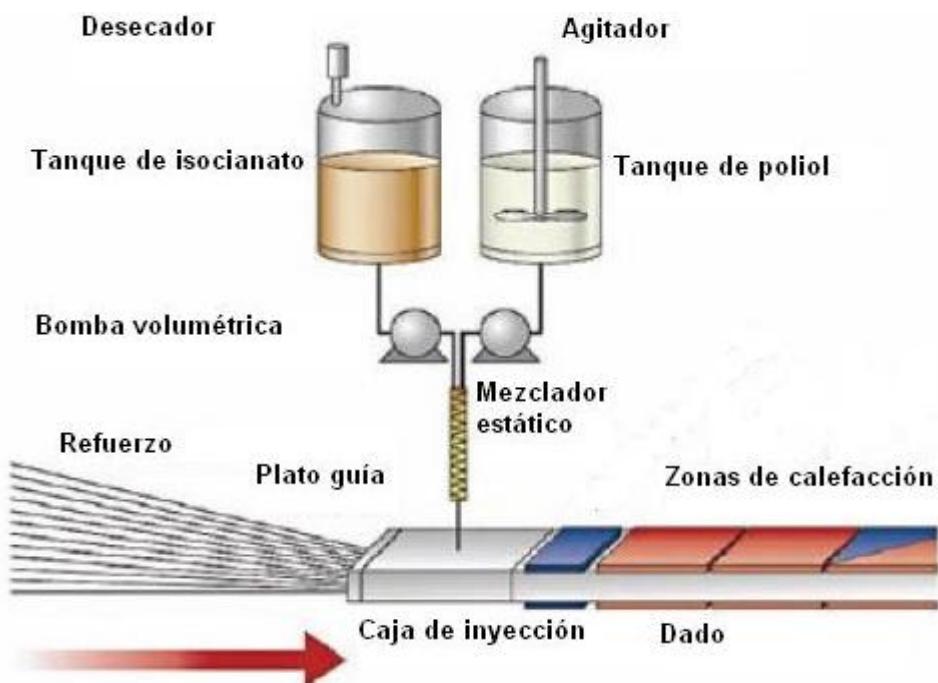


Figura 3.8.8.- Esquema de un sistema de inyección de PU en una máquina de pultrusión.

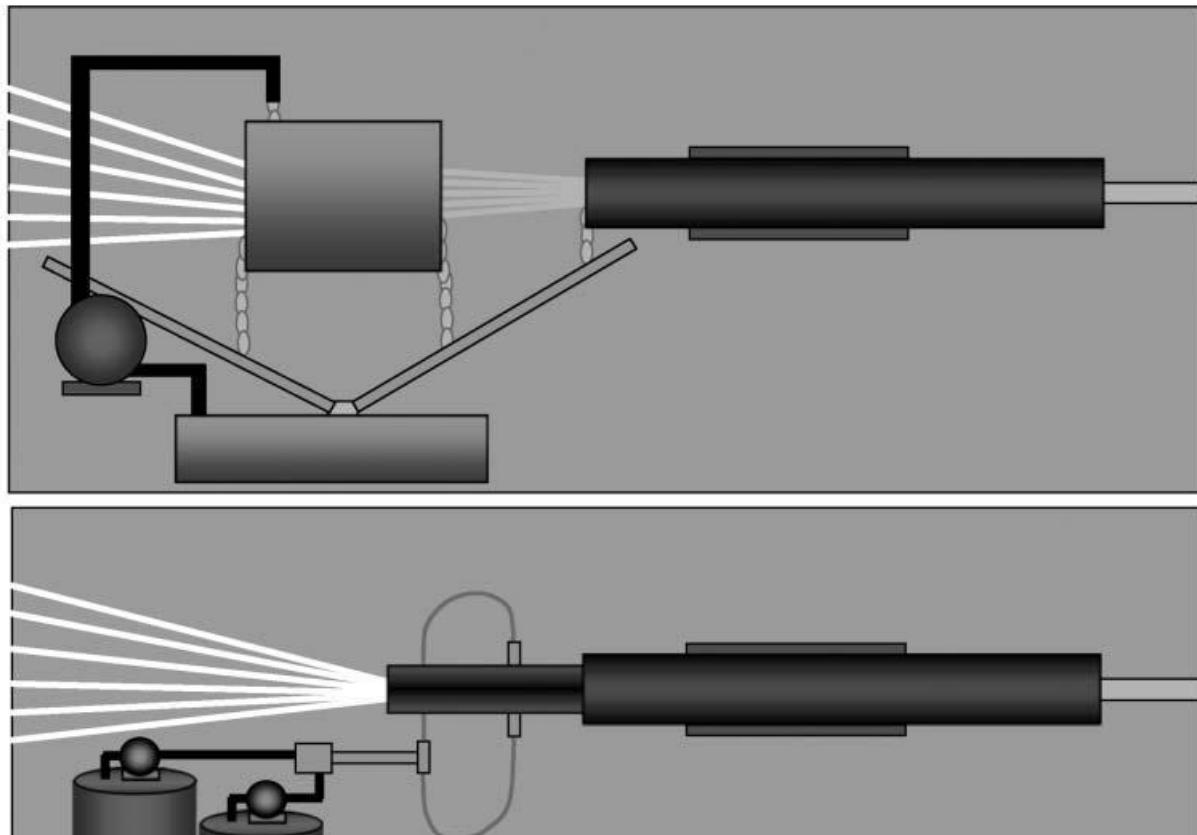


Figura 3.8.8.9.- Comparación pultrusión común y reactiva

A pesar de las propiedades mejoradas descritas anteriormente, el costo único de la resina de PU es similar a la resina insaturada de poliéster isoftálica. Aproximadamente, y teniendo en cuenta la variabilidad de los precios se puede señalar que una resina de PU es un 40-60 % más cara que una resina de poliéster y muy similar a una viniléster. Sin embargo, como se ha visto anteriormente el uso de PU reduce el precio del procesado del perfil al disminuir su peso y sustituir mat por roving. Todo ello hace que el uso de PU disminuya el coste total frente al uso de una resina convencional de poliéster.

La compañía Resin Systems Inc. posee una línea propia de resinas basadas en poliuretanos y suministran a la empresa Omnidglass Ltd., una compañía que fabrica perfiles para ventanas, de fibra de vidrio. Bayer Materials Science también desarrolla diferentes tipos de poliuretanos (Baydur® PUL) para transformar por pultrusión. Huntsman presentó en la 8th World Pultrusion Conference en Budapest (Hungria) las nuevas propiedades mecánicas mejoradas para una resina basada en poliuretanos y diseñada para pultrusión.

La firma japonesa Sekisui Chemical ha desarrollado literas fabricadas con FFU (espuma de uretano reforzada con fibra de vidrio) mediante un proceso de pultrusión. La espuma de poliuretano (Baydur 60) la suministra Sumika Bayer Urethane y las literas están siendo utilizadas en Alemania.

#### Fabricación de perfiles curvos (Figura 3.8.8.10).

La firma alemana Thomas Techkin + Innovation, especialistas en el proceso de pultrusión, han desarrollado una tecnología innovadora que permite la producción en continuo de perfiles curvos, a partir de materiales reforzados con fibra de vidrio. En esta nueva tecnología, llamada radiopultrusión, el actual principio de la pultrusión se modifica, es decir, el material ya no es tirado a través del molde, sino que el molde es desplazado sobre el material. De esta manera se asegura que la forma del perfil queda definida por su sección.



Figura 3.8.8.10.- Fabricación de perfiles curvos.

Ajustando la pendiente en la línea de pultrusión, la velocidad y las temperaturas en el interior del molde, se consiguen obtener perfiles con curvaturas repetibles (Figura 3.8.8.11). El radio del perfil obtenido es una función del ángulo de la pendiente de la línea de pultrusión y de los parámetros elegidos.

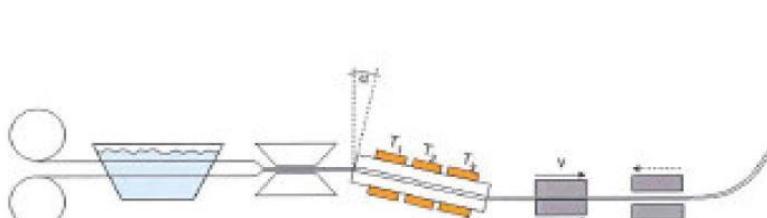


Figura 3.8.8.11.- Molde en pendiente (con un ángulo  $\alpha$ ) en la línea de pultrusión.

#### Pullwinding.

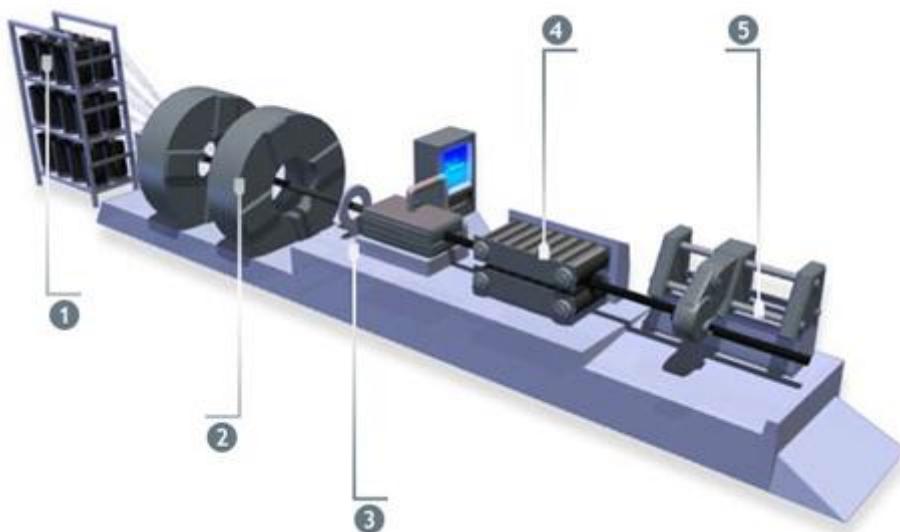
La tecnología pullwinding se parece mucho a la pultrusión tradicional y se aplica únicamente a los perfiles de forma tubular. En el pullwinding se usan roving de vidrio colocados longitudinalmente en circunferencia respecto al eje del perfil (Figura 3.8.8.12).



Figura 3.8.8.12.- Roving de vidrio colocado longitudinalmente en circunferencia respecto al eje del perfil.

La estructura así obtenida después de la polimerización en el molde calentado como en la pultrusión tradicional, da origen a un producto con rigidez muy superior gracias a una mejor orientación de los refuerzos.

En la figura 3.8.8.13 puede verse un esquema del proceso pullwinding.



1. Refuerzo
2. Unidad de bobinado
3. Dado
4. Unidad de tiro
5. Unidad e corte

Figura 3.8.8.13.- Esquema del proceso pullwinding.

Fabricación de estructuras sandwich compuestas (Figura 3.8.8.14).

La compañía KaZaK Composites Incorporated ha desarrollado una técnica para integrar la fabricación de compuestos sándwiches en el proceso de pultrusión. De este modo consiguen eliminar costos adicionales y mejorar la efectividad del proceso mediante dos vías:

- Fabricación de paneles más largos con la misma mano de obra, por lo que el precio efectivo del producto disminuye.
- El desarrollo de un material precursor sintáctico que se inyecta directamente en la línea de pultrusión y crea un núcleo terminado. Así se reduce el costo del núcleo y se eliminan costos adicionales al integrar el núcleo en el proceso.

Este núcleo (llamado KaZaKore) está formado por una resina fenólica y aditivos para reducir su densidad y mejorar sus propiedades mecánicas y su comportamiento frente al fuego. Este núcleo sustituye a materiales como madera de balsa o paneles de espuma, que tradicionalmente se han utilizado como núcleos. En contraposición a la madera de balsa, este material tiene propiedades uniformes y es inmune a la degradación medioambiental. El comportamiento frente al fuego y las propiedades mecánicas son elevados, comparables a los compuestos sándwiches que existen actualmente en el mercado.

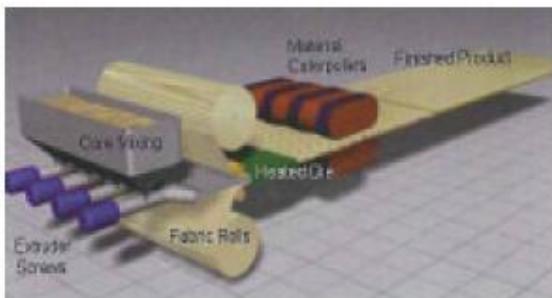


Figura 3.8.8.14.- Esquema del proceso de pultrusión de KaZaKore y demostración del panel KaZaKore.

#### Pultrusión de termoplásticos.

A diferencia de la pultrusión tradicional, en la que se utilizan matrices termoendurecedoras, en este proceso se emplean matrices termoplásticas.

Con esta tecnología, por ejemplo, se producen perfiles compuestos en termoplástico con elevadas prestaciones mecánicas, gracias a las propiedades de la matriz de base (poliuretano termoplástico) que permite utilizar, como refuerzo, sobre todo fibra de vidrio longitudinal roving. Los perfiles obtenidos de esta manera presentan características mecánicas transversales superiores a aquellos fabricados con resinas termoendurecedoras reforzadas mat-roving-mat.

La pultrusión termoplástica ofrece además la posibilidad de revestir en continuo los perfiles con otras resinas termoplásticas (coextrusión), mejor aún si son compatibles químicamente, obteniendo también geometrías diversas de aquellas iniciales.

Además de los elevadísimos valores de resistencia mecánica y rigidez, otras ventajas de los perfiles pultrusionados termoplásticos con coextrusión en línea son una mayor resistencia al impacto y a la abrasión, la termoformación del perfil, el comoldeo y el acabado con colores fuertes típico de los perfiles de termoplástico.

#### 3.8.9.- Moldeo centrífugo.

El moldeo centrífugo también puede utilizarse para la fabricación de “composites”, colocando la mezcla de la resina y el refuerzo dentro de un molde que gira alrededor de su eje de revolución.

En esta técnica se tiene un molde de revolución que gira y en el que se introducen en continuo y simultáneamente el refuerzo (en forma de fibras cortadas) y la resina catalizada y acelerada. En esta técnica la resina debe tener baja viscosidad.

La polimerización se realiza a temperatura ambiente o puede ser acelerada en una estufa.

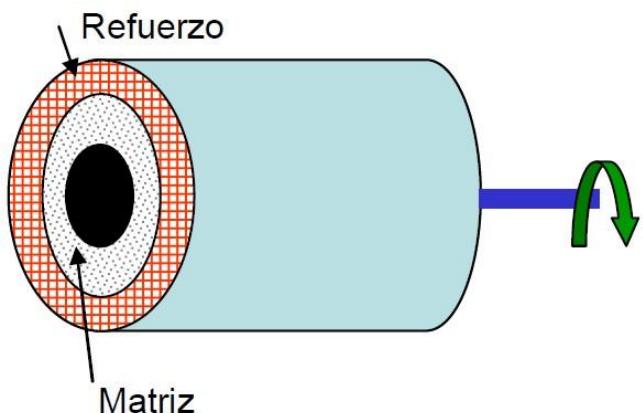


Figura 3.8.9.1.- Moldeo centrífugo.

Entre las ventajas de esta técnica destacan:

- las piezas obtenidas tienen un diámetro y espesor bien definidos.
- el desmoldeo sencillo por la contracción de la resina

Sus principales desventajas son:

- debido a la imposibilidad de orientar el refuerzo las características mecánicas son inferiores a las del enrollamiento filamentario
- equipamiento caro

Las piezas que se obtienen por esta técnica son: tuberías, silos, fosas sépticas, etc...

### 3.8.10.- Sheet moulding compound (SMC). Lámina compuesta moldeada.

Con la técnica del postconformado pueden conseguirse formas de gran superficie y relativamente poco espesor partiendo de planchas previamente preparadas a base de "mates" o de fibras cortadas e impregnadas de resina, que se calientan y conforman rápidamente en un molde o sobre un formero, contra el que se mantienen apretadas hasta que la resina retícula y endurece.

SMC (Sheet Moulding Compound – Lámina compuesta moldeada) es un tipo de material compuesto "prepreg", que se comercializan en rollos, formado por una resina termoestable, un refuerzo de fibra, tipo hilo "roving", catalizadores, cargas y aditivos para mejorar o proporcionar unas determinadas propiedades finales a la pieza. Se trata de un preimpregnado que se obtiene mediante la combinación en continuo de este sistema químico termoestable con fibra cortada "in situ" y su posterior conformado en forma de láminas mediante rodillos de presión que compactan la pasta lo que asegura la completa impregnación. La pasta se desplaza envuelta en films, por ejemplo de polietileno, gracias a cintas transportadoras. Sobre la superficie interior del film se aplica otra capa de resina.

Finalmente la lámina se dispone en rollos, los cuales son almacenados antes de su moldeo para permitir que el grosor y la viscosidad sean los adecuados (maduración). Las fibras se depositan de forma aleatoria aunque suelen estar orientadas ligeramente paralelas a la dirección de la cinta transportadora. La cantidad de fibra se controla con la velocidad de la cinta.

En la figura 3.8.10.1 puede verse el esquema del proceso de fabricación del preimpregnado o pre-preg de SMC y en la figura 3.8.10.2 una máquina para SMC.

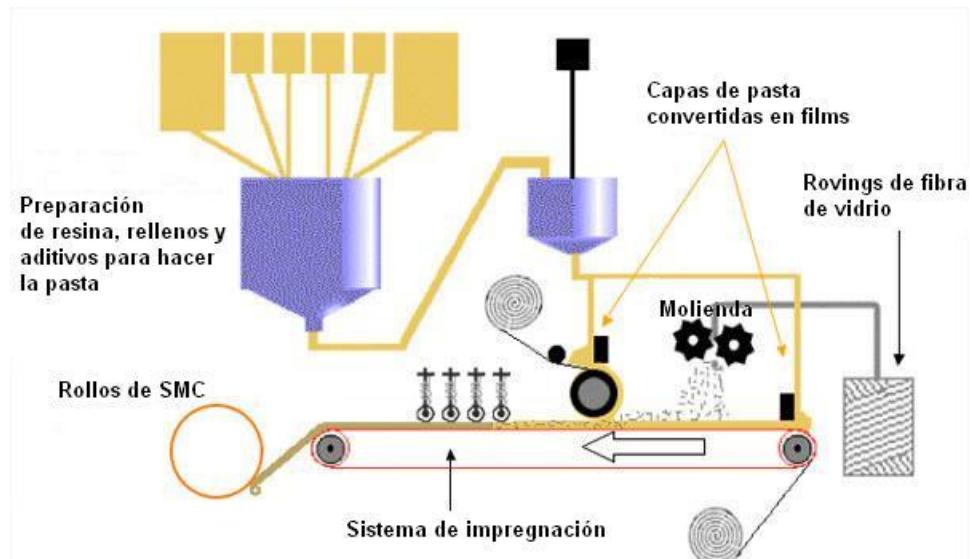


Figura 3.8.10.1.- Esquema del proceso de fabricación del preimpregnado o pre-peg de SMC



Figura 3.8.10.2.- Máquina para SMC.

El SMC normalmente se moldea por compresión (Figura 3.8.10.3). La operación de moldeo con el SMC se lleva a cabo por compresión, cortando del rollo la cantidad necesaria, retirando las películas protectoras de polietileno, y llenando con ella el 70 %, aproximadamente, de la superficie de la cavidad del molde con varias capas superpuestas. Se cierra la prensa y se aplica presión para que la resina y la fibra de vidrio fluyan y adquieran la forma requerida. El molde se mantiene a unos 130-170 °C, necesitándose de 1 a 5 minutos (según el espesor de la pieza) para que se complete el curado. El material SMC se comprime (la presión normalmente oscila entre 50 y 100 bares). El tiempo de curado suele variar entre 30 y 150 segundos dependiendo de la formulación y del grosor del material. Despues del curado, el molde se abre y se desmoldea la pieza.

El molde suele ser de acero forjado y tratado superficialmente para reducir el desgaste.

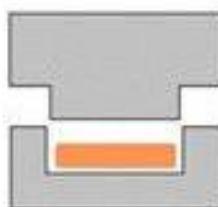


Figura 3.8.10.3.- Moldeo por compresión

Los factores a controlar durante el proceso, para conseguir un curado uniforme y una pieza sin defectos, son:

1.- El tiempo de curado. Depende de factores como: el espesor de la pieza, la temperatura del molde, la reactividad de la resina y las características térmicas del material.

Se puede reducir el tiempo de curado precalentando la carga fuera del molde e introduciéndola rápidamente en el mismo ya que así la distribución de temperatura es más uniforme.

2.- Los efectos térmicos: se debe tener en cuenta que las capas en contacto con el molde son las primeras en curar. El calor generado en el curado de estas capas inicia el curado de la capa siguiente.

3.- Comportamiento de flujo: es el factor que determina la calidad de la pieza moldeada ya que determina el llenado de la cavidad, la orientación de la fibra y su distribución, la porosidad y los defectos en la pieza moldeada.

Entre las ventajas de esta técnica destacan:

- permite grandes series de producción y automatización
- se pueden moldear piezas complicadas

Sus principales desventajas son:

- equipamiento caro
- el material de SMC no se puede almacenar indefinidamente

Las piezas que se obtienen por esta técnica son: se utiliza sobre todo en la industria del automóvil, puertas, capós y cabinas de camiones. También se realizan carcchas de ordenadores.

Actualmente, las principales aplicaciones de SMC se centran en las siguientes categorías:

- Electrónica: encapsulación de cables de circuitos electrónicos, componentes electrónicos con resistividad superficial reducida, lámparas, partes de motores, sistemas electrónicos, etc.
- Automoción: puertas, parte delantera, trasera y techo, partes estructurales como paragolpes, estructura de techo corredizo, suelos, partes aerodinámicas, cubiertas de válvulas, depósitos de aceite: se sustituyen materiales tradicionales como el acero y se reduce el peso entre un 15-20 %.
- Transporte: partes interiores de trenes y autobuses, componentes eléctricos.
- Sanitario: bañeras, fregaderos, asientos de ducha, cubiertas de desagües.
- Aplicaciones domésticas: cubiertas de planchas, componentes de máquinas de café, utensilios para microondas, asas, bombas.
- Construcción: tanques de agua potable, paneles, puertas, cubiertas de zanjas o desagües, etc.
- Medicina: equipo de cirugía, componentes anibacterianos, sistemas de medicina dental.
- Otras aplicaciones: pantallas de protección frente a humedad o agua
- Nuevas aplicaciones que empiezan a cobrar fuerza: balcones, buzones, cajas de resistencia frente al fuego, techos inclinados, rejillas de drenaje, etc.

Actualmente se está reduciendo el volumen de producción de muchos vehículos que utilizan SMC debido a la crisis y a la escalada de los precios del petróleo, sin embargo, también está aumentando la demanda de vehículos más pequeños y ligeros, que consuman menos gasolina, emiten menos CO<sub>2</sub> y utilicen biomateriales renovables y reciclables en sus componentes. Esto unido al incremento en la demanda de productos SMC en mercados como industria, consumo, construcción, generación de energía y electrónica hace que los productos SMC tengan un futuro prometedor. En la figura 3.8.10.4 pueden verse los componentes de un camión fabricados por SMC.



Figura 3.8.10.4.- Componentes de un camión fabricados por SMC

Las principales ventajas de este proceso frente a otros conocidos son:

- Resistencia térmica: los materiales fabricados por SMC y BMC (Bulk Moulding Compound) son la primera elección para aplicaciones donde se requieren elevadas temperaturas de servicio. Esto es debido a la combinación de resina termoestable entrecruzada con alto contenido en cargas inorgánicas y el proceso de moldeo manteniendo unas excelentes características.
- Retardante a la llama: propiedad muy interesante en muchas aplicaciones y mercados. Para conseguirlo se pueden añadir una gran variedad de aditivos y la formulación puede conseguirse incluso con bajos espesores. SMC y BMC no contienen halógenos ni otros aditivos tóxicos.
- Precisión: SMC y BMC representan la primera opción cuando se pretende sustituir con gran precisión partes metálicas de piezas de altas prestaciones. Se pueden conseguir tolerancias muy pequeñas sin post operaciones ahorrando costes e incrementando la rentabilidad.
- Aislante eléctrico y al agua.
- Bajas emisiones: debido a que el moldeo es cerrado.
- Otras propiedades del composite final: buena estabilidad dimensional, excelente acabado superficial por ambas caras, posibilidad de obtener geometrías complejas.
- Automatización: ideal para grandes series como en automoción.

También existen ciertas limitaciones como:

- Altas inversiones
- Mayor coste de material
- Labores de post-procesado
- Instalaciones para manipulación y almacenamiento del material
- Espesor máximo de la pieza obtenida por SMC <5mm

#### Variaciones del SMC.

Existen ciertas variaciones al procesado de materiales SMC, los más interesantes son los que aparecen a continuación:

#### D-SMC (Direct-Sheet Moulding Compound) (Figura 3.8.10.5).

El Instituto Fraunhofer de Tecnología química (ICT) en Pfinztall ha desarrollado un proceso de producción en continuo de materiales SMC, constituido por extrusión, maduración en un horno microondas y compresión por moldeo para obtener productos terminados en un solo paso.

Este proceso innovador elimina la necesidad de tener el material madurando durante varios días y reduce el tiempo de procesado, desde las materias primas hasta el producto terminado, a sólo varios minutos. Debido a esta reducción de tiempo y de costes, la formulación de cada material en D-SMC, incluyendo cargas y fibras de refuerzo, se puede variar durante el proceso y se consigue un alto grado de flexibilidad durante la fabricación de cada componente.

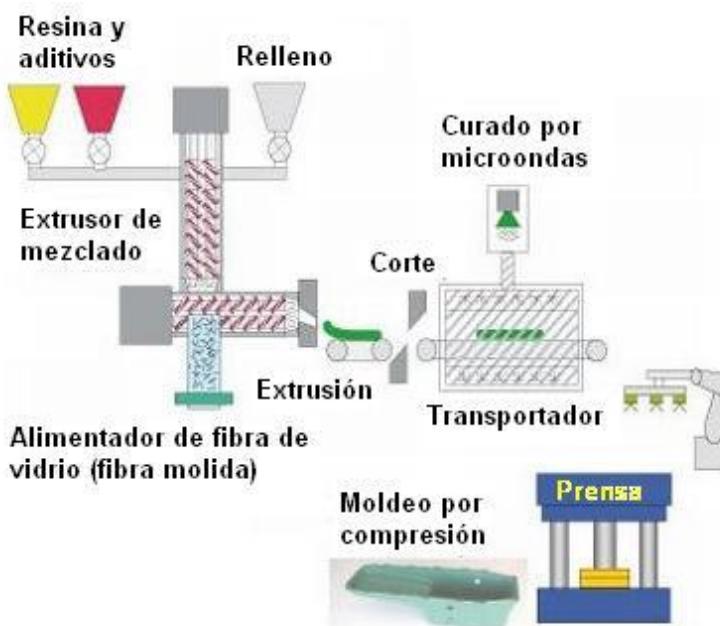


Figura 3.8.10.5.- Esquema del proceso de fabricación D-SMC

#### BCSMCP (Biocomposite Sheet Moulding Compound Panel).

Este proceso consiste en la producción a gran escala y en continuo de biocomposites. Se usa un método de dispersión de las fibras naturales que permite una distribución uniforme de las mismas.

Para fabricar los biocomposites se emplean cáñamo, yute, hierba. Las piezas obtenidas se han sometido a ensayos de propiedades mecánicas y térmicas según procedimientos ASTM.

#### ASMC (Carbon Fiber Reinforced SMC).

Las fibras de carbono son ideales para disminuir el peso de los materiales (objetivo importante en la industria automovilística) debido a su baja densidad y sus excelentes propiedades mecánicas.

La fabricación de ASMC se ha llevado a cabo con un equipo de SMC convencional realizando algunas modificaciones. Se pueden usar diferentes fibras en combinación, por ejemplo, fibras de carbono y de vidrio con diferentes porcentajes y orientaciones. En cuanto al moldeo, es muy similar al convencional SMC pero debido a la orientación del material, éste debe estar bien fijado por el molde, que se consigue según dos técnicas diferenciadas

#### Técnica basada en espesantes acrílicos.

Se ha patentado una nueva tecnología para aumentar el espesor de los materiales SMC y BMC.

El proceso de maduración, con el que se consigue espesar el material SMC es crítico para el posterior moldeo. La impregnación de la fibra requiere una baja viscosidad de la resina para penetrar y humectar la fibra y estos fluidos de bajo espesor y baja viscosidad poseen un tacking elevado. El tacking es una medida de la adhesión del preimpregnado al molde o a otras capas previas de unlaminado y depende de su viscosidad, un exceso de tacking se traduce en una mala manejabilidad del material que puede ser dañado durante su manipulación.

La maduración del material y su correspondiente aumento de espesor provocan una reducción de tack, permitiendo el corte y conformado del material. Tradicionalmente, este proceso de maduración implica reacciones químicas entre los oligómeros de las resinas termoestables y los espesantes (óxidos de alcalinotérreos, hidróxidos, alcóxidos). Estos procesos funcionan correctamente pero tienen ciertas desventajas derivadas de la velocidad de la reacción, contaminación por humedad, variaciones en el tipo de oligómeros, etc. Otra manera de aumentar el espesor es añadiendo poliésteres cristalinos insaturados y aumentar la temperatura por encima del punto de fusión cristalino.

Esta nueva técnica de maduración se basa en el uso de espesantes acrílicos sólidos. Éstos actúan disolviéndose lentamente en el disolvente monómero (normalmente estireno) y, al mismo tiempo, absorbiendo este disolvente. La maduración completa se consigue en 1-4 días.

