

300618

UNIVERSIDAD LA SALLE

24
2oj



Escuela de Química
Incorporada a la U.N.A.M.

" ESTUDIO DE LOS PRINCIPALES ADITIVOS QUIMICOS
PARA LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO "

TESIS CON
FALLA DE COPIA

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de
QUIMICO FARMACEUTICO BILOGO
p r e s e n t a
CECILIA VACA GOMEZ

Director: ADOLFO OBAYA VALDIVIA

México, D. F.

1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE:

I.- OBJETIVO	1
1.- INTRODUCCION	1
1.1. GENERALIDADES	1
1.2. RELACION ADITIVO-POLIMERO	3
1.3. BREVE HISTORIA DE LOS PLASTICOS.....	4
2.- AYUDANTES EN LA POLIMERIZACION	6
2.1.CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACION DE TERMOPLASTICOS.....	6
2.1.1. GENERALIDADES	6
2.1.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS	7
2.1.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	8
2.2. AGENTES CURANTES Y CATALIZADORES PARA RESINAS TERMOESTABLES	9
2.2.1. GENERALIDADES	9
2.2.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS	9
2.2.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	12
2.3. MODIFICADORES DE SOLUCION Y OTROS AYUDANTES DE LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS.....	13
2.3.1. GENERALIDADES.....	13
2.3.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS	13
2.3.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	16
2.4. INICIADORES POR RADICALES LIBRES.....	17
2.4.1. GENERALIDADES.....	17
2.4.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS	18
2.4.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	21
3.- AYUDANTES DEL PROCESO	22
3.1.LUBRICANTES Y OTROS AYUDANTES DEL PROCESO	22
3.1.1. GENERALIDADES.....	22
3.1.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS	24
3.1.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	27
3.1.4. LUBRICANTES UTILIZADOS EN DIFERENTES PLASTICOS.....	28
3.2.AGENTES ESPUMANTES Y OTROS ADITIVOS PARA PLASTICOS ESPUMOSOS.....	30
3.2.1. GENERALIDADES	30
3.2.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS	30
3.2.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	34
4.- ESTABILIZADORES	35
4.1.ANTIOXIDANTES.....	35
4.1.1. GENERALIDADES	35
4.1.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS	37
4.1.3. SELECCION DEL ANTIOXIDANTE	43
4.1.4. ESTABILIZACION DEL POLIMERO	44

4.2.ESTABILIZADORES AL CALOR.....	47
4.2.1. GENERALIDADES.....	47
4.2.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS.....	48
4.2.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	51
4.3.BIOESTABILIZADORES.....	52
4.3.1. GENERALIDADES.....	52
4.3.2. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	56
4.4.ESTABILIZADORES DE LUZ ULTRAVIOLETA.....	57
4.4.1. GENERALIDADES.....	57
4.4.2. MECANISMOS DE DEGRADACION DE POLIMEROS.....	58
4.4.3. MECANISMOS DE ESTABILIZACION.....	59
4.4.4. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	63
5.- AGENTES MODIFICADORES DEL USO TERMINAL.....	64
5.1.AGENTES ANTIESTATICOS.....	64
5.1.1. GENERALIDADES.....	64
5.1.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS.....	66
5.1.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	67
5.2.PIGMENTOS Y COLORANTES.....	68
5.2.1. GENERALIDADES.....	68
5.2.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS.....	71
5.2.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	75
5.3.AGENTES COPULANTES.....	77
5.3.1. GENERALIDADES.....	77
5.3.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS.....	77
5.3.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	79
5.4.RELLENOS Y REFUERZOS.....	80
5.4.1. GENERALIDADES.....	80
5.4.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS.....	81
5.4.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	84
5.5.RETARDANTES A LA FLAMA.....	85
5.5.1. GENERALIDADES.....	85
5.5.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS.....	87
5.5.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	89
5.5.4. COMPUESTOS UTILIZADOS EN POLIMEROS.....	90
5.6.PLASTIFICANTES.....	92
5.6.1. GENERALIDADES.....	92
5.6.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS.....	94
5.6.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE.....	98
6.- CONCLUSIONES.....	99
7.- BIBLIOGRAFIA.....	100

OBJETIVOS:

Con el presente trabajo se pretende enumerar las propiedades tanto físicas como químicas de los principales compuestos utilizados como aditivos para los diferentes procesos que se involucran en la obtención de un material plástico.

Los objetivos particulares que se pretenden lograr son los siguientes:

-Describir las características y aplicaciones de los principales aditivos utilizados en la producción, proceso, estabilización y mejora del producto terminado de los termoplásticos.

-Dar a conocer los conceptos fundamentales que no cambian con el tiempo y que sirvan como base para ser utilizados en aplicaciones industriales.

-Presentar la relación de estos aditivos con el medio ambiente y el cuidado que debe tener el trabajador de la industria del plástico.

1.- INTRODUCCION

1.1 GENERALIDADES

La utilización de los diferentes plásticos ha tenido gran importancia desde la Segunda Guerra Mundial haciendo que la tecnología para la producción de polímeros y productos plásticos se expanda dentro de la industria química dando lugar a nuevos productos para diversos usos. Los aditivos han jugado un papel crítico y complejo dentro de este crecimiento. Al desarrollarse polímeros cada vez más complejos, los aditivos permiten que su introducción al mercado sea más fácil, ya que es posible desarrollar diferentes cualidades tanto físicas como químicas que mejoran la calidad de los productos terminados dentro de un mercado competitivo. Los aditivos permiten la obtención de plásticos con características que satisfacen tanto al productor como al consumidor.

Los aditivos para plásticos se definen como las sustancias químicas utilizadas para polimerizar, procesar, o modificar las propiedades de un plástico, sin tomar en cuenta monómeros, polímeros, copolímeros, y mezclas físicas de dos compuestos poliméricos.

Hoy en día la preocupación por mantener el medio ambiente hace necesario que los productores de aditivos desarrollen productos que no sean perjudiciales a la salud del hombre o que dañen el medio ambiente que lo rodea. Los aditivos pueden formar partículas, aerosoles y/o compuestos volátiles durante la operación de producción y pueden ser contaminantes para el medio ambiente o tóxicos para el trabajador. Durante la producción, procesamiento, limpiado o lavado del producto final puede haber contacto con agua u otros solventes capaces de extraer o facilitar que migren los aditivos a la superficie y ser un peligro para el consumidor.

Esto hace que se tomen medidas para evitar que se tengan graves consecuencias como por ejemplo:

-No se permiten utilizar metales pesados dentro de la formulación de cualquier colorante o estabilizador al calor.

-Las presentaciones en polvo o spray contaminan el medio ambiente o pueden causar intoxicación del trabajador por inhalación por lo que es necesario modificar la forma física del aditivo prefiriéndose las presentaciones en líquido o en concentrados.

-Reemplazar biocidas formulados a base de arsénico utilizados para PVC por otros compuestos de igual acción y menos peligrosos.

-Haciendo que los polímeros sean reciclables por medio de la adición de antioxidantes y estabilizantes en lugar de ser desperdicio, ya que en general los polímeros no son biodegradables.

-De ser posible crear plásticos biodegradables agregando aditivos bioactivos o fotocatalíticos.

Un aditivo en particular puede tener diversas funciones sin embargo los aditivos se clasifican en cuatro grupos teniendo 16 categorías y cerca de 100 subcategorías. Esta división se hace de acuerdo a su utilización en los diferentes pasos del proceso:

-Ayudantes de la polimerización: Facilitan la reacción de los monómeros para lograr la polimerización de la resina deseada.

-Ayudantes en el proceso: Permiten que cualquier proceso que se lleve a cabo se realice con mayor eficiencia. Estos compuestos no intervienen dentro de las características físicas o químicas del polímero en sí.

-Estabilizadores: aumentan el tiempo de vida del polímero evitando que se degrade por factores del medio ambiente. Pueden ser incorporados en el plástico durante la polimerización o durante el proceso; esto depende de la susceptibilidad que tenga el polímero a deteriorarse o a presentar cambios en su aspecto o propiedades cuando es sometido a un medio ambiente determinado.

-Aditivos de uso terminal: Son generalmente incorporados al polímero durante el procesamiento. Estos compuestos modifican las propiedades del plástico para mejorar las características del producto terminado, así como de reducir costos.

La fuente de obtención de los aditivos es muy variada ya que muchos son derivados de compuestos químicos industriales, incluyendo plastificantes, solventes, antioxidantes y retardantes de flama. Muchos rellenos y refuerzos son derivados de la industria minera y otros son subproductos de la producción agrícola, los preservativos se originan de la industria de los pesticidas, los lubricantes son producidos en la industria petrolera. Muchos aditivos pueden ser de origen natural o sintético, aunque en la mayoría de los casos es preferible utilizar los compuestos sintéticos por razones de precio y de estabildades.

Los plásticos se pueden clasificar de acuerdo al comportamiento que presenten al calor:

-Los termoplásticos son aquellos polímeros que al aplicarles calor después de haber sido transformados se reblandecen o se funden y se pueden moldear para obtener otro producto. Como ejemplo se tienen el polietileno, el PVC (poli cloruro de vinilo), polipropileno y poliésteres.

-Los termoestables son los compuestos que al aplicarle calor al producto final se degradan y carbonizan impidiendo que sean reprocessados otra vez. Como ejemplos podemos citar a las resinas fenólicas, epóxicas, poliuretanos y poliésteres insaturados.

1.2 Relación Aditivo-Polímero.

Los aditivos tiene tan sólo el 20% de las ventas totales de los polímeros. Esto significa que los polímeros utilizados para producir productos plásticos tienen requerimientos de aditivos muy bajos. Sin embargo existen excepciones como por ejemplo el Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) que constituía en 1982 el 2% de las ventas de plásticos pero utilizaba 30% de los antioxidantes, sin embargo la mitad de los demás polímeros no utilizan antioxidantes dentro de sus formulaciones. El Cloruro de Polivinilo (PVC) incorpora plastificantes en cantidades tan altas como 40% de su peso, siendo que en otro tipo de polímeros no son necesarios. Otro ejemplo muy claro acerca de la variabilidad en requerimientos de aditivos son los retardantes a la flama utilizados ampliamente en espumas de poliuretanos debido a que son altamente susceptibles a la combustión además de su uso en muebles y en productos para la construcción.

Debido al gran auge que han tenido los polímeros en los últimos 20 años es necesario que existan regulaciones tanto Federales, Estatales y locales en cuanto al tipo de polímeros y aditivos permitidos en alimentos, cosméticos, juguetes y demás artículos que estén en contacto con el ser humano y el medio ambiente. En Estados Unidos existen organizaciones como Administración de Alimentos y Drogas (Food and Drug Administration) (FDA) que normaliza los plásticos permitidos para ser utilizados como envases de alimentos, productos farmacéuticos y cosméticos. En general prohíbe el uso de aditivos altamente tóxicos además de regular las concentraciones de otros aditivos en plásticos. La Comisión para el Bienestar de los Consumidores (Consumer Product Safety Commission) (CPSC) se encarga de regular los juguetes, los materiales no empleados en alimentos como los productos para el hogar. El Departamento de Agricultura de Los Estados Unidos (United States Department of Agriculture) (USDA) que regula los materiales de empaque y otros productos en contacto con carne y embutidos.

En México se cuenta con la Dirección General de Normas (DGN) que regula las formulaciones de los productos permitidos para productos alimenticios y de empaque.

1.3 BREVE HISTORIA DE LOS PLASTICOS

La naturaleza hizo a los polímeros como la celulosa, constituyente primario de la madera y del algodón, proteínas, hule natural, resinas y alquitrán antes que el hombre inventara a los compuestos sintéticos.

En un principio el hombre utilizaba los polímeros naturales para construir herramientas, armas y en algunos casos hasta objetos para diversión como en América en donde se puede decir que la primera pelota de plástico se utilizaba en el juego de pelota de los Mayas. Hasta el siglo XIX fue cuando se empezaron a modificar los polímeros naturales para crear los plásticos. Mediante algún tratamiento físico y químico Charles Goodyear en 1838 hizo reaccionar azufre con resina natural caliente dando un producto con mayor resistencia a la temperatura y a los esfuerzos mecánicos conocido hoy como hule vulcanizado. El primer compuesto comercializado fue la nitrocelulosa o parkesina que se lograba obtener por la reacción de desperdicios de algodón que tenían alto contenido de celulosa con ácido nítrico y sulfúrico que al tratarse con aceite de ricino y colorantes se moldeaba fácilmente. En 1870 se introdujo el celuloide que es un material claro, tenaz, moldeable que se obtuvo a partir de la nitrocelulosa plastificada con alcanfor. Este material se utilizaba en cerdas de cepillos, peines, películas para fotografías, pegamentos, fibras, lacas y vidrios para automóviles.