Las ventajas de esta técnica son las siguientes:

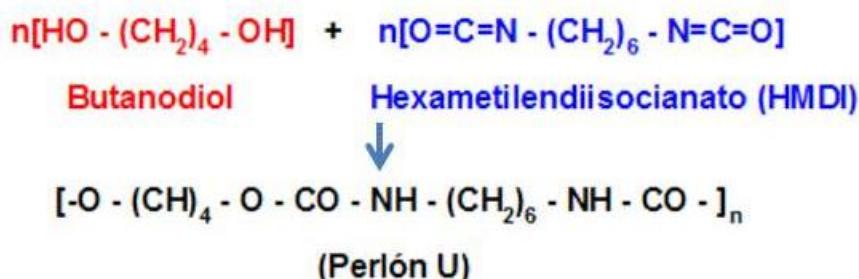
- El nivel de espesor es directamente proporcional a la cantidad de espesante añadida por lo que se consigue un rango de espesores elevado.
- Como el sólido acrílico se añade directamente durante la operación de mezclado, se eliminan errores de pesada.
- El espesante no es sensible a la humedad como lo son los óxidos alcalinotérreos e hidróxidos o alcóxidos.
- Debido a que el aumento de espesor es un proceso físico es menos sensible a la temperatura.
- El grado de espesor alcanzado es estable después de la solvatación de la resina y no disminuye en el tiempo, como sucede con otros métodos de maduración.

### 3.9.- Resinas y espumas de poliuretano (PUR).

#### Resinas de poliuretano

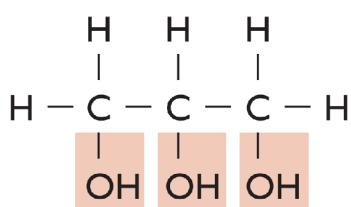
Las resinas de poliuretano son productos de poliadición (poliácticos) de los di o triisocianatos (por ejemplo un poliéster, desmofen) con alcoholes multifuncionales, di o trioles, (por ejemplo desmodur, que es un derivado del benzón) en los que al menos uno de estos componentes debe ser polifuncional, para permitir la reticulación. Pueden ser lineales (termoplásticos) o reticulados (termoestables), flexibles o rígidos. Por tanto, son tremadamente versátiles.

Los poliuretanos lineales, obtenidos a partir de dioles (compuesto químico que contiene dos grupos hidroxilo ) y diisocianatos (compuestos orgánicos que tienen dos grupos cianatos (-N=C=O) y que poseen características magníficas para ser polimerizados), tienen también interés industrial y aplicaciones en la fabricación de fibras sintéticas.

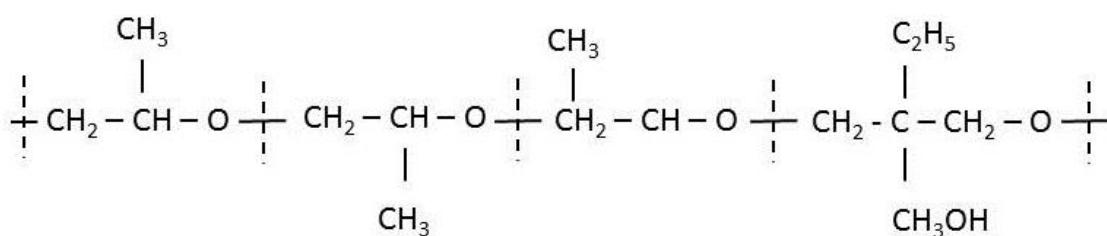


El grupo funcional característico (-O-CO-NH-) es muy similar al grupo amida (-CO-NH-), y, por tanto, capaz, como éste, de establecer puentes de hidrógeno con otros grupos contiguos, proporcionando un alto grado de cristalinidad.

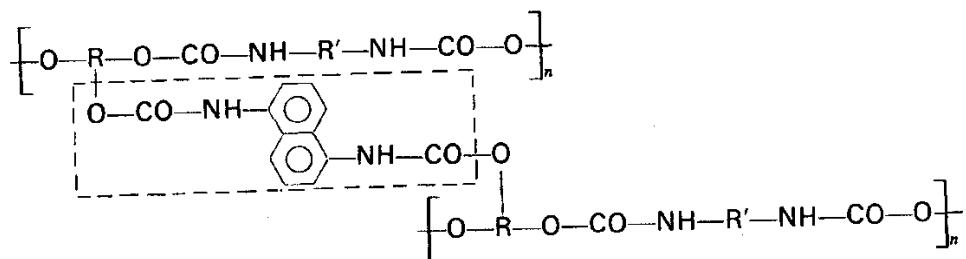
Los polioles utilizados preferentemente en los poliuretanos reticulados son poliéteres de cadenas ramificadas (para evitar la formación de cristalitos), que disponen de numerosos grupos hidroxilo reactivos relativamente separados unos de otros, con objeto de proporcionar al producto final cierta flexibilidad y evitar una excesiva fragilidad. También pueden usarse poliésteres y resinas alquídicas. Los más usados se preparan a partir del óxido de propileno, mediante condensación de polioxipropilenglicol con alcoholes multifuncionales, como el trimetilolpropano [ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ , contiene tres grupos funcionales hidroxilo] o la glicerina :



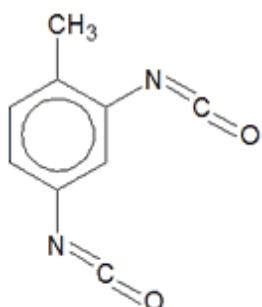
que es un alcohol también con tres grupos hidroxilos ( $-\text{OH}$ ), entre otros.



En los poliuretanos reticulados flexibles, además de utilizar polioles de gran longitud de cadena y grupos hidroxilos muy distanciados, se utilizan como agentes reticulantes diisocianatos de gran volumen molecular, tales como el 1,5 Naftalendiisocianato (NDI).

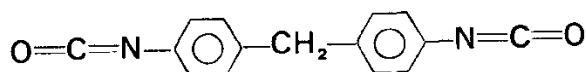


Estos poliuretanos ofrecen magníficas propiedades elásticas. Los isocianatos más frecuentemente utilizados son:



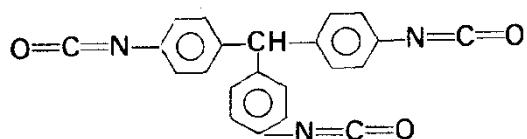
Toluendiisocianato (TDI)

que es el de mayor reactividad (también el más tóxico), más barato y muy utilizado en la formulación de PUR flexibles;



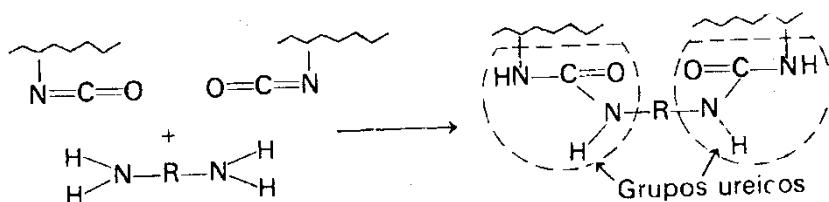
Metildifenilisocianato (MDI)

caracterizado por el magnífico comportamiento mecánico de sus derivados, usado preferentemente en PUR rígidos, y, ya en menor extensión, el



Metiltrifenilisocianato

Como agentes de reticulación, que reaccionan con los grupos isocianato que pudieran quedar libres, se usan dioles y diaminas de bajo peso molecular. Estas últimas proporcionan grupos ureicos en vez de uretanos:



A diferencia de los poliuretanos lineales (termoplásticos), que se comercializan en forma de gránulos para alimentar las máquinas de transformación, los poliuretanos reticulados deben ser preparados en el momento de su uso mediante la mezcla de sus componentes y consecuente reacción de los isocianatos polifuncionales con los polioles y los agentes reticulantes en presencia de catalizadores (sales metálicas y compuestos organo-metálicos), conforme a la técnica de moldeo con reacción química (RIM), que se expondrá en un apartado posterior.

Debe tenerse en cuenta que los isocianatos son tóxicos, por lo que su manipulación y proceso debe ser cuidada e ir acompañada de medidas de seguridad muy estrictas.

Los poliuretanos rígidos presentan magníficas propiedades mecánicas y de resistencia química a los medios agresivos y disolventes. Por su parte, los poliuretanos flexibles ofrecen magnífica resistencia a la abrasión, al envejecimiento, al calor y a los disolventes orgánicos.

Los poliuretanos flexibles se emplean, sobre todo, en la fabricación de pinturas y barnices de calidad muy duros, de material esponjoso y de elástomeros neumáticos, esponjas, colchones, almohadas, en fibras como la lycra.

Los poliuretanos rígidos se usan como aislantes térmicos y acústicos, engranajes, cojinetes, carcasa, gomas elásticas, correas de transmisión, en la industria de la refrigeración, automotriz, del mueble, etc. y como materiales de protección superficial, en pinturas.

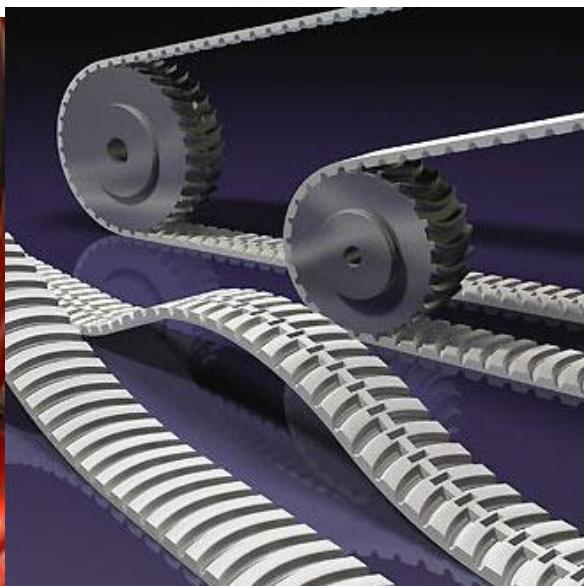
#### Adhesivos de dos componentes.

Las distintas combinaciones de polioles, de diisocianatos y agentes de reticulación permiten preparar el material con las características más convenientes para cada aplicación, por lo que las resinas de poliuretano ofrecen una gran versatilidad que les hace indispensables en múltiples sectores industriales, desde los adhesivos, pinturas, revestimientos textiles, aislantes, aglomerantes de arena de fundición, etc., hasta la industria de la automoción, de la construcción, mobiliario, etc.

En la figura 3.9.1 pueden verse diversos productos fabricados con resinas de poliuretano.



Espumas para automóviles



Correas dentadas

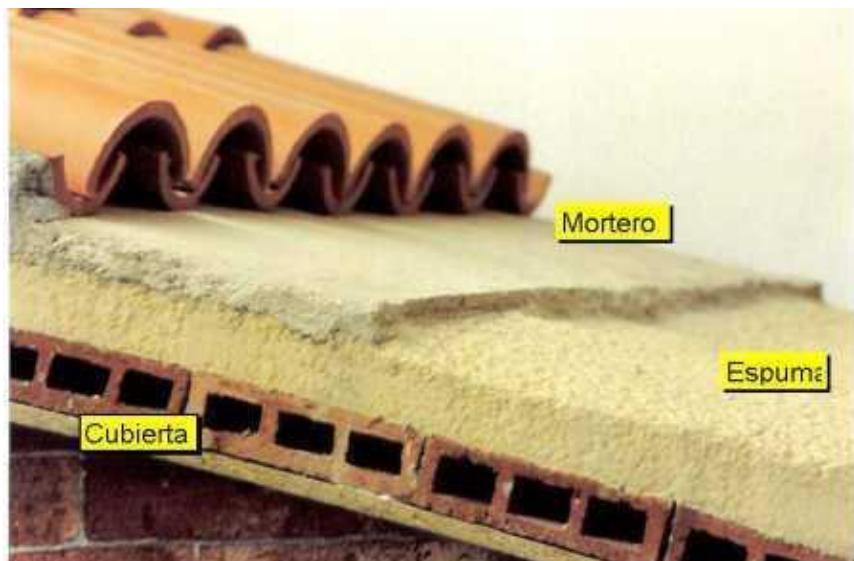
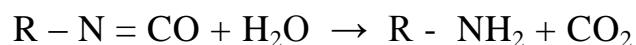


Figura 3.9.1.- Diversos productos fabricados con poliuretano.

#### Espumas de poliuretano.

Las resinas de poliuretano encuentran aplicación en la industria de la construcción, mobiliario y decoración, entre otras, en forma de espumas de baja densidad. Su espumado, tanto de los tipos rígidos, como de los flexibles, se lleva a cabo mediante la adición de agentes físicos (freón o nitrógeno), o químicos, a la masa reaccionante, de la misma forma que en los materiales termoplásticos. Sin embargo, en el caso de los PUR, también puede aprovecharse la notable reactividad de los isocianatos con el vapor de agua, que origina anhídrido carbónico y convierte al isocianato en amina:



El gas  $CO_2$  queda ocluido en la masa del polímero en forma de burbujas muy pequeñas y uniformemente distribuidas, cuando la proporción de agua en la mezcla estequiométrica de isocianato y poliol se mantiene entre 0.2 y 0.5 % en peso, con respecto al poliol. En la figura 3.9.2 puede verse una muestra de poliuretano con una distribución uniforme de microceldas cuyo diámetro es de 30  $\mu\text{m}$ , mayoritariamente.

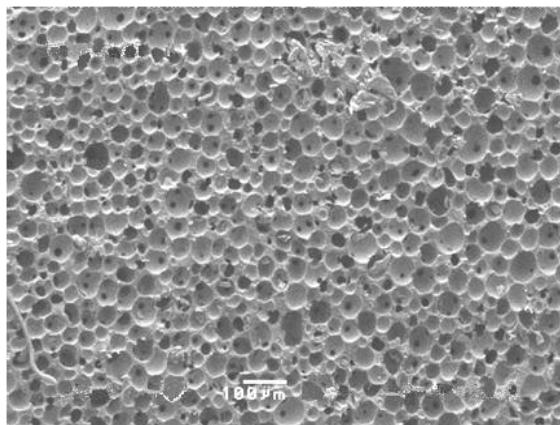


Figura 3.9.2.- Muestra de poliuretano con una distribución uniforme de microceldas.

Las aminas resultantes de la reacción de los isocianatos con el agua pueden reaccionar con otros grupos isocianatos inalterados, mediante enlaces ureicos o biureicos, actuando como agentes de reticulación.

El diisocianato de tolueno (TDI) es la materia prima para la producción de espumas de poliuretano, adhesivos, resinas, pinturas, etc. A temperatura ambiente, el diisocianato de tolueno es un líquido incoloro o ligeramente amarillento, y su olor es fuerte y picante.

Básicamente, y según el sistema de fabricación, se pueden dividir los tipos de espumas de poliuretano en dos tipos:

Espumas en caliente: son aquellas que liberan calor durante su reacción, fabricadas en piezas de gran tamaño, destinadas a ser cortadas posteriormente. Se fabrican en un proceso continuo, mediante un dispositivo llamado espumadora, que básicamente es la unión de varias máquinas, de las cuales la primera es un mezclador, que aporta y mezcla los diferentes compuestos de la mezcla. La segunda es un sistema de cintas sin fin, que arrastra la espuma durante su crecimiento, limitándolo para darle al bloque la forma deseada. La parte final de la espumadora es un dispositivo de corte, para cortar el bloque a la longitud deseada. Generalmente son las más baratas, las más utilizadas y conocidas por el público.

Espumas en frío: son aquellas que apenas liberan calor en la reacción, se utilizan para crear piezas a partir de moldes; como rellenos de otros artículos; como aislantes, etc. Se fabrican mediante una espumadora sencilla, que consiste en un dispositivo mezclador. Normalmente suelen ser de mayor calidad y duración que las espumas en caliente, aunque su coste es bastante mayor.

### Características y usos.

Las espumas de poliuretano son un material muy versátil ya que, según los aditivos y los sistemas de fabricación utilizados, se pueden conseguir características muy distintas y espumas destinadas a usos muy diferentes. Desde los bien conocidos bloques de espuma elástica para colchones hasta espumas casi rígidas para juguetería, automoción o calzados.

Para comparar las distintas espumas se suele utilizar mucho la densidad, pero sólo sirve como elemento comparativo cuando se habla de espumas con la misma composición, ya que distintas fórmulas dan características diferentes. En unas espumas se busca la mayor duración posible, en otras el precio más económico, en otras la transpirabilidad, la capacidad aislante, la facilidad de perfilar o dar forma, la ligereza, etc.

La espuma de poliuretano tiene múltiples usos en el mundo actual. Algunos de ellos son:

- Colchones como relleno principal o como integrante de los acolchados
- Muebles en asientos de sofás y sillas, relleno de acolchados, etc.
- Aislantes térmicos (frigoríficos y construcción)
- Aislantes eléctricos (armarios y cuadros de distribución)
- Automoción como elemento principal de salpicaderos, asientos, etc.
- Muchos artículos más como juguetes, prendas de vestir, esponjas, calzados, almohadas, cojines, envases
- En general todo tipo de acolchados o rellenos.

Las espumas de poliuretano flexibles en la fabricación de colchones, tapicerías, etc. han desplazado totalmente del mercado a otros productos competidores por su facilidad de producción, duración y ligereza.

### 3.10.- Moldeo por inyección con reacción (RIM).

La rapidez de las reacciones entre los diisocianatos y los polioles y los agentes de reticulación, en presencia de catalizadores, obliga a mantener separados los reactivos hasta el momento de su entrada en los moldes a través de unas boquillas mezcladoras que los inyectan a presión, a la vez que los dosifican, para mantener la debida proporción de ambos en todo momento.

La masa reaccionante se desplaza por el interior del molde mientras se produce la poliadicción y reticulación. La presión a cada uno de los componentes de la resina se la proporciona un sistema de bombas convencionales, pues todos se manejan en estado líquido. Esta técnica es la que se utiliza sistemáticamente para el moldeo y curado de las resinas y espumas de poliuretano y se designa con las siglas RIM, de “Reaction Injection Molding” y es una técnica para producir piezas de plástico mediante la inyección a baja presión de resinas termoestables en moldes.

Se pueden utilizar distintos tipos de moldes (de acero o de aluminio mecanizado, fundición de aluminio, caucho de silicona, resina epoxi, etc.), no obstante, son los moldes de resina los que se usan con más frecuencia. Principalmente se realizan moldes para series pequeñas construidos a partir de un modelo producido mediante métodos de prototipado rápido.

Los moldes pueden ser abiertos o cerrados. En este último caso se obtienen espumas integrales, cuya densidad puede controlarse variando la concentración del gasificador. Para obtener un tamaño uniforme de las células o burbujas, debe adicionarse un tensoactivo que, modernamente, casi siempre es a base de siliconas.

Se obtienen piezas de grandes dimensiones, resistentes que pueden ensayarse, mecanizarse, recibir tratamientos posteriores (arenados, deposiciones, metálicas) y pintarse. Destacamos la flexibilidad de los modelos obtenidos, aunque no de manera multidireccional.

Las resinas de poliuretano, con sus diferentes formulaciones, nos permiten obtener una variedad de plásticos, desde elastómeros hasta policarbonatos.

### Proceso (Figura 3.10.1).

En primer lugar, las dos partes del polímero se mezclan entre sí. La mezcla se inyecta en el molde bajo alta presión que utiliza un mezclador intensivo. La mezcla se deja reposar en el molde el tiempo suficiente para que se expanda y cure.

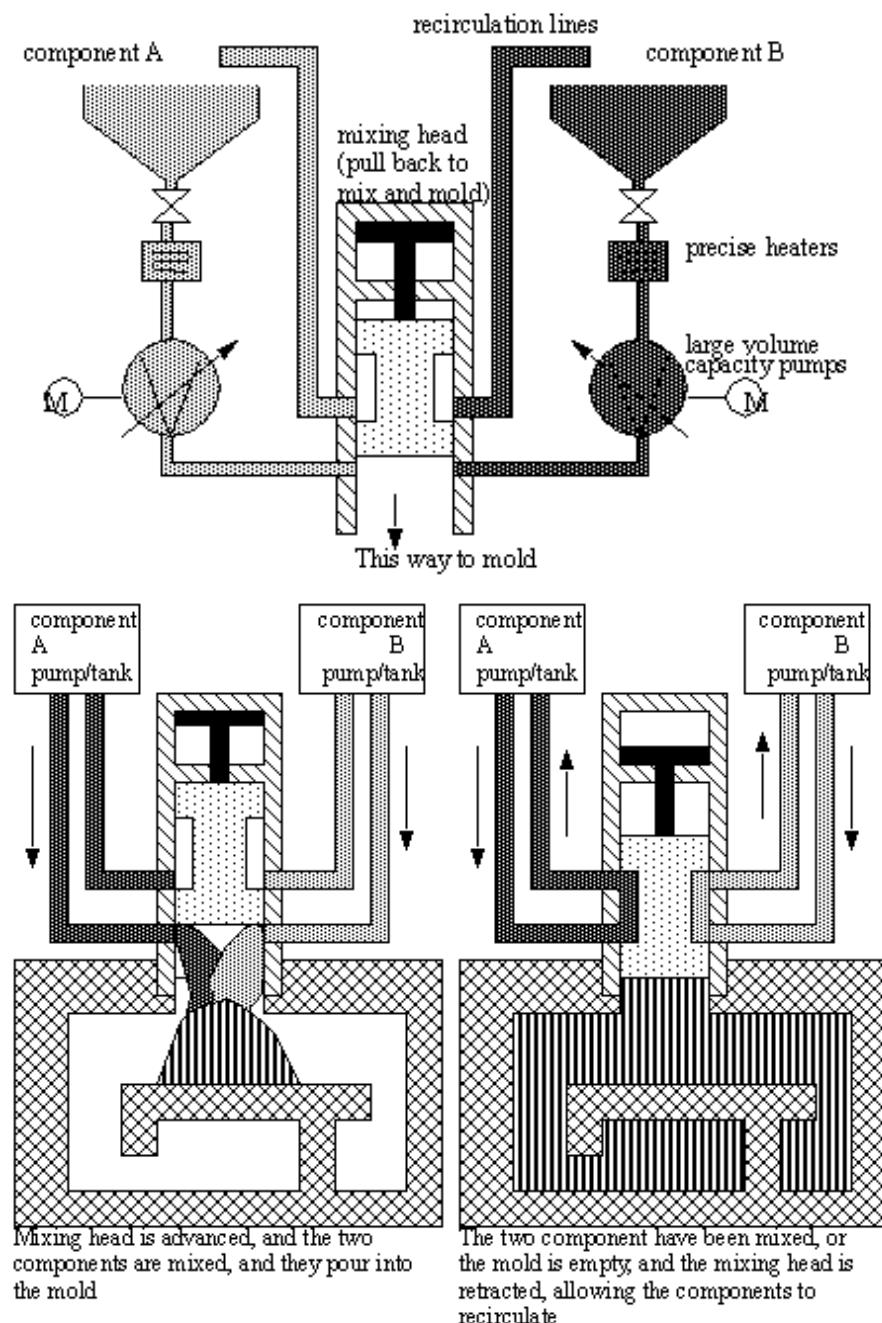


Figura 3.10.1.- Esquema del proceso de moldeo por inyección con reacción (RIM).

El espesor de la piel se regula mediante la temperatura del molde, que se mantiene más frío que la masa reaccionante, pues resulta difícil evacuar el calor generado en la reacción, debido a la escasa conductividad del polímero. Por la misma razón, los ciclos de moldeo son largos, debiéndose optimizar la variación de temperatura del molde con el tiempo, para poder acortarlos sin detrimento de las características del material. Cuando las piezas moldeadas disponen de rigidez suficiente, se abren los moldes y se extraen, sometiéndolas a un proceso de postcurado a temperatura controlada, en el que mejoran su módulo de rigidez y su estabilidad dimensional.

Existen distintas modalidades de RIM, según se inyecten los componentes parcialmente mezclados o en forma de prepolímeros, pero siempre con el catalizador y el agente reticulante junto con la totalidad o con parte del poliol, separados de los isocianatos.

Una variante de la tecnología del RIM es aquella en la que se adiciona a un componente (en el que abunda más el poliol) cierta cantidad de polvo o fibra corta de vidrio, o de cualquier otro material fibrilar reforzante (de muy pocos milímetros de longitud y hasta un 15 % del peso del conjunto). Se

designa habitualmente con las siglas RRIM (moldeo por inyección de reacción reforzada ), y los equipos en los que se lleva a cabo difieren ligeramente de los convencionales, debido a la mayor viscosidad de los componentes y a la abrasión de las fibras, cuyos inconvenientes deben minimizarse. Este proceso se utiliza generalmente para producir paneles de espuma rígida de automoción.

Entre las ventajas de las espumas de poliuretanos reforzados con fibra de vidrio debe citarse la mejora de sus propiedades mecánicas, aunque la deformación en la rotura disminuye notoriamente.

Una técnica derivada del RRIM es el moldeo por inyección de reacción estructural (SRIM), que utiliza mallas de fibra como agente de refuerzo. La malla de fibra es primero ordenada en el molde y luego la mezcla de polímero es moldeado por inyección sobre la misma.

El material más común que se procesa mediante la técnica del RIM es el poliuretano (conocido generalmente como PU-RIM), pero también poliureas, poliisocianuratos, poliésteres, poliepóxidos y nylon 6. Para el poliuretano uno de los componentes de la mezcla es poliisocianato y el otro componente es una mezcla de poliol, surfactante, catalizador y agente de expansión.

Otro material de gran importancia moldeado por inyección reactiva es el polidiclopentadieno (PDCPD). Los polímeros PDCPD tienen una alta rigidez, excelente resistencia al impacto, así como un buen aspecto superficial y resistencia a la corrosión, lo que lo hace ideal para una amplia gama de aplicaciones.

Mediante el uso de catalizadores es posible controlar el punto de inicio de la reacción. Esto hace posible hacer grandes piezas de plástico (100 kg y superior) en un corto periodo de tiempo. El diclopentadieno y comonómeros son los materiales inyectados dentro del molde para reaccionar obteniéndose el polímero.

Ventajas:

- Plazos cortos, Moldes de bajo costo
- Propiedades parecidas al producto final
- Buena precisión en los modelos
- Especialmente adecuado para piezas grandes
- Procesos automatizados
- Alto volumen de producción

Desventajas:

- Alta inversión
- Conocimientos técnicos especializados.

### Proceso RIM poliuretano (PU-RIM).

Los dos reactivos líquidos (isocianato y poliol) se almacenan en tanques separados con temperatura de alimentación controlada y equipado con agitadores. Desde estos tanques, el poliol e isocianato son alimentados a través de las líneas de suministro a las unidades de medición que, suministran la cantidad precisa de reactivos y presión necesaria, al cabezal mezclador.

Cuando comienza la inyección y las válvulas del cabezal mezclador se abren, los reactivos líquidos entran en una cámara en el cabezal mezclador a presiones de entre 10 y 20 MPa en el que se mezclan intensamente por el choque de alta velocidad. De la cámara de mezcla, el líquido fluye al molde a presión atmosférica, aproximadamente, y se somete a una reacción química exotérmica, que forman el polímero de poliuretano en el molde. Tiempos de disparo y de ciclo varían, dependiendo del tamaño de la pieza y el sistema de poliuretano utilizado. Un molde de mediano para una pieza elastomérica puede ser llenado en un segundo o menos y estar listo para desmoldar en 30 - 60 segundos.

En la figura 3.10.2 puede verse un esquema del proceso de fabricación PU-RIM

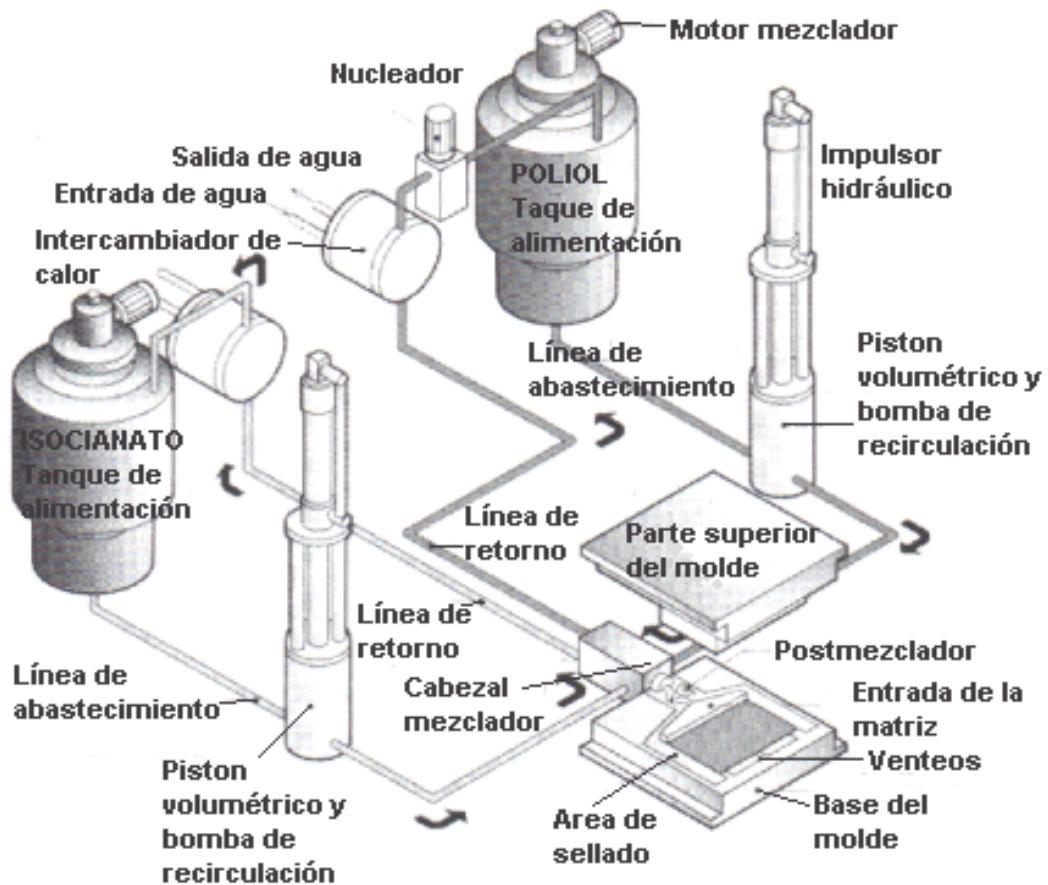


Figura 3.10.2.- Esquema del proceso PU-RIM

En la figura 3.10.3 puede verse una máquina inyectora del proceso de fabricación RIM.