En 1908 se introdujo al mercado la bakelita que es un compuesto fabricado a partir de compuestos fenólicos, por lo que se puede considerar totalmente sintética. Sus principales aplicaciones fueron en teléfonos, aisladores eléctricos y utensilios de cocina.

Fue hasta 1920 cuando se aceptó el concepto de polímeros una vez que se entendió la química de la polimerización. Se desarrollaron los polímeros termoplásticos y se perfeccionaron los procesos de polimerización en las plantas.

Algunos de los polímeros que se han ido desarrollando a través del tiempo son:

1870	Nitrocelulosa
1908	Bakelita
1919	Acetato de vinilo
1927	Acetato de celulosa
1928	Ureas
1931	Acrílicos
1936	Cloruro de polivinilo
1938	Butirato acetato de celulosa
1938	Poliámidas (nylons)
1939	Melaminas
1939	Cloruro de polivinildieno
1942	Poliétileno
1942	Poliésteres
1943	Silicones
1943	Teflón
1947	Resinas epóxicas
1948	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
1948	Policlorotrifluoroetileno
1953	Poliuretanos
1957	Polipropileno
1958	Acetales
1959	Policarbonatos
1964	Oxido de polifenileno
1964	Poliimida
1965	Polisulfonas
1965	Polimetil penteno
1969	Poliéster de polibutilen tereftalato
1973	Polibutileno

Algunos de los polímeros se pudieron comercializar mucho después de haberse descubierto como en el caso del nylon que fue descubierto en 1938 y comercializado hasta 1942. Hoy en día es posible crear nuevos plásticos haciendo una derivación a partir de los primeros plásticos sintetizados ya sea modificando la estructura o bien haciendo una combinación entre la forma inicial y una derivación de los mismos.

2.- AYUDANTES EN LA POLIMERIZACION

2.1.CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACION DE TERMOPLASTICOS:

2.1.1 GENERALIDADES

Los agentes catalizadores son aquellos compuestos que aceleran la velocidad de una reacción bajando la energía de activación sin que cambien químicamente durante la misma. Los catalizadores se escogen dependiendo del monómero específico y el proceso de polimerización que se va a seguir para llegar al producto deseado.

Los catalizadores actúan tanto como aceleradores de una reacción a través de la asociación de uno o más de los monómeros con el catalizador, y como compuestos que le darán estereoespecificidad al polímero que se obtendrá. Esto permite obtener diferentes formas cristalinas de un mismo polímero variando los grados de isotacticidad, como por ejemplo grupos sustituyentes unidos a un sólo lado de la cadena del polímero.

Aunque un mismo catalizador se puede utilizar para diferentes tipos de polímeros se dividen principalmente por el tipo de monómeros sobre el cual van a actuar siendo los principales grupos los siguientes:

-catalizadores de poliolefinas en los que se incluyen óxidos metálicos, Ziegler-Natta y catalizadores de metales de organotransición.

-catalizadores de poliésteres termoplásticos para transesterificación y polimerización.

-catalizadores de policarbonatos.

-catalizadores de poliamidas.

-catalizadores de óxidos de polifenileno.

-catalizadores e iniciadores de poliacetales.

2.1.2 PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS

2.1.2.1 CATALIZADORES DE POLIOLEFINAS:

Este tipo de compuestos se utilizan conjuntamente con un soporte inerte que son generalmente sólidos con un área de superficie bastante grande que permite que haya un mayor contacto del monómero con el catalizador aumentando la eficiencia de la polimerización. El soporte puede absorber al compuesto tanto física como químicamente.

Los catalizadores de óxidos metálicos son utilizados para la producción de polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad. Se utiliza generalmente trióxido de cromo o trióxido de molibdeno en un soporte sólido (SiO_2 o $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Aunque el catalizador se regenera se considera inerte una vez que se ha llevado a cabo la polimerización por lo que es conveniente dejarlo en el polímero y así evitar tener que añadir otro paso dentro del proceso para retirar el catalizador del producto obtenido.

Los catalizadores Ziegler-Natta se utilizan en la polimerización de polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polipropileno, poli-1-buteno y algunos elastómeros. Estos catalizadores tienen un centro activo para que se lleve a cabo la polimerización formado por un complejo organometálico. Este complejo se obtiene haciendo reaccionar sales metálicas del grupo I al grupo III con sales de metales de transición del grupo IV al VIII. El compuesto alquilometálico comúnmente utilizado es el trietil aluminio mientras que los metales de transición que más se utilizan son el titanio, vanadio y cromo.

Los compuestos metálicos de organotransición utilizan tanto óxidos metálicos como catalizadores del tipo Ziegler-Natta en un soporte sólido como la sílica.

2.1.2.2 CATALIZADORES DE POLIESTERES TERMOPLASTICOS

La polimerización del polietileno tereftalato y polibuteno tereftalato involucra dos pasos, un intercambio de éster y la polimerización. Comúnmente se utilizan dos catalizadores. Los diacetatos de metales divalentes son los más populares para el cambio de éster, que es inactivado antes de que empiece la polimerización. Este último paso es completado por medio de una policondensación utilizando un óxido de antimonio o de germanio.

2.1.2.3 CATALIZADORES DE POLICARBONATOS

Los policarbonatos son poliésteres lineales de ácidos carbónicos. Una gran variedad de métodos son utilizados para obtener este polímero, sin embargo son dos los que se siguen industrialmente. En el primero el compuesto dihidróxido y un éster carbonato son polimerizados por intercambio de esteres por medio de un catalizador básico. El segundo método más utilizado es en una solución con piridina que actúa tanto como solvente y catalizador y que también reacciona con el cloruro liberado del fosgeno (COCl_2) durante la polimerización. Una reacción acuosa utiliza bases fuertes como hidróxido de sodio y aminas terciarias.

2.1.2.4 CATALIZADORES DE POLIAMIDAS

La condensación de muchas poliamidas no requieren de un catalizador, sin embargo el Nylon 6 y el Nylon 4 utilizan ácidos y bases fuertes para que se lleve a cabo la policondensación. Los principales catalizadores son hidróxido de sodio, aminas alifáticas y ácidos fosfóricos. Las imidas lactamas pueden ser utilizadas como cocatalizadores.

2.1.2.5 CATALIZADORES DE OXIDO DE POLIFENILENO

La polimerización del oxido de polifenileno se lleva a cabo a través de un método de acoplamiento oxidativo. El catalizador es generalmente una sal de cobre como el cloruro de cobre y una amina como la piridina, que conjuntamente promueven la oxidación del 2,6 dimetilfenol.

2.1.2.6 CATALIZADORES E INICIADORES DE POLIACETALES

La polimerización que siguen los poliacetales es por medio de un mecanismo iónico y puede tener catalizadores e iniciadores que son principalmente ácidos y bases de Lewis. La iniciación de la polimerización se lleva a cabo con la formación de un anión o catión estable. El formaldehído u otro monómero entonces ayuda al catalizador o iniciador convirtiéndose en el ión acarreador. Se agrega más monómero a la cadena creando así el polímero.

2.1.3 RELACION DEL ADITIVO CON EL MEDIO AMBIENTE.

Este tipo de compuestos generalmente no presentan ningún peligro al trabajador una vez terminada ésta. En la práctica, algunos catalizadores se pierden durante la producción; ya sea por una forma ineficiente de retirar el catalizador o por degradación química. Los catalizadores se pueden encontrar en forma pura o formando compuestos, y éstos últimos presentan un menor daño tanto al medio ambiente como a los trabajadores. Otro factor que afecta es el volumen de uso que generalmente es de muy bajas concentraciones dependiendo del proceso en que se vaya a utilizar.

2.2 AGENTES CURANTES Y CATALIZADORES PARA RESINAS TERMOESTABLES

2.2.1 GENERALIDADES

Para que se lleve a cabo la polimerización de las resinas termoestables se requiere generalmente de agentes curantes y/o catalizadores.

Los agentes curantes se encuentran químicamente unidos al polímero dando los grupos funcionales que unen componentes individuales produciendo entrecruzamiento entre los componentes de la resina.

Los catalizadores para resinas termoestables son principalmente ácidos y bases que tienen sitios activos para la polimerización y bajan la energía de activación requerida para formar el polímero. Los catalizadores no son incorporados al polímero pero se acomplejan a un componente particular ayudando a la polimerización y después son regenerados.

Generalmente los agentes curantes y los catalizadores son específicos para cada catión particular de un polímero o del proceso. Se tratarán principalmente compuestos utilizados para la producción de:

- alquilos
- amino-resinas
- epoxi-resinas
- resinas fenólicas
- espumas de poliuretano

2.2.2 PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

2.2.2.1 CATALIZADORES PARA COMPUESTOS ALQUILO

Se siguen principalmente cuatro procesos diferentes para la polimerización de este tipo de compuestos dos de los cuales tienen importancia industrial:

- método de ácidos grasos

-método de alcoholisis que es el más común y que utiliza compuestos básicos a temperaturas entre 225 y 250 grados centígrados.

2.2.2.2 AGENTES CURANTES DE RESINAS AMINO

La polimerización del formaldehído con compuestos amino es un proceso de dos pasos:

- hidroximetilación que es la adición del formaldehído al compuesto amino que generalmente son urea o melamina. También puede ser catalizada por ácidos o bases, siendo las últimas las más empleadas ya que el producto es relativamente estable a condiciones neutrales o alcalinas.

- polimerización por condensación que es catalizada por ácidos con aplicación de calor en un pH de 2 a 4, abajo de este pH la resina tiende a desaparecer rápidamente.

2.2.2.3 AGENTES CURANTES DE RESINAS EPOXICAS

Existen una gran variedad de compuestos utilizados para la cura de resinas epóxicas que pueden actuar tanto como agentes curantes o catalizadores. Todavía no se sabe muy bien el mecanismo de reacción de algunos compuestos aunque se sabe que pueden pasar a formar parte de la cadena o tan sólo ayudar en la reacción para posteriormente recuperarse. Se pueden tener otros compuestos denominados aceleradores o iniciadores que son agregados en bajas concentraciones y que intervienen en el entrecruzamiento, aceleran la polimerización o pueden ayudar a controlar el peso molecular de la resina epóxica que se desea producir.

Los agentes curantes se dividen en:

- agentes catalíticos que incluyen ácidos de Lewis como trifluoruro de boro y bases de Lewis como aminas terciarias.

- agentes correactivos que son compuestos polifuncionales y tienen átomos de hidrógeno activos. Los más comunes son aminas no aromáticas utilizadas a temperaturas de medio ambiente y aminas aromáticas utilizadas a elevadas temperaturas.

2.2.2.4 CATALIZADORES Y AGENTES CURANTES DE RESINAS FENOLICAS

Las resinas fenólicas son producidas a partir del fenol y del formaldehído ya sea por procesos de un paso o de dos pasos del cual dependerá que catalizador o agente curante se utilizará. Para el proceso de un paso se utilizan catalizadores alcalinos, mientras que en el de dos pasos requiere de catalizadores ácidos para formar una resinas fenólica, seguida de un agente curante para prevenir el entrecruzamiento de la resina en el segundo paso.

El proceso de un paso produce resoles con álcalis e hidróxidos metálicos o aminas orgánicas como catalizadores. Algunos productos se obtienen con catalizadores seguidos de cura siendo éste un proceso de dos pasos. La cura de estas resinas se lleva a cabo en el segundo paso comúnmente con hexametilen tetramina. Algunas resinas fenólicas pueden ser producidas a un pH de 4 a 6 con catalizadores de acetatos metálicos.

2.2.2.5 CATALIZADORES DE ESPUMAS DE POLIURETANO

Este tipo de compuestos son exclusivamente de dos tipos que tienen funciones diferentes y se utilizan juntos:

-aminas terciarias que forman complejos activados con isocianatos. El par de electrones libres de la amina terciaria y su fácil acceso determinan la actividad del catalizador. Para muchas aminas la basicidad es directamente proporcional a la actividad catalítica y su medida de la accesibilidad de electrones.

-compuestos órgano-estañosos forman un puente entre los polioles y los isocianatos, trayéndolos muy cerca y activando a ambos compuestos.

Se ha propuesto que la amina acelera la velocidad de reacción del diisocianato mientras que el compuesto metálico hace que el hidrogeno del poliol esté más disponible para la reacción.

Las aminas catalizan la reacción del isocianato con agua liberando dióxido de carbono, un gas que forma la estructura celular de la espuma. Se pueden utilizar agentes espumantes para producir espumas menos densas.

2.2.2.6 NEUTRALIZADORES, INHIBIDORES Y ESTABILIZADORES

Algunos monómeros poseen una alta reactividad haciendo necesario que se utilicen estabilizadores que sean capaces de mantenerlos seguros durante el embarque y el almacenamiento. Los desactivadores de catalizadores y agentes curantes son agregados una vez que se ha terminado el proceso de polimerización para evitar la producción de subproductos no deseados que afectan las propiedades del producto terminado.

2.2.3 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE

Aquellos aditivos que contienen metales pesados y cianuros son considerados como altamente contaminantes y tóxicos por lo que su uso está restringido. Se pueden utilizar en forma líquida, gaseosa o polvo. Las aminas se encuentran en estado líquido o gaseoso, son química y biológicamente reactivas y pueden causar irritación primaria, toxicidad sistemática, efectos cardiovasculares y daño a órganos específicos. Los ácidos y bases son corrosivos y son altamente irritantes. Se pueden utilizar en forma líquida, aerosol, gas o polvo.

Como se puede apreciar este tipo de compuestos es muy peligroso por lo que es necesario tener mucha precaución en el manejo dependiendo de las condiciones del proceso. Muchas veces es necesario manejar diluciones de los compuestos para disminuir el riesgo. Se necesita forzosamente de equipo especial cuando se este empleando cualquier tipo de agentes curantes o catalizadores.

2.3. MODIFICADORES DE SOLUCION Y OTROS AYUDANTES PARA LA POLIMERIZACION DE MONOMEROS.

2.3.1 GENERALIDADES:

La utilización de algunos compuestos químicos en la polimerización de monómeros a resinas es necesario para controlar el peso molecular que se desea obtener y ayudar a que el polímero permanezca en solución. Generalmente los polímeros termoplásticos se producen en solución por lo que utilizan más volumen de este tipo de compuestos que los polímeros termoestables. El tipo de compuesto que se utilizará dependerá del proceso y las condiciones con las que se van a trabajar, por lo que son específicos para cada monómero, aunque pueden ser iguales si el proceso o el mecanismo de reacción son similares.

Los principales compuestos que se utilizan como modificadores de solución y reguladores de peso molecular son:

- ácidos, bases y buffers
- agentes de transferencia de cadena
- coagulantes
- agentes de entrecruzamiento
- antiespumantes
- emulsificantes o surfactantes
- desecantes de flujo
- gases inertes
- coloides protectores
- solventes
- espesantes

2.3.2 PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

2.3.2.1. ACIDOS, BASES Y BUFFERS

Son utilizados para controlar el pH de las soluciones en las que se lleva a cabo la polimerización, ya que el pH es un factor determinante para que el polímero se produzca de una manera uniforme controlando la velocidad de reacción. También tendrá una gran influencia en los compuestos como emulsificantes, coloides protectores y antiespumantes. Dependiendo del pH que se tenga el polímero se encontrará en solución o se aglomerará.

Los ácidos son moléculas o iones que funcionan aceptando electrones. Muchos de los ácidos utilizados en plásticos funcionan ionizándose para producir protones (H) pudiendo ser fuertes o débiles dependiendo de la fuerza de ionización.

Las bases son donadoras de electrones, también se pueden encontrar fuertes o débiles. En la producción de plásticos se utilizan para mantener un pH alcalino de una polimerización acuosa. Se pueden utilizar también para neutralizar los ácidos utilizados en la producción de polímeros.

Los buffers son compuestos químicos ionizados que contienen tanto ácidos débiles como su base conjugada. La solución en donde se llevará a cabo la polimerización tendrá cambios en el pH muy débiles si se le agrega un ácido o una base, por lo que se utilizan para mantener un pH constante durante todo el proceso de polimerización.

2.3.2.2 AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA Y OTROS REGULADORES DE PESOS MOLECULARES

El peso molecular de un polímero es controlado por varios mecanismos así como con varios compuestos como los agentes de transferencia de cadena también llamados terminadores de cadena aunque sea un término inadecuado. Este tipo de compuestos son utilizados conjuntamente con los iniciadores por radicales libres. Actúan sobre la cadena creciente del polímero que contenga al radical libre que posteriormente es transferido al agente y así termine la reacción. El agente que contiene el radical libre puede empezar una nueva reacción. Los principales compuestos utilizados son tioles y varios solventes. En la polimerización iónica como en los poliacetales se pueden utilizar ácidos.

Existe otro método por medio de encapsulamiento en donde se involucra la adición de un compuesto de bajo peso molecular al término de la cadena en la mezcla del monómero para evitar así la adición de otros monómeros. En la polimerización de olefinas se utilizan compuestos como hidrógeno, acetileno, propileno y otros hidrocarburos para lograr el encapsulamiento. En general cada regulador del peso molecular es específico según el catalizador que se utilice.

2.3.2.3 COAGULANTES

Este tipo de compuestos son utilizados para formar aglomeraciones en partículas del polímero. Son generalmente sales usadas para reducir la repulsión entre partículas de superficies muy cargadas.

2.3.2.4 AGENTES DE ENTRECRUZAMIENTO

Son compuestos que producen enlaces entre dos cadenas de polímeros y se presentan en los polímeros termoestables. El entrecruzamiento que se presenta en los polímeros termoplásticos es causado por compuestos químicos no por la formación de radicales libres. Para la formación de un poliestireno entrecruzado se utilizan divinilbenceno o trivinilbenceno.

2.3.2.5 ANTIESPUMANTES

Son utilizados para reducir o prevenir la formación de espuma, particularmente en la polimerización por emulsión. Los compuestos utilizados como antiespumantes son polímeros de dimetil silicón y alcoholes.

2.3.2.6 EMULSIFICANTES

Son también llamados agentes de superficie activa o surfactantes, son utilizados en la polimerización por emulsión y suspensión para lograr tener una mezcla estable entre el monómero, agua y el polímero recién formado. El emulsificante aumenta la cantidad de monómero que se encuentra dentro de la fase acuosa a través de la solubilización en la micelas manteniendo el monómero insoluble en finas gotas y previniendo así la coagulación de partículas de látex.

Emulsificantes aniónicos conocidos como jabones son los más comunes, son compuestos carboxilados con un enlace de éster, amida o sulfonamida. Muchos son derivados de ácidos sulfónicos o sulfúrico. Los emulsificantes catiónicos son aminas primarias, secundarias o terciarias mientras que los no aniónicos incluyen glicoles, alcoholes, éteres, ésteres y aldehídos.

2.3.2.7 DESECANTES DE FLUJO

Son utilizados para quitar agua, contaminantes del monómero y otros compuestos de la formulación. Son importantes en la producción de poliolefinas donde los contaminantes pueden hacer perder un catalizador caro.

2.3.2.8 GASES INERTES

Los compuestos utilizados frecuentemente son nitrógeno y dióxido de carbono y se emplean para cubrir las reacciones y eliminar defectos que no se puedan quitar causados por el oxígeno u otros gases contaminantes.

2.3.2.9 COLOIDES PROTECTORES

Son conocidos también como emulsificantes secundarios ya que evitan que la fase dispersa no se junte durante la polimerización por emulsión o suspensión. Se utilizan sólidos inorgánicos o sustancias macromoleculares ya sean sintéticas o naturales como celulosa, almidón, gelatina, alcohol polivinílico. Estos compuestos son sensibles al pH por lo que requieren buffers en su formulación.

2.3.2.10 SOLVENTES

Los solventes solubilizan al monómero y muchas veces al polímero para crear un medio propicio para la polimerización. Son muy utilizados en la polimerización de termoplásticos. Los solventes no reaccionan con el monómero o polímero recién formado aunque muchas veces actúen como agentes de transferencia de cadena. Se utilizan solventes con bajo punto de ebullición para que sea más fácil separarlos del polímero ya formado.

2.3.2.11 ESPESANTES

Son utilizados en la producción de acrílicos para aumentar la viscosidad de la solución monómero-polímero.

2.3.3 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE

Al ser un grupo muy diverso de compuestos existen una gran variedad de especificaciones. Como es el caso de los coloides protectores que son inofensivos al medio ambiente mientras los solventes y los agentes de transferencia de cadena requieren de cuidados específicos por ser volátiles y tóxicos considerándoseles carcinogénicos como el benceno y el tetracloruro de carbono. Otros como el acetileno y el hidrógeno son altamente inflamables. El tetrahidrofurano se descompone formando peróxidos. Los solventes que se emplean en la producción de polímeros se controlan modificando el proceso previniendo que haya emisiones del solvente al medio ambiente. Si no es posible que se modifique el proceso se debe de trabajar con extremo cuidado y utilizando medidas auxiliares de control como una ventilación adecuada, máscaras de oxígeno y ropa protectora como guantes, anteojos, etc.

2.4 INICIADORES POR RADICALES LIBRES

2.4.1 GENERALIDADES

Los iniciadores por radicales libres actúan como fuente de electrones desapareados que inician la polimerización formando sitios activos en el monómero o cadena del polímero.

Tienen tres usos principales:

- polimerización y copolimerización de muchos polímeros termoplásticos como polietileno, poliestireno, pvc, acrílicos, etc.
- como agentes curantes de resinas termoestables de poliéster insaturado.
- entrecruzamiento del polietileno y elastómeros.

Los iniciadores no son catalizadores, ya que son consumidos en el proceso de polimerización. Un iniciador se descompone irreversiblemente en subproductos que se quedan en el polímero muchas veces formando parte de la cadena y otras veces suspendidos en la solución y tienen que ser removidos con solventes.

Los iniciadores son compuestos inestables al calor y se descomponen formando radicales libres conforme la temperatura aumenta. Los activadores químicos eliminan la necesidad de trabajar con altas temperaturas en el proceso de polimerización para formar los radicales libres. Algunos monómeros como los acrílicos, estirénicos y poliésteres forman radicales libres fácilmente por los que es necesario mezclar inhibidores con el polímero para evitar la polimerización durante el transporte o el almacenamiento. Los inhibidores se quitan antes de la producción o el procesamiento pero muchas veces se pueden utilizar para inducir una reacción en ciertos periodos.

El control de la polimerización es mejor si se tiene un control sobre la temperatura de reacción. La cura de los poliésteres involucra la mezcla del iniciador y la formulación del poliéster en un molde caliente y con presión alta. A temperatura ambiente la cura del poliéster necesita un activador que se mezcle fácilmente con el monómero. Los iniciadores y monómeros son guardados separadamente hasta que el proceso empiece. Para termoplásticos, los radicales libres son generados por calentamiento donde empiezan a atacar monómeros con insaturaciones vinílicas para formar cloruro de polivinilo, poliestireno, y polimetil metacrilato. Con etileno, el iniciador ataca al polímero mismo para crear radicales libres en la cadena creciente. Los iniciadores atraen átomos de hidrógeno para formar puentes entre las cadenas del polímero formando así entrecruzamiento.

La selección del iniciador, activador, o inhibidor será dependiendo del proceso y del monómero que se trate. La reactividad y la compatibilidad con la resina, temperatura de descomposición y solubilidad son parámetros que se tienen que tomar en cuenta. Los iniciadores son compuestos químicamente inestables por lo que se tienen que tomar consideraciones para su manejo. El uso final de un plástico también se tiene que tomar en cuenta, ya que puede formar residuos tóxicos si se descompone.