Figura 3.10.3.- Máquina inyectora del proceso RIM.

El moldeo por inyección reactiva puede producir piezas fuertes, flexibles y ligeras que pueden ser fácilmente pintadas. También tiene la ventaja de tiempos de ciclo rápido en comparación con los típicos materiales conformados por vacío. La mezcla de dos componentes se inyecta en el molde tiene una viscosidad mucho más baja que fundidos polímeros termoplásticos, por lo tanto, piezas grandes, de peso ligero y de pared delgada puede ser procesado con éxito por RIM. Esta mezcla menos viscosa también requiere menos fuerza de cierre, lo que lleva a un equipo más pequeño y por último, reducir el costo del proceso. Otra ventaja del procesado de espuma por RIM es que la pieza puede tener una capa de alta densidad y un núcleo de baja densidad.

En la figura 3.10.4 pueden verse diversos productos fabricados mediante la técnica de procesamiento del RIM.



Techo y armazón de un tractor



Contenedores



Carcasas de aparatos electrónicos (teléfonos, fotocopiadoras, computadoras, ratón, etc.)

Figura 3.10.4.- Productos fabricados mediante la técnica de procesamiento del RIM.



Manija de puerta de autobús

Figura 3.10.4.- Productos fabricados mediante la técnica de procesamiento del RIM (Continuación)

## 4.- Elastómeros.

### 4.1.- Introducción.

Los materiales elastómeros o gomas constituyen un grupo característico dentro del conjunto de los materiales poliméricos. Se dividen en elastómeros naturales y sintéticos. El 68 % de su producción total se consume exclusivamente en la fabricación de neumáticos ([Figura 4.1.1](#)). Los elastómeros son los componentes fundamentales de los cauchos.



Figura 4.1.1.- Neumáticos

Un material puede considerarse como elastómero (polímero que muestra un comportamiento elástico) cuando es capaz de deformarse de manera notable por efecto de los esfuerzos que actúan sobre él, recuperando, además, su forma inicial tan pronto como cesan de ejercerse dichos esfuerzos ([Figura 4.1.2](#)). Concretamente, en ensayos de tracción, la relación entre la longitud final de una probeta y la inicial puede llegar a valores del orden de 500-1000 %, sin que se produzca la rotura y sin que aparezcan deformaciones permanentes una vez terminado el ensayo.

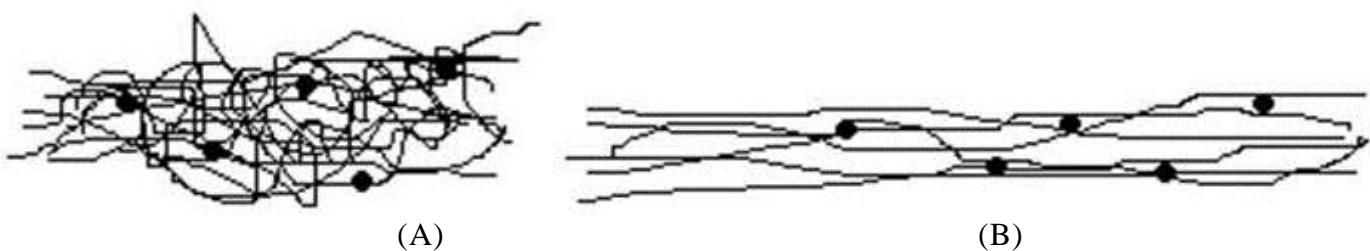


Figura 4.1.2.- A es un dibujo esquemático de un elastómero no sometido a tensión. Los puntos representan los enlaces. B es el mismo elastómero sometido a tensión. Cuando se deja de aplicar esta tensión, el elastómero regresa a la posición A

Muchos materiales termoplásticos, constituidos por macromoléculas lineales, alcanzan deformaciones importantes cuando se encuentran a temperaturas comprendidas entre la de transición vítrea y la de reblandecimiento, pero, sin embargo, no pueden ser considerados como elastómeros, pues, una vez que desaparecen las tensiones a las que han estado sometidos, queda una deformación permanente no recuperable, tanto mayor cuanto mayor haya sido la duración de la aplicación de dichas tensiones. Este efecto es consecuencia de la fluencia viscosa que ha tenido lugar simultáneamente con una cierta deformación elástica o recuperable, es decir, del comportamiento viscoso-elástico del material.

El comportamiento de los materiales termoplásticos se justifica por el deslizamiento relativo que se produce en las macromoléculas lineales que los constituyen, a la vez que se desovillan, tan pronto las tensiones existentes superan las relativamente débiles fuerzas de atracción (de Van der Waals, de carácter polar o puentes de hidrógeno) que tienden a mantenerlas unidas entre sí. En la figura 4.1.3 pueden verse los mecanismos de deformación de los materiales poliméricos.

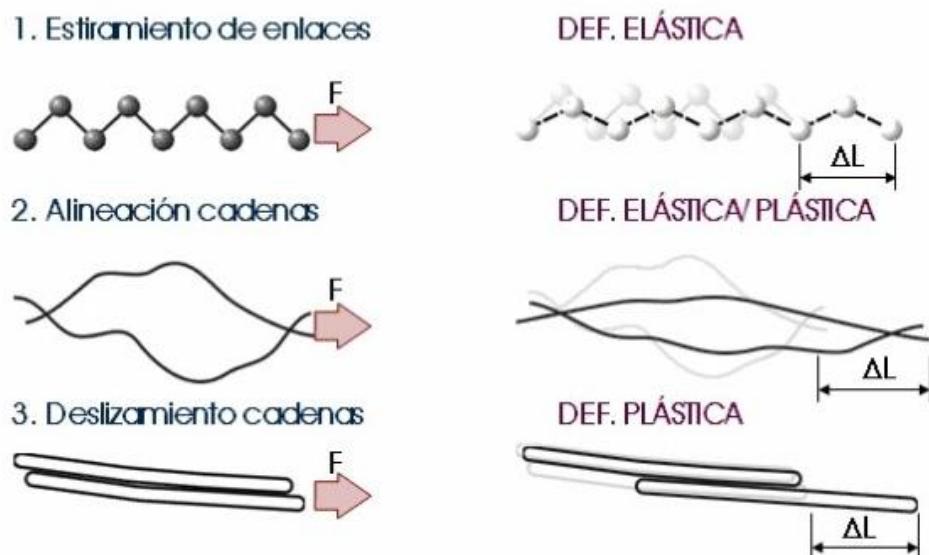


Figura 4.1.3.- Mecanismos de deformación de los materiales poliméricos.

Para que no se produzca la fluencia viscosa frente a tensiones relativamente importantes es necesario que las macromoléculas lineales queden unidas mediante enlaces covalentes, mucho más resistentes que las fuerzas de Van der Waals y que las atracciones polares, dando lugar a macromoléculas reticuladas espacialmente.

Si estas reticulaciones son muy abundantes y, en consecuencia, los segmentos moleculares entre ellas son excesivamente cortos, su movilidad será muy reducida y el material apenas se deformará ante un determinado estado de tensiones. Este es el caso de los materiales termoestables o termoendurecibles, caracterizados por un comportamiento elástico con mayores módulos y menores alargamientos a la rotura.

Si, por el contrario, las reticulaciones son escasas y los segmentos moleculares entre ellas son suficientemente largos, quedando ovillados sobre sí mismos y entrelazados con otros segmentos, al aplicar un determinado estado de tensiones a una temperatura superior a la de transición vítrea podrán desovillarse y extenderse, dando lugar a grandes deformaciones, que quedan frenadas por las uniones covalentes existentes en las reticulaciones, sin que se produzca la fluencia viscosa. Al desaparecer el estado de tensiones, los segmentos moleculares recuperarán su situación de equilibrio (mínimo nivel energético), volviendo a ovillarse sobre sí mismos, con lo que la deformación también desaparecerá.

Por otra parte, cuando el material polimérico presenta un alto grado de cristalinidad con abundantes zonas cristalinas (cristalitos y esferulitas), en las que los segmentos moleculares adquieren una disposición ordenada y compacta quedando unidos entre si mediante considerables fuerzas de atracción mutua, las posibilidades de que puedan producirse grandes deformaciones se reducen y su comportamiento deja de ser elastomérico.

En resumen, los elastómeros deben ser polímeros amorfos, con temperatura de transición vítrea inferior a la de trabajo o ambiente y deben estar constituidos por estructuras lineales con cadenas muy largas y enrolladas y una estructura poco reticulada (en mucha menor extensión que los materiales termoestables) con una distancia entre nudos muy grande (una reticulación cada 100 o 200 átomos de carbono), con segmentos moleculares largos y voluminosos. La longitud de las cadenas es grande entre las uniones transversales (Figura 4.1.4).

La extraordinaria elasticidad de estos materiales se logra tras el proceso de vulcanización, descubierto por Goodyear (1800-1860) en el año 1839, consistente en la adición de una pequeña cantidad de azufre para obtener puntos de unión intermolecular muy dispersos. La vulcanización además dificulta los movimientos de las macromoléculas y con ellos la cristalización, causa del endurecimiento y pérdida de elasticidad de las gomas al ser sometidas a temperaturas bajas (inferiores a 0 °C).

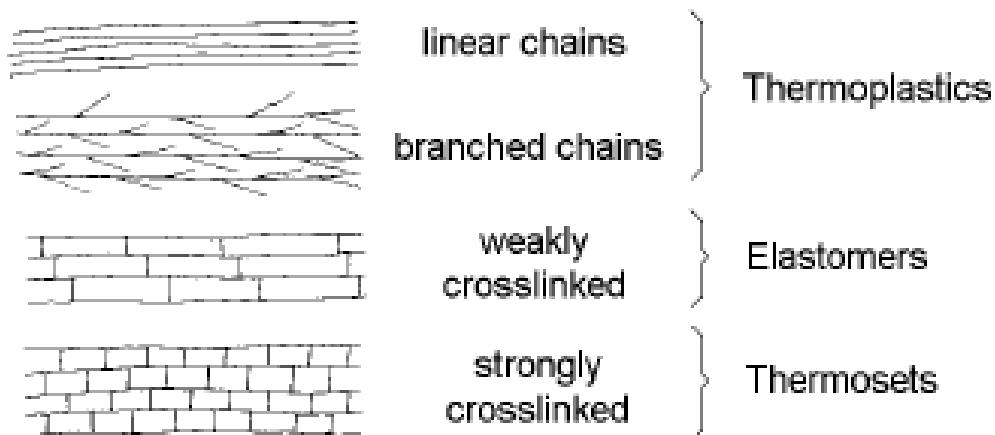


Figura 4.1.4.- Ilustración esquemática de los diferentes tipos de polímeros.

#### 4.2.- Propiedades características.

Los elastómeros son materiales amorfos con una temperatura de transición vítreo  $T_g$  muy inferior a la temperatura ambiente. Son muy blandos, tienen el menor módulo elástico de todos los materiales sólidos y experimentan extraordinarias deformaciones elásticas (reversibles), alcanzándose alargamientos del 500 – 1000 %.

Cuando un elastómero no contiene enlaces cruzados, la aplicación de una fuerza causa a la vez deformación elástica y plástica. Una vez eliminada la carga, el elastómero queda con una deformación permanente ([Figura 4.2.1.a](#)). Sin embargo, cuando existen enlaces cruzados, el elastómero quizás puede sufrir una deformación elástica grande, pero al eliminar la carga, el elastómero vuelve a su forma original ([Figura 4.2.1.b](#)).

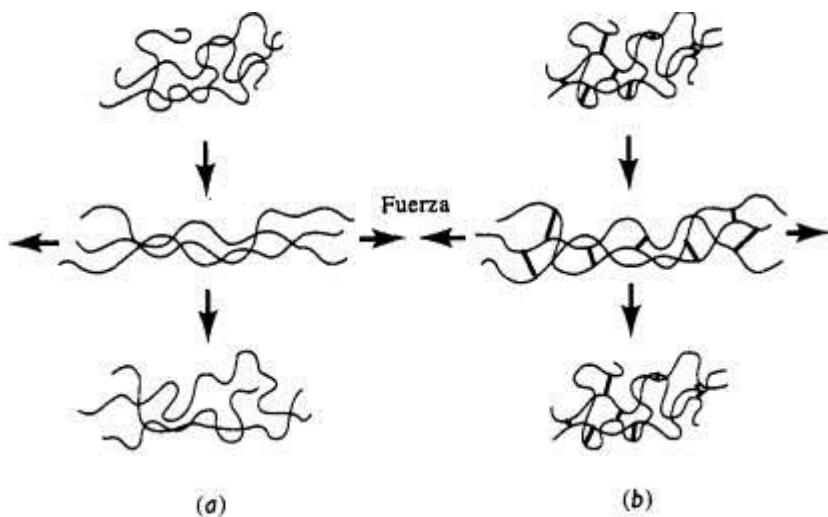


Figura 4.2.1.- Deformación de un elastómero:

(a) No contiene enlaces cruzados (b) Cuando existen enlaces cruzados

La región elástica de las gomas no siguen la ley de Hooke y la curva tensión- deformación general es como la que se presenta en [la figura 4.2.2](#). Por otro lado, la deformación tiene lugar a volumen constante y no con aumento de volumen, como es normal para la deformación elástica de los sólidos.

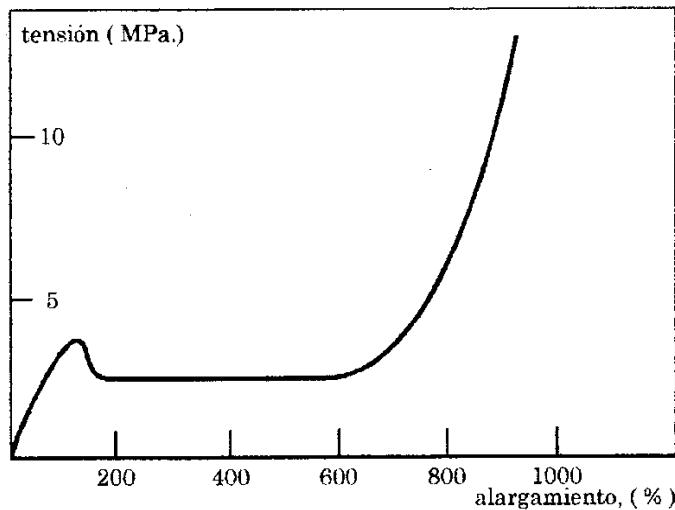


Figura 4.2.2.- Curva tensión- deformación de un elastómero

El módulo elástico de los elastómeros se obtiene mediante la expresión:

$$E = kNT \quad (4.2.1)$$

donde:  $k$  es una constante característica,  $N$  es el número de enlaces intermoleculares por unidad de volumen (puentes de azufre) y  $T$  es la temperatura absoluta.

El aumento del módulo elástico de los elastómeros con la temperatura es un fenómeno extraño derivado del efecto Goung-Joule: una barra de goma, estirada bajo un peso suspendido, se contrae al calentarla y se alarga cuando se enfriá (cambios reversibles). Para explicar este extraño comportamiento téngase en cuenta que al elevar la temperatura de la goma estirada (cadenas más o menos alineadas) le suministramos una cantidad de energía suplementaria que les permite moverse y adoptar una conformación más estable (cadenas revueltas y entrelazadas, mayor entropía). La barra entonces se contraerá.

Otra característica de los elastómeros es el envejecimiento. El isopreno, monómero constitutivo de la goma natural, posee dos dobles enlaces de los que sólo gasta uno en la polimerización y formación de largas cadenas. Luego, en el proceso de vulcanización, sólo unos pocos de éstos dobles enlaces se abren para constituir los puentes intermoleculares, por lo que finalmente éstos materiales retienen en su estructura muchos dobles enlaces. El envejecimiento de las gomas se debe al efecto del oxígeno (del aire), la luz y el calor que actúan lentamente rompiendo aquellos dobles enlaces y formando más puentes de unión intermoleculares. Esta acción se traduce en la pérdida de elasticidad y el aumento de rigidez consecuencia del mayor grado de entrelazado.

Otra característica notable de los elastómeros es el hinchamiento por absorción de líquidos, como por ejemplo, disolventes orgánicos ordinarios (benceno, gasolina, ....), que al introducirse dentro de su estructura la expanden. Las moléculas de los líquidos se introducen en la estructura de la goma, cuyas macromoléculas se desenrollan para permitir su alojamiento. Algunos tipos de gomas llegan a ver multiplicado por 10 su volumen inicial (Figura 4.2.3). Cuanto mayor sea el número de uniones intermoleculares (grado de vulcanizado), menor será la posibilidad de movimientos estructurales y el hinchamiento disminuirá.

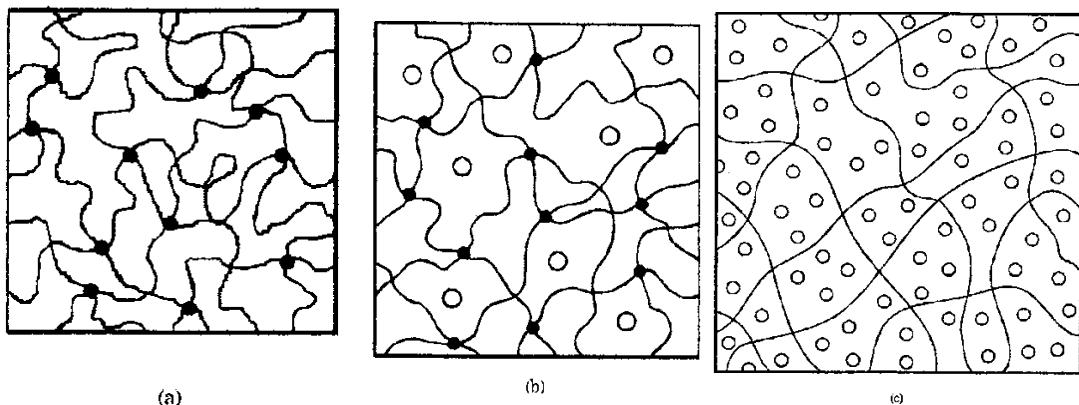


Figura 4.2.3.- Expansión de una red con enlaces covalentes cruzados en el hinchamiento. (a) Sin hinchamiento  
(b) Moderado grado de hinchamiento, (c) Alto grado de hinchamiento

#### 4.3.- Caucho. Vulcanización.

El caucho es un hidrocarburo de gran importancia, que se obtiene del látex de ciertos árboles de la zona tropical. El látex natural es una suspensión acuosa coloidal compuesta de grasas, ceras y diversas resinas gomosas obtenida a partir del citoplasma de las células laticíferas presentes en algunas plantas angiospermás y hongos. Frecuentemente, es blanco, aunque también puede presentar tonos anaranjados, rojizos o amarillentos dependiendo de la especie, y de apariencia lechosa. En la tabla 4.3.1 puede verse la composición del látex de diferentes géneros.

Tabla 4.3.1.- Composiciones porcentuales del látex de diferentes géneros.

Género	Porcentaje de caucho	Porcentaje de resina	Porcentaje de albúmina
Hevea	94	2	1
Manihot	76	10	8
Castilloa	86	12	-
Ficus	84	11	-
Landolphia	80	6	

En ningún caso, se debe confundir al látex con otras sustancias como pueden ser el caucho, la resina o las gomas vegetales, ya que el hecho de que tengan composiciones químicas, apariencia y funciones similares no quiere decir que se trate del mismo compuesto. El caucho o hule (hidrocarburo con fórmula  $C_5H_8$ ) es una sustancia natural (aunque existe una variedad sintética obtenida a partir de hidrocarburos insaturados) caracterizada por su insolubilidad en agua, su resistencia eléctrica y su elasticidad, que se encuentra en forma de suspensión coloidal en el látex.

Debido a sus múltiples aplicaciones comerciales (los neumáticos, la ropa impermeable y ciertos productos adhesivos están constituidos por esta sustancia), el látex es extraído de las plantas productoras con el objetivo de obtener las partículas de caucho que se encuentran dispersas en él. Las resinas naturales engloban a un grupo de sustancias con composiciones químicas diferentes, aunque generalmente todas ellas presentan carbono, hidrógeno y oxígeno. Éstas manan de las heridas de las plantas productoras, evitando la entrada de organismos patógenos en el vegetal y la pérdida excesiva de savia.

Finalmente, las gomas vegetales son una sustancia gelatinosa que es exudada por algunas especies vegetales, que se encuentra compuesta por ácidos orgánicos complejos y sales variadas (por ejemplo, la goma arábiga está formada por sales cálcicas, potásicas y magnésicas de arabina). Incoloras e inodoras, las gomas tienen una textura semejante a la cola cuando se mojan o humedecen (son muy solubles en agua, a diferencia del látex).

El látex de ciertas plantas resulta tóxico y venenoso, como el del cardón (*Euphorbia canariensis*), que es utilizado para cazar peces, o el de *Calotropis gigantea*, que los nativos del sur de Asia usan para envenenar las puntas de sus flechas. En otras ocasiones es dulce y comestible, como el producido por el árbol de la leche, o sumamente acre e irritante, como sucede en el caso de la higuera (*Ficus carica*).

La mayor parte del látex de empleo comercial se extrae de la siringa (*Hevea brasiliensis*) y es dedicado a la obtención de caucho. Sin embargo, también existen otros productos derivados del látex natural como la gutapercha (material amarillo o pardo producido a partir del látex de *Palaquium oblongifolia*), la balata (material duro muy similar al caucho que se obtiene principalmente del látex de *Manilkara bidentata*) y el chicle (sustancia de color rosáceo o pardo extraída del látex de *Achras sapota*) que tienen gran importancia comercial.

Cuando se calienta el látex, o se le añade ácido acético, los hidrocarburos en suspensión, con pequeñas cantidades de otras substancias, se coagulan y pueden extraerse del líquido. El producto obtenido es el caucho bruto del comercio, viscoso y pegajoso, blando en caliente y duro y quebradizo en frío. Al estirarlo, no vuelve a adquirir después la forma primitiva.

El árbol del caucho, (*Hevea brasiliensis*), de 20 a 30 m de altura (excepcionalmente 45 m). El tronco es recto y cilíndrico de 30 a 60 cm de diámetro, de madera blanca y liviana. Su látex es blanco o amarillento y abundante hasta los 25 años de edad del árbol. De él se fabrica el caucho, después de “sangrar” el tronco mediante incisiones angulares en V. Este látex contiene 30 a 36% de hidrocarburo del caucho, 0.5% de cenizas, 1.5 % de proteínas, 2 % de resina y 0.5 % de quebrachitol. El caucho también puede obtenerse del látex de otros árboles y arbustos como el Guayule y la Guatapercha. En [la figura 4.3.1](#) puede verse una plantación de Heveas en el Sureste Asiático y la operación de sangrado.

Este árbol es originario de la cuenca hidrográfica del río Amazonas, donde existía en abundancia y con exclusividad, características que generaron el auge o fiebre del caucho, periodo de la historia sudamericana de mucha riqueza y pujanza para empresarios que se asentaron en la región amazónica y a la vez de desastre para la población indígena que sufrió exterminios y esclavitud, hasta que los ingleses se apoderaron del lucrativo negocio, al sacar ilegalmente de Brasil semillas de este árbol, en 1876, para establecer plantaciones en Malasia, Birmania, Ceilán y África subsahariana. Para 1914 la cantidad de caucho obtenido de plantaciones ya superaba la extraída de árboles silvestres.



(a)

(b)

Figura 4.3.1.- (a) Plantación de Heveas en el Sureste Asiático (b) Sangrado del Hevea

El producto, observado ya por COLÓN en las Indias Occidentales, permaneció prácticamente sin valor hasta que en 1839, el americano Charles GOODYEAR (1800-1860) descubrió que amasando bien el caucho con azufre y calentándolo a una temperatura superior a 100 °C, el azufre se combina químicamente con el caucho y el producto que resulta tiene propiedades mucho más útiles, ya que no se deforma por el calor, no es quebradizo en frío y sobre todo, no es pegajoso. Además, si se estira un trozo, recupera después de la tensión su forma primitiva.

Charles Goodyear (1800-1860) estuvo intentando varios años vender la idea de hacer del caucho un compuesto estable a la temperatura. Debido a esto Charles Goodyear, incurrió en deudas llevándolo a la ruina. Sus hijos sobrevivieron sólo porque los granjeros de esas regiones les dejaban recoger patatas para comer. En 1839 en Massachusetts, Goodyear hizo una mezcla de caucho con azufre y un óxido metálico y pinto una pieza de tela con esta mezcla. Accidentalmente alguien dejó esta pieza en la parte superior de una estufa caliente.

Goodyear envió a su agente Stephen Moulton a Inglaterra para intentar venderles la idea a Thomas Hancock y Charles Macintosh Hancock analizó entonces el caucho en su laboratorio y encontró que el azufre había sido el causante de la estabilidad a la temperatura del caucho y sacó como propia su patente en Inglaterra.

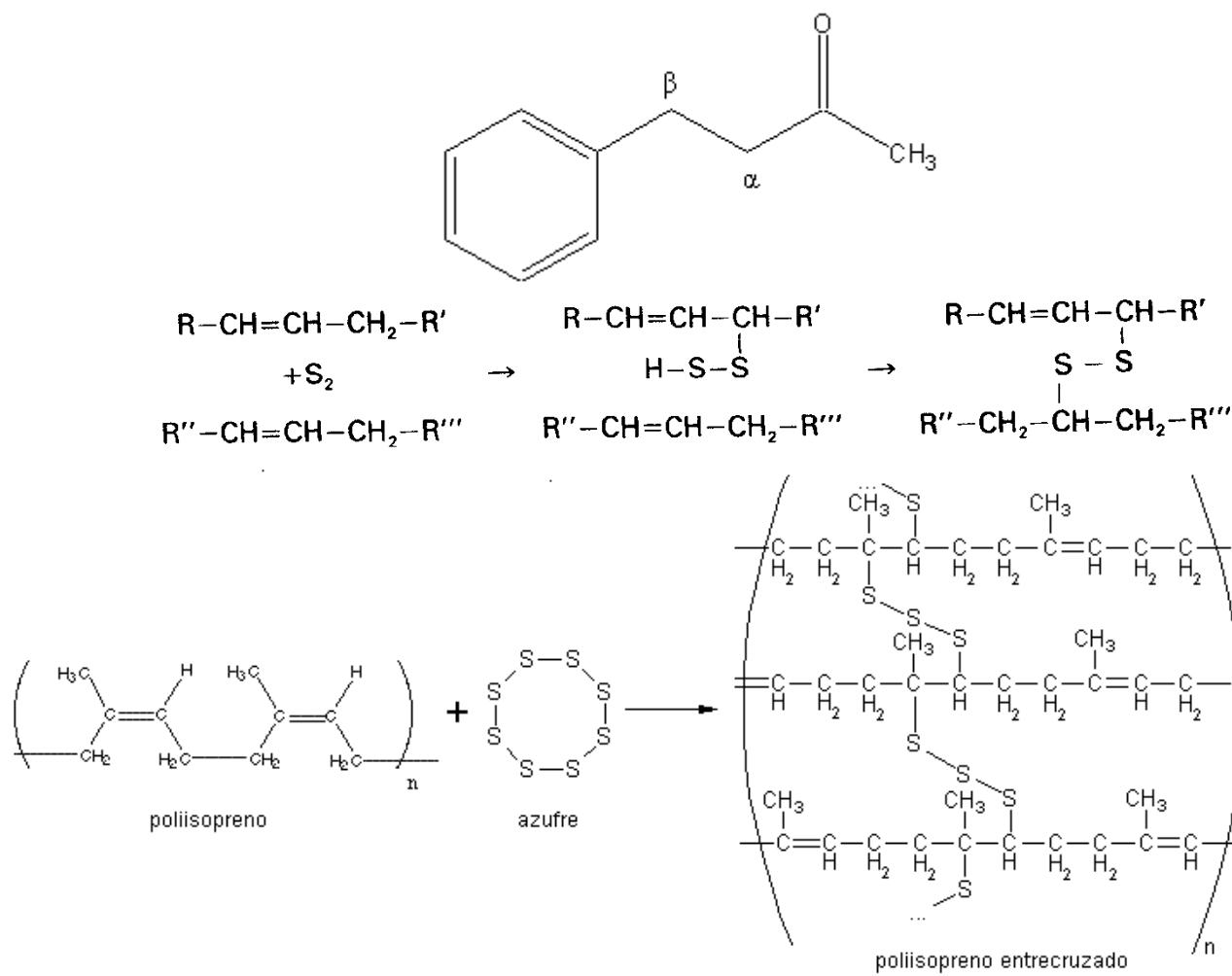
El nombre de vulcanización se le dio a este proceso en honor a Vulcano, el dios Romano del fuego y de la metalurgia. Gracias a los descubrimientos de Hancock y de Goodyear, el inmenso campo de las aplicaciones del caucho quedó abierto al futuro.

Durante el transcurso de la Primera Guerra Mundial, Alemania sufrió un intenso bloqueo comercial que le impidió importar látex del continente americano y del asiático, necesario para la obtención de o. Como este material era imprescindible para la fabricación de armamento militar (desde acorazados a aeronaves), los ingenieros y químicos alemanes centraron sus esfuerzos en producir un látex sintético a partir de derivados del petróleo y lo consiguieron. A partir de este momento, el látex natural comenzaría a ser sustituido paulatinamente por el látex sintético como materia prima principal para la obtención del caucho. Sin embargo, cuando el precio del petróleo aumentaba muchos países recurrián a la importación de látex natural para la fabricación de diversos productos.

Puesto que los polímeros reticulados no pueden llegar a fundir, las técnicas de transformación de los elastómeros están basadas en la manipulación de prepolímeros de bajo peso molecular, preponderantemente lineales, que se trabajan con las mismas técnicas que los termoplásticos, realizándose finalmente una etapa adicional en la que se produce la reticulación que proporciona al elastómero su estructura definitiva. Dicha etapa se denomina **vulcanización** y se lleva a cabo mediante ciertas sustancias (agentes vulcanizantes), en adecuadas condiciones de presión y temperatura, generalmente dentro de moldes que dan forma a las piezas.