2.4.2 PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

- peróxidos
- azo compuestos
- inorgánicos
- inhibidores
- activadores o promotores

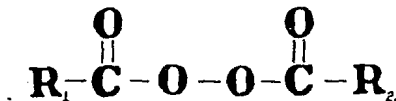
2.4.2.1 PEROXIDOS

Muchos de los peróxidos son marcados como iniciadores de radicales libres específicamente. Algunos utilizan procesos de blanqueado o de oxidación.

Este tipo de compuestos tienen un monómero y un proceso específico y se pueden dividir:

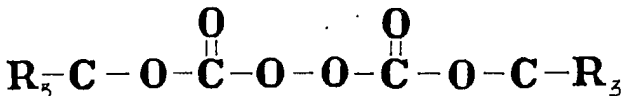
Los peróxidos alquilo o arilo, que tienen una estructura química básica R-O-O-R y son comúnmente utilizados para polietileno entrecruzado, elastómeros, algunos termoplásticos y poliésteres. El peróxido más utilizado es el dicumilo que es empleado en la fabricación de cable aislante hecho a base de polietileno entrecruzado.

Los peróxidos diacilo son el benzoilo, lauroilo y decanoilo; tienen el uso más alto en este grupo de iniciadores. Se emplean en poliéster curado y en la polimerización del estireno. La estructura básica que tienen es:

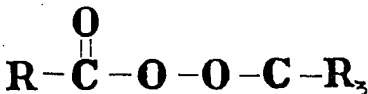


Los hidroperóxidos tienen una estructura general $R_2C-(O-OH_2)$. Incluyen peróxido de metil etil cetona muy utilizado en la polimerización del poliéster curado.

Los peroxidicarbonatos son compuestos muy reactivos y al mismo tiempo peligrosos ya que requieren de temperaturas bajas de almacenamiento. Son ampliamente utilizados en la polimerización de termoplásticos en especial para PVC. La estructura básica que tienen es:



Los peroxiésteres son utilizados en la polimerización de poliéster curado, termoplásticos y entrecruzamiento. La estructura básica que presentan es la siguiente:



que al variar el sustituyente R se logran un gran número de compuestos con diferente reactividad.

Los peroxiacetales tienen una estructura química básica $R_1R_2C-(O-OR)_2$. Sus iniciadores difuncionales tienen una estabilidad térmica buena aunque tienden a ser sensibles al ácido. Se utilizan en poliéster curado para hacer curas más rápidas, mejorar la vida de almacenamiento y mejorar la resistencia a la descomposición inducida de otros aditivos incluyendo los colorantes y rellenos.

2.4.2.2 COMPUESTOS AZO:

Los AZO compuestos son iniciadores que actúan por medio del aumento en la temperatura. Tienen la estructura química básica de R-N-N-R. Son los compuesto más utilizados en la cura del poliéster y para la polimerización del PVC. Los azo compuesto tienen una vida de anaquel mayor a la de los peróxidos porque son menos susceptibles a la descomposición por impurezas o metales de transición. Esta característica los hace menos capacitados para su usos con promotores o activadores. La descomposición de los azo compuestos no sólo inicia la polímerización, sino que también puede provocar la formación de espuma por la producción de gas de nitrógeno. El azo-bis-isobutironitrilo es el compuesto característico de este grupo, sin embargo es un iniciador y agente espumante que forma un compuesto tóxico: tetrametil-succinodinitrilo que limita su uso. Los azo compuesto son utilizados particularmente en determinaciones de la cinética de reacción y el mecanismo para los iniciadores de reacción.

2.4.2.3 INICIADORES INORGANICOS

Mientras que los peróxidos inorgánicos y los azo compuestos son muy solubles en resinas y solventes orgánicos, los iniciadores inorgánicos son escogidos por su solubilidad en agua. Los peróxidos de hidrógeno y persulfato de sodio son los compuestos más comunes. Estos tipos de compuestos funcionan como sistemas de redox ya que el iniciador es reducido para empezar la polímerización por radicales libres.

2.4.2.4 ACTIVADORES (PROMOTORES)

Los activadores promueven la formación de radicales libres de los iniciadores. La mezcla de activador-iniciador son sistemas redox en donde el iniciador se reduce para formar el radical libre mientras que el activador es oxidado.

2.4.2.5 INHIBIDORES

Los monómeros que sirven como bloques formadores de acrílicos, poliésteres y poliestirenos tienden a ser más activos, por lo que para estabilizarlos durante el transporte y almacenamiento se agregan inhibidores. Estos compuestos bloquean la formación de radicales libres por el monómero y permiten tener un mejor manejo del monómero.

2.4.3 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE

Los iniciadores como compuestos químicos puros son perjudiciales tanto para el medio ambiente como para el ser humano. Este tipo de compuestos generalmente se degradan en subproductos algunos de los cuales no se consideran peligrosos para el medio ambiente, aunque es recomendable que se les aplique algún tratamiento para asegurar que en verdad no causen daño. Hay que tomar en cuenta las características físicas y químicas del desecho, la concentración del iniciador y de ser necesario destruirlo se tiene que hacer bajo estrictas condiciones.

Es importante considerar el manejo de los iniciadores por lo que ha sido objeto de muchas consideraciones tanto de los productores de iniciadores como de los que producen los polímeros.

Se utilizan varios métodos para reducir la reactividad de los peróxidos disminuyendo así un riesgo de incendio. Se puede bajar la temperatura de almacenamiento reduciendo así la velocidad de formación de radicales libres. Se disminuye el riesgo también diluyendo el peróxido y eliminando contaminantes como metales multivalentes que promueven la formación de radicales libres. Es posible utilizar estabilizadores en peróxidos inorgánicos más que en orgánicos.

Es necesario tener control en el área de trabajo. Esto se puede lograr teniendo depósitos de desechos especiales que sean capaces de mantener frío el iniciador. Cuando se termine de usar el iniciador no es recomendable regresarlo al depósito original ya que puede contaminarlo. Cuando se agregue el iniciador para que se lleve a cabo la reacción, el monómero debe de estar frío ya que la reacción de polimerización que se lleva a cabo es muy exotérmica.

El contacto de los peróxidos con la piel causan un severo daño ya que son fuertes oxidantes. Es necesario utilizar guantes, anteojos, ropa protectora y tener una buena ventilación.

3.1 AYUDANTES DE PROCESO

3.1.1 LUBRICANTES

3.1.1 GENERALIDADES

Los lubricantes forman un gran grupo de químicos utilizados para mejorar el procesamiento y el desarrollo del uso terminal de los plásticos. Pueden ser divididos en internos o externos y son mezclados con la resina antes del proceso, aunque su función puede variar; sin embargo pueden existir algunos compuestos que funcionen tanto internos como externos.

Los lubricantes internos reducen la fricción entre las moléculas de la resina mejorando el flujo, mientras que los lubricantes externos reducen esta tensión a un nivel macromolecular, como por ejemplo entre partículas de resina o entre las superficies del polímero-metal en donde se procese. Los lubricantes externos tienen una compatibilidad más baja con la resina que los lubricantes internos. Los agentes externos se llaman también desmoldantes, agentes antibloqueo o deslizantes. Estos nombres dependen de la aplicación funcional del lubricantes dentro del proceso.

Los lubricantes se utilizan en una gran variedad de polímeros, pero donde tienen mayor uso es en el cloruro de polivinilo (PVC). Los lubricantes externos pueden ser mezclados con la resina o aplicados a la superficie del equipo de proceso. El polímero no es el único factor que se utiliza para escoger un lubricante. Es necesario hacer una consideración en la interacción entre los lubricantes y otros aditivos en la formulación. Los estabilizadores frecuentemente utilizados en PVC, rellenos y modificadores de impacto pueden influenciar fuertemente la eficiencia de un lubricante. Para escoger un lubricante se toma en cuenta el polímero que se va a utilizar, las condiciones del proceso y el uso final del polímero.

Los lubricantes se utilizan exclusivamente para alterar el proceso y el desarrollo en el uso final característico del polímero. Para poder hacer una distinción entre un lubricante y un plastificante se podría decir que el primero altera las propiedades de flujo del polímero a altas temperaturas mientras que el segundo afecta estas propiedades a temperaturas ambiente. Además los plastificantes son utilizados en mayor concentración. El punto de fusión y la viscosidad de un lubricante tienen una gran influencia en las propiedades de flujo, homogeneidad en la fusión, velocidad de fusión. Muchos lubricantes son escogidos por su aplicación en plásticos que estén en contacto con alimentos y son regulados por la FDA.

EFFECTOS DE LA LUBRICACION INTERNA

-Reducción de la viscosidad:

La viscosidad deseada para un buen flujo en los termoplásticos no se logra aumentando la temperatura. Además esto podría causar problemas como decoloración, entrecruzamiento, pérdida de peso molecular por el rompimiento de cadenas. A nivel de proceso también se tiene que hacer cambios como es el alargar los periodos de enfriamiento.

La adición de un lubricante permite trabajar a temperaturas relativamente bajas sin tener efectos a nivel molecular o en el proceso ya que la viscosidad del flujo se reduce y su procesamiento es más fácil.

-Reducción de la disipación del calor:

Las máquinas que utilizan altas velocidades de proceso ejercen una gran fuerza sobre el polímero fundido. Entre más alta sea la viscosidad más grande será la energía mecánica que se convierte en calor disperso, pudiendo causar un sobrecalentamiento por ejemplo en los canales de flujo.

Los lubricantes que se utilizan para reducir la disipación del calor disminuyendo la viscosidad son aquellos que tienen grupos alifáticos largos que previenen la solvatación del polímero.

EFFECTOS DE LA LUBRICACION EXTERNA

-Efecto de desmoldante: Para el moldeado de los plásticos se utiliza una estructura metálica a la cual se le adhiere fácilmente el plástico fundido. A bajas temperaturas, la adhesión del polímero fundido al tornillo sin fin o al cañón de la máquina de proceso promueve la plastificación. Muchas veces esto es necesario para el proceso, sin embargo es necesario la adición de lubricantes externos para contrarrestar un aumento excesivo en la adhesión con el aumento de la temperatura.

Los lubricantes con una acción desmoldante tienen grupos polares en sus moléculas. Ejemplos de éstos son ácidos carboxílicos, ácido esteárico, ácidos grasos esteáricos, ceras polietilénicas oxidadas.

-Efecto de plastificación retardada (reducción de la fricción): Este efecto se refiere a la fricción que se ejerce entre el polímero fundido y las paredes de la máquina de proceso. La adición de ceras de petróleo, ceras de parafina sintéticas son muy utilizadas para eliminar este efecto.

3.1.2 PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS COMO LUBRICANTES:

3.1.2.1 ACIDOS GRASOS Y ALCOHOLES:

Este tipo de compuestos son clasificados como agentes internos aunque pueden actuar también como agentes externos. Estos compuestos están formados por una cadena de hidrocarburos con un grupo polar terminal. El largo de la cadena y la polaridad del grupo funcional dictan la compatibilidad y la extensión de la lubricación interna o externa. Conforme el tamaño de la cadena aumenta los ácidos grasos actúan mejor como lubricantes externos reduciendo la viscosidad del PVC fundido. El ácido graso más comúnmente utilizado es el ácido esteárico, con una cadena de 18 carbonos, que es utilizado generalmente en PVC flexible donde funciona como agente lubricante externo. Los alcoholes con cadenas de 12 a 22 carbonos producidos por la hidrogenación de ácidos grasos o sintéticamente del etileno son efectivos como lubricantes internos en PVC pero tiene la desventaja de ser volátiles.

Aunque estos compuestos son derivados de productos naturales que no se consideran peligrosos tanto en su manejo como en su uso, existen algunas clases que son restringidos por la FDA para su uso en plásticos que estén en contacto con alimentos.

3.1.2.2 AMIDAS DE ACIDOS GRASOS:

Este tipo de compuestos tienen dos cadenas de hidrocarburos unidas por un grupo polar. Ellos son clasificados como lubricantes internos además de que actúan para promover el flujo y ayudar a desmoldar. También imparten antibloqueo y propiedades antiestáticas al polímero que lubrican. El etileno bis-esteramida es la más utilizada y tiene la siguiente estructura:



Las amidas de ácidos grasos como muchos otros productos con bases de ácido graso son considerados como benéficos en el procesamiento y uso, siendo varias clases aceptadas por la FDA para su utilización en plásticos.