La manera más habitual de reticular las moléculas del prepolímero, es la vulcanización con azufre, o mediante compuestos que liberan este elemento en las condiciones en que se realiza la operación, siempre que el prepolímero disponga en su estructura de dobles enlaces insaturados.

El mecanismo de las reacciones que tienen lugar durante la vulcanización no se conoce con exactitud, si bien se admite que uno o varios átomos de azufre se incorporan en los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) situados en posición  $\beta$  con respecto a los dobles enlaces, donde el enlace H - C es más débil, dando lugar a compuestos de tipo mercaptano, que se unen posteriormente al doble enlace de otra molécula vecina y provocan la reticulación. En química orgánica, la posición  $\alpha$  se refiere al primer átomo (principalmente carbono) unido al grupo funcional. Por extensión, el segundo átomo está en la posición  $\beta$ , y así consecutivamente. En el diagrama siguiente están marcados los carbonos alfa y beta a la izquierda del grupo carbonilo.



El azufre en forma elemental no reacciona porque se encuentra en forma de  $S_8$ . El anillo de  $S_8$  tiene una estabilidad relativamente grande, calculándose una energía de 268 kJ/mol para romperlo, lo que explica la inercia reactiva del azufre. Para convertir al azufre en más reactivo debe emplearse una considerable energía de activación capaz de romper el anillo, proceso que se realiza por la acción del calor en presencia de óxidos metálicos y acelerantes.

La reacción entre el caucho sin vulcanizar y el azufre es lenta. Aún con un 8 % de azufre requiere varias horas para alcanzar un grado de reticulación suficiente, por lo que se utilizan acelerantes que, añadidos en pequeñas cantidades, disminuyen el tiempo y la cantidad de azufre empleado (evitando así la eflorescencia del exceso en el producto terminado). Entre los acelerantes de vulcanización se pueden citar los siguientes: el MBT (2-mercaptobenzotiazol), el MBTS (disulfuro de benzotiacilo) y el TMTD (sulfuro de thiuram).

Los acelerantes no deben actuar inmediatamente sino después de un cierto período de inducción, evitándose así la vulcanización precoz que dificultaría la homogeneización del prepolímero y su conformado, por pérdida de fluidez.

Otro requisito exigido a los acelerantes es que bajo su acción no se produzca una reversión de la vulcanización, que implica una pérdida de propiedades mecánicas, si se supera un tiempo óptimo de vulcanización.

Generalmente, la obtención de esta combinación de propiedades junto con un marcado efecto acelerante, requiere el empleo de mezclas de varios productos que, frecuentemente, presentan un notable sinergismo.

Los acelerantes se utilizan en combinación con activadores y en algunos casos especiales con retardantes.

El comportamiento durante la vulcanización se pone de manifiesto mediante ensayos efectuados en reómetros en los que se mide la evolución del par torsor, necesario para producir un determinado cizallamiento, con el tiempo de vulcanización a una temperatura determinada, obteniéndose reogramas del tipo de la figura 4.3.2.

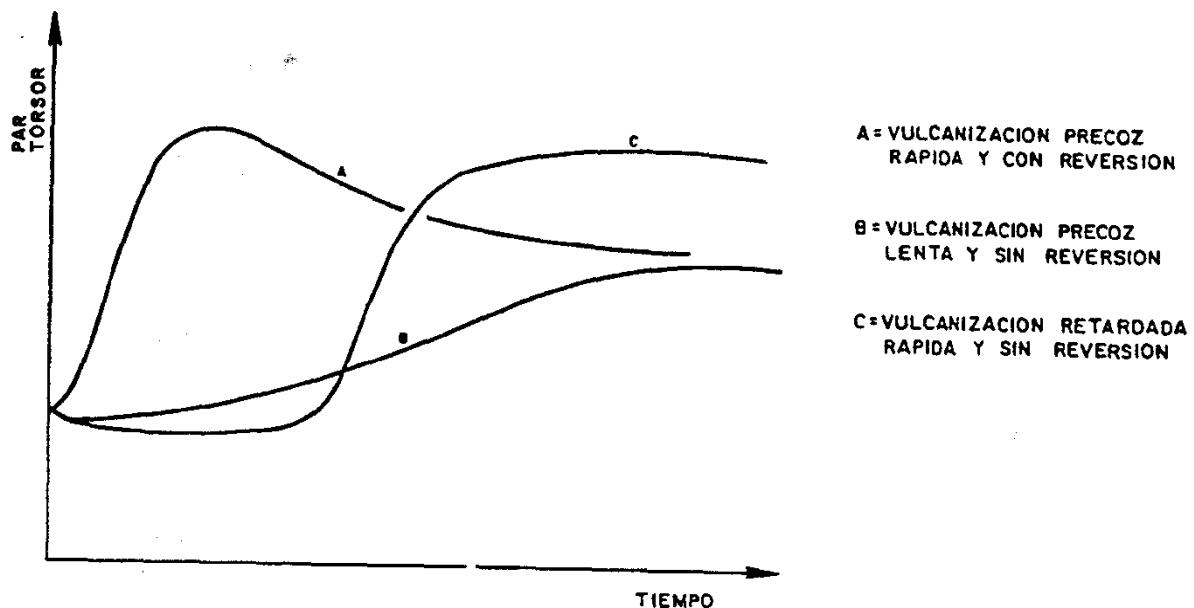


Figura 4.3.2.- Evolución del par torsor, necesario para producir un determinado cizallamiento, con el tiempo de vulcanización a una temperatura determinada

Por costumbre, se sigue denominando vulcanización la operación tendente a reticular las macromoléculas lineales de diferentes termoplásticos, al objeto de obtener materiales elastómeros, sin que intervenga para nada el azufre. Tal es el caso de los derivados monoolefínicos, cuyos polímeros lineales carecen de dobles enlaces y se reticulan mediante peróxidos orgánicos. Sin embargo, la mayor parte de los materiales elastómeros están fabricados a partir de derivados diolefínicos que, al polimerizar, mantienen en su estructura numerosos enlaces dobles, de los cuales, sólo una pequeña parte se utiliza en la reticulación. Los restantes quedan sin saturar, siendo, precisamente, la causa principal del envejecimiento de estos materiales, que se alteran por efecto del oxígeno y ozono, en presencia de la luz solar.

Cuando la técnica empleada en la transformación del elastómero es el moldeo (por compresión, transferencia o inyección) la vulcanización se efectúa en el propio molde, pero cuando la forma del producto se obtiene mediante extrusión o calandrado la vulcanización se efectúa en una etapa posterior, que puede ser continua o discontinua.

En la vulcanización discontinua se emplean autoclaves calentados con vapor o con aire caliente. Si bien esta misma técnica se utiliza desde hace muchos años para productos de pequeño espesor, como los recubrimientos de cables de poca sección, la vulcanización continua de productos de mayor espesor requiere el empleo de técnicas más eficaces en la transmisión de calor que emplean baños de sales fundidas, lechos fluidizados u ondas de alta frecuencia, para productos extruídos, y la vulcanización rotatoria para láminas calandradas.

Las diferentes propiedades de los vulcanizados varían con el tiempo de vulcanización según se indica en la figura 4.3.3. En consecuencia, el tiempo óptimo estará determinado por la característica más crítica exigida al artículo de caucho o, en algunos casos, por las condiciones impuestas por el propio proceso de fabricación.

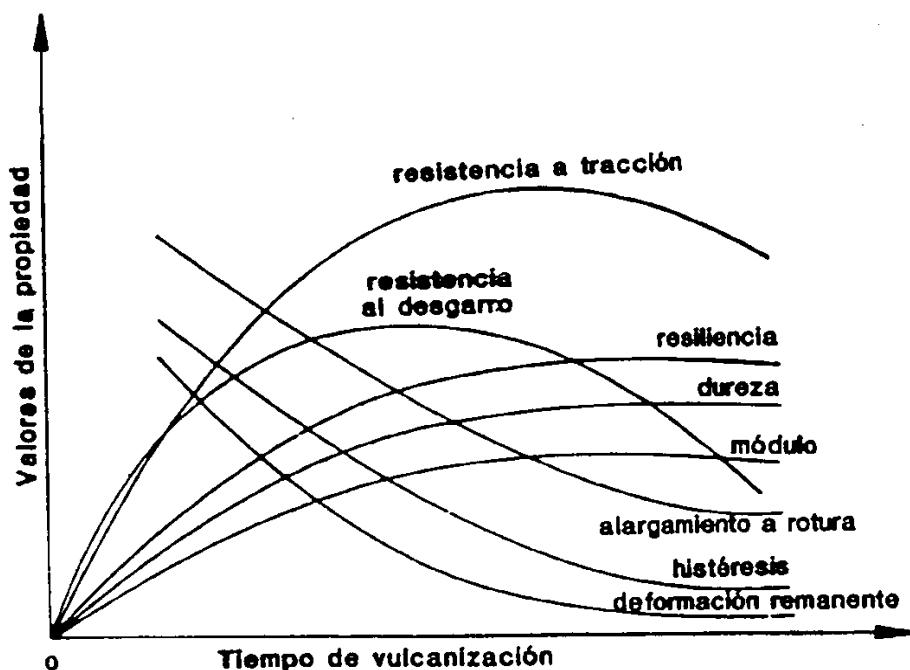


Figura 4.3.3.- Propiedades de los vulcanizados en función del tiempo de vulcanización.

#### 4.4.- Componentes y técnicas de preparación de las mezclas.

##### 4.4.1.- Introducción.

Dado que los enlaces dobles no utilizados en el proceso de vulcanización implican una tendencia a la oxidación, proceso que resulta activado por el calor, la fatiga mecánica, la luz solar y algunos metales como el cobre y el manganeso, además de los agentes y aditivos vulcanizantes ya considerados, se requiere el empleo de aditivos antioxidantes. Existe en el mercado una amplia variedad de aditivos antioxidantes y en su selección se tiene en cuenta, además del efecto protector, el manchado que pueda producir en la pieza a fabricar y en las superficies que estarán en contacto con la misma.

Con el caucho, el agente vulcanizante, los acelerantes, los activadores y los antioxidantes, se obtiene un vulcanizado de goma pura, pero, por razones técnicas y económicas, estos vulcanizados se emplean poco. En general contienen además cargas, en proporciones variables y muchas veces incluso superiores a las de los componentes anteriores. Las cargas pueden ser reforzantes y diluyentes. Las primeras mejoran las propiedades mecánicas, en especial la resistencia a la abrasión y al desgarro y en muchas ocasiones también la resistencia a la tracción. Especial importancia tiene en los elastómeros el efecto reforzante de diversos tipos de negro de carbono (o de humo), consistentes en partículas de grafito (hollín) de muy pequeño tamaño ( $0.02 - 0.05 \mu\text{m}$ ) obtenidas en condiciones especiales de baja temperatura, de forma que su superficie queda activada, probablemente debido a la presencia de grupos polares carboxilo u oxidrilo, que actúan como puntos de anclaje entre las cadenas, aumentando la resistencia a la rotura y el módulo de elasticidad, como se indica en la tabla 4.4.1.1.

Tabla 4.4.1.1.- Efecto de la proporción y de las características del negro de carbono sobre las propiedades de los elastómeros.

Característica o propiedad ↓	Mayor proporción de negro de carbono	Mayor tendencia a la aglomeración del negro de carbono	Mayor tendencia a la aglomeración del negro de carbono
Viscosidad	Aumenta	Aumenta	Aumenta
Prevulcanización	Disminuye	Disminuye	Disminuye
Tiempo de incorporación	Aumenta	Aumenta	Aumenta
Facilidad de dispersión	Disminuye	Aumenta	Disminuye
Contracción en la extrusión	Disminuye	Disminuye	Disminuye
Acabado superficial de un producto extruido	Mejora	Mejora	Mejora
Dureza	Aumenta	Aumenta	Aumenta
Rigidez	Aumenta	Aumenta	Aumenta
Resistencia a la tracción	Aumenta hasta una cierta proporción y luego disminuye	Disminuye	Aumenta
Alargamiento a la rotura	Disminuye	Disminuye	Disminuye
Resistencia al desgarro	Aumenta hasta una cierta proporción y luego disminuye	No cambia	Aumenta
Resistencia a la abrasión	Aumenta hasta una cierta proporción y luego disminuye	Aumenta	Aumenta
Resiliencia	Disminuye	No cambia	Disminuye
Histéresis	Aumenta	Aumenta	Aumenta
Conductividad eléctrica	Aumenta	Aumenta	Aumenta

Las características distintivas de los diversos tipos de negro de carbono son fundamentalmente, el tamaño de partícula, la superficie específica y el índice de estructura, que expresa la tendencia a la aglomeración de las partículas de negro de carbono.

Además del negro de carbono, se utilizan cargas reforzantes inorgánicas como la sílice precipitada y los caolines duros. Aunque su poder reforzante es inferior al del negro de carbono, la sílice precipitada tiene la particularidad interesante de que su índice de refracción coincide prácticamente con el del caucho, lo que permite preparar gomas transparentes o translúcidas. Las cargas reforzantes inorgánicas requieren normalmente el empleo de agentes de acoplamiento. Para fabricar artículos de dureza elevada y color claro se emplean cargas orgánicas como el copolímero estireno - butadieno y las resinas de fenol-formaldehido.

Como cargas diluyentes, que abaratan el producto a costa de un empeoramiento en sus propiedades, se utilizan diversos productos naturales como carbonato cálcico, dolomitas, talco, etc., adecuadamente molidos.

Otros ingredientes que pueden tener un efecto decisivo sobre el coste total de la mezcla son los plastificantes. Estos facilitan la preparación y elaboración de las mezclas, disminuyen la dureza, rigidez y resiliencia del producto final aumentando el alargamiento a la rotura. Dado que en algunos aspectos (viscosidad, dureza y rigidez) sus efectos son opuestos a los de las cargas reforzantes, es posible reducir el coste de un caucho sustituyendo parte del mismo por una dosis de carga mayor que la normalmente admisible, compensando

su efecto rigidizante con una proporción elevada de plastificante. Cuando se emplean con este fin, los plastificantes se denominan extendedores (“extenders”). Debe tenerse en cuenta que, si la sustitución se efectúa en una proporción considerable, se produce una pérdida significativa de características elásticas y resistencia mecánica.

Los plastificantes de mayor consumo son los aceites minerales (aromáticos, nafténicos y parafínicos) y les siguen los plastificantes de tipo éster (ftalatos, adipatos y sebacatos de dibutilo y de dioctilo). Un factor decisivo a considerar en la selección del plastificante a emplear es su compatibilidad con el caucho correspondiente.

Una materia prima importante en la formulación de mezclas son los desperdicios de caucho vulcanizado regenerado que pueden sustituir total o parcialmente al elastómero virgen. En la regeneración se anula el carácter elástico transformando nuevamente al caucho en un material plástico, por escisión de sus cadenas moleculares reticuladas. Las mezclas con caucho regenerado se elaboran mejor, pero su resistencia mecánica resulta inferior.

Para la fabricación de gomas de color distinto del negro es necesario el empleo de pigmentos. En principio se prepara una base de color blanco que se pigmenta posteriormente con la tonalidad deseada. Como pigmentos blancos se emplean el litopón y el bióxido de titanio y como pigmentos coloreados se usan fundamentalmente sustancias orgánicas que ofrecen gran versatilidad de coloración.

Un componente particularmente adecuado para mezclas que van a ser extruídas o calandradadas son los factios, que reducen el hinchamiento a la salida de la boquilla de extrusión o de los cilindros de la calandra y mejoran el aspecto superficial de los objetos acabados. Son productos de reacción entre aceites vegetales o de pescado y azufre o compuestos de azufre. Finalmente, en aplicaciones especiales se utilizan otros aditivos como agentes espumantes, odorantes, retardantes de llama, etc.

#### 4.4.2.- Preparación de mezclas.

La operación de mezclado de los componentes de las mezclas de caucho se efectúa normalmente en mezcladores de cilindros o en mezcladores internos.

Los mezcladores de cilindros o abiertos constan esencialmente de dos cilindros metálicos dispuestos paralelamente, que giran en sentidos opuestos y a distintas velocidades, originando esfuerzos de cizallamiento en la banda de caucho que pasa entre ellos. El mezclado en este tipo de mezclador es una operación manual en la que tiene gran influencia la habilidad del operador.

Los mezcladores internos o cerrados ([Figura 4.4.2.1](#)) tienen dos rotores que giran en sentidos contrarios en el interior de una cámara cerrada con sección transversal en forma de ocho por cuyas paredes se hace circular agua de refrigeración para eliminar el calor generado en el rozamiento. La cámara tiene una abertura en su parte central superior, para la introducción del caucho y de los demás componentes de la mezcla a través de una tolva de carga. Una vez introducidos todos los componentes, la cámara se cierra mediante un pisador o pistón. La parte central inferior de la cámara es móvil y permite la descarga de la mezcla preparada.

Los rotores llevan resaltes en forma de aletas o en espiral para producir un desplazamiento longitudinal de la mezcla que asegura la homogeneización de la misma. La descarga del mezclador interno suele hacerse sobre un mezclador de cilindros, con lo que la mezcla se obtiene en forma de lámina, o sobre una extrusora que permite obtener o bien una lámina o cordón, o bien, si se pasa el extruído por una cortadora, una granza. En las instalaciones de gran capacidad la descarga se efectúa sobre un tren de enfriado, corte y apilado de la mezcla en planchas.

Los mezcladores internos son superiores en rendimiento energético, capacidad de producción y grado de automatización. No obstante los mezcladores de cilindros tienen algunas ventajas como mayor versatilidad, facilidad de limpieza y son más adecuados para mezclas sensibles al calor o de prevulcanización rápida.

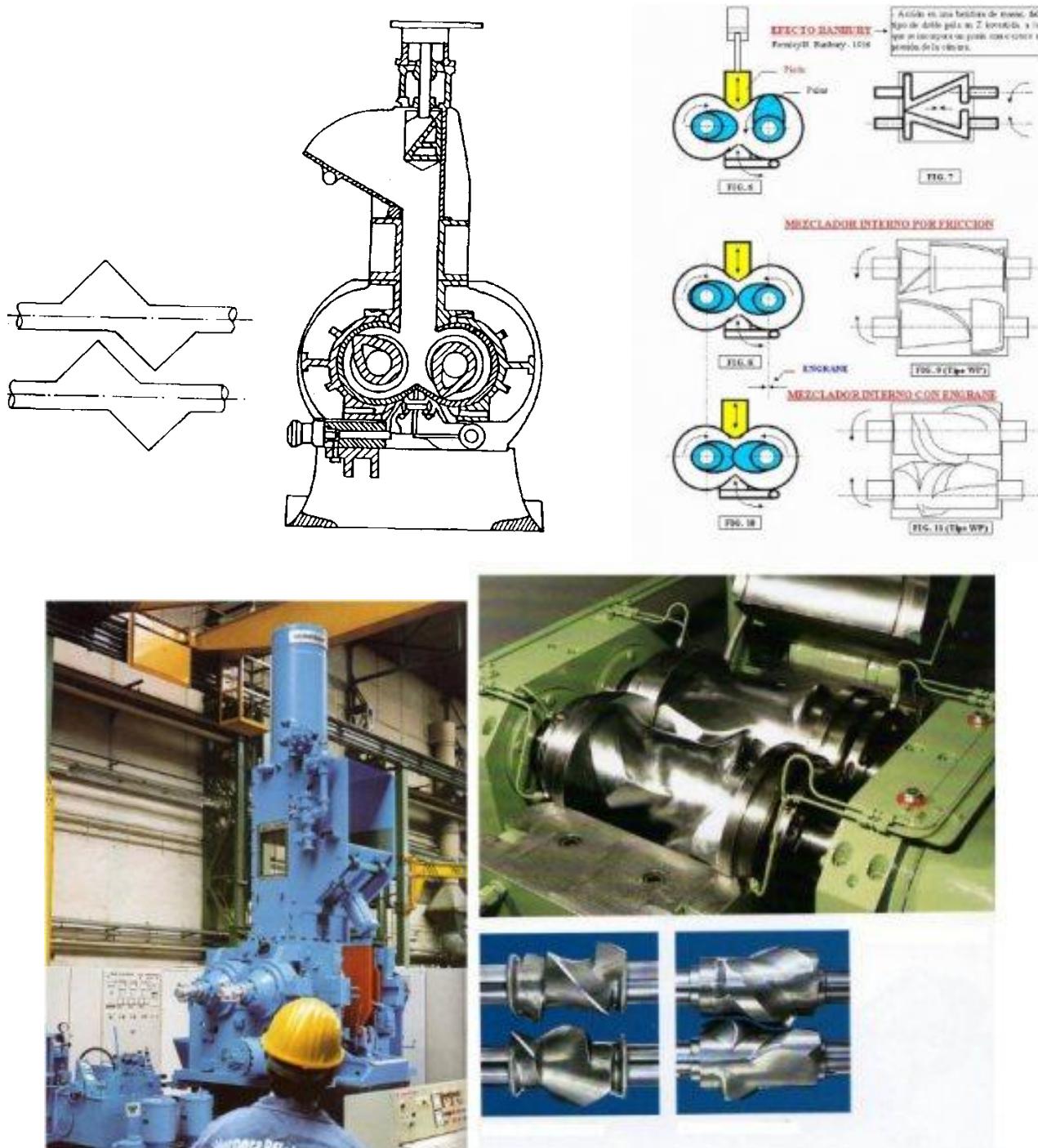


Figura 4.4.2.1.- Mezcladores internos o cerrados

Existen en el mercado equipos de mezclado continuo, basados muchos de ellos en el principio de funcionamiento de las extrusoras, pero el mezclado continuo no ha alcanzado en la industria del caucho el éxito que ha tenido en la de los materiales plásticos debido, entre otros factores, a la consistencia de los cauchos, al peligro de prevulcanización y la forma en que se comercializan las materias primas, frecuentemente en láminas o planchas.

## 4.5.- Cauchos de interés industrial.

### 4.5.1.- Introducción.

Los cauchos de mayor interés industrial se pueden clasificar en:

- Cauchos de uso general
- Cauchos de usos especiales.

En el primer grupo figuran el caucho natural y los que compiten con él en la mayoría de sus aplicaciones, entre los que se encuentran:

- Poliisopreno sintético (IR),
- Caucho de polibutadieno-estireno (SBR)
- Polibutadieno (BR).

Los cauchos de usos especiales se usan en aplicaciones específicas debido a sus características particulares y en general tienen un alto coste.

En la tabla 4.5.1.1 se incluye la distribución del consumo de caucho en el mundo, excluyendo los países de economía planificada, y en España. Como puede verse, el consumo de los cauchos de uso general es muy superior al de los demás tipos.

Tabla 4.5.1.1.- Consumo de caucho en el mundo, excluyendo los países de economía planificada, y en España.

Producto	Mundial (1982)		España (1986)	
	Mt	%	t	%
Caucho natural	2890	38.0	32090 (1)	43.6
SBR / BR	3339	43.9	31000 (2)	38.4
IR	128	1.7	3079	1.5
Cauchos etileno-propileno	322	4.2	10571 (EPDM)	5.0
Cauchos butílicos	374	4.9	7286 (IIR)	3.4
CR	279	3.7	5610	2.7
NBR	182	2.4	5697	2.7
Otros cauchos sintéticos	83	1.1	5781	2.7
<b>TOTAL</b>	<b>7597</b>	<b>100.0</b>	<b>211114</b>	<b>100</b>

(1) No incluye el consumo de látex natural

(2) Incluye elastómeros termoplásticos

### 4.5.2.- Caucho natural.

El caucho natural se obtiene a partir de un fluido lácteo llamado látex que se encuentra en muchas especies vegetales típicas de las regiones tropicales.

El látex exudado por ciertas especies arbóreas contiene de un 25 a un 50 % del polímero natural 1-4 cis - poliisopreno, en forma de una dispersión acuosa de partículas esféricas de 0.3 a 1 μm, recubiertas por una película proteínica emulsionante que coagula en presencia de ácidos. El caucho es cis-1,4-poliisopreno. Al no tener sustituyentes fuertemente polares, la atracción intermolecular queda limitada a las fuerzas de Van Der Waals, débiles por la configuración cis en todos los dobles enlaces.

En la figura 4.5.2.1 se comparan las cadenas extendidas del caucho con la de su isómero trans. Se puede apreciar que la configuración trans permite cadenas extendidas muy regularmente zigzagueantes que pueden juntarse bien, cosa que no es posible para la configuración cis. El estereoisómero totalmente trans se encuentra en la naturaleza en forma de gutapercha y es altamente cristalino y carece de elasticidad.

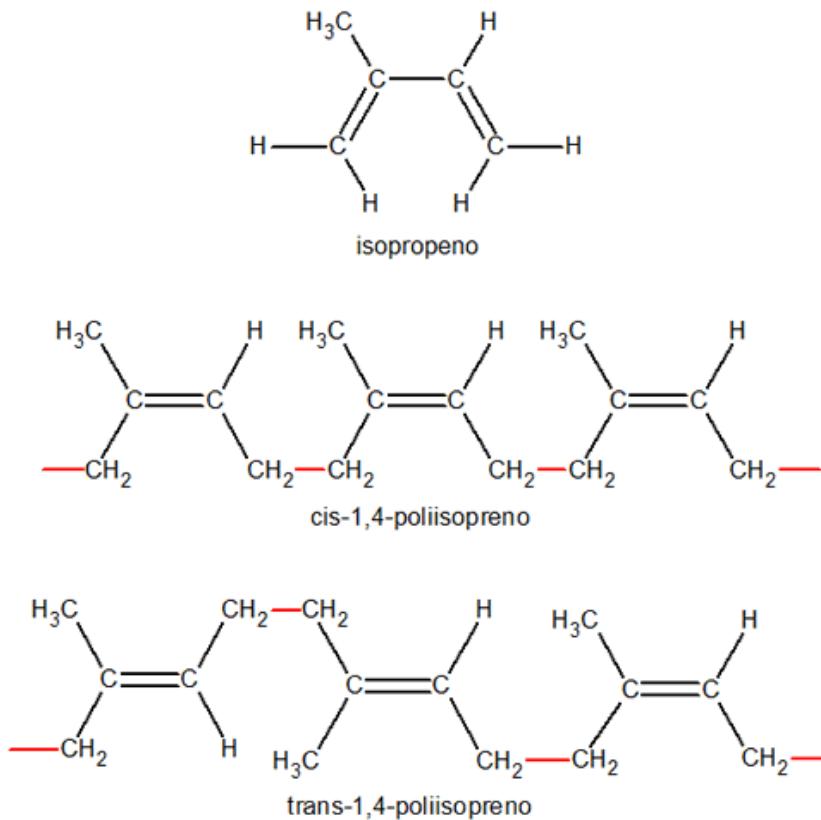


Figura 4.5.2.1.- Comparación de las cadenas extendidas del caucho con la de su isómero trans.

El caucho o goma natural (NR, Natural Rubber), una vez coagulado y purificado, se lamaña mediante rodillos en hojas rectangulares o bloques que se comercializan en diversas calidades. Aunque durante muchos años la clasificación de las distintas variedades de caucho natural se hizo por inspección visual de las hojas y por comparación con muestras patrón, en 1965 el gobierno de Malasia, primer país productor de caucho natural, introdujo la clasificación SMR (“standard malaysian rubber”) basada en especificaciones técnicas y, posteriormente, la Organización Internacional de Normalización creó la norma IS 2000 que define el TCR (“technically classified rubber”).

En su estado natural el caucho es extraordinariamente elástico alcanzando alargamientos a la rotura próximos al 1000 %, pero ofrece una reducida resistencia a la tracción. A bajas temperaturas es duro y llega a cristalizar espontáneamente a 28 °C, e incluso a temperaturas superiores, cuando está sometido a tensiones importantes. Con el tiempo pierde elasticidad cuando está al aire y sometido a la acción de la luz solar. Se disuelve fácilmente en disolventes no polares (aceites minerales, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, etc.) y es atacado por agentes oxidantes (ácido nítrico, hipoclorito, etc.) y por el ácido sulfúrico.

Las propiedades del caucho natural se mejoran considerablemente mediante un tratamiento adecuado de masticación, es decir, por disminución del peso molecular promedio de las macromoléculas del látex desde 700000-2300000 a menos de 500000 por medios mecánicos y por oxidación parcial a alta temperatura, seguido de la adición de negro de carbono y/u otras cargas reforzantes y aditivos.

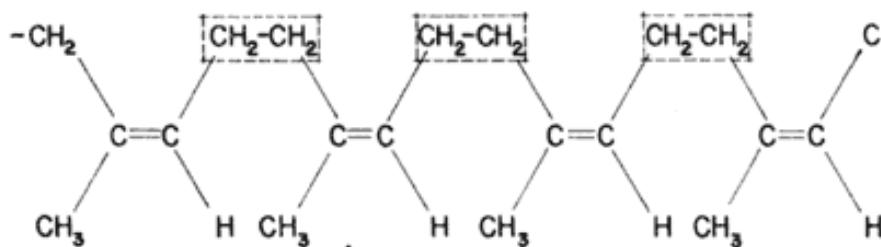
Una vez dada la forma de la pieza deseada al material, se puede vulcanizar con un 3-4 % en peso de azufre en caliente (130-140 °C). Aumentando la cantidad de azufre combinado se aumenta la dureza de la goma. La goma más dura corresponde a la variedad denominada ebonita (15-30 % de S).

Los vulcanizados a base de caucho natural, ofrecen una resistencia a la rotura en tracción de 200 Kg/cm<sup>2</sup> con alargamientos de 700-800 % y se vuelven frágiles a -50 °C. En los primeros estirados (a 200 % de su longitud inicial), presentan una pequeña deformación permanente, del 3-5 % después de 24 horas. Se disuelven en los aceites, son permeables a los gases y envejecen con rapidez.