3.1.2.3 ESTERES DE ACIDOS GRASOS:

Estos compuestos ofrecen una gran variedad de compuestos. Son lubricantes internos pero pueden actuar tanto internos como externos dependiendo del tamaño de la cadena de carbonos y el grado de esterificación. Por ejemplo los monoésteres actúan más como lubricantes internos que como lo hacen los di o tri ésteres. Los ésteres cuyas cadenas son de 28 y 32 carbonos actúan tanto externo como interno impartiendo una buena propiedad desmoldante. Las técnicas de procesamiento que requieren de una buena propiedad de flujo (ej. inyección en moldes, moldeo por soplado y calendreo) emplean los ésteres de ácidos grasos más frecuentemente. Los ácidos grasos de ésteres han ganado popularidad porque tienen una toxicidad muy baja, su flexibilidad en el proceso y su habilidad para producir productos de alta claridad.

3.1.2.4 ESTEARATOS METALICOS:

Este tipo de compuestos son los más utilizados como lubricantes para el procesamiento de plásticos. Estos aditivos son exclusivamente estearatos metálicos que proveen ya sea un centro polar o grupo polar terminal dependiendo de la valencia del metal. Tradicionalmente los estearatos metálicos han sido clasificados como lubricantes internos, aunque muchos de ellos funcionan como lubricantes externos ligeros, agentes desmoldantes y agentes antibloqueadores. Estos compuestos actúan también como estabilizadores del calor para el PVC en adición a su función como lubricantes.

Los metales que se utilizan son aluminio, bario, cadmio, calcio, litio, plomo, magnesio y zinc. La aplicación de un jabón metálico en particular depende de las propiedades deseadas en el proceso y el producto terminal. Generalmente un jabón metálico con un punto de fusión de 40C abajo del polímero se recomienda. El estearato de calcio es el más popular y puede ser utilizado para calendreo, moldeo por soplado, extrusión y moldeo por inyección. El estearato de calcio aumenta la viscosidad de la fusión que aumenta la fricción y por lo tanto la temperatura. Si la temperatura aumenta entonces baja la viscosidad de la fusión. Otros estearatos metálicos incluyendo el bario, cadmio y plomo tienen poca dispersibilidad pero actúan como un auxiliar de estabilizadores del calor.

La toxicidad de estos aditivos depende del metal. Varios tipos de estearato de calcio son restringidos por la FDA para plásticos que estén en contacto con alimentos. Estos jabones contienen metales pesados como calcio, plomo, cadmio y bario que son altamente tóxicos. Por esta razón, el encapsulamiento y formulaciones que no provoquen mucho polvo son mejores para minimizar la exposición del trabajador.

3.1.2.5 PARAFINAS Y OTRAS CERAS:

Las ceras con cadena de carbonos de 40 son lubricantes externos que actúan para retrasar la fusión y reducir la viscosidad durante el procesamiento, reducen la fricción entre la superficie del polímero-metal, actúan como desmoldantes y en algunos casos promueven el deslizamiento entre el polímero terminado y la superficie del polímero. Las ceras de parafina son productos de cadenas lineales y tienen muchos usos. Las ceras microcristalinas contienen mas de una cadena ramificada. En sistemas estabilizantes con un alto contenido de estearato de calcio, el uso de este tipo de ceras es preferible porque se pueden agregar en mayor concentración que las ceras de parafina de cadenas lineales por su mejor compatibilidad. Mientras aumenten la extensión de las ramificaciones de la cera tiende a aumentar sus propiedades lubricantes externas. Las ceras petroladas son consideradas no tóxicas y muchos grados son sancionados por la FDA para plásticos que estén en contacto con alimentos. Son lubricantes externos de bajo costo utilizados para PVC tanto rígido como flexible.

Las bajas temperaturas de ablandamiento de muchas parafinas causan problemas de manejo. Para evitar esto se añaden ceras de parafinas sintéticas o ceras de polietileno.

3.1.2.6 CERAS DE POLIETILENO:

Las ceras de polietileno se producen por una degradación térmica de resinas de alto peso molecular o por polimerización del etileno hasta llegar al peso molecular deseado. Los productos obtenidos por este último proceso son polímeros de bajo peso molecular con puntos de fusión de 100 a 180 C lo que los hace ser más estables al calor. Están disponibles tanto en forma oxidada como no oxidada. El proceso de oxidación crea grupos polares compatibles con el polímero, por lo que aumenta las propiedades lubricantes internas de la cera. Las ceras oxidadas de polietileno son los lubricantes externos más activos de los polímeros. Las ceras de polietileno ligeramente oxidadas son muy utilizadas en PVC. Estos lubricantes son considerados no tóxicos .

El desarrollo de lubricantes a base de polietileno de baja densidad ha tenido un gran avance debido a la alta compatibilidad que presentan con el plástico en que se utiliza así como en el mejorar sus propiedades de flujo. Por lo que los productores de este tipo de aditivos están poniendo una mayor atención para desarrollar compuestos que cumplan con estas características.

3.1.2.7 OTROS TIPOS DE LUBRICANTES:

Existen una gran variedad de productos poliméricos utilizados como lubricantes y más como agentes desmoldantes. Están disponibles en soluciones tanto en estado sólido o líquido. Los grupos específicos que son utilizados son silicónes y polímeros fluorinados. Estos compuestos pueden proveer propiedades antibloqueadores así como de lubricación y desmoldante. Muchos silicónes son bases de dimetil silicón y son los más importantes. Están disponibles como fluidos, grasas o resinas y tienen gran estabilidad al calor, tensión superficial baja y son química y fisiológicamente inertes.

Los polímeros fluorocarbonados proveen excelentes propiedades desmoldantes pero tienen alto costo. El politetrafluoroetileno se vende como una combinación de polvo de alto peso molecular y una cera de bajo peso molecular. Su uso dentro de los termoplásticos es sólo para mejorar las propiedades de fricción de materiales que requieran una alta resistencia a los efectos abrasivos. Estos productos son difíciles de incorporar en poliolefinas por lo que se encuentran en el mercado incorporados concentrados en la resina. Este tipo de aditivos tienden a desaparecer por alta toxicidad y peligro que presentan para el medio ambiente.

Otros materiales poliméricos utilizados como desmoldantes incluyen alcohol polivinilo, poliamidas y otros materiales disponibles en una gran variedad de formas. La toxicidad en estos materiales es fuertemente dependiente de la forma física así como de los químicos que se utilizan.

3.1.2.8 LUBRICANTES INORGANICOS:

Actúan como agentes desmoldantes y agentes antibloqueadores. Con la excepción del disulfuro de molibdeno y el grafito. No son incorporados generalmente en la resina. Talco, sílica y mica junto con otros silicatos son comúnmente utilizados.

3.1.3 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Muchos de los lubricantes que se utilizan en la industria del plástico no presentan riesgo al medio ambiente. Son materiales relativamente inertes. Algunos jabones metálicos contienen metales pesados que son tóxicos. Debido a la incompatibilidad que presentan algunos lubricantes externos con el polímero puede haber migración del aditivo por lo que no se podrán utilizar en empaques para alimentos.

La presentación de muchos lubricantes es en polvos generalmente con tamaños de partículas muy pequeñas lo que propicia que vuele con mucha facilidad pudiendo causar daño a la persona encargada del manejo de los lubricantes. Por lo que se han desarrollado nuevas presentaciones como formas encapsuladas, en solución o en suspensión.

Dentro de los desmoldantes se utilizan solventes como fluorocarbonos, tricloroetileno, cloruro de metileno, percloroetileno, nafta e hidrocarburos gaseosos que son inflamables y tóxicos.

La exposición que pueda tener el trabajador a este tipo de compuestos depende de la forma física del aditivo y del procesos que se emplee; por lo que el trabajador deberá de utilizar equipo apropiado como guantes, anteojos y en caso de ser muy grande la cantidad de polvo que se maneje será necesario utilizar mascarillas.

3.1.4 LUBRICANTES UTILIZADOS EN DIFERENTES PLASTICOS

LUBRICANTES PARA PVC:

El cloruro de polivinilo no puede ser procesado sin la ayuda de lubricantes por lo que es el polímero que más consume. El grupo de lubricantes que se utilice debe de cumplir con los requerimientos del procesamiento y del producto final. Para una lubricación básica se aconseja utilizar un lubricante con amplio rango de acción, para mejorar el flujo se agregan ácidos grasos esteáricos de bajo peso molecular y para mejorar la lubricación en la superficie se utilizan ceras de polietileno oxidadas.

LUBRICANTES PARA POLIMEROS ESTIRENICOS:

Los polímeros estirénicos son vendidos como compuestos listos para ser procesados ya que contienen todos los compuestos que requieren para obtener un buen proceso. En caso de ser necesario agregar otros compuestos como colorantes, retardantes a la flama o agentes antiestáticos, como en el caso del ABS (Acrilonitrilo-butadieno-estireno), se utiliza un lubricante para optimizar el procesamiento.

Para mejorar el flujo del poliestireno se utilizan estearato de butilo, ftalato de dioctilo o parafinas líquidas. Para un mejor comportamiento desmoldante se añaden pequeñas cantidades de estearato de zinc o ceras de amidas.

El ABS utiliza grandes cantidades de ceras de amidas y sales metálicas principalmente estearato de zinc. El monoestearato de glicerol y las ceras de amidas se utilizan como lubricantes internos. El ácido esteárico y sus sales no son muy utilizados. Para una mejor función desmoldante se utilizan ceras de polietileno oxidadas, esteres ácidos de pentaeritritol.

LUBRICANTES PARA POLIOLEFINAS:

Las poliolefinas tienen grandes propiedades de procesamiento y no requieren de un lubricante. Sin embargo el estearato de calcio o zinc se utiliza como aceptor de ácido en el polietileno de alta densidad y en el polipropileno. El ácido esteárico liberado mejora el flujo y la capacidad desmoldante.

Las ceras de polietileno de bajo peso molecular son utilizadas como lubricantes interno en polietileno para mejorar el índice de fluidez. En polipropileno este tipo de ceras no son muy compatibles por lo que no se recomienda su uso, en cambio se pueden utilizar ceras de polipropileno.

LUBRICANTES PARA TERMOPLASTICOS DE INGENIERIA:

Los plásticos de ingeniería como las poliamidas, los policarbonatos, polietilentereftalato, etc. son procesados generalmente por inyección a temperaturas elevadas, por lo que los lubricantes que se utilizan deben de ser resistentes a elevadas temperaturas de procesamiento. Además de ser necesario incrementar las propiedades desmoldantes.

Los jabones y los ácidos carboxílicos no son muy recomendables ya que éste tipo de plásticos tienen una gran susceptibilidad a la hidrólisis por sustancias ácidas o básicas.

En poliamidas los estearatos metálicos y las ceras de amidas predominan.

En los policarbonatos se utilizan estearato de estearil. El estearato de pentaeritritol se utiliza en policarbonato transparente.

El polietileno tereftalato (PET) y el polibutileno tereftalato (PBT) utilizan ésteres de ácidos grasos, propanato de trimetilol o penteritritol.

En poliacetales se utilizan ceras de amidas y jabones metálicos.

3.2 AGENTES ESPUMANTES:

3.2.1 GENERALIDADES

Este tipo de compuestos se utilizan en la industria del plástico para producir polímeros porosos. Se utilizan sustancias que son convertidas en gases durante el proceso formando el componente celular del plástico.

El tamaño del poro formado y la densidad del producto terminado están determinados por el tipo de agente espumante empleado. Tanto los polímeros termoplásticos de baja densidad como el poliestireno expansible y en los termoestables como poliuretanos, poliésteres y resinas epóxicas se pueden producir en forma esponjosa. Un agente espumante puede emplearse en cualquier proceso ya sea inyección, extrusión, rotomoldeo, soplado, calendreo, etc.

Los plásticos espumosos presentan algunas ventajas sobre los plásticos normales siendo las más importantes:

- Poseen más baja densidad por lo que ahorran material.
- Tienen más alta rigidez.
- Se mejoran las propiedades dieléctricas para cables utilizados como aislantes.
- Se mejora el aislamiento del calor y del sonido.
- Se incrementa el comportamiento acústico de las cajas en los equipos de sonido y televisores.
- Aumenta la absorción de la energía de impacto en los empaques.

3.2.2 PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

Los agentes espumante más utilizados son:

- Agentes espumante físicos
- Agentes espumante químicos
- Surfactantes
- Agentes nucleantes.

3.2.2.1 AGENTES ESPUMANTES FISICOS:

Como métodos físicos se tienen aquellos en los que se lleva a cabo un proceso reversible de vaporización y pueden ser:

- aire pasado por la suspensión o solución.

- gas comprimido disuelto en la mezcla que se expande conforme se reduce la presión de proceso como en el caso del Nitrógeno que es un gas inerte, no flammable, que no deja residuo en el polímero y no tiene restricción en la temperatura.

- líquido volatilizado por el calor como hidrocarburos alifáticos de cadena corta y sus análogos clorinados y fluorinados. Generalmente se utilizan a altas temperaturas, en procesos de bajas presiones. También se puede utilizar agua.

Los agentes espumantes físicos son gases o líquidos solubles en el polímero fundido bajo presión. Después de la depresurización se volatilizan para formar el componente celular del plástico. Los gases más utilizados son dióxido de carbono, nitrógeno, aire. La desventaja que presenta este tipo de compuestos es que se requiere de equipo especial debido a que la incorporación del gas se necesita hacer cuando el plástico se encuentra en estado líquido.

La eficiencia de un agente espumante depende de su solubilidad en el polímero a presión y temperatura específicas. El crecimiento de la celda es dependiente por lo tanto de la presión del gas conforme su solubilidad en el polímero disminuye.

El tamaño de la celda se ve influenciado por:

- presión del gas
- eficiencia de la dispersión
- temperatura de fusión
- presencia de agentes nucleantes.

La solidificación del polímero por enfriamiento para termoplásticos y el curado o entrecruzamiento para resinas termoestables da lugar al producto terminado.

Los agentes espumantes físicos son muy usados en resinas termoestables, como poliuretanos

3.2.2.2 AGENTES ESPUMANTES QUÍMICOS:

Un agente espumante químico es aquel que es capaz de liberar gas por medio de una reacción química produciendo estructuras porosas en la matriz polimérica. En la mayoría de los casos el gas es liberado de sustancias orgánicas o inorgánicas a elevadas temperaturas por lo que para considerar la utilización de un agente espumante dentro de la producción de un polímero, es necesario tomar en cuenta la volatilización del compuesto así como la temperatura de descomposición. El proceso de descomposición es generalmente exotérmico e irreversible y se lleva a cabo en un rango de temperatura corto.

Las propiedades que debe tener un agente espumante químico son:

-Su temperatura de descomposición que debe de estar dentro del rango de procesamiento del polímero.

-No debe de descomponerse inmediatamente como por ejemplo un explosivo ya que puede incendiarse debido al calor generado en la reacción.

-El gas que se forme debe de consistir de ser posible bióxido de carbono o nitrógeno y no contener sustancias inflamables.

-El agente espumante se debe de dispersar fácilmente en el polímero.

-Ni el agente espumante ni los componentes resultantes de la descomposición deben de causar daño a la salud o al medio ambiente. Ni tampoco intervenir o cambiar las características físicas como la estabilidad térmica o la fuerza de tensión del polímero. No debe de ser corrosivo.

-Los compuestos formados deben de ser compatibles con el polímero y no deben de migrar o causar decoloración.

-Se debe de utilizar un agente que tenga la capacidad de liberar una gran cantidad de gas y que sea económico.

3.2.2.3 SURFACTANTES:

Se utilizan con los agentes espumantes para producir una estabilización de la celda. Son muy utilizados en espumas de poliuretano. Reducen la tensión superficial en la pared de la celda formada para que crezca y se estabilice. También ayudan en el método de inyección una vez formada la pieza a desmoldarse. Los compuestos que se utilizan son a base de silicón a veces en combinación con glicoles.

3.2.2.4 AGENTES NUCLEANTES:

Este tipo de compuestos ayudan a dar sitios para la formación de las celdas y reducen la cantidad de gas para formar celdas más finas. Se utilizan compuestos inorgánicos como sílica o silicatos.

3.2.3 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Para considerar sí se puede utilizar un agente espumante en un producto no sólo hay que considerar al compuesto sino a los subproductos que se forman durante la descomposición. Estos compuestos pueden ser gases, sólidos o líquidos.

Los agentes espumantes físicos generalmente son solventes que son inflamables y tóxicos para las personas que los manejan, por lo que pueden ser riesgosos. Dentro de los agentes espumantes químicos existen algunos que son carcinogénicos como el diazoaminobenceno.

La forma más común de intoxicación en las personas con un agente espumante es por medio de la inhalación ya que es necesario que estén en estado gaseoso para que se forme la celda. Para prevenir esto es necesario que se tenga una buena ventilación en el área de trabajo y se utilice ropa y aditamentos especiales de trabajo como guantes y anteojos.

En los agentes espumantes químicos los compuestos que pueden causar daño son el monóxido de carbono, el amoníaco y los óxidos nitrosos. Por lo que se recomienda utilizar mascarillas para evitar inhalarlos.

4.- ESTABILIZADORES.

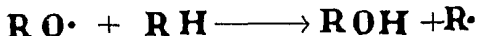
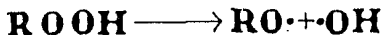
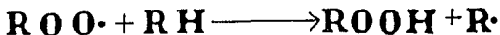
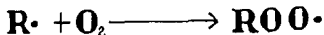
4.1.- ANTIOXIDANTES:

4.1.1 GENERALIDADES:

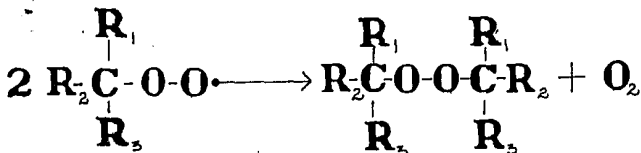
Los antioxidantes son un grupo efectivo de compuestos que inhiben o reducen la velocidad de degradación oxidativa de los polímeros causada por el oxígeno molecular presente en la atmósfera alargando la vida útil y aumentando la estabilidad del polímero.

El mecanismo de autooxidación empieza con la formación de radicales libres que se originan por calor, luz o compuestos químicos como por ejemplo ozono, impurezas metálicas o residuos de hidroperóxidos utilizados para la polimerización. Estos radicales libres actúan sobre las dobles ligaduras presentes ya sea en la cadena principal del polímero o en las ramificaciones. Esta iniciación puede ocurrir durante la producción, procesamiento o el uso terminal de los polímeros.

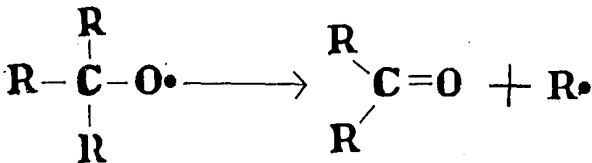
La propagación procede cuando el oxígeno atmosférico reacciona con un (R) formando así radicales peróxido que al reaccionar con hidrógenos lábiles del polímero forman hidroperóxidos inestables seguidos de la homólisis del enlace O-O dando lugar a dos radicales produciendo una autocatálisis.



El proceso de autooxidación termina hasta que se formen compuestos estables que producen entrecruzamiento de las moléculas aumentando el peso molecular del polímero dando lugar a un material quebradizo, coagulación y disminución en la elongación.



Si el término de la reacción se lleva a cabo como se ilustra a continuación el polímero que se obtendrá será de bajo peso molecular aumentando el flujo y reduciendo la fuerza de tensión.



Muchos son los polímeros que utilizan antioxidantes, sin embargo, existen algunos que debido principalmente a la estructura química que poseen tienen gran susceptibilidad a la oxidación por lo que utilizan el 90% de los antioxidantes:

- acrilonitrilo-estireno-butadieno (ABS)
- polietileno (PE)
- polipropileno (PP)
- poliestireno impacto (PS IMPACTO)

Dentro del ABS la fase hule y del PS IMPACTO el componente elastomérico son los causantes de la oxidación debido a las dobles ligaduras que presentan. Dentro del PE y PP las ramificaciones de la cadena determinan la estabilidad a la oxidación. La gran cantidad de hidrógenos terciarios presentes en el PP hacen que sea un material más susceptible a la oxidación por lo que requiere más concentración de antioxidantes.

La desactivación de metales es una función auxiliar de los antioxidantes ya que evitan acelerar la descomposición de los hidroperóxidos aumentando la velocidad de autooxidación. Los metales se presentan como residuos de catalizadores, como parte de la formulación en colorantes y rellenos o asociados con el uso terminal como en los cables de cobre. Se cree que se presenta un efecto de pre-oxidación simulando descomposición de hidroperóxidos. Los desactivadores de metales son utilizados para que formen un complejo con los iones metálicos y así limitar el potencial de la reacción de propagación con un hidroperóxido. Esta reacción se puede ejemplificar haciendo que el cobre sea quelado con un estabilizador fenólico de oxamida.

El uso principal de los desactivadores metálicos es en cables. No cuentan con aprobación de la FDA por lo que no se pueden utilizar en materiales relacionados con alimentos o cosméticos.

Los antioxidantes se dividen en primarios y secundarios dependiendo del mecanismo de estabilización. Los antioxidantes primarios atrapan radicales libres terminando la cadena de la reacción producida por la degradación de los polímeros durante el proceso, almacenamiento y uso. Los secundarios que se les conoce también como sinergistas destruyen la fuente de radicales libres que son los hidroperóxidos convirtiéndolos a productos estables. En combinación con los antioxidantes primarios apropiados los sinergistas proveen una estabilidad mayor al polímero que la suma de las contribuciones de los componentes individuales.

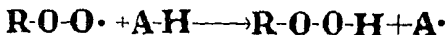
La FDA regula los antioxidantes utilizados en empaques para alimentos y adhesivos que son específicos para cada polímero.

4.1.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

Los principales grupos químicos de antioxidantes son:

- fenólicos
- aminas aromáticas
- tioésteres
- fosfitos
- compuestos diversos

Los compuestos fenólicos y aminas aromáticas interrumpen la reacción de la cadena por medio de los hidrógenos reactivos (N-H, O-H) que son donados a los radicales libres, generalmente peróxidos, por lo que son clasificadas como antioxidantes primarios mientras que los demás actúan como sinergistas, previniendo la proliferación de radicales alcóxido e hidróxidos destruyendo a los hidroperóxidos.

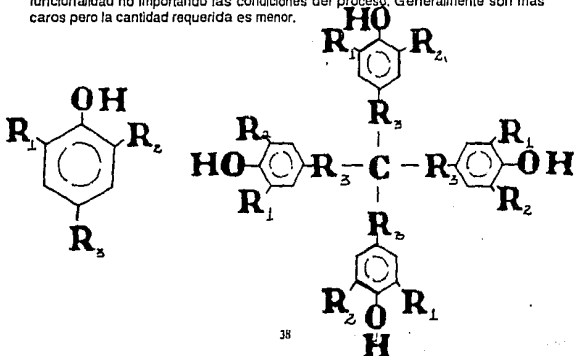


4.1.2.1 ANTIOXIDANTES PRIMARIOS:

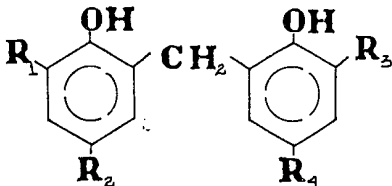
Fenólicos:

Dentro de los compuestos fenólicos más utilizados como antioxidantes encontramos bisfenólicos, fenólicos simples, tiobisfenólicos y polifenólicos. Tienen uno o más hidrógenos reactivos que son los que atrapan a los radicales libres de peróxido, formando un grupo hidroperóxido polimérico y especies relativamente estables de antioxidante. Estos compuestos fenólicos no tienen coloración, pero si sufren oxidación pueden formar estructuras cromóforas.

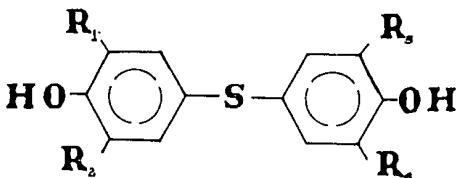
Los grupos fenólicos simples son efectivos sin embargo son volátiles por lo que se pierden durante el proceso si éste se realiza bajo condiciones severas. Para evitar este problema se utilizan grupos fenólicos de elevado peso molecular como es el caso de los polifenoles que tienen muy baja volatilidad y buena funcionalidad no importando las condiciones del proceso. Generalmente son más caros pero la cantidad requerida es menor.