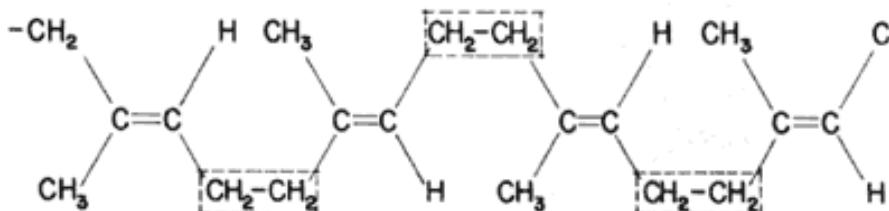
El caucho natural es miscible en todas las proporciones con otros cauchos de uso general (IR, SBR, BR) y con muchos cauchos especiales, lo que permite combinar las propiedades de unos y otros.

El caucho natural tiene aplicación en todos los sectores en los que se usan elastómeros: elásticos, muelles, suelas de zapatos, soportes antivibraciones, tapones, tuberías, etc. y sin duda también en el campo de los neumáticos. Su empleo en este último sector se debe fundamentalmente a su extraordinaria adhesión a los tejidos de refuerzo y baja histéresis.

Es interesante destacar la importancia de la estructura molecular esteroespecífica cis del caucho natural.



La variedad trans del poliisopreno (gutapercha) tiene una cierta cristalinidad y, por lo tanto, es poco elástica. Se utiliza como aislante en cables eléctricos:



Un material con un futuro prometedor es el caucho natural epoxidado (ENR) obtenido por epoxidación de una fracción de los enlaces dobles del caucho natural. De esta manera se mejora la resistencia a los aceites, se disminuye la permeabilidad al aire y se aumenta la capacidad de amortiguar impactos. Se refuerza con facilidad con sílice precipitada.

#### 4.5.3.- Cauchos diénicos sintéticos.

##### 4.5.3.1.- Introducción.

Para sustituir al caucho natural se desarrollaron polímeros sintéticos a base de diolefinas.

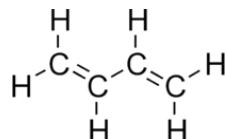
Existen muchos hidrocarburos con dos dobles enlaces que son isómeros de los correspondientes de la serie del acetileno. Así, por ejemplo, el 1 butino o etil acetileno, CH≡C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>), es isómero del CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub> denominado 1,3 butadieno. La presencia de los dobles enlaces viene indicada por la terminación dieno. Cuando los dobles enlaces se encuentran separados por un enlace sencillo dan lugar a una configuración estable y constituyen lo que se denomina doble enlace conjugado, que se comporta de forma

especial, ya que en ocasiones reacciona como un solo doble enlace adicionándose en los carbonos extremos 1 y 4 y formándose un doble enlace entre los carbonos 2 y 3:

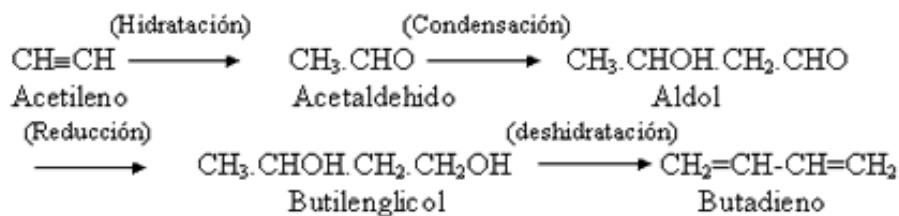


Los dos alkadienos más importantes son el butadieno ya citado y el isopropeno o 2 metil 1,3 butadieno, que constituye uno de los productos de descomposición del caucho natural. Estos dos hidrocarburos junto con el 2 cloro 1,3 butadieno, constituyen los productos básicos que por polimerización dan lugar al caucho sintético.

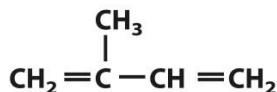
### El butadieno



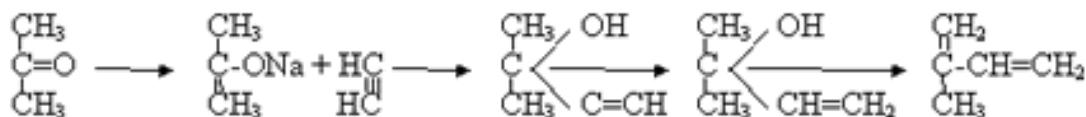
se obtiene por deshidrogenación del buteno que se forma en la refinación del petróleo o sintéticamente a partir del acetileno mediante los procesos correspondientes a las siguientes transformaciones:



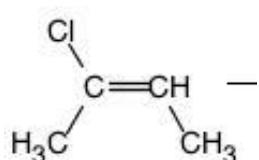
### El isopreno



se obtiene a partir de los pentanos del petróleo y se forma como subproducto en la preparación catalítica del butadieno a partir de las fracciones del petróleo consiguientes. Puede también obtenerse por síntesis a través de la acetona y el acetileno mediante los procesos que esquematizan las transformaciones siguientes:

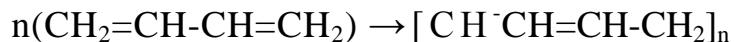


### El cloropreno



se obtiene polimerizando el acetileno a vinil acetileno, el cual adiciona después cloruro de hidrógeno.

Tanto el butadieno como el isopreno polimerizan linealmente con transposición del doble enlace:



Como ocurre con el caucho natural, de todos los estereoisómeros únicamente los polímeros 1-4-cis son elastómeros, siendo los demás excesivamente cristalinos a temperatura ordinaria. Todos ellos vulcanizan con azufre. Los cauchos diénicos de mayor interés industrial son:

- Poliisopreno sintético (IR)
- Polibutadieno (BR)
- Cauchos butadieno-estireno (SBR)
- Cauchos nitrilo (NBR)
- Policloropreno (CR) o neopreno

#### 4.5.3.2.- Poliisopreno (IR).

El poliisopreno sintético moderno se diseño para ser similar al caucho natural en estructura y características. La obtención del caucho natural sintético o poliisopreno (IR), se consiguió en 1954 gracias al desarrollo de los catalizadores estereoespecíficos. Actualmente se emplean dos técnicas para la fabricación industrial del poliisopreno: la polimerización con catalizadores Ziegler-Natta (de coordinación) y la polimerización (aniónica) con alquil-litio. Ambas técnicas requieren el empleo de productos muy puros y esto, unido al elevado coste de fabricación del monómero isopreno, hace que el poliisopreno sintético resulte poco competitivo frente al caucho natural.

La distribución de las estructuras obtenidas con los dos catalizadores antes señalados se muestra en la tabla 4.5.3.2.1.

Tabla 4.5.3.2.1.- Distribución de estructuras del caucho natural y del poliisopreno (IR)

	Caucho natural	IR catalizador Ziegler-Natta	IR catalizador Butil-Li
Cis -1,4, %	100	97	92.5
Trans – 1,4, %	----	1	1.5
Adición 3,4 %	----	2	6
Peso molecular	$1 \times 10^6$	$(1-1.5) \times 10^6$	$(2.5-4) \times 10^6$

El poliisopreno con un contenido del 92 % en cis tiene cierta tendencia al flujo en frío, debido a la linealidad de sus cadenas, por este motivo se sintetiza con valores muy altos del peso molecular, evitando así problemas en el almacenamiento de las balas.

En las operaciones de moldeo por compresión, transferencia e inyección los poliisoprenos sintéticos fluyen con mayor facilidad que el caucho natural, lo que resulta ventajoso en el moldeo de piezas de poco espesor y gran superficie.

Con respecto al caucho natural, los IR tienen menos tendencia a la cristalización bajo tensión, debido a las irregularidades de su estructura, lo que se manifiesta en un comportamiento mecánico diferente, especialmente a grandes deformaciones, sin que se produzca el aumento del módulo elástico que se verifica en el caucho natural en los ensayos de tracción a velocidad de deformación constante.

Los vulcanizados de IR tienen menos dureza, rigidez y resistencia a la tracción y al desgarro que los de caucho natural, pero también presentan menos histéresis y deformación permanente por compresión.

En la figura 4.5.3.2.1 se representa un organigrama simplificado del proceso de polimerización del isopreno. Antes de entrar en los reactores, el solvente, el catalizador, y el monómero del isopreno deben estar libres de las impurezas químicas, de la humedad, y del aire, todo que molesta el catalizador. Primero, las corrientes purificadas entran en una cadena de reactores en serie en los cuales se inyecta el catalizador, y luego la polimerización empieza.

Después de que el grado deseado de polimerización se haya logrado, un desactivador o bloqueador de catalizador se agrega al cemento así que ningún otro acoplamiento del monómero o del polímero ocurre. Se agrega un antioxidante incoloro para proteger el polímero durante el acabado y el almacenaje. En el paso siguiente, la mezcla del cemento pasa a través de un sistema donde el solvente está recuperado y el cemento del polímero fragmentado por el agua caliente y el vapor. La mezcla de fragmentos entra en los estiradores para quitar el agua antes de que se refresque, se embale, se empaquete, y se coloque en el almacenaje listo para el envío.

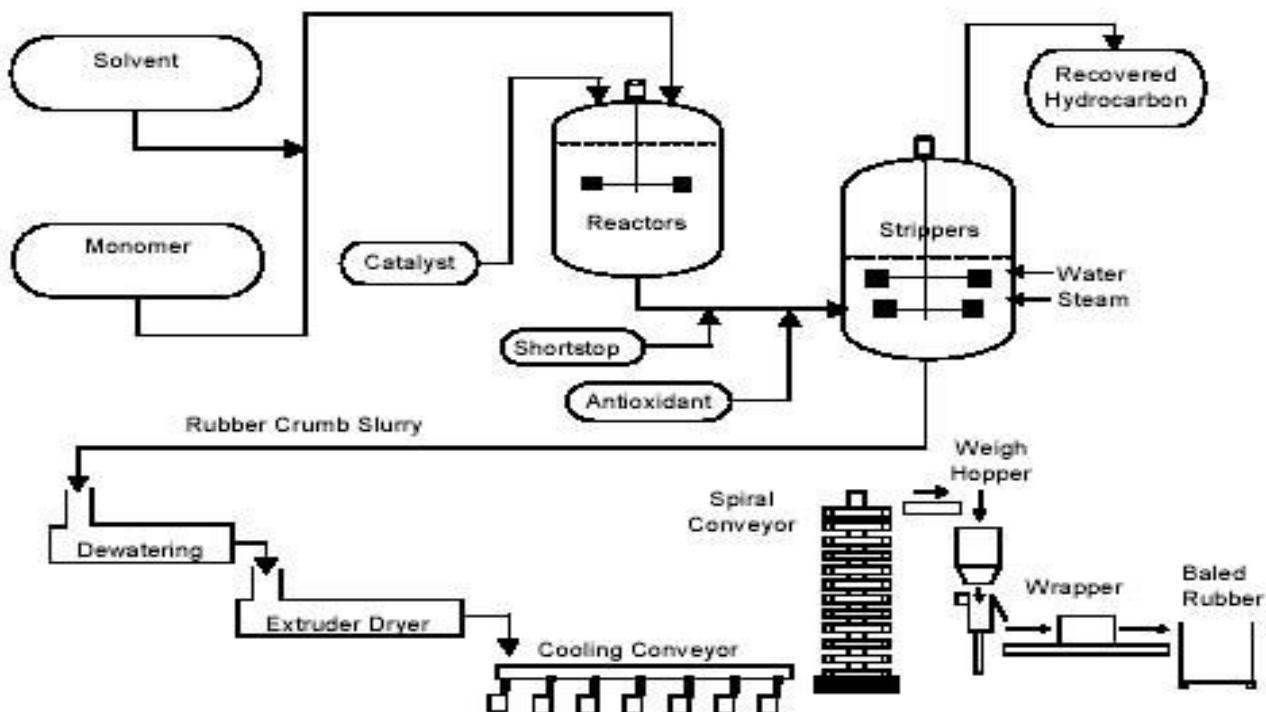


Figura 4.5.3.2.1.- Proceso de polimerización del isopreno.

Sus aplicaciones son similares a las del caucho natural pero su nivel de utilización es muy inferior debido a su mayor precio.

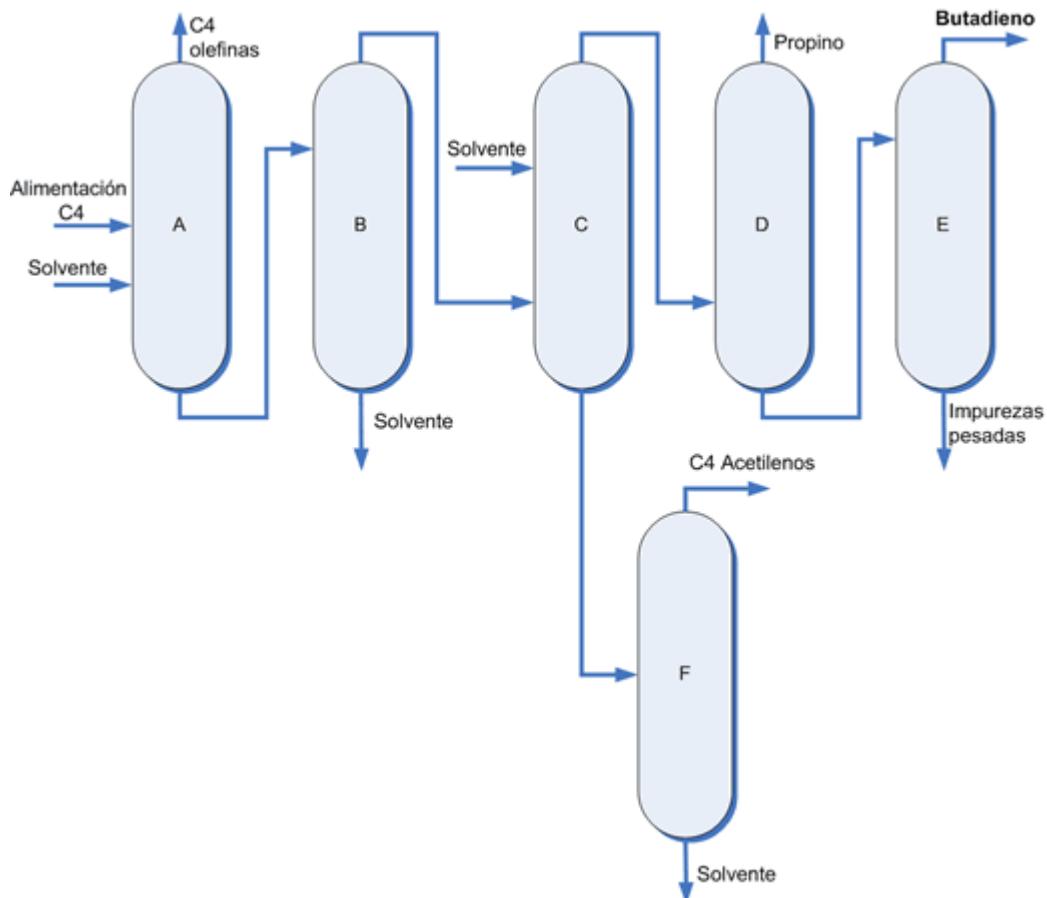
#### 4.5.3.3.- Cauchos derivados del butadieno (BR).

El 1,3-butadieno es un producto químico que se produce en la destilación del petróleo.

El 1,3-butadieno ocupa el lugar número 36 entre las sustancias químicas de más alta producción en los Estados Unidos. Es un gas incoloro de olor levemente parecido a la gasolina. Cerca del 75 % del 1,3-butadieno que se manufactura se usa para fabricar caucho sintético.

El butadieno es producido primariamente como un subproducto en el vapor del cracking de hidrocarburos para producir etileno ([Figura 4.5.3.3.1](#)). Excepto bajo raras circunstancias del mercado, el butadieno es casi exclusivamente manufacturado por este proceso en los Estados Unidos, oeste de Europa y Japón. El crackeo de vapores de hidrocarburos es una compleja reacción endotérmica de pirólisis. Durante la reacción, la

alimentación de hidrocarburos, es calentada a aproximadamente 800°C y 0.34 atm por lo menos durante un segundo para que las uniones carbono-carbono y carbono – hidrógeno se rompan. Como resultado se obtiene una mezcla de olefinas, aromáticos, alquitranes y gases. Estos productos son enfriados y separados en cortes de diferentes rangos de ebullición, C1, C2, C3, C4, etc. La fracción C4 contiene butadieno, isobutileno, 1-buteno, 2-buteno y algún otro hidrocarburo menor. El rendimiento total de butadieno depende de los parámetros con los cuales se desarrolla el proceso y la composición de la alimentación. Generalmente los vapores de crackeo más pesados producen mayores cantidades de butadieno como subproducto. El proceso de separar al butadieno de los otros componentes de la fracción C4 es principalmente realizada comercialmente por la extracción líquida-líquida (destilación extractiva). Los solventes más comúnmente utilizados son el acetonitrilo y dimetilformamida, los cuales tienen mayor afinidad por el butadieno.



A: 1° Torre de extracción, B: Eliminación del solvente,  
C: 2° Torre de extracción, F: Torre de recuperación del solvente

Figura 4.5.3.3.1.- Obtención del butadieno.

Los cauchos de polibutadieno (BR) ocupan actualmente el segundo lugar, en cuanto a volumen de consumo, entre los cauchos sintéticos. Los primeros cauchos fabricados a escala industrial (1920-1930) se obtuvieron por polimerización en masa iniciada con sodio metálico y se denominaron cauchos BUNA. Sus propiedades no eran satisfactorias, debido al bajo contenido de estructuras cis-1,4.

Actualmente los cauchos BR se sintetizan por polimerización en disolución y existen muchos tipos comerciales que pueden clasificarse en dos grandes grupos: el BR de alto contenido (93-97 %) de estructuras cis-1,4, preparado con catalizadores de coordinación, y el BR de medio contenido (35 %), preparado con catalizadores de alquil-litio.

Estos cauchos tienen muy buenas propiedades mecánicas pero se trabajan con grandes dificultades, por lo que se mezclan normalmente con caucho natural y otros elastómeros sintéticos para que la mezcla no pierda cohesión y se desmenuce. Características distintivas de los vulcanizados de BR son su elevada resiliencia y su resistencia al frío debida a la baja temperatura de transición vítrea que tiene el polibutadieno cis-1.4 (-105 °C).

Por sus buenas propiedades mecánicas de resiliencia y resistencia a la abrasión y a la aparición de grietas son sumamente interesantes para la sustitución parcial del SBR o del caucho natural en las cubiertas de neumáticos.

Cuando se sustituye parcialmente el caucho natural (hasta el 40%) por polibutadieno en una mezcla en que aquel sea el componente mayoritario, se mejora su resistencia a la abrasión y al agrietamiento por fatiga, a la vez que se disminuye la tendencia a la reversión de la vulcanización y se mantiene su buen comportamiento en las operaciones de procesado. Si el polibutadieno sustituye al SBR (hasta el 50%), además de mejorarse la resistencia a la abrasión y al agrietamiento, también se mejora la resiliencia.

El 90 % del consumo de cauchos BR se destina a la fabricación de neumáticos y el resto a la de otros artículos tales como cintas transportadoras, en los que es importante su resistencia a la abrasión, mezclado con caucho natural o SBR o bien en mezclas con otros cauchos sintéticos especiales, para mejorar el comportamiento de estos últimos a temperaturas bajas.

#### 4.5.3.4.- Cauchos de butadieno-estireno (SBR).

De acuerdo con el código del International Institute of Synthetic Rubber Producers (Instituto Internacional de Productores de Goma Sintética, IISRP), los copolímeros de SBR se clasifican en diferentes categorías:

- ✓ SBR serie 1000: Copolímeros obtenidos por copolimerización en caliente.
- ✓ SBR serie 1500: Copolímeros obtenidos por copolimerización en frío. Sus propiedades dependen de la temperatura de reacción y del contenido de estireno y emulsificador. La variación de estos parámetros afecta el peso molecular y por lo tanto las propiedades de la mezcla vulcanizada.
- ✓ SBR serie 1700: SBR 1500 extendida con aceite.
- ✓ SBR series 1600 y 1800: Se mezcla negro de carbón con goma SBR 1500 durante la producción mediante la incorporación de una dispersión acuosa de negro de carbón con el látex de SBR previamente extendido con aceite. Se obtiene una mezcla maestra cercana al producto final luego de la coagulación y secado.

#### Diferencias entre el Caucho SBR y el Caucho Natural:

- ✓ SBR es inferior a la goma natural para procesado, resistencia a la tracción y a la rotura, adherencia y calentamiento interno.
- ✓ SBR es superior en permeabilidad, envejecimiento, y resistencia al calor y desgaste.
- ✓ La vulcanización de SBR requiere menos azufre, pero más acelerador.
- ✓ El efecto reforzador del negro de carbón es mucho más pronunciado sobre SBR que sobre goma natural.
- ✓ Para uso en neumáticos, SBR es mejor para vehículos de pasajeros, en tanto que la goma natural es preferible para vehículos utilitarios y autobuses.
- ✓ Las SBR extendidas con aceite se usan principalmente para fabricación de neumáticos, correas cintas transportadoras, etc.) y suelas de zapatos; las mezclas maestras de SBR se emplean en la producción en masa de cubiertas de neumáticos.

En la tabla 4.5.3.4.1 se comparan algunas propiedades del caucho natural con los cauchos de butadieno-estireno (SBR).

Tabla 4.5.3.4.1.- Comparación de propiedades del caucho natural con los cauchos de butadieno-estireno

Propiedades	Caucho Natural	SBR
Rango de Dureza	20-90	40-90
Resistencia a la rotura	Buena	Regular
Resistencia abrasiva	Excelente	Buena
Resistencia a la compresión	Buena	Excelente
Permeabilidad a los gases	Regular	Regular

Los primeros cauchos de butadieno-estireno (SBR) se sintetizaron a escala industrial en 1937 en Alemania y se denominaron BUNA S. Se obtenían por polimerización en suspensión con catalizadores tipo peróxido, a una temperatura de 50 °C. A pesar de las ventajas que ofrece la técnica de polimerización en suspensión (eliminación de calor, mantenimiento de viscosidad, etc.) la polimerización del copolímero butadieno-estireno en estas condiciones (50 °C) no puede alcanzar un grado de conversión total de los monómeros, porque a partir de un determinado grado de conversión las macromoléculas lineales formadas empiezan a ramificarse y entrecruzarse, con lo que el producto obtenido es de muy difícil elaboración y los vulcanizados resultantes tienen malas propiedades.

Esta tendencia a la ramificación y entrecruzamiento se reduce al disminuir la temperatura, pero simultáneamente decrece la velocidad de reacción y, con los iniciadores tipo peróxido, el tiempo de reacción resulta excesivo a temperaturas inferiores a 50 °C.

El descubrimiento de los iniciadores redox, desarrollados en Alemania durante la segunda guerra mundial, permitió conseguir una velocidad de reacción aceptable a temperaturas de 5 °C. Los cauchos SBR obtenidos en estas condiciones se denominan gomas «frías» y los que se obtienen a 50 °C se conocen como SBR calientes. En los primeros se pueden alcanzar pesos moleculares del orden de 250000, mientras que los SBR calientes tienen un peso molecular de 90000 aproximadamente. El mayor peso molecular da a los productos así obtenidos excelentes propiedades mecánicas pero su elaboración es más difícil. Esto ha llevado a la formulación de mezclas de SBR fríos de muy alto peso molecular con un alto porcentaje (hasta el 50%) de aceite mineral, obteniéndose SBR ex-tendido de menor coste, similares en propiedades y facilidad de elaboración a los SBR fríos normales.

El producto de la reacción de polimerización es un látex al que se agrega un antioxidante, se coagula, seca, comprime y embala. Antes de la coagulación se puede agregar el negro de carbono, obteniéndose después de la coagulación una mezcla «madre» que lleva incorporado el negro de carbono con un alto grado de dispersión.

La proporción de estireno en los cauchos SBR es normalmente de 23,5% en peso.

Existen además tipos especiales de SBR en los que una pequeña parte de estireno ha sido sustituida por divinilbenceno. Estos tipos de SBR se emplean en sustitución de una parte de los SBR normales, para disminuir el hinchamiento a la salida de las extrusoras y calandras, debido a los puentes entre cadenas moleculares que origina el divinilbenceno.

Los cauchos SBR mejoran sus características mecánicas con la adición de cargas reforzantes; concretamente su resistencia a la abrasión llega a superar la del caucho natural. Por ello y por su precio más bajo, se usan preferentemente en la fabricación de cubiertas para vehículos pequeños (motocicletas y coches) y de suelas para calzado.

Son inferiores al caucho natural en lo que se refiere a resiliencia por lo que en los neumáticos de mayor tamaño (camiones, tractores, etc.) y en los de servicio particularmente severo (aviones) sigue siendo imprescindible el empleo de caucho natural.

Su resistencia al envejecimiento por calor y oxidación es mejor que la del caucho natural y, como en éste, puede aumentarse mediante una formulación adecuada.

Los tipos más recientes de SBR son los fabricados por polimerización en solución. En esta técnica, variando las condiciones de polimerización, se puede, dentro de ciertos límites, modificar las características estructurales del polímero resultante pudiéndose regular no sólo el peso molecular sino también la dispersión de pesos moleculares, la proporción de adiciones cis-1,4, trans 1,4 y 1-2 de la fracción de butadieno y la distribución de las moléculas de butadieno y de estireno a lo largo de las cadenas (al azar o en bloques). Los productos obtenidos son de mayor pureza que los SBR obtenidos en emulsión.

Las investigaciones relacionadas con los cauchos BR y SBR se orientaron en los últimos años a la búsqueda de correlaciones entre la microestructura y las propiedades de los elastómeros para optimizar la combinación de propiedades a través del control de las condiciones de polimerización, reduciendo, por ejemplo, la resistencia a la rodadura pero sin sacrificar la resistencia al desgaste o al deslizamiento. También se intenta mejorar su resistencia mecánica y aumentar la pegajosidad de sus mezclas.

#### Métodos de Producción del Caucho SBR.

Las proporciones respectivas de butadieno y estireno en el copolímero son de aproximadamente 75 y 25% en peso para un caucho SBR Sintético. Este tipo de goma es fabricado mediante dos tipos de procesos industriales:

- Procesos en los cuales la polimerización se lleva a cabo por medio de radicales libres en emulsión en agua y a baja temperatura (polimerización en emulsión en frío). Notar que el método de polimerización en caliente (goma caliente) que usaba persulfatos como iniciadores, se descartó en favor de la polimerización en frío, que se difundió con la adopción de sistemas redox
- Procesos de polimerización en solución aniónica.

En la tabla 4.5.3.4.2 se encuentra un cuadro comparando las propiedades de los cauchos SBR obtenidos por ambos procesos:

Tabla 4.5.3.4.2.- Comparación de las propiedades de los cauchos SBR obtenidos por ambos procesos.

Propiedades	Emulsión en Frío	Solución
Resistencia a la tensión (Kg/cm <sup>2</sup> )	211	227
Elongación a la rotura (%)	380	470
Módulo (300%) (Kg/cm <sup>2</sup> )	155	137
Resistencia al desgarro (lb/in a 20°C)	320	310

#### Proceso de emulsión en frío (Figura 4.5.3.4.1)

Esta es la técnica más usada, y representa el 90 % de la capacidad de producción mundial. Todos los procesos son continuos y generalmente están altamente automatizados. Tienen la capacidad de producir muchos tipos de SBR. Los licenciatarios del proceso son Firestone Tire and Rubber Company (Compañía Firestone de Neumáticos y Goma, USA), Goodrich (USA), Polymer Corporation (Canadá), e International Synthetic Rubber (Goma Sintética Internacional, Reino Unido).

Cada instalación posee cuatro secciones:

- Preparación de reactivos
- Polimerización.
- Recuperación de monómeros.
- Coagulación y secado de goma.

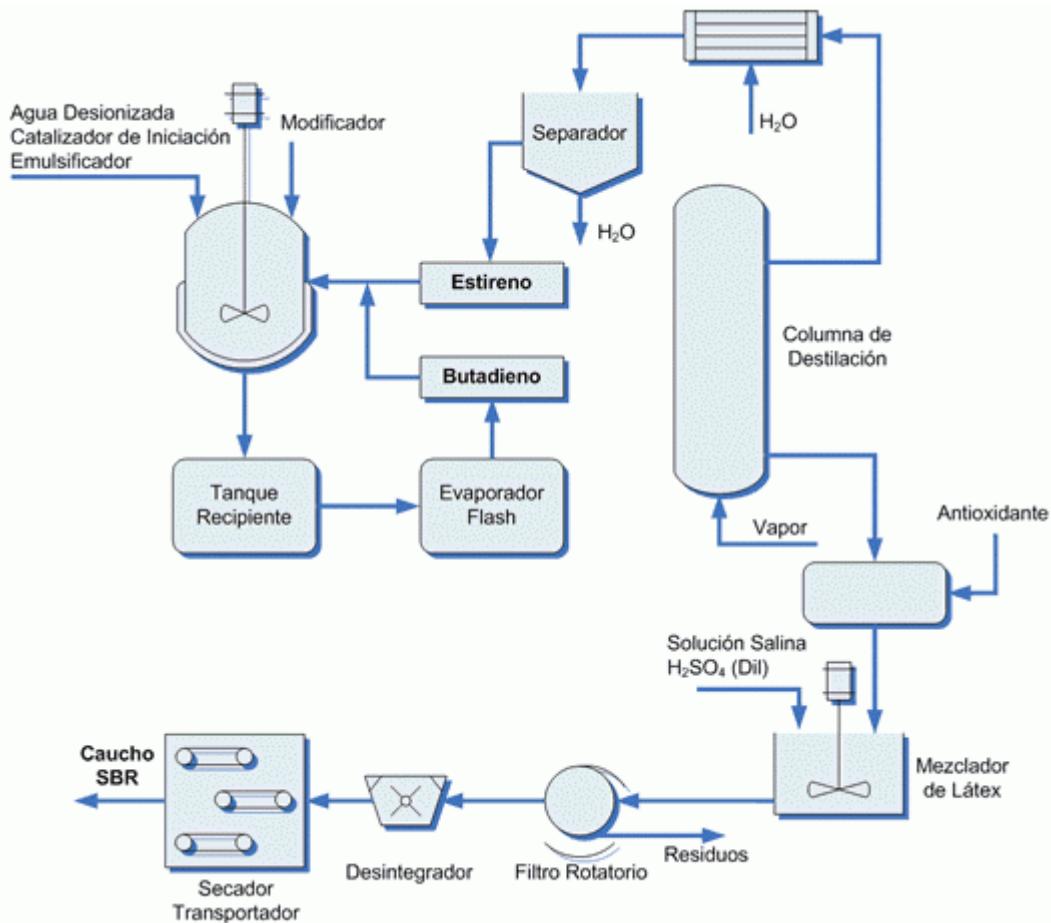


Figura 4.5.3.4.1.- Proceso de emulsión en frío de obtención de los cauchos butadieno-estireno (SBR).

**Preparación de reactivos:** Los monómeros son tratados con sosa cáustica en tanques agitados para remover los inhibidores de polimerización usados para el transporte y almacenamiento de monómeros. A continuación los efluentes son lavados con agua para remover cualquier vestigio de cáustica. Los dos monómeros, parte de los cuales representa la corriente de reciclaje luego de la reacción, son mezclados en proporciones en peso de butadieno/estireno de 3 a 1.

Se usan tanques de peso y de preparación para preparar las diferentes emulsiones y soluciones requeridas para las secciones de reacción o bien de acabado del producto.

**Solución de jabón:** Este es usado como provisión emulsificadora. Su composición depende del tipo de producto final deseado. Usualmente es una solución de jabón de ácidos grasos o sales ácidas carboxílicas, tales como ácido versálico o ácido benzoico.

**Iniciador:** Todos los procesos usan sistemas redox. Como agente reductor frecuentemente se utiliza sulfoxilato de sodio. El agente oxidante es hidroperóxido de cumeno o, preferentemente, hidroperóxido de paramentano, que permite velocidades de reacción mayores, dada su capacidad para descomponerse rápidamente. El quelatante es sulfato ferroso.

**Terminación abrupta:** En la abrumadora mayoría de los casos, la conversión de monómeros es menor del 65%, dado que la elevada conversión causa una transformación parcial del polímero en gel. Para garantizar una calidad uniforme del producto, la reacción se detiene apenas se alcanza la conversión deseada. Se usan varios inhibidores en solución, tales como dimetilditiocarbamato de sodio.

**Estabilizadores:** Estos son emulsiones que se agregan al látex antes de la coagulación para prevenir la degradación por oxidación y el entrecruzamiento del polímero durante las operaciones de acabado y almacenamiento. Se usan varios estabilizadores, incluyendo N-fenil alfa-naftilamina (Neozona D, PBNA, 2246, o Ac-5).

**Coagulantes:** La polimerización genera un látex, es decir una masa viscosa en emulsión. Si se desea un elastómero sólido, el látex debe ser coagulado mediante el agregado de sustancias químicas. El coagulante principal es una solución de cloruro de sodio conteniendo ácido sulfúrico.

**Reguladores del peso molecular:** El peso molecular del producto final se regula mediante mecaptanes como dodecil mercaptán, que ayuda a limitar el peso molecular originando transferencias de cadenas.

**Reacción de polimerización:** La reacción transcurre en una serie de reactores agitados, a una temperatura de 5°C y una presión de 1 a 4 bares para mantener el butadieno en estado líquido. El tiempo de polimerización es de 10h.

Cada reactor, con una capacidad de 15 a 20 m<sup>3</sup>, se mantiene en una atmósfera inerte para evitar cualquier entrecruzamiento. Estos reactores cuentan con una camisa externa, y están equipados con una bomba de circulación de salmuera fría (amoníaco). Una instalación con una capacidad de producción de 40.000 t/año de polímero seco requiere diez reactores en serie.

La emulsión pasa a través de cada reactor en flujo ascendente durante 1 h antes de pasar al reactor siguiente. Por lo tanto, para la conversión total del 60%, la conversión de monómero por reactor deberá ser del 6%. Se introduce una solución de dodecil mercaptán en el reactor final para detener la polimerización. Se usa un aditivo como hidrazina o un derivado de la hidroxilamina para evitar la formación de espuma ('palomitas de maíz') cuando el látex es calentado. El látex se bombea a un tanque de amortiguamiento mantenido a una presión de 4 bares a 50°C por inyección abierta de vapor.

**Recuperación de monómeros:** El 40% de los monómeros no reaccionante debe ser recuperado y a continuación, reciclado.

El butadieno es vaporizado en dos tanques de acción rápida en serie. Los últimos restos de butadieno son removidos por medio de una bomba de vacío. Este es enfriado, recomprimido, y luego enviado a un decantador, donde se separa del agua. A continuación es bombeado a un tanque de almacenamiento en presencia de un inhibidor.

El látex libre de butadieno es bombeado a una columna de bandejas en la base de la cual se inyecta vapor (5 bares) para desalojar el monómero de estireno. Este es enfriado y enviado a un tanque de decantación, donde se separa del agua arrastrada. Luego es bombeado al tanque de almacenamiento.

**Coagulación y secado:** El látex que abandona el fondo de la columna es enfriado y luego almacenado en tanques de homogeneización (volumen unitario 800 m<sup>3</sup>). El número de estos tanques depende del rango de gradaciones de SBR que la unidad debe producir (generalmente entre tres y seis). El antioxidante N-fenil alfanaftilamina (aproximadamente 1% en peso) se agrega al látex, el que entonces se coagula por el agregado sucesivo de sal y ácido sulfúrico diluido. Rompiendo la emulsión, el ácido permite al copolímero precipitar en forma de migajas, las que se enjuagan con agua para remover impurezas inorgánicas.

A continuación el polímero, que contiene aproximadamente 50% de agua, es secado (horno de túnel) y prensado en forma de fardos de 40 kg.

**Consumos del Proceso:** La tabla 4.5.3.4.3 nos da las materias primas necesarias para producir un Cacho SBR de la serie 1500.

Tabla 4.5.3.4.3.- Materias primas necesarias para producir un Cacho SBR de la serie 1500.

Producto	Partes en peso
Butadieno	72
Estireno	28
Agua	180
Jabón de ácidos grasos	4,5
Otro emulsificante	0,3
Dodecil mercaptán	0,2
Hidróxido de P-mentano	0,63
Sulfato ferroso	0,01
Sulfoxilato de Sodio	0,05

#### Procesos de polimerización en solución.

Estos procesos representan el 10% de la capacidad mundial, y se usan en algunos países además del proceso de emulsión. El método de solución ofrece la ventaja de una gran flexibilidad, dado que permite la producción de SBR o polibutadieno mediante el uso de iniciadores con base de litio. Sin embargo, las gradaciones de SBR de los procesos en solución son más difíciles de procesar que los polímeros de procesos en emulsión, dificultando su uso en neumáticos.

Los licenciatarios del proceso son Firestone Tire and Rubber Company (USA), Phillips Petroleum Company (USA) y Shell (Países Bajos).

Las capacidades por línea van de 25.000 a 30.000 t/año. Estos procesos, que son muy similares al proceso de polimerización de butadieno en solución, son adecuados para capacidades de hasta 100.000 t/año.

Algunos puntos importantes del proceso de polimerización en solución, son:

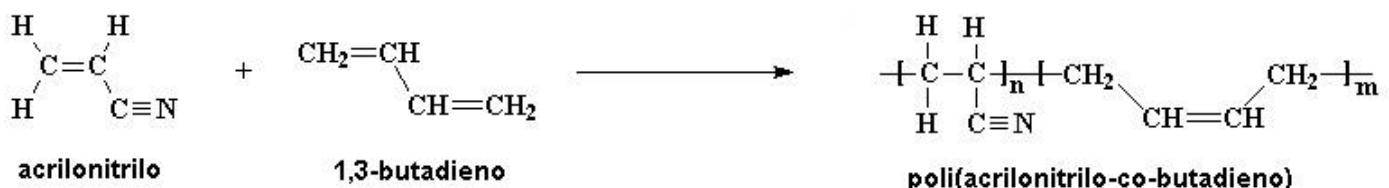
- El iniciador es butilo de litio.
- El solvente es un hidrocarburo como el hexano. La proporción de pesos solvente/monómero es de 8. Esto produce un polímero más viscoso hacia el final de la reacción, en tanto que asegura adecuada agitación del reactor y una buena transferencia de calor. Una concentración de monómero más elevada en el solvente ayudaría a incrementar la velocidad de polimerización y a reducir el número de reactores, pero exigiría mayor área de intercambio de calor y limitaría el peso molecular del monómero, dada la alta viscosidad del medio reactivo.
- Los reactores son de acero vitrificado, encamisados y equipados con un agitador de turbina.

- La reacción de polimerización tiene lugar a 1,5 bares y 50°C. El tiempo de la reacción es de 4h para una conversión de un 98%.
- El sistema de purificación por remoción por golpe y vapor debería servir para obtener el máximo de recuperación de hexano, y también para concentrar la SBR de la pasta (la pasta es la solución de polímero concentrada del 10 al 15%).
- Las operaciones de acabado son las mismas que aquellas descriptas para el caso del proceso de emulsión.

#### 4.5.3.5.- Cauchos de nitrilo (NBR).

El caucho nitrilo, también conocido como Buna-N, Perbunan, o NBR, es un caucho sintético, copolímero de acrilonitrilo (ACN) y butadieno ([Figura 4.5.3.5.1](#)). Los nombres comerciales incluyen Krymac, Nipol y Europrene.

El caucho nitrilo, al igual que el caucho estireno-butadieno y otros elastómeros sintéticos fue producto de investigaciones que tuvieron lugar durante y entre las dos guerras mundiales, como sustitutos del caucho natural. Un grupo de copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, tomando el nombre de Buna N, fue patentado en 1943 por los químicos alemanes Erich Konrad y Eduard Tschunkur, que trabajaban para la IG Farben. La Buna N fue producida en los Estados Unidos durante la Segunda Guerra Mundial con el nombre de GR-N (Government Rubber-Nitrile) y subsiguientemente el grupo de elastómeros de acrilonitrilo-butadieno fue conocido como caucho nitrilo.



[Figura 4.5.3.5.1.- Cauchos de nitrilo \(NBR\). Copolímeros de butadieno y acrilonitrilo](#)

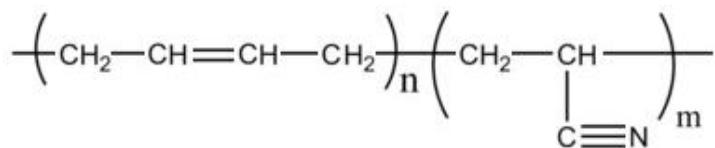
Los polímeros de la familia del caucho nitrilo son parte de una amplia clasificación de elastómeros conocidos como “cauchos para propósitos especiales” y forman un extenso grupo de elastómero, que se han desarrollado para ser utilizados bajo condiciones de trabajo en las cuales los cauchos de uso general presentan algunas deficiencias. El propósito especial de éste material, es el de exhibir un alto grado de resistencia al ataque y al envejecimiento de fluidos hidrocarbonados (aceites, gasolina, grasas, solventes) dentro de un amplio rango de temperatura. Es el que más resiste a los aceites de todos los productos de caucho comercializados y se usa en artículos que funcionan en contacto con aceites minerales.

Hay diferentes grados del caucho de nitrilo, dependiendo del contenido de nitrilo. Los de alto contenido en nitrilo (35-50 %) resisten más a los aceites, pero son más caros, tienen mayor  $T_g$  y son más rígidos. Los grados medios (25 %) y bajos (18 %) en contenido de nitrilo, se usan donde no es tan importante la resistencia a los aceites.

La fracción de polibutadieno da al copolímero su carácter elástico propio de un caucho, mientras que la fracción de poliacrilonitrilo, debido a la presencia de un grupo polar, es la que le proporciona su resistencia a compuestos no polares tales como gasolinas, aceites y disolventes hidrocarbonados. En consecuencia, al aumentar la proporción de acrilonitrilo en el copolímero aumenta su resistencia a los compuestos no polares y su compatibilidad con materiales plásticos polares (PVC, por ejemplo), tal aumento va en detrimento de propiedades elásticas como la deformación remanente y la resiliencia. La resistencia al hinchamiento en aceites del NBR es superior a la del CR y a la del SBR y conserva su resistencia a la tracción aún después de muchos días de inmersión. La resistencia a la tracción, a la abrasión, la dureza y la resistencia al calor aumentan con el contenido de acrilonitrilo.

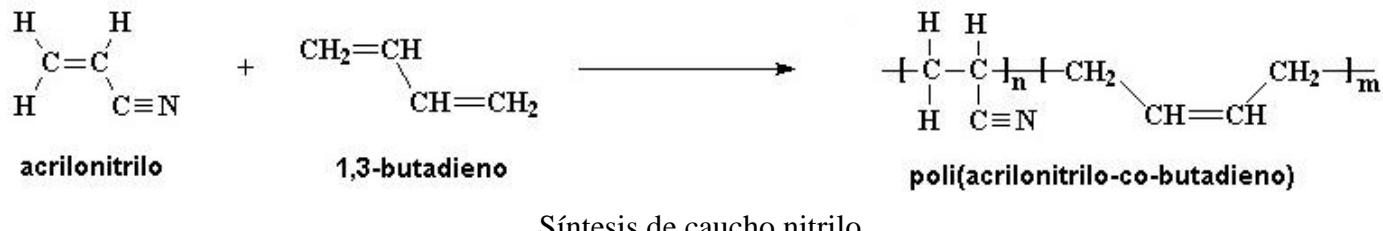
## Síntesis y características.

Los cauchos nitrilo-butadieno (NBR) son una familia de copolímeros no saturados, de 2-propenonitrilo (acrilonitrilo) y varios monómeros de butadieno (1,2-butadieno y 1,3-butadieno).



Fórmula química general de los cauchos nitrilo

La reacción de polimerización entre el acrilonitrilo (2-propenonitrilo) y el butadieno (1,3-butadieno) sería la siguiente:



Síntesis de caucho nitrilo

En la figura 4.5.3.5.2 se muestra la estructura química del NBR, indicando las tres posibles estructuras isoméricas para los segmentos de butadieno.

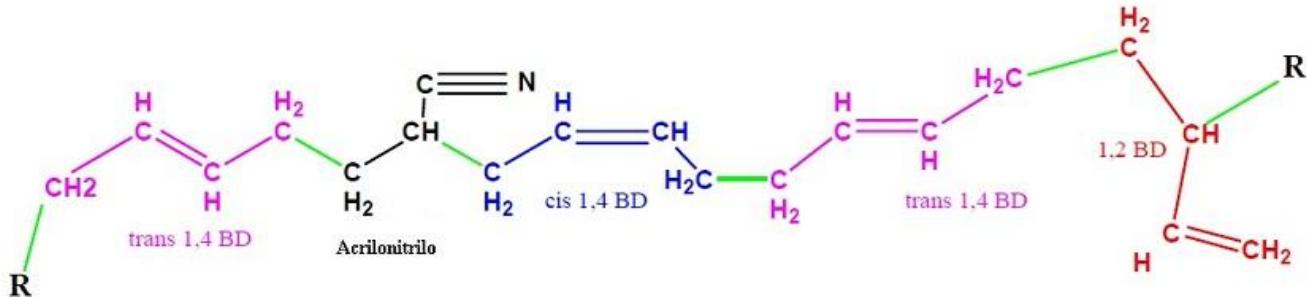


Figura 4.5.3.5.2.- Estructura química del NBR, indicando las tres posibles estructuras isoméricas para los segmentos de butadieno

A pesar de que sus propiedades físicas y químicas varían dependiendo de la composición de nitrilo del polímero, este tipo de caucho sintético es generalmente resistente a aceites, combustibles y otros productos químicos (más nitrilo dentro del polímero, mayor es la resistencia a los aceites, pero menor la flexibilidad del material).

Se utiliza en la industria automotriz y aeronáutica para las mangueras de combustible y manipulación de hidrocarburos, sellos y arandelas. Se utiliza en la industria nuclear para fabricar guantes de protección. La capacidad del NBR para soportar una amplia gama de temperaturas (de -40°C a 108°C) hace que sea un material ideal para aplicaciones aeronáuticas. El nitrilo-butadieno también se usa para crear productos moldeados, calzado, adhesivos, selladores, esponjas, espumas expandibles y alfombras de piso.

Su capacidad de recuperación (resilencia) hace del NBR un material útil para fabricación de guantes de laboratorio desechables, guantes de limpieza y/o de examinación médica. El caucho nitrilo es más resistente que el caucho natural a los aceites y ácidos, pero tiene una fuerza y una flexibilidad inferior. Los guantes de nitrilo son sin embargo tres veces más resistente a los pinchazos (resistencia a la perforación) que los guantes de caucho natural.

El caucho nitrilo es generalmente resistente a los hidrocarburos alifáticos. Tanto el caucho nitrilo, como el caucho natural, puede ser atacado por el ozono, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres y aldehídos.

En la tabla 4.5.3.5.2 se dan las principales características del NBR.

Tabla 4.5.3.5.2.- Principales características del NBR.

CARACTERÍSTICAS CAUCHO ACRILONITRILIO BUTADIENO (NBR)	
CARACTERÍSTICAS POSITIVAS	CARACTERÍSTICAS NEGATIVAS
EXCELENTE RESISTENCIA A LOS ACEITES	ESCASA RESISTENCIA AL OZONO
MUY BUENAS PROPIEDADES MECÁNICAS	NO RESISTE GRASAS AZUFRADAS
MUY BUENA RESISTENCIA A LOS SOLVENTES	BAJA RESISTENCIA A LA LLAMA
MUY BUENA ADHESIÓN A LOS METALES	BAJA PERMEABILIDAD A LOS GASES
TEMPERATURA DE TRABAJO MAYOR 120°C	ELEVADO COSTO EN COMPARACIÓN DE LOS CAUCHOS ORDINARIOS
BUENA RESISTENCIA A LA FLEXIÓN	
SE PROVEEN EN DISTINTOS GRADOS	
RESISTENCIA A LA ABRASIÓN (XNBR)	
EXCELENTE PROPIEDADES MECÁNICAS (HNBR)	
RESISTENCIA A LA TEMPERATURA Y AL OZONO (HNBR)	

La presencia de dobles enlaces en la fracción diénica disminuye la resistencia al ozono y, por consiguiente, a la intemperie, ocasionando una resistencia térmica insuficiente para algunas aplicaciones. Este fenómeno ha contribuido al desarrollo de cauchos NBR parcialmente hidrogenados, en los que se reduce el grado de insaturación, dejando los dobles enlaces necesarios para permitir la vulcanización por azufre.

#### Propiedades.

El caucho nitrilo es entonces un copolímero de acrilonitrilo-butadieno. Es el que más resiste a los aceites de todos los productos de caucho comercializados y se usa en artículos que funcionan en contacto con aceites minerales. Hay diferentes grados de caucho nitrilo, esto depende del contenido de nitrilo (la proporción de acrilonitrilo puede variar desde el 18% al 40%). Los de alto contenido en nitrilo (35-40%) resisten más a los aceites, pero son más caros, tienen mayor temperatura de transición vítreo ( $T_g$ ) y por eso, poseen pocas propiedades a bajas temperaturas y son más rígidos. Los grados medios (25%) y bajos (18%) en contenido de nitrilo, se usan donde no es tan importante la resistencia a los aceites.

Las propiedades del NBR varían de según la tabla 4.5.3.5.1 con el contenido creciente de acrilonitrilo.

Tabla 4.5.3.5.1.- Variación de las propiedades del NBR con el contenido creciente de acrilonitrilo.

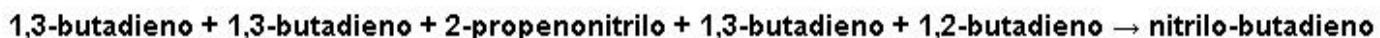
ALTO	CONTENIDO DE ACRILONITRILIO	BAJO
←	MEJORA LA RESIST.A ACEITES	
←	MEJORA CARGA DE ROTURA	
←	MEJORA ABRASION Y DUREZA	
←	MEJORA EL PROCESADO	
	MEJORA FLEXIBILIDAD BAJAS TEMP. →	
	MEJORA RESILIENCIA Y ELASTICIDAD →	

Se considera que los vulcanizados de nitrilo pueden usarse permanentemente a una temperatura no mayor a los 120°C.

## Producción.

El NBR es producido por el sistema de polimerización en emulsión. Existen dos procesos de fabricación a nivel industrial de uso habitual de caucho nitrilo: el proceso de producción en caliente y el proceso de producción en frío.

En el primero se añaden al reactor o tanque de polimerización un emulsionante (jabón), 2-propenonitrilo, varios monómeros de butadieno (incluido el 1,3-butadieno y el 1,2-butadieno), activadores generadores de radicales y un catalizador. El agua sirve como medio de reacción dentro del reactor. Los reactores se calientan a 30-40°C para facilitar la reacción de polimerización y promover la formación de ramificaciones en el polímero. Debido a que varios monómeros capaces de propagar la reacción están involucrados en la producción de caucho nitrilo, la composición de cada polímero puede variar (dependiendo de las concentraciones de cada monómero añadido al reactor de polimerización y a las condiciones dentro del mismo). Una unidad que se repite en todo el polímero no puede existir. También por esta razón, no existe ninguna denominación IUPAC para el polímero en general. La reacción de una posible porción del polímero es la siguiente:



A los monómeros usualmente se les permite reaccionar durante 5 a 12 horas. A la polimerización se le permite proceder a la conversión aproximada del 70% antes de que un agente de terminación de reacción (como dimetilditiocarbamato e dietil hidroxilamina) se añada para reaccionar con los radicales libres restantes. Una vez que el látex resultante es tratado con el agente terminador de reacción, los monómeros sin reaccionar se eliminan en un equipo separador. La recuperación de monómeros sin reaccionar es cercana al 100%. Después de la recuperación de monómeros, el látex es enviado a través de una serie de filtros para eliminar los sólidos no deseados y luego se envían a los tanques de mezcla, donde se estabiliza con un antioxidante. El polímero producido en forma de látex se coagula con nitrato de calcio, sulfato de aluminio, y otros agentes coagulantes en un tanque de aluminio. La sustancia coagulada se lava y se seca en polvo o grumos de caucho.

En la figura 4.5.3.5.3 puede verse un esquema del proceso de producción de NBR.

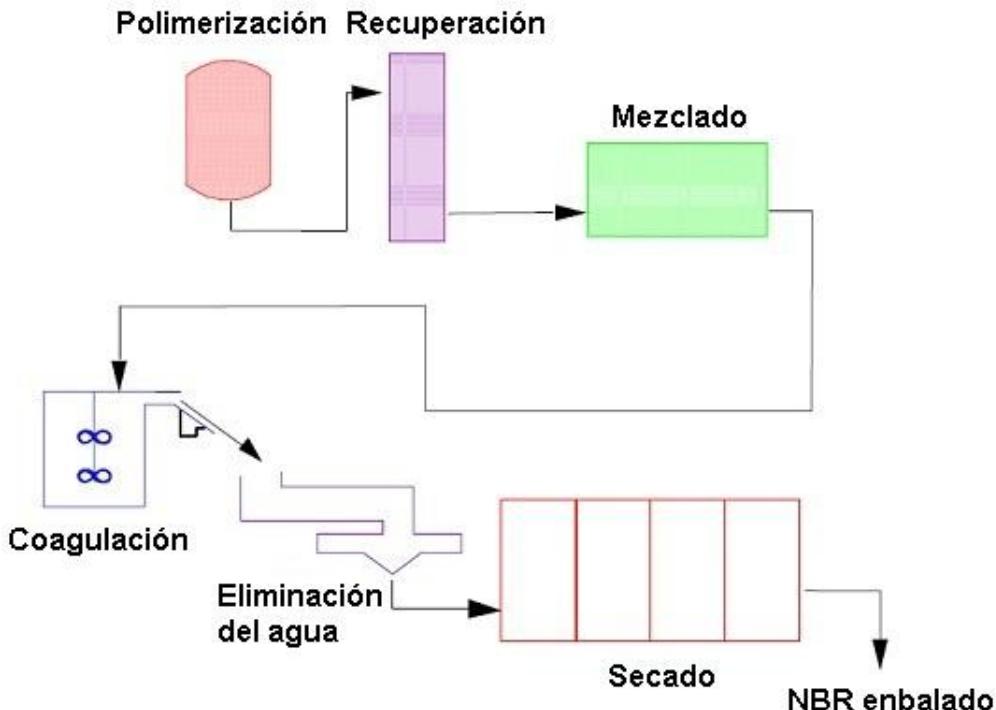


Figura 4.5.3.5.3.- Esquema del proceso de producción de NBR.

El proceso para la producción de NBR frío es muy similar a la del NBR caliente. Los reactores de polimerización se calientan a 15.5 °C en lugar de 30-40°C. En condiciones de temperatura más baja, se forman menos ramificaciones en los polímeros (la cantidad de ramificaciones distingue el NBR frío del NBR caliente).

La polimerización del NBR puede realizarse en procesos continuos, semi-continuos y tipo batch (en etapas).

Los plastificantes utilizados con los NBR son de tipo éster, dado que son incompatibles con los aceites minerales.

Además del NBR caliente y el NBR frío, también están disponibles otros tipos de cauchos nitrilo.

#### Caucho nitrilo carboxilado (XNBR)

Este tipo de polímero contiene, además de la cadena acrilonitrilo-butadieno, un tercer monómero, que puede ser divinilbenceno o ácido metacrílico.

Al vulcanizar el nitrilo carboxilado, no sólo se cura el polímero a través de la doble ligadura convencional (aportada por el butadieno) sino también los grupos carboxílicos mencionados, actuando entonces estos como una especie de “refuerzo” que confiere excelentes propiedades mecánicas al compuesto.

#### Caucho nitrilo hidrogenado (HNBR) – DH (Norma ASTM 2000- IRAM 113001)

Es posible hidrogenar parcial o totalmente la cadena molecular del caucho nitrilo resultando polímeros altamente resistentes a la temperatura, a los aceites calientes y al ozono. Los grados totalmente hidrogenados se curan con peróxidos y los parcialmente hidrogenados, con un nivel de insaturación de 3 a 5% pueden hacerlo con azufre.

#### Caucho nitrilo entrecruzado

Son polímeros ramificados altamente entrecruzados por adición de un monómero difuncional. Estos productos son habitualmente utilizados en piezas moldeadas para generar, con suficiente fuerza de moldeo o presión, la eliminación del aire atrapado. Otro uso es para el incremento de la estabilidad dimensional o retención de la forma en piezas extrudadas o calandradas. Esto genera una mayor eficiencia en la extrusión y vulcanización de piezas intrincadas, como así también, provee una mejor liberación de los rodillos de la calandra.

#### Caucho nitrilo con antioxidante

El caucho nitrilo está disponible con un antioxidante polimerizado en la cadena polimérica. Esto provee protección adicional al NBR durante prolongados tiempos de servicio en exposición de aire y fluidos. En compuestos con alto contenido de refuerzo de negro de humo, la reactividad química entre el polímero y el pigmento puede limitar la capacidad de resistencia al envejecimiento. La resistencia a la abrasión se ve mejorada comparada con el NBR convencional, especialmente a altas temperaturas. Estos también exhiben excelentes propiedades dinámicas.

#### Aplicaciones.

En cuanto a sus aplicaciones, son muy variadas y derivadas de su resistencia a compuestos no polares: juntas, diafragmas, mangueras, tubos, rodillos de impresión y una serie de artículos técnicos que han de mantener sus propiedades después de un contacto prolongado con hidrocarburos, frecuentemente a temperaturas superiores a las ambientales.

Los usos de la goma de nitrilo incluyen guantes (sustituto del caucho natural) para la industria de la salud, correas de transmisión del automóvil, mangueras, guantes (No se deben utilizar cuando se trabaja con el ácido nítrico fumante rojo), juntas tóricas o anillos de estanqueidad (o-rings), juntas, retenes, correas en V, cuero sintético, rodillo de impresora y como revestimiento de cables. El látex NBR también se puede utilizar en la elaboración de adhesivos y como aglutinante de pigmentos.

En la figura 4.5.3.5.4 puede verse diversos productos fabricados con NBR.



Rodillos de impresora



Guantes de caucho de nitrilo



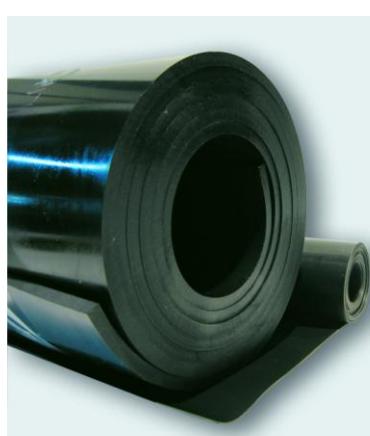
Botas de caucho de nitrilo



Juntas



Juntas tóricas



Planchas de NBR



Adhesivo de caucho nitrilo Scotch-Weld de 3M

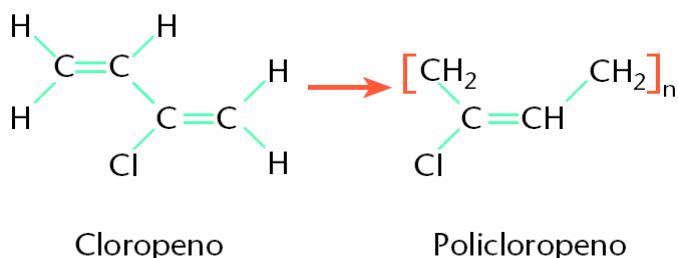
Figura 4.5.3.5.4.- Diversos productos fabricados con NBR.