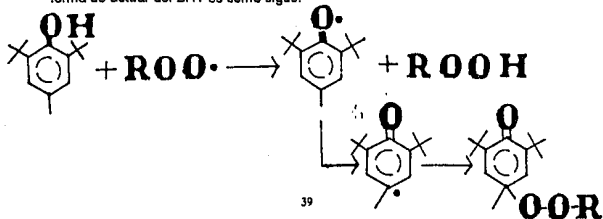
Los bisfenoles son efectivos como antioxidantes, además de que no tienen ni producen decoloración.



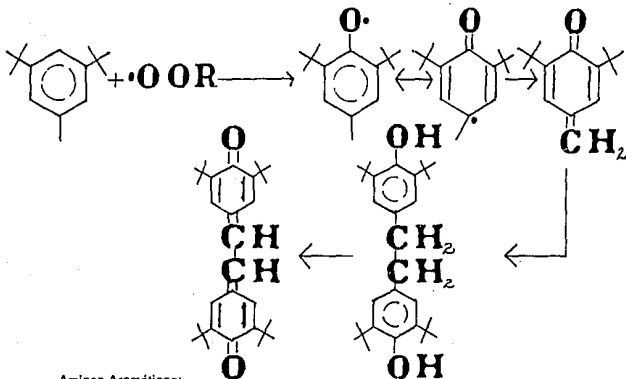
Los tiorbisfenoles se utilizan en materiales que requieran carbón negro como en cables aislantes. Comparados con los compuestos fenólicos simples, no son tan efectivos como terminadores, sin embargo a temperaturas mayores de 100°C son buenos desactivadores de peróxidos.



El butil hidroxi-tolueno (BHT) es el antioxidante más utilizado en poliolefinas, compuestos estirénicos, vinilos, y elastómeros como terminador de cadena. La desventaja que presenta es su alta volatilidad. Generalmente se utiliza en compañía de fenoles de alto peso molecular para mejorar el procesamiento del material. La FDA no permite la utilización de este compuesto en alimentos. La forma de actuar del BHT es como sigue:



El BHT puede sufrir oxidación cuando es almacenado por mucho tiempo formando un dímero que posee color afectando la apariencia final del polímero.



Aminas Aromáticas:

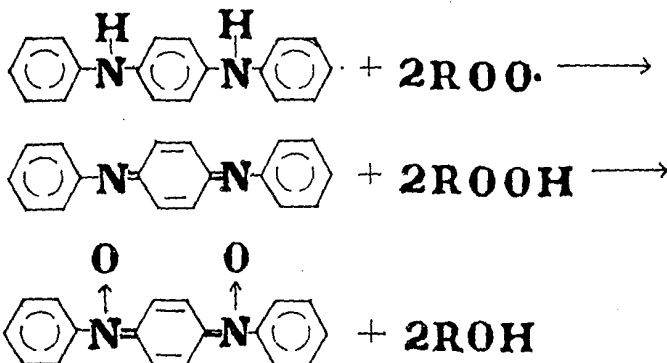
El segundo grupo de antioxidantes primarios corresponde a las aminas aromáticas que actúan como terminadores de cadena y desactivadores de peróxidos siendo más eficaces que los de tipo fenólico. Sin embargo presentan limitantes en su aplicación ya que provocan decoloración al material en el que se utiliza además de no contar con aprobación de la FDA.

Existen dos grupos principales:

a) Derivados de la difenilamina que se utiliza en polímeros donde la decoloración no es problema, son generalmente más baratos y efectivos. Se aplica en espumas de poliuretano y adhesivos elaborados a base de poliamidas.

b) Los derivados de fenilendiamina dan protección al rompimiento por flexión y a la inhibición por cobre. Su precio es más elevado. Se utiliza como antiozonante.

El mecanismo de acción de estos compuestos es el siguiente:



4.1.2.2 ANTIOXIDANTES SECUNDARIOS:

Tioésteres:

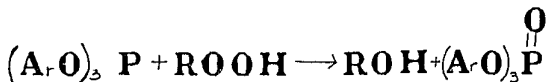
Son generalmente utilizados conjuntamente con antioxidantes primarios de tipo fenólico. Los ésteres alifáticos del ácido B-tiodipropiónico descomponen peróxidos en plásticos que son expuestos al calor por un periodo largo de tiempo. La velocidad de descomposición se ve favorecida por el efecto de activación de un grupo carboxilo. Estos monosulfóxidos destruyen hidroperóxidos formando derivados hexavalentes de sulfuro estables. Como sinergistas, los ditiopropionatos reducen requerimientos de antioxidantes primarios, reduciendo de esta manera costos.

Muchos son aprobados por la FDA, sin embargo tienden a impartir olor al plástico limitando su uso en empaques para alimentos.

El dilauril tiodipropionato (DLTDP) y el diestearil tiodipropionato (DSTDP) son los dos estabilizadores tipo tioésteres más utilizados.

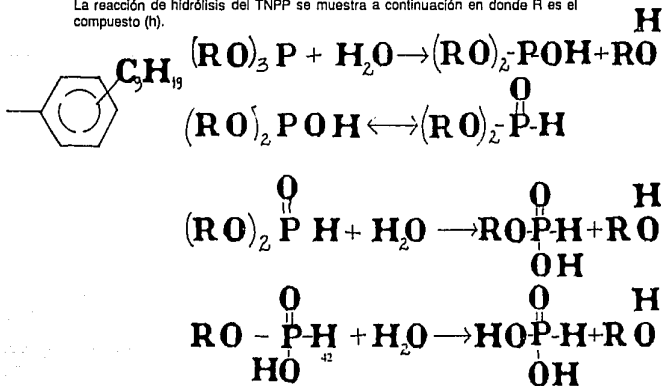
Fosfitos:

Estos compuesto actúan reduciendo los hidroperóxidos a alcoholes y oxidándose ellos mismos a fosfatos.



Se utilizan en polímeros donde la estabilidad en el proceso es importante. Los fosfitos junto con los antioxidantes de tipo fenólico son efectivos para prevenir cambios en el índice de fluidez. Además de que inhiben la formación de productos secundarios de la oxidación de los grupos fenólicos. La limitante que presentan es la facilidad para hidrolizarse. Sin embargo existen productos comerciales que cuentan con compuestos que reducen este problema. Esta hidrólisis puede llegar a la formación de ácido fosfórico que produce corrosión en los equipos de procesamiento. Estos compuestos actúan también como estabilizadores de color.

El antioxidante más popular de este tipo es el tris(nonilfenil) fosfito (TNPP) que revolucionó el área de la estabilización del hule descolorido. Con la incorporación del TNPP directamente en el latex, antes de la floculación, se inhibe la degradación del latex durante su almacenamiento. El TNPP es un líquido por lo que es ideal en la polimerización por emulsión y posterior procesamiento del latex. La reacción de hidrólisis del TNPP se muestra a continuación en donde R es el compuesto (h).



4.1.3 SELECCION DEL ANTIOXIDANTE:

Resulta una tarea difícil el hacer la mejor selección de los aditivos que se utilizarán durante la producción, proceso y uso final de los polímeros. Existe una gran lista de antioxidantes, combinaciones, y concentraciones que pudieran dar la mejor estabilidad, por lo que es necesario tomar en cuenta los siguientes factores:

4.1.3.1 FACTORES TOXICOLOGICOS:

Muchos de los antioxidantes que se encuentran en el mercado son considerados como no peligrosos para el ser humano y tienen aceptación de la FDA para su utilizarlos en empaques para alimentos y otros usos que tengan relación directa con el hombre, aunque pueden migrar al producto interno. Sólo los compuestos de zinc como el ditiocarbomato de zinc son considerados como contaminantes.

4.1.3.2 FORMAS FISICAS:

Otros criterio que se tiene que tomar en cuenta y que va muy relacionado con los factores toxicológicos es la forma física en la que se encuentra. Se encuentran los antioxidantes en formas líquidas y sólidas como polvos, hojuelas y pellets. Si se tiene una presentación en polvo suele tener más riesgos ya que existe mayor posibilidad de haber contacto con la piel o hasta ingestión. También se presentan problemas durante el procesamiento del polímero ya que puede haber mala distribución del aditivo por el tamaño de partícula, densidad, higroscopicidad, estática y punto de fusión.

4.1.3.3 VOLATILIDAD:

La volatilidad de un antioxidantes se debe de considerar durante el proceso y uso terminal del polímero ya que si se utilizan en materiales que son expuestos a periodos largos de calor es necesario utilizar compuestos de elevados pesos moleculares para evitar que haya una pérdida excesiva de aditivo.

4.1.3.4 MIGRACION Y EXTRACTIBILIDAD:

Sin embargo podría suceder que el antioxidante migre a la superficie del polímero reduciendo la protección a la oxidación. Si el uso final del material será estar en contacto con agua se deberán utilizar compuesto que no sean solubles en la misma para evitar una extracción. Este problema se encuentra principalmente en agitadores de lava-vajillas y conductos de agua potable.

4.1.3.5 COLOR:

Como ya se mencionó con anterioridad, existen algunos antioxidantes que presentan la desventaja de causar una decoloración en el material. Si este problema no se puede tolerar se debe considerar una mezcla de antioxidantes fenólicos y del tipo fosfito.

4.1.3.6 OLOR Y SABOR:

Este factor se tiene que considerar sobre todo cuando se trate de materiales que se utilizaran como empaques de alimentos para evitar que el alimento se vea afectado tanto en su sabor final como en su olor.

4.1.3.7 COMPATIBILIDAD:

Se debe de considerar la influencia que puedan tener otros aditivos sobre la actividad de los antioxidantes. Rellenos, como carbón negro o talco, pueden tener efectos antagónicos con algunos antioxidantes como resultado de la absorción en la superficie del relleno. Los pigmentos, como dióxido de titanio, pueden promover la decoloración de algunos antioxidantes de tipo fenólico. Por lo que se debe de hacer una prueba que incluya a todos los aditivos que estarán en el polímero para ver los efectos que se pudieran presentar.

4.1.3.8 COSTO Y FUNCIONAMIENTO:

Aunque el precio de los antioxidantes puede ser muy variado se debe de tomar en cuenta el funcionamiento que se tendrá. Haciendo evaluaciones de varias mezclas de antioxidantes se puede encontrar una que tenga una funcionalidad aceptable a un costo razonable.

4.1.4 ESTABILIZACION DEL POLIMERO:

Cada polímero varía en los requerimientos necesarios y en su susceptibilidad a la degradación. Se requiere tener en cuenta las características propias de cada polímero para ver cual o cuales son los que más convienen.

Poliolefinas:

Dependiendo del grado de ramificación de la cadena será la susceptibilidad a la oxidación. Los átomos terciarios de carbono del polipropileno son más vulnerables a la abstracción del hidrógeno que los átomos de carbono secundario del polietileno de alta densidad.

El polipropileno está expuesto a condiciones más severas de procesamiento y la degradación se aprecia por ser quebradizo, aumento excesivo en el índice de fluidez, pérdida de fuerza de tensión y decoloración. Se utilizan compuestos fenólicos de alto peso molecular en combinación con fosfitos o tioésteres en cantidades entre 0.2% y 1%.

El polietileno se puede encontrar en tres variaciones:

Polietileno lineal de baja densidad y polietileno de baja densidad que tan sólo difieren en que el primero no tiene ramificaciones. Ambos requieren poca cantidad de antioxidantes como compuestos fenólicos simples y fosfitos cuando el cambio de color es crítico.

El polietileno de alta densidad es producido a bajas presiones y generalmente es lineal presentando mayor estabilidad. Se utilizan compuestos fenólicos de alto peso molecular y como sinergistas tioésteres y organofosfitos, la concentración total de antioxidantes es entre 0.1%-0.3%. Si se va a utilizar en cables aislantes será necesario un inhibidor de metales como las hidrazidas y oxamidas junto con compuestos fenólicos simples.

Resinas modificadas de hule:

Poliestireno de alto impacto, Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y otros polímeros que contienen butadieno modificado son susceptibles a la oxidación por las insaturaciones de la fase hule. La degradación se manifiesta por la pérdida de la fuerza de impacto, decoloración y cuarteaduras en la superficie.