A diferencia de los polímeros destinados a la ingestión, donde pequeñas inconsistencias en la composición / estructura química puede tener un efecto pronunciado sobre el cuerpo, las propiedades generales del NBR no son alterados por menores diferencias estructurales / composicionales. El propio proceso de producción no es demasiado complejo; la polimerización, la recuperación de monómeros, y los procesos de coagulación requieren algunos aditivos y equipos, pero que son típicos de la producción de la mayoría de los cauchos. El equipo necesario es sencillo y fácil de obtener. Por estas razones, la sustancia es ampliamente producida en los países más pobres, donde el trabajo es relativamente barato. Entre los más altos productores de NBR están China continental y Taiwán.

Una versión hidrogenada del caucho nitrilo, HNBR, también conocido como HSN (nitrilo altamente saturado) se utiliza comúnmente para la fabricación de anillos de estanqueidad para sistemas de aire acondicionado del automóvil.

#### 4.5.3.6.- Policloropreno (CR) o neopreno.

El neopreno o policloropreno es una familia de cauchos sintéticos que se producen por polimerización del cloropreno, que es el nombre común del compuesto orgánico 2-cloro -1,3 butadieno, de fórmula  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . El cloropreno tiene dos enlaces dobles, por lo que se lo llama dieno. El policloropreno tiene características similares a las de otros polímeros dieno, como el polisopreno y el polibutadieno.



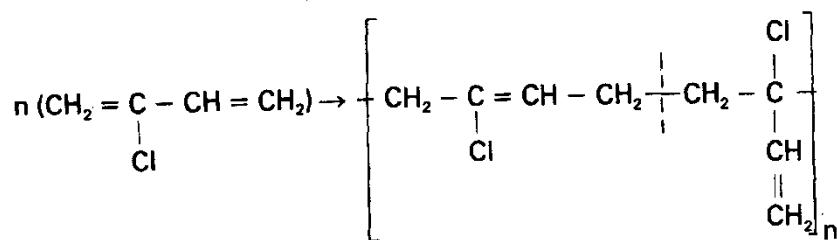
El neopreno, en general, tiene una buena estabilidad química y mantiene la flexibilidad en un amplio rango de temperaturas. Se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, tales como fundas para portátiles, aparatos ortopédicos (muñequeras, rodilleras, etc.), aislamiento eléctrico, membranas elastoméricas y correas para ventiladores de autos.

Una espuma de neopreno que contiene células de gas se utiliza como material aislante, sobre todo en trajes de neopreno. La espuma de neopreno también se utiliza en otros aislamientos y aplicaciones para protección de los golpes en empaques.

El neopreno fue inventado por los científicos de DuPont el 17 de abril 1930 después de que Elmer K. Bolton de los laboratorios DuPont asistió a una conferencia de Julius Arthur Nieuwland, profesor de química en la Universidad de Notre Dame. La investigación de Nieuwland se centraba en la química del acetileno y durante el curso de su trabajo produjo divinilacetileno, una gelatina que se transformó en un compuesto elástico similar al caucho, cuando lo pasó sobre dicloruro de azufre.

Después de que DuPont compró los derechos de la patente a la Universidad, Wallace Carothers de DuPont se hizo cargo del desarrollo comercial de los descubrimientos de Nieuwland en colaboración con el mismo Nieuwland. DuPont se centró en el monovinilacetileno y haciéndolo reaccionar con el gas cloruro de hidrógeno, fabricó cloropreno.

El neopreno es el producto de la polimerización del cloropreno. Es un derivado del 2-cloro-1,3 butadieno que polimeriza como el butadieno y el isopreno en posición 1,4 fundamentalmente, pero también en posición 1-2 (1.6 %) y 4-3 (1.0 %).



DuPont comercializó por primera vez el compuesto en 1931 bajo el nombre comercial DuPrene, pero su capacidad de ser comercializado se vio obstaculizada por el mismo proceso de fabricación, que daba lugar a olores fétidos. Se desarrolló un nuevo proceso, el cual eliminó el olor causado por los subproductos y redujo los costos de fabricación a la mitad, y la compañía comenzó a vender el material a los fabricantes como un producto terminado. Para evitar que los fabricantes de mala calidad dañen la reputación del producto, la marca DuPrene se limitó únicamente al material vendido por DuPont.

La propia empresa luego empezó a no fabricar los productos finales que contienen DuPrene, la marca fue lanzada en 1937 y reemplazado por un nombre genérico, neopreno, en un intento publicitario para significar que el “material es un ingrediente, no un producto final de consumo”. DuPont luego trabajó ampliamente para generar demanda de sus productos. La aplicación de una estrategia de marketing que incluyó la publicación de su propia revista técnica, publicitando el neopreno, así como productos que anunciaban otras empresas a base de neopreno. En 1939, las ventas de neopreno estaban generando ganancias por encima de 300000 dólares para la compañía.

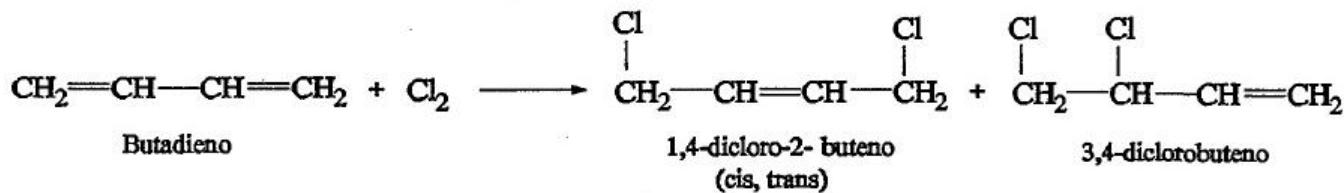
Los cauchos de policloropreno se obtienen por polimerización en emulsión. La polimerización por emulsión del cloropreno supone la dispersión de gotas del monómero en fase acuosa usando agentes tensoactivos adecuados (normalmente jabones de colofonia), generalmente a un pH entre 10 y 12. La polimerización se inicia mediante la adición de un catalizador que contiene radicales libres (persulfatos). La adición de persulfatos se va regulando a lo largo del proceso de forma que la conversión del monómero muestre una variación lineal en función del tiempo.

Durante la elaboración del policloropreno se puede modificar el peso molecular del polímero mediante la adición de azufre o mercaptanos. En el caso del azufre, se añade al monómero al principio del proceso, antes incluso de ser emulsionado. El azufre actúa como comonómero dando lugar a un polímero de peso molecular muy elevado, parcialmente entrecruzado, insoluble.

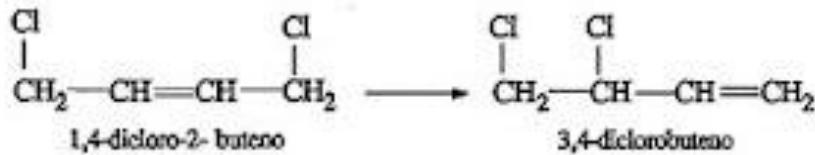
## Síntesis del cloropreno.

El cloropreno se produce en tres etapas a partir del 1,3-butadieno: cloración, isomerización de parte del producto y deshidrocloración de 3,4-dicloro-1-buteno.

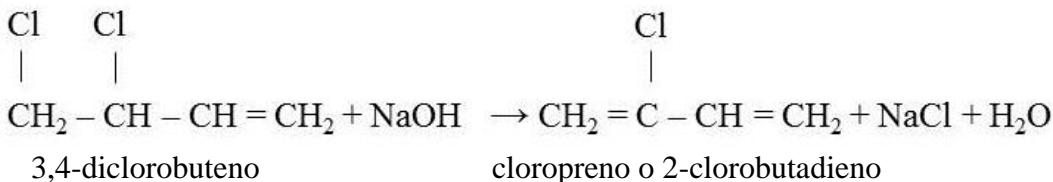
Cloración: La cloración del butadieno conduce a una mezcla en equilibrio de 3,4-dicloro-1-buteno y los isómeros cis y trans del 1,4-dicloro-2-buteno.



Isomerización: Cuando se pretende que los diclorobutadienos sean tratados por deshidrohalogenación para generar 2-clorobutadieno, el 1,4-dicloro-2-buteno debe ser isomerizado a 3,4-diclorobuteno, para lo cual se utiliza cobre metálico o cloruro cuproso, que actúan como catalizadores de la reacción de isomerización.

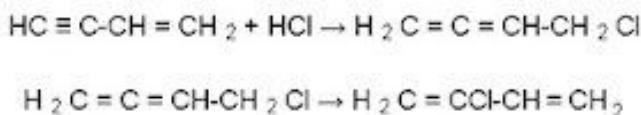


Deshidrohalogenación: El último paso es la deshidrocloración del 3,4-diclorobuteno produciéndose cloropreno o clorobutadieno con un excelente rendimiento.



Esta deshidrohalogenación implica la pérdida de un átomo de hidrógeno en la posición 3 y el átomo de cloro en la posición 4 formando un doble enlace entre los carbonos 3 y 4. En 1983, aproximadamente 2000000 kg se produjeron de esta manera. La principal impureza del cloropreno preparado de esta manera es 1-clorobuta-1,3-dieno, que suele ser separados por destilación

Hasta la década de 1960, la producción de cloropreno fue dominado por el proceso de acetileno, que fue modelado después de la síntesis original del vinilacetileno. En este proceso, el acetileno es dimerizado para dar acetileno de vinilo, que se combina con el cloruro de hidrógeno para producir 4-cloro-1,2-butadieno, que en presencia de cloruro cuproso, se reorganiza dando 2-clorobuta-1,3-dieno:



Este proceso tiene altos costos de inversión y energéticos. Por otra parte, el acetileno de vinilo intermedio es inestable. El proceso de acetileno ha sido reemplazado por un proceso que añade  $\text{Cl}_2$  a uno de los dobles enlaces en 1,3-butadieno y su posterior eliminación produce HCl, así como el cloropreno.

La vulcanización del caucho neopreno o policloropreno (caucho CR) se lleva a cabo usando óxidos de metal (concretamente MgO y ZnO, y en ocasiones PbO) preferentemente en vez de los compuestos de azufre que son usados con muchos cauchos naturales y sintéticos. Además, debido a otros factores de su procesado (principalmente el scorch, que es el prematuro entrecruzamiento en las gomas por la influencia del calor), la elección del acelerante se rige por reglas diferentes a otros cauchos dienos. Los acelerantes más convencionalmente usados son problemáticos cuando los cauchos CR son curados y el acelerante más importante es la etilentiourea (ETU)

Si bien el cloropreno puede ser polimerizado por técnicas de catálisis aniónica, catiónica o Ziegler-Natta, debido a las propiedades de los productos y cuestiones económicas, hoy en día, se utiliza la polimerización por radicales libres en emulsión. Esto se realiza a escala industrial mediante procesos batch y continuos. En la figura 4.5.3.6.1 puede verse el esquema de producción del policloropreno

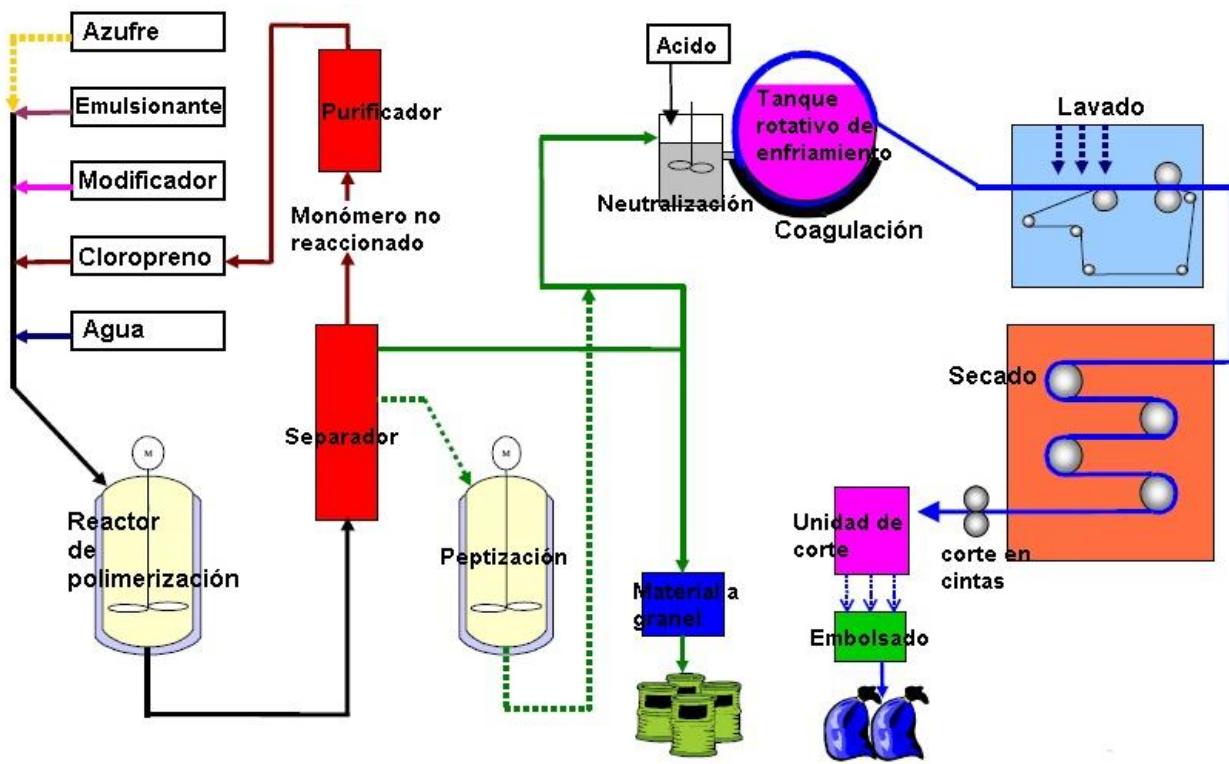


Figura 4.5.3.6.1.- Esquema de producción del policloropreno

Con la adición de radicales iniciadores, el cloropreno en emulsión acuosa es convertido en homopolímero o en presencia de comonomeros en copolímero. La polimerización se detiene, según se deseé, mediante la adición de un finalizador de reacción. El producto obtenido (denominado “látex”) es coagulado y enfriado a granel, refrigerado en un tanque de mezclado, del cual se obtienen láminas finas. Después de lavadas y secadas, con las láminas se forman cordeles que se cortan en forma de chips ([Figura 4.5.3.6.2](#)) o gránulos.



Figura 4.5.3.6.2.- Chips de policloropreno

#### Características.

El neopreno es incoloro y con un color parecido al del éter y sus principales características son:

- Resistencia a la degradación a causa del sol, el ozono y el clima.
- Buena resistencia al envejecimiento
- Presenta resistencia aceptable a solventes y agentes químicos.
- Es resistente a daños causados por la flexión y la torsión.
- Adhesión a muchos sustratos (adhesivos)

Sus características mecánicas son buenas y no requieren cargas reforzantes; esto no obstante, muchas formulaciones de estas gomas las llevan para abaratar su coste. También ofrecen buena resistencia a temperaturas relativamente altas y a los disolventes hidrocarbonados, autoextinguiéndose en el fuego, cuando se les aparta de la llama.

Los CR son los elastómeros que cuentan con propiedades mejores en su conjunto, aunque en cada una de ellas sean superados por otros tipos de cauchos. Así, por ejemplo el caucho natural tiene mejores características elásticas y resistencia mecánica. Los cauchos butílicos les superan en resistencia a altas temperaturas y al ozono, mientras que los NBR presentan mejor comportamiento frente a los disolventes apolares.

Una desventaja del CR es su elevado peso específico, del orden de 1,2 que incrementa su coste por unidad de volumen.

Las características de los polímeros en general son afectadas por la vulcanización de estos. La estructura del polímero puede ser modificada por copolimerización del cloropreno con azufre ó con 2,3-dicloro-1,3 butadieno.

Existen dos tipos principales de neopreno:

- Neopreno industrial, que es el que se utiliza en la fabricación de ruedas de automóvil, juntas tóricas, juntas de coches, etc...
- Neopreno celular, que es el de los trajes de buceo.

En la tabla 4.5.3.6.1 se dan los principales productores mundiales de neopreno.

Tabla 4.5.3.6.1.- Principales productores mundiales

Compañía	País	Capacidad (Toneladas métricas)
DuPont	EE.UU.	100000
Bayer	Alemania	65000
EniChem	Francia	40000
Denki Kagaku Kogyo	Japón	48000
TOSOH	Japón	30000
Showa DDE	Japón	20000

Propiedades físicas. Monómero (Cloropreno) Formula: -C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl.

Peso Molécular: 88,5365

Punto de Ebullición: 59,4°C

Punto de Fusión: -130°C

Punto de Flash: -156°C

Solubilidad en Agua: 0.002115 gr./ml

Composición Elemental: Carbono 54,26% Hidrógeno: 5,69% Cloro: 40,04%

Policloropreno. Polímero no vulcanizado.

Densidad: 1230 Kg./m<sup>3</sup>

Temperatura de Cristalización: 228 K

Temperatura de Fusión: 328-351 K

Capacidad Calorífica: 2,2 kJ/8Kg.K)  
Compresibilidad:  $480 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$   
Índice de Refracción: 1.558  
Calor de Fusión:  $95 \times 10^{-3} \text{ J/Kg.}$   
Coeficiente de Expansión:  $600 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

### Policloropreno. Polímero Vulcanizado.

Densidad:  $1420 \text{ Kg./m}^3$   
Temperatura de Cristalización: 228 K

Compresibilidad:  $360 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$   
Capacidad Calorífica: 2,2 kJ/8Kg.K)  
Conductividad Térmica:  $0,192 \text{ W/(m-k)}$   
Constante Dieléctrica: 6,5 – 8,1 Hz  
Conductividad: 3 a 1400 pS/m  
Elongación Máxima: 800 – 1000 %  
Resistencia Ténsil: 25 – 38 MPa

### Aplicaciones del neopreno.

#### Usos generales.

La inercia química del neopreno hace que sea muy adecuado para aplicaciones industriales, tales como juntas, mangueras y revestimientos resistentes a la corrosión. Puede ser utilizado como base para adhesivos, aislamiento del ruido en las instalaciones de transformadores de potencia y como relleno en cajas metálicas para proteger el contenido al tiempo que permite un ajuste perfecto. Es resistente a la quema mejor que las gomas a base exclusivamente de hidrocarburos, por lo que se lo utiliza en la cinta aislante para puertas de incendios y aplicaciones relacionadas, tales como guantes y mascarillas.

#### Uso acuático

El neopreno es comúnmente utilizado como material de botas para la pesca con mosca, ya que proporciona un excelente aislamiento contra el frío. Las botas de neopreno son por lo general de alrededor de 5 mm de espesor, y de precio medio en comparación con los materiales más baratos como el nylon y el caucho. En su estado nativo, el neopreno es un material flexible muy parecido a la goma, con propiedades de aislamiento similares al caucho.

Para aplicaciones de protección de buceo, el neopreno es fabricado con formación de espuma plástica con gas nitrógeno, por las propiedades aislantes de las pequeñas burbujas de gas cerradas y separadas (el nitrógeno es usado por conveniencia química, no por ser superior al aire como aislante). Las células de espuma hacen también que el material sea muy flotante, y el buzo debe compensar esto con el uso de pesas. El espesor de trajes de neopreno para protección contra el agua fría se hace generalmente de 7 mm de espesor. Pero el material se comprime bajo la presión del agua, y cada vez más delgada a mayores profundidades, un traje de neopreno de 7 mm húmedo ofrece una protección mucho menor a menos de cien metros de profundidad. Un avance reciente en trajes de neopreno de buceo es el "super-flex" que mezcla spandex con el neopreno para una mayor flexibilidad.

Como resultado, las láminas de traje de neopreno se fabrican en diferentes grados dependiendo de la aplicación. El traje de buceo de neopreno es másdense y menos flexible, lo que garantiza su durabilidad y reduce la compresión en profundidad. Los trajes que nunca están expuestos a grandes fuerzas de compresión, contienen más gas, por lo que son más calientes para el mismo espesor. Los trajes para natación competitiva son de espuma expandida, puesto que tienen que ser muy flexible para permitir el movimiento libre del

nadador. La desventaja es que son bastante frágiles. En la figura 4.5.3.6.3 pueden verse diversos trajes de neopreno.



Figura 4.5.3.6.3.- Trajes de neopreno.

#### Accesorios del hogar.

Recientemente, el neopreno se ha convertido en un material para la confección de accesorios de uso doméstico, incluyendo piezas de laptop, iPod, controles remotos y el rebecho en bicicletas. En este mercado, a veces compite con el PU de baja resiliencia, que es un material más resistente al impacto pero menos utilizado.

#### Deportes.

También en los últimos años, Jug, un fabricante de patines en línea, ha incorporado de neopreno en la construcción de algunas de sus más populares líneas de productos, en los cuales, el neopreno añade refuerzo (soporte para el tobillo) y protege contra abrasiones como pocos materiales hacen. Como una simple cuestión de durabilidad y vida útil del producto, revestimientos construidos con aditivos de neopreno son típicamente más caros que otros.

El neopreno es un material popular en el mundo ecuestre, así, que se utiliza en cinchas, mantillas, almohadillas, y muchas otras aplicaciones.

A menudo se utiliza en Airsoft (juego con rifles de aire comprimido), como una prenda de protección, ya que es lo suficientemente delgada como para sentir el golpe, pero lo suficientemente gruesa como para reducir la velocidad de impacto.

Cuchillos y espadas de entrenamiento son de neopreno para la segura instrucción de defensa personal, sparring y demostraciones de artes marciales.

#### Música.

Yamaha, fabricante de Instrumentos musicales, ha comenzado a sustituir los tapones usados para el sellado de instrumentos de viento (por ejemplo, sellar las juntas de clarinetes u oboes) con neopreno.

#### Ortopedia (Figura 4.5.3.6.4).

En la actividad de la ortopedia es muy frecuente el uso de artículos ortoprotésicos, fabricados con material de neopreno, que, por sus especiales características, se utilizan en los tratamientos de termoterapia.



Figura 4.5.3.6.4.- Artículos ortopédicos de neopreno

#### Recubrimiento de cables (Figura 4.5.3.6.5).

El policloropreno es similar al caucho natural pero más resistente a los aceites, los disolventes, la luz solar, la flexión, el calor y las llamas. Por todas estas cualidades, los cauchos sintéticos se han convertido en una materia prima esencial en la fabricación de conductores eléctricos.



Figura 4.5.3.6.5.- Cable con aislamiento de neopreno

#### Industria automotriz (Figura 4.5.3.6.6).

En automóviles se usa para sistemas de insonorización y control de vibración. El control de vibración proporciona un amortiguamiento al movimiento natural de los motores en máquinas. El polímero es útil en este tipo de aplicaciones debido a su capacidad de absorber la energía mecánica. Las ventajas de un sistema de amortiguamiento son, entre otras, la de extender la vida de los motores y los accesorios conectados a estos y reducir su ruido de operación. Pero el uso más importante, en la industria automotriz, radica en la fabricación de mangueras y correas.



Correas de tracción



Mangueras

Figura 4.5.3.6.6.- Elementos de neopreno para la industria automotriz.

#### Adhesivos (Figura 4.5.3.6.7).

El neopreno es utilizado para la fabricación de adhesivos de contacto. Frecuentemente la dilución del neopreno se lleva a cabo en una mezcla de dos disolventes, tolueno y un disolvente alifático de evaporación rápida en variadas proporciones, más el agregado de colofonia (resina) reaccionada con óxido de magnesio. En la tabla 4.5.3.6.2 se da una formulación típica de un adhesivo.

Tabla 4.5.3.6.2.- Formulación típica de un adhesivo

Componente	Partes por ciento de caucho (ppcc)
Policloropreno	100
Resina	40-60
Óxido de zinc	4
Oxido de magnesio	5
Antioxidante	2
Disolventes	400

La cola de neopreno es un adhesivo ideal por su fuerza, para el pegado de goma, telas de Hypalon-Neopreno, Eva, y superficies poco porosas con cuero, suela, etc. Su baja viscosidad permite una mejor penetración y un mayor rendimiento. Este adhesivo puede reticularse para aumentar la resistencia a la temperatura, a la hidrólisis y la intemperie.

Se aplica sobre las superficies a pegar (previamente lijadas), y se deja orear de 10' a 15'. En el pegado de goma o EVA, el lijado debe hacerse en el día para lograr un buen anclaje. Si la superficie es muy porosa se aplica otra mano de adhesivo. Finalmente se reactiva con calor y se prensa.



Figura 4.5.3.6.7.- Cola neoprene 1627 (Fapiquim).

#### Otros usos.

El neopreno se utiliza en máscaras para la protección de la cara, para el aislamiento de zócalos de CPU, para hacer cubreasientos para automóviles a prueba de agua, en forma líquida o láminas para membranas elastoméricas para techos o tapajuntas, y en una mezcla de neopreno-spandex para la fabricación de asiento de sillas de ruedas. Debido a su resistencia química y durabilidad, el neopreno se utiliza a veces en la fabricación de guantes de lavar platos, sobre todo como una alternativa al látex. En la moda, el neopreno ha sido utilizado por diseñadores como Gareth Pugh, Balenciaga, Lanvin y Wang Vera.

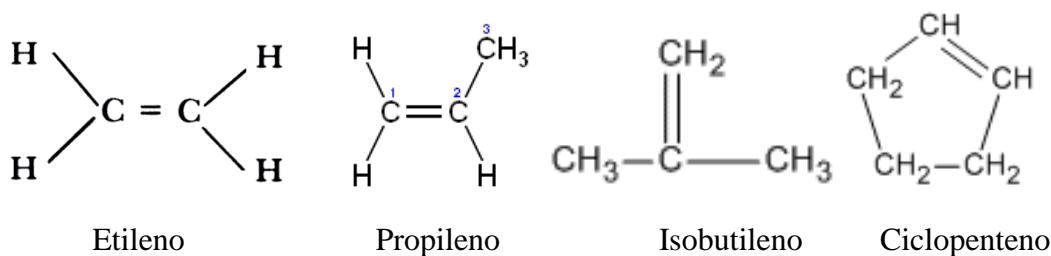
A pesar de neopreno en sí mismo no es un sensibilizador de la piel, ciertos adhesivos de contacto de neopreno contienen 4% colofonia, que es un sensibilizador de la piel según la Directiva de la Unión Europea sobre preparaciones peligrosas 1999 / 45/EC.

Algunas personas son alérgicas al neopreno, mientras que otros pueden tener dermatitis de tiourea, un compuesto usado para vulcanizar caucho de neopreno que puede quedar después del proceso de fabricación. El plomo que contienen los compuestos, tales como litargirio (óxido de plomo II), se utilizan como agentes para elaborar productos terminados de neopreno, y estos pueden tener un efecto tóxico en la sangre humana, los riñones y el sistema reproductivo. El de uso más frecuente del acelerador en la vulcanización de policloropreno es el etileno tiourea (ETU). A pesar de ser un excelente acelerador para policloropreno, el ETU ha sido clasificado como tóxico. La industria del caucho Europea ha iniciado un proyecto de investigación (SafeRubber) para desarrollar una alternativa más segura para el uso del ETU

#### 4.5.4.- Cauchos monoolefínicos.

##### 4.5.4.1.- Introducción.

A los elastómeros sintéticos derivados del butadieno y del isopreno se han añadido modernamente los elastómeros obtenidos por copolimerización de monoolefinas lineales (etileno, propileno, isobutileno y superiores), e incluso cíclicas (ciclopenteno).



Para poder reticular estos polímeros lineales existen dos posibilidades: introducir en el momento de la polimerización ciertas cantidades de butadieno o de isopreno, que proporcionan a las moléculas lineales suficientes dobles enlaces que permiten la vulcanización posterior con azufre, o utilizar como agentes vulcanizantes determinados peróxidos orgánicos, o bien mediante cloro-sulfonación, seguida de deshidrocloruración.

La inexistencia de dobles enlaces insaturados en las macromoléculas reticuladas de estos elastómeros saturados les hace mucho más resistentes a los agentes químicos, al oxígeno y al ozono que los cauchos sintéticos obtenidos a partir de las diolefinas.

Los cauchos monoolefínicos de mayor consumo son:

(a).- Cauchos butilo (IIR)

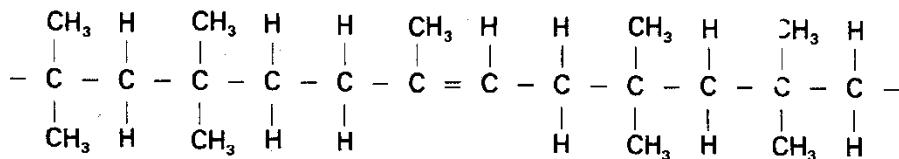
(b).- Cauchos de etileno-propileno:

(b1).- Copolímero etileno-propileno (EPR o EPM)

(b2).- Terpolímeros de etileno-propileno-diolefina (EPT o EPDM)

#### 4.5.4.2.- Cauchos butilo (IIR).

Los cauchos butilo son copolímeros del isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno (IIR). El poliisobutileno no puede vulcanizarse mediante peróxidos y la presencia del isopreno aporta una cierta concentración de enlaces no saturados que hacen posible la vulcanización. Esta concentración conocida como “tanto por ciento de insaturación molar” es la característica más importante a considerar al seleccionar el tipo de caucho butílico más adecuado para una aplicación determinada y varía generalmente entre 0.6 y 2.5 %.



La vulcanización por azufre es muy lenta, por lo que es necesario añadir acelerantes ultrarápidos e inhibidores. Otros agentes vulcanizantes empleados con los cauchos butílicos son las oximas y las resinas de fenol-formaldehido. Estas últimas permiten obtener gomas resistentes a altas temperaturas (130 °C), de gran interés para la fabricación de bandas o correas transportadoras.

Estos elastómeros se mezclan muy mal con el caucho natural por lo que se usan preferentemente solos o junto con cauchos etileno-propileno.

Su característica más destacada, aparte de su buena resistencia a los agentes químicos y al envejecimiento, es su baja permeabilidad a los gases, que hace que este tipo de caucho sea el más adecuado para la fabricación de cámaras para neumáticos.

Las características del caucho de butilo pueden mejorarse mediante una halogenación (bromuración o cloruración) que le confiere compatibilidad con el caucho natural y otros cauchos diénicos sintéticos y modifica su comportamiento en la vulcanización (pueden vulcanizarse mediante óxidos metálicos, como el óxido de zinc con formación de enlaces directos carbono-carbono entre cadenas). Este tipo de caucho es el que se utiliza en el forro interior de las cubiertas de neumáticos sin cámara.

Otras aplicaciones de los cauchos butilo, aparte de las ya mencionadas son: aislamiento de cables de alto voltaje, amortiguadores de choque, ya que su resiliencia es muy baja a temperatura ambiente como se puede ver en la figura 4.5.4.2.1, donde se da la resiliencia en función de la temperatura de diversos cauchos, tapones

de la industria farmacéutica y artículos que han de estar en contacto con alimentos. También se emplean en tuberías y accesorios que están en contacto con grasas y aceites vegetales o animales y disolventes polares.

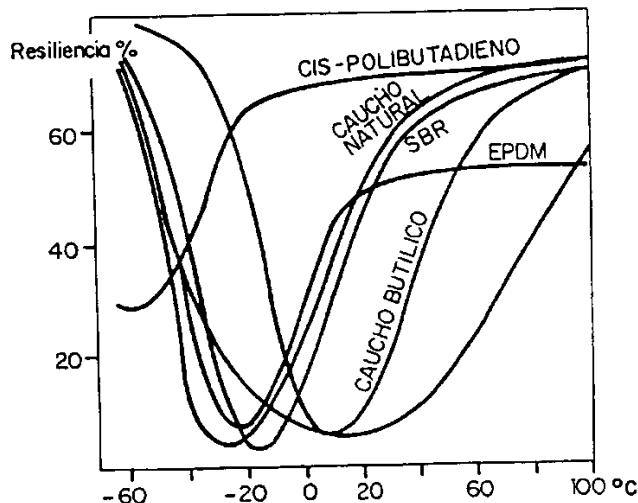


Figura 4.5.4.2.1.- Resiliencia en función de la temperatura de diversos cauchos.

#### 4.5.4.3.- Cauchos de etileno-propileno.

Los cauchos de etileno-propileno son copolímeros derivados de dichas olefinas. Tanto el polietileno como el polipropileno son materiales que presentan, en condiciones normales, un grado de cristalinidad excesivamente elevado para ser elastómeros. Sin embargo, se comprueba que, por encima de los 100-110 °C, el polipropileno tiene magníficas características elastoméricas pues a esa temperatura están fundidas las esferulitas.

Para evitar la cristalización a bajas temperaturas se puede provocar la copolimerización al azar del etileno con  $\alpha$ -olefinas (propileno, por ejemplo), en presencia de catalizadores Ziegler-Natta, originando macromoléculas lineales con una irregularidad estructural que impide la cristalización.

Los productos resultantes (EPR), con temperaturas de transición vítrea de -120 °C, son completamente amorfos y tienen magníficas propiedades elásticas. Habitualmente su composición es de 50/50 pudiéndose aumentar la proporción (etileno/propileno) hasta (75/25), pero a partir de esta relación ya comienzan a formarse zonas cristalinas que degradan las características elastoméricas del material.

La vulcanización se realiza generalmente mediante peróxidos (de dicumilo o de isobutilo y derivados) con pequeñas cantidades de azufre.

Es frecuente la copolimerización de ambas olefinas con butadieno o isopreno, dando lugar al terpolímero etileno-propileno (EPT), que puede vulcanizarse en caliente con azufre, a la manera clásica.

Debido al bajo precio de las materias primas y a su magnífica resistencia al envejecimiento, su utilización va rápidamente en aumento. Una ventaja adicional es que pueden vulcanizarse fácilmente mezclados con hasta el 100-200 % de su peso en aceite y hasta 400-500 % en peso de cargas reforzantes dando vulcanizados de bajo precio y características satisfactorias para especificaciones no muy exigentes.

Una importante característica de los cauchos EPR y EPT también llamados EPM (etileno-propileno-copolímero) y EPDM (etileno-propileno-dienoterpolímero), respectivamente, es su baja densidad, del orden de 0.86 g/cm<sup>3</sup>, la más baja de todos los cauchos utilizados industrialmente y que tiene naturalmente una repercusión importante en el costo final del artículo a fabricar.

Sus aplicaciones son muy diversas, siendo el mayor consumidor la industria de automoción, que lo emplea en numerosas aplicaciones tales como juntas de puertas y ventanillas, manguitos de radiador y cables y capuchones de bujías. En [la figura 4.5.4.3.1](#) puede verse una lámina impermeabilizante de EPDM.



Figura 4.5.4.3.1.- Lámina impermeabilizante de EPDM.

#### 4.5.5.- Otros cauchos de usos especiales.

Los cauchos acrílicos tienen como principal componente (95 a 99 %) el producto de la polimerización de uno o varios ésteres acrílicos (acrilato de etilo, n-butilo y otros) con los que se copolimeriza una pequeña cantidad (1 a 5 %) de otro monómero que proporciona los puntos activos para la reticulación, principalmente átomos de cloro en una cadena lateral, como en el 2-cloroetilvinileter o en el cloroacetato de vinilo o más recientemente con compuestos epoxidados.

Estos copolímeros vulcanizan fácilmente por una variedad de sistemas vulcanizantes, obteniéndose unos cauchos que tienen una excelente resistencia al envejecimiento y son estables en presencia de aceites lubricantes que contienen aditivos y a elevadas temperaturas (150 °C). Las exigencias cada vez mayores en cuanto a las condiciones de servicio de los lubricantes obliga a añadirles una serie de aditivos tales como antioxidantes, inhibidores de corrosión, aditivos antidesgaste, etc., que con frecuencia contienen azufre y pueden ejercer un efecto vulcanizante continuado sobre los cauchos insaturados con la consiguiente pérdida del carácter elástico.

Entre sus limitaciones, además de su precio, debe señalarse su escasa resistencia al vapor de agua y a los ácidos y álcalis.

Sus principales aplicaciones son retenes y juntas en automoción y maquinaria en general.

Otros cauchos de usos especiales son los fluorolefínicos que, en su mayoría, son copolímeros de los siguientes monómeros: fluoruro de vinilideno, tetrafluoropropileno, tetrafluoretíleno y éster perfluorometilvinílico, en particular de los dos primeros en una proporción aproximada de 4 a 1.

Destacan fundamentalmente por su resistencia al calor y por su resistencia química. Soportan prácticamente sin degradación temperaturas de hasta 250 °C aunque a elevadas temperaturas se reduce su dureza y su resistencia mecánica.

Estos cauchos figuran entre los más resistentes a los hidrocarburos y resisten también al agua, al vapor de agua, a los álcalis y a los ácidos concentrados y calientes. Son muy resistentes al ozono y a la intemperie y son autoextinguibles. Su utilización está limitada por su precio y entre sus aplicaciones figuran la extracción de petróleo a grandes profundidades y la industria aeronáutica y aeroespacial.

Forma parte de este grupo de cauchos de usos especiales los siguientes: polietileno clorosulfonado, polietileno clorado, cauchos de etileno-acetato de vinilo, cauchos de silicona, poliuretanos, y polisulfuros.

#### 4.6.- Elastómeros termoplásticos.

##### 4.6.1.- Introducción.

Los polímeros entrecruzados no pueden ser reciclados fácilmente. De modo que, con el interés de preservar el medio ambiente han surgido los elastómeros termoplásticos. La idea que subyace detrás de los elastómeros termoplásticos es la noción de un entrecruzamiento reversible.

Los polímeros entrecruzados normalmente no pueden ser reciclados porque no funden, ya que el entrecruzamiento mantiene unidas las cadenas, impidiendo que el material sea capaz de fluir.

Aquí es donde interviene el entrecruzamiento reversible. Los retículos normales son covalentes, uniendo químicamente a las cadenas poliméricas en una sola molécula. El entrecruzamiento reversible emplea interacciones secundarias no covalentes para unir entre sí a las cadenas. Estas interacciones incluyen los enlaces por puente de hidrógeno y los enlaces iónicos.

Al emplear interacciones no covalentes para formar retículos es que cuando al calentar el material se rompen los retículos. Esto permite que dicho material pueda ser procesado, y lo más importante, reciclado. Cuando se enfriá, los retículos vuelven a formarse.

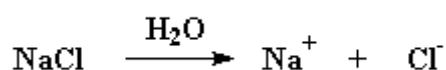
Así, los elastómeros termoplásticos son materiales que a temperatura ambiente presentan un comportamiento elástico como el de los cauchos tradicionales pero que, a mayores temperaturas, presentan un comportamiento plástico como el de los polímeros termoplásticos fundidos y, como éstos, pueden ser conformados. Es decir, con estos materiales no es necesaria la vulcanización y resulta posible la reutilización directa de los desperdicios y productos defectuosos sin regeneración previa, lo que supone una ventaja económica.

Se han intentado dos métodos, ionómeros y copolímeros en bloque.

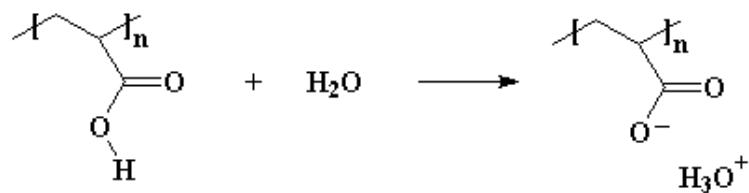
##### 4.6.2.- Ionómeros.

Tal como podría suponerse por su nombre, un ionómero es un polímero que contiene un ión. Pero un ionómero es algo más que un polímero con grupos iónicos. Cualquier polímero con grupos iónicos se denomina un polielectrolito.

Los electrolitos son componentes que tienden a separarse. Si se los coloca en agua, se separarán en iones positivos y negativos. Por ejemplo, la sal de mesa es un electrolito. Cuando se la disuelve en agua, se separa en iones positivos sodio y en iones negativos cloruro.

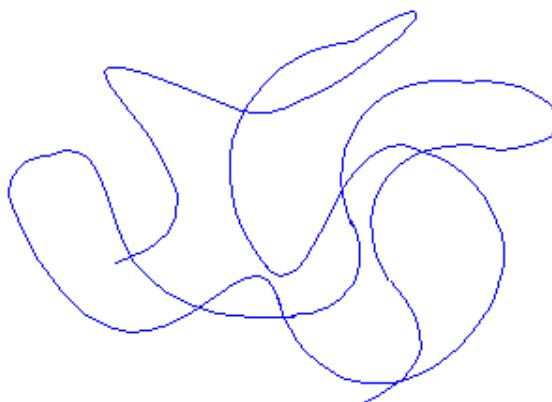


Los polielectrolitos son polímeros que hacen lo mismo, se separan en el agua. Así, el (poli)ácido acrílico Si se lo coloca en contacto con el agua, los hidrógenos del ácido se apartarán con las moléculas de agua, formando iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



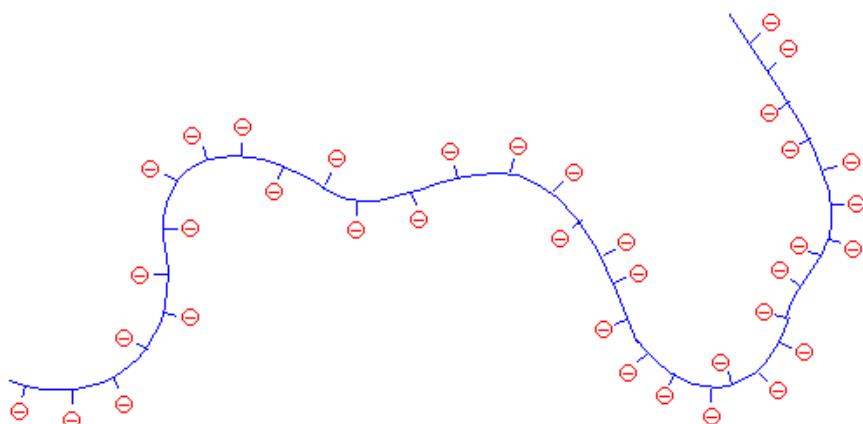
y el polímero quedará en cambio con un cúmulo de grupos con carga negativa.

Esto ocasiona un extraño comportamiento de la cadena polimérica. Cuando están en solución, las moléculas neutras tienden a enrollarse formando ovillos al azar.



**Molécula polimérica  
dispuesta como ovillo al azar.**

Pero cuando las cadenas poliméricas se encuentran pobladas de cargas negativas (lo cual produce su repulsión mutua) el polímero no puede enrollarse. Por lo tanto la cadena se estira, de esta forma:



**Un polielectrolito se expande porque sus cargas se repelen mutuamente**

Esto hace que la solución se vuelva más viscosa (estamos hablando de polielectrolitos en solución). Cuando la cadena de polielectrolito se expande, ocupa más espacio y se hace más resistente a fluir a través de las moléculas de solvente que la rodean. Por lo tanto la solución se vuelve espesa.

Pero existe una forma para evitar ésto. Si se parte de una solución de polielectrolito en agua y se agrega bastante NaCl se separará en iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . En el caso de un polielectrolito con cargas negativas, como el poli(ácido acrílico), los iones  $\text{Na}^+$  cargados positivamente se interpondrán entre las cargas negativas del

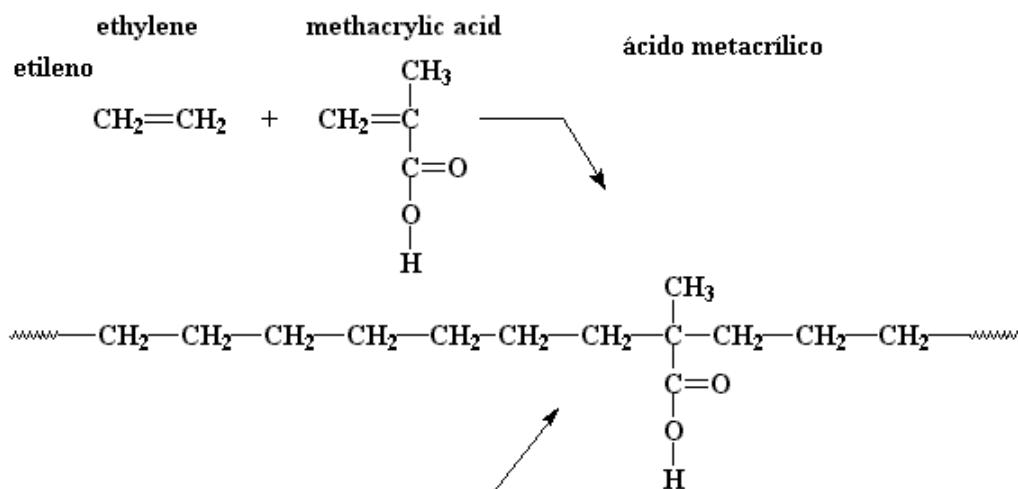
polímero y las neutralizarán. Cuando esto sucede, la cadena polimérica colapsa y vuelve a formar ovillos al azar.



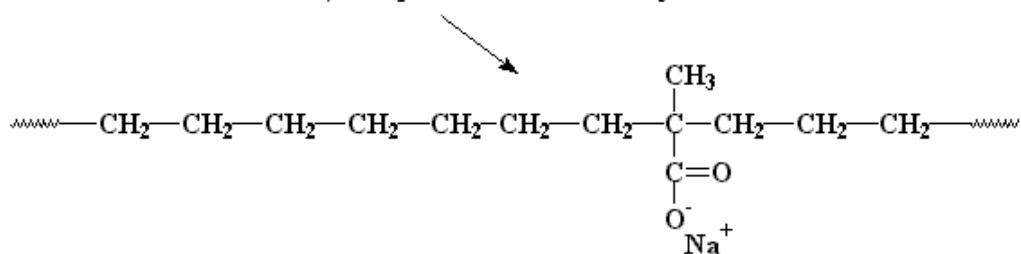
**La sal hace que los polielectrolitos en solución colapsen como ovillos al azar.**

Pero un ionómero es un tipo especial de polielectrolito. En primer lugar, es un copolímero, que está formado por unidades repetitivas no iónicas y pequeñas cantidades de unidades repetitivas conteniendo iones. Así, los ionómeros son un tipo de copolímeros en los cuales una pequeña porción de unidades repetitivas posee grupos iónicos pendientes (menos del 15 % del polímero). Por lo general, la cadena polimérica principal es no polar.

Un ejemplo de un ionómero es el poli(etileno-*co*-ácido metacrílico). Este polímero es una sal sódica o una sal de zinc (que aporta los iones) de copolímeros derivados del etileno y del ácido metacrílico.



Cuando polimerizamos etileno con trazas de ácido metacrilico, obtenemos este ionómero llamado poli(etileno-*co*-ácido metacrilico). En su mayor parte es polietileno con una unidad repetitiva de ácido metacrilico cada tanto. Si neutralizamos el ácido con NaOH , obtenemos la sal sódica, a la que DuPont llama Surlyn.



Las atracciones iónicas que se manifiestan, ejercen una gran influencia en las propiedades del polímero.

Las cadenas principales no polares se agrupan entre sí y los grupos iónicos polares pendientes lo hacen por su lado ([Figura 4.6.2.1](#)). Pero cuando estas agrupaciones o "clusters" de grupos iónicos quieran separarse completamente de las cadenas apolares, no podrán. De modo que el resultado final es que estos clusters de grupos iónicos servirán para mantener juntas a esas cadenas principales, tal como lo haría un entrecruzamiento normal. Las atracciones iónicas que se manifiestan, ejercen una gran influencia en las propiedades del polímero.

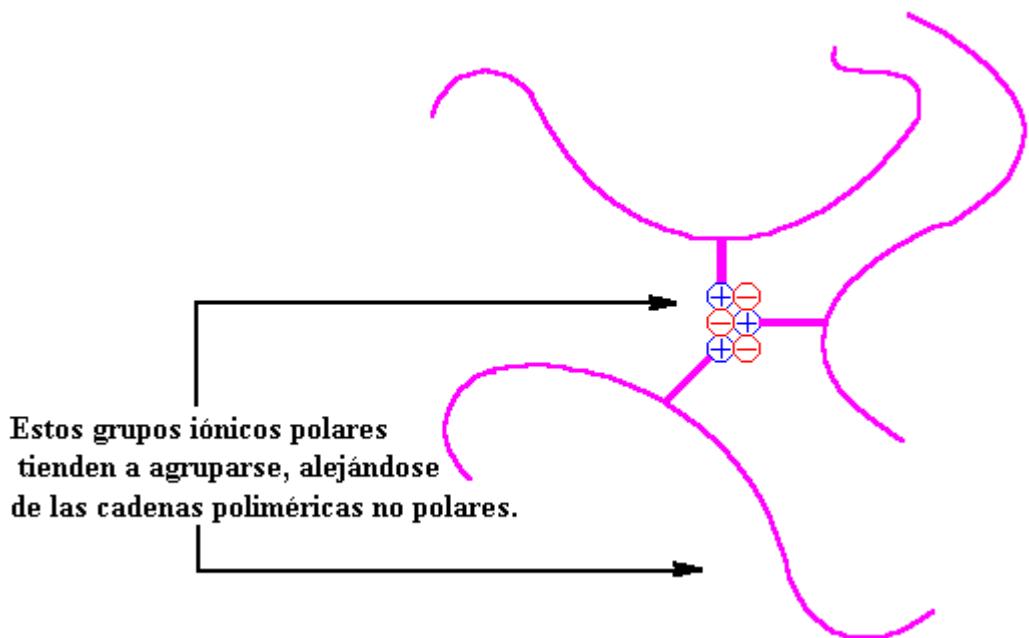


Figura 4.6.2.1.- Ionómero. Agrupación de los grupos iónicos polares

No obstante, los ionómeros no son polímeros entrecruzados, sino un tipo de termoplástico llamado entrecruzante reversible. Existe una pequeña diferencia. Si se calientan estos ionómeros, ocurre algo muy conveniente y es que los clusters iónicos se rompen.

Cuando se calientan, los grupos iónicos dejan de atraerse y las cadenas comienzan a moverse libremente ([Figura 4.6.2.2](#)). A medida que la temperatura aumenta, las cadenas se mueven más y más rápido y los grupos ya no pueden quedarse en sus lugares de partida y, por lo tanto, se rompen. Ahora el ionómero ha perdido su reticulación y puede ser procesado y reciclado como un polímero común.

Si lo enfriamos nuevamente, los clusters se formarán una vez más y actuará otra vez como un polímero entrecruzado. El polímero adquiere las propiedades de un elastómero y la facilidad de procesado de un termoplástico. Estos ionómeros son conocidos a veces con el nombre de elastómeros termoplásticos.

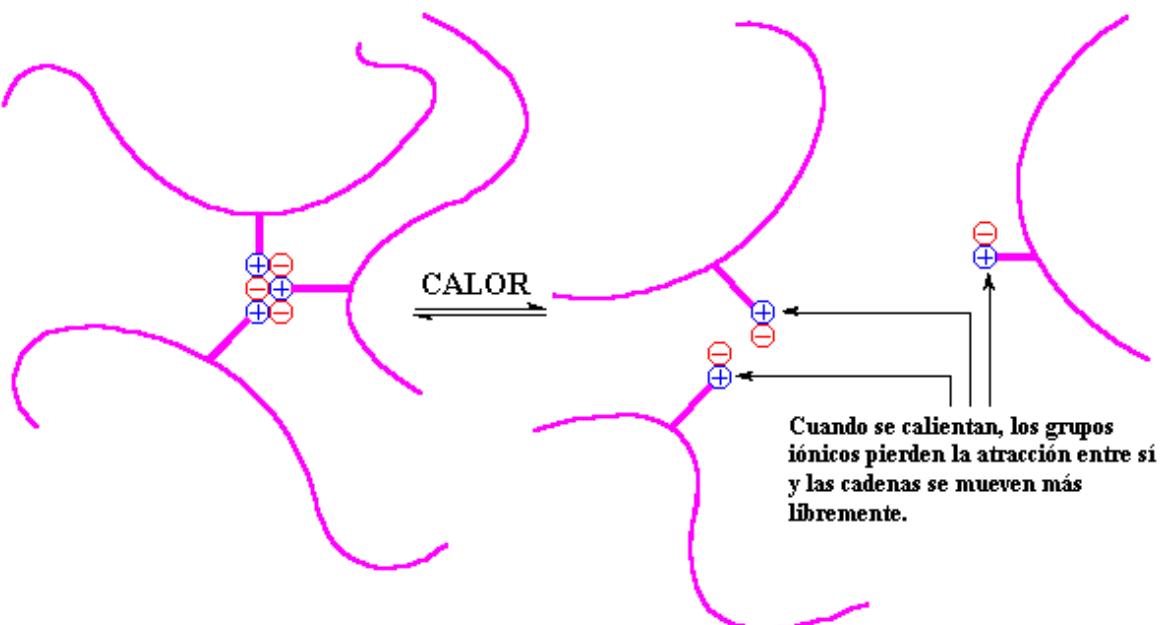


Figura 4.6.2.2.- Calentamiento de un ionómero

Hasta ahora sólo se ha hablado de los llamados ionómeros al azar. Un ionómero al azar es aquél cuyos grupos iónicos están unidos a la cadena principal a intervalos erráticos. Sin embargo, existen otros tipos de ionómeros.

Están aquéllos que se emplean como membranas semi-permeables. Una membrana semi-permeable es una muy delgada pieza de material que permite el paso de ciertas sustancias, mientras que otras permanecen dentro. Las membranas constituidas por ionómeros se denominan específicamente membranas selectivas de iones. Funcionan dejando pasar el agua, pero no los iones metálicos.

Estas membranas selectivas de iones, reducen en los residuos acuosos, los niveles de iones metálicos como por ejemplo el plomo, que ninguno de nosotros quiere beber. Estas membranas también pueden ser usadas para recuperar metales valiosos de soluciones diluidas, eliminar el zinc de desperdicios textiles y "ablandar" las aguas duras.

Una membrana selectiva de iones sumamente específica es un ionómero perfluorosulfonato, que la DuPont llama Nafion. Todos los ionómeros perfluorosulfonato poseen excelente estabilidad química y térmica, así como también la gran habilidad de absorber increíbles cantidades de agua. Las membranas de Nafion pueden fabricarse en forma de films o tubos, y ser empleadas en muchos procesos cáusticos y peligrosos, como por ejemplo la producción de cloro, la regeneración de ácidos, separaciones en el procesado químico, y también en electrodialisis y celdas de combustible.

#### 4.6.3.- Copolímeros en bloque.

Podemos hacer un elastómero termoplástico de otro modo. Ese otro modo es mediante un copolímero en bloque. Un elastómero termoplástico muy común que es un copolímero en bloque es el caucho SBS.

Pero resulta sumamente difícil mezclar dos polímeros diferentes, aun cuando sean muy similares. Esto es aplicable tanto a los bloques de nuestro SBS como a otros polímeros. Por lo tanto los bloques de poliestireno tienden a agruparse entre sí, al igual que los bloques de polibutadieno. Pero cada bloque de polibutadieno posee un bloque de poliestireno en cada extremo y los distintos bloques de poliestireno de la misma molécula de SBS no forman parte necesariamente del mismo cluster. Esto quiere decir que los distintos clusters de poliestireno se mantendrán unidos entre sí por los bloques de polibutadieno (Figura 4.6.3.1).

Los clusters de poliestireno actúan como reticulantes para los bloques de polibutadieno. Y al igual que los clusters iónicos de los ionómeros, las agrupaciones de poliestireno se romperán cuando el SBS es calentado, de modo que puede ser procesado y reciclado como un polímero no entrecruzado.

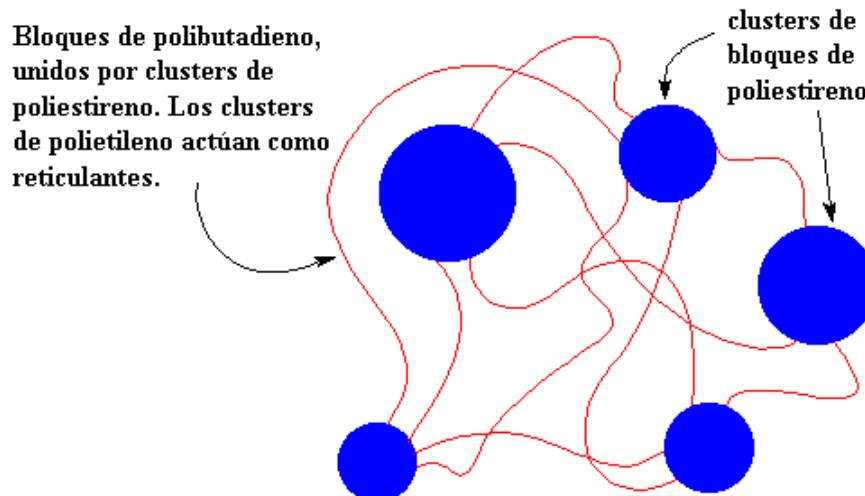
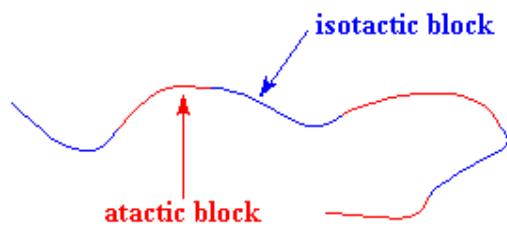


Figura 4.6.3.1.- Bloques de polibutadieno unidos por clusters de poliestireno.

También se puede fabricar un elastómero termoplástico empleando un copolímero en bloque a partir de una sola clase de monómero. Se puede fabricar polipropileno en el cual existan bloques de distinta tacticidad. Puede hacerse polipropileno a partir de bloques atácticos empleando una polimerización catalizada por metalocenos, de este modo:



Los bloques se separan tal como lo hacen en el caucho SBS. Y ésto es posible porque los bloques isotácticos forman cristales, mientras que los atácticos son amorfos. El resultado es algo similar a lo que se muestra en la figura 4.6.3.2. Se comporta como un elastómero por las mismas razones que el caucho SBS.

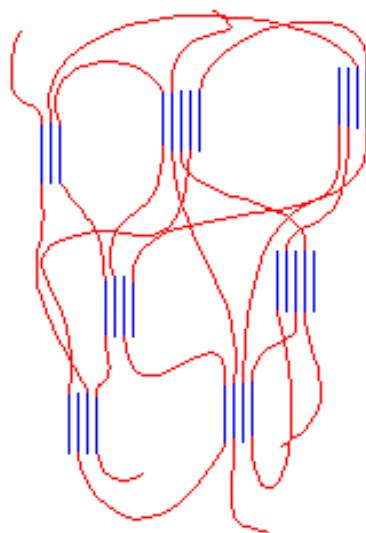


Figura 4.6.3.2.- Polipropileno con bloques de distinta tacticidad.

Un ejemplo de estos elastómeros termoplásticos (TR) son los polímeros tribloque constituidos por cadenas formadas por un bloque intermedio de un polímero elástico (polibutadieno, poliisopreno o polietileno-propileno) con dos bloques terminales de un polímero vítreo a temperatura ambiente (PS generalmente). La incompatibilidad entre ambos tipos de bloques hace que se formen unas zonas rígidas dispersas en una matriz elástica que cumplen una función análoga a los puentes químicamente creados en la vulcanización, con la diferencia de que estos puentes se anulan cuando se sobrepasa la  $T_g$  de la zona rígida. Es decir, puede pasarse del estado plástico al elástico modificando la temperatura, y esta transformación es reversible. Otro interesante campo dentro de los elastómeros termoplásticos es el de las mezclas físicas de polímeros siendo la compatibilidad entre los polímeros mezclados un aspecto fundamental a considerar.

Recientemente se ha comenzado a modificar la compatibilidad entre polímeros a través de su “funcionalización”. Por ejemplo, un tratamiento del PP con anhídrido maleico o con resinas fenólicas, realizado por masticación en caliente, mejora las características de las mezclas PP/caucho EPDM.