Dentro del ABS puede haber volatilización del antioxidante debido a las altas temperaturas de procesamiento. Por lo que se utilizan antioxidantes de alto peso molecular, fosfitos en especial TNPP. Si se puede tolerar la decoloración se utilizan difenilaminas sustituidas. La concentración total de antioxidantes será de 0.8%.

El grado de impacto del poliestireno depende de la cantidad de butadieno presente. Se utilizan compuestos fenólicos simples junto con fosfitos como TNPP. No se utilizan compuestos de tioésteres por el olor que producen, ya que este tipo de polímeros se utilizan mucho en envases de alimentos. El por ciento de antioxidantes utilizados es entre 0.1 y 0.3.

Cloruro de polivinilo:

Se lleva a cabo un proceso de dehidrohalogenación formando polienos conjugados causando cambios drásticos de color que pueden ir de blanco a negro. Generalmente se utilizan antioxidantes secundarios como fosfitos en un rango de 1% y antioxidantes primarios en una concentración de 0.1%.

Poliacetales:

La oxidación de este tipo de compuestos se lleva a cabo a altas temperaturas originándose una depolimerización produciendo formaldehído. Generalmente esto se puede prevenir reemplazando la terminación hidroxilo por un grupo alquilo o acilo. Se utilizan polifenol y bisfenoles de elevado peso molecular en concentraciones de 0.3%, generalmente no se utilizan antioxidantes secundarios.

Poliamidas:

La oxidación térmica de las poliamidas producen un material quebradizo y descolorido. Cuando la decoloración puede ser tolerada o enmascarada se utilizan aminas aromáticas como p-fenilendiaminas o difenilaminas sustituidas. Cuando es necesario mantener el color se utilizan compuestos fenólicos de alto peso moleculares.

Policarbonatos:

Cuando se utilizan temperaturas altas para la extrusión y moldeo de estos polímeros se puede presentar decoloración en los productos finales, debido a la volatilización de antioxidantes de bajo peso molecular. Por lo que se recomienda utilizar compuestos fenólicos de alto peso molecular y organofosfitos en concentraciones de 0.1% en proporciones de 50:50.

Poliésteres:

La decoloración de este tipo de polímeros es índice de oxidación. Generalmente se utilizan antioxidantes fenólicos simples, alquilo o arilo fosfitos, fosfatos y fosfonatos en una concentración de 0.1%. Como ejemplo está el polietileno tereftalato (PET) que de blanco pasa a amarillo, y si la oxidación continua pasa de café hasta negro.

4.2. ESTABILIZADORES AL CALOR:

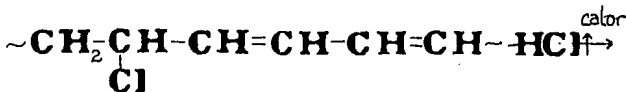
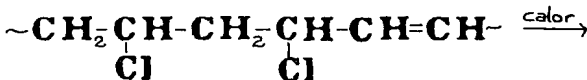
4.2.1. GENERALIDADES:

Los estabilizadores al calor son compuestos que inhiben o retardan la degradación de polímeros halogenados y copolímeros. Estos polímeros requieren generalmente de altas temperaturas para su procesamiento. Los principales polímeros halogenados son cloruro de polivinilo (PVC), polietileno clorinado, hule clorinado, copolímeros de PVC como cloruro de polivinilo-vinil acetato. Los polímeros fluorinados generalmente no requieren de estabilizadores al calor.

Estos aditivos son aceptores de ácidos que reaccionan con ácido clorhídrico formado durante el proceso, eliminando la tendencia para degradar al polímero.

Por ser el PVC el polímero más utilizado en una gran variedad de productos a pesar de ser altamente susceptible a degradarse por la acción del calor y la luz ultravioleta, se tratan los aditivos que se utilizan para lograr su estabilización. Cuando se presenta un deterioro hay decoloración, tendencia a quebrarse entre otras propiedades indeseables. Se cree que la inestabilidad del PVC se debe a la presencia de estructuras defectuosas que se producen durante la polimerización que tienen un cloruro lábil susceptible a reaccionar. Estas estructuras incluyen terminaciones de cadenas alílicas y puntos de ramificación.

Cuando se presenta una degradación del PVC se libera ácido clorhídrico y la formación de secuencias conjugadas de políenos. Los estabilizadores actúan reemplazando estos sustituyentes de cloruro lábil, reaccionando con el ácido clorhídrico, que cataliza la dehidrohalogenación.



La estructura química del PVC es extremadamente estable con cloruro presente en átomos de carbono alternados. Si existen discontinuidades en el polímero como pueden ser sitios de entrecruzamiento, ramificaciones de cadena y terminaciones aumentan la tendencia de eliminación del cloruro. La eliminación produce cloruros alílicos adicionales adyacentes al sitio de degradación y grupos activados adicionales. La degradación del PVC se lleva a cabo en estos sitios.

Los estabilizadores al calor son principalmente sales metálicas que inhiben la formación de halógenos alílicos formando metales clorados y previniendo así la formación de dobles ligaduras conjugadas a través de poner el ligando a la cadena del polímero. Los mecanismos de estabilización para estos aditivos incluyen la neutralización del HCl, reduciendo la facilidad de reacciones de eliminación del cloro, reemplazando el cloruro lábil con sustituyentes más estables, retardando el rompimiento de cadenas y el entrecruzamiento y terminando con radicales libres.

La opción para utilizar los estabilizadores al calor depende tanto del proceso como la aplicación final que tendrá.

4.2.2 PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

Los principales compuestos que se utilizan como estabilizadores al calor se pueden dividir en:

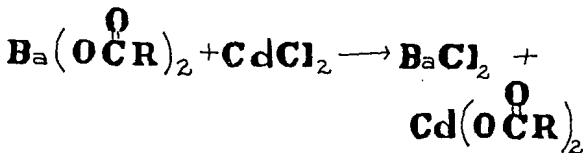
4.2.2.1 MEZCLA DE ESTABILIZADORES METALICOS:

Este tipo de compuestos son los más utilizados en la industria del PVC. Constan de un elemento metálico como bario, cadmio, zinc, calcio, estroncio, magnesio, potasio y estaño, además de un ligando orgánico como ácido benzoico, algunos ácidos grasos, ácido 2 etilhexanoico, ácido nafténico, ácido 2,2,4 trimetilheptanoico, ácido pivalico, fenol, cresoles, fenoles de isopropilo, octilfenol y nonilfenol. El metal influencia la reactividad con el cloruro lábil y la estabilidad del cloruro metálico formado. El ligando por su parte influencia la solubilidad en los solventes y plastificantes, la claridad del producto, las propiedades reológicas y la lubricación entre otras propiedades.

Este tipo de compuestos tienen un comportamiento sinérgico, esto es la combinación de componentes provee una estabilidad debido a la suma de los componentes individuales. Los estabilizadores de bario/cadmio son los compuestos más utilizados, en donde los carboxilatos de cadmio son capaces de intercambiar su anión con el cloruro lábil en el polímero previniendo así la formación de cloruros alílicos adicionales que son altamente susceptibles a la degradación. El cloruro de cadmio formado es un ácido de Lewis y puede causar degradación. Por lo que el carboxilato de bario cambia su anión por el cloruro, regenerando el carboxilato de cadmio; por lo tanto el cloruro de bario que se ha formado es más estable que el cloruro de cadmio. Estos compuestos son muy eficientes, fácilmente combinables y tienen un amplio rango de uso en diferentes polímeros y procesos. Conjuntamente con estos compuestos se pueden utilizar sales de otros metales para producir un mejor efecto. Por ejemplo las sales de Zinc se utilizan para proveer resistencia a una decoloración por el sulfuro y puede reemplazar parte del cadmio para bajar la toxicidad de los estabilizadores.



El mecanismo por medio del cual el carboxilato de bario se regenera es el siguiente:



Otro tipo de compuestos son las mezclas de zinc y calcio que funcionan de una manera similar a los anteriores. Son menos eficientes sin embargo protegen al polímero contra la decoloración mejor que los anteriores, además de tener aceptación por la FDA para ser utilizados en productos que estén en contacto con alimentos.

4.2.2.2 ESTABILIZADORES DE ESTAÑO:

Los principales compuestos de estaño son organoestaños y mercaptoestaños. Son los más utilizados en formulaciones de PVC ya que se utilizan en concentraciones más bajas que las mezclas de compuestos metálicos aunque las desventajas que presentan es que son más caros, tienen un fuerte olor característico y una estabilidad a la luz limitada.

Los organoestaños son derivados de di-n-butil, di-n-octil y dimetil estaño. El compuesto de di-n-octil estaño es el que se utiliza en aplicaciones para alimentos y medicinas ya que se ha probado que no es tóxico para el ser humano.

Los mercaptoestaños son generalmente bases de isooctilestañoglicolato, sin embargo tienden a decolorar al producto debido al sulfuro y tienen una lubricación y estabilidad a la luz limitada. Se prefieren utilizar en PVC rígido ya que en PVC flexible son más difíciles de procesar ya que se adhieren mucho a la superficie del equipo.

4.2.2.3 ESTABILIZADORES DE PLOMO:

Este tipo de compuestos son muy utilizados en aplicaciones eléctricas como recubrimientos para cables ya que no conducen la electricidad. Actúan como aceptores de hidrógeno que forman un compuesto insoluble no ionizable que es el cloruro de plomo. Como el plomo es tóxico y los productos que se utilizan para estabilizar se encuentran en polvo, los productores han decidido comercializarlos en forma de hojuelas o pellets.

4.2.2.4 ESTABILIZADORES DE MERCAPTANO DE ANTIMONIO:

Este tipo de compuestos actúan de manera similar a los mercaptanos de estaño pero son menos eficientes, ya que son menos estables y al degradarse producen sulfuro de antimonio que es un compuesto que da un color anaranjado interviniendo en la apariencia del producto terminado. Son muy utilizados por su bajo costo.

4.2.2.5 OTRO TIPO DE ESTABILIZADORES:

Los compuestos metálicos libres de partes orgánicas son utilizados como estabilizadores auxiliares ya que no tienen un poder de estabilización apropiado. Los compuestos utilizados son polioles y derivados de nitrógeno.

4.2.3 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Muchos de los estabilizadores al calor son tóxicos ya que tienen metales pesados como plomo, bario, antimonio y cadmio. Si es necesario utilizarlos, tanto el polímero como el aditivo deben de ser compatibles para evitar migración de dichos metales y cause daño al medio ambiente y/o al ser humano.

Algunos de los compuestos de estaño son regulados por la FDA para su uso en aplicaciones que estén en contacto con alimentos como en botellas sopladas o laminas hechas por extrusión o calendreo utilizados en empaques.

El estado físico del aditivo también es un aspecto que hay que considerar ya que muchos de ellos se pueden presentar en polvos o aerosoles que pueden ser inhalados por el trabajador. El tamaño de partícula es un factor importante ya que aunque las partículas más finas tienen una mejor dispersión tienden a volar más fácilmente.

Para evitar problemas de intoxicación o de daño al medio ambiente es necesario tener cambios en el proceso o en la forma de presentación del aditivo. La segunda opción es la más factible y más económica ya que se pueden presentar en forma de paquetes de aditivos en pellets u hojuelas que contengan otros aditivos como estabilizadores a la luz ultravioleta, plastificantes y antioxidantes.

4.3. BIOESTABILIZADORES:

4.3.1 GENERALIDADES:

Los polímeros naturales como la celulosa y el almidón se biodegradan fácilmente, aunque existen muchos polímeros que son resistentes a la biodegradación aparente porque los microorganismos no son capaces de asimilarlos directamente. Los polímeros sintéticos no son los que en sí se degradan, más bien los compuestos que forman parte de su formulación como los plastificantes, rellenos y lubricantes. Los principales grupos funcionales que son atacados son los ésteres, amidas y uretanos ya que funcionan como fuente de carbono. Este ataque se realiza por medio de una reacción enzimática. Durante el proceso metabólico, los microorganismos digieren los materiales orgánicos y los productos resultantes causan corrosión de partes metálicas, decoloración, al mismo tiempo que hacen al material plástico quebradizo.

Hoy en día el biodeterioro o corrosión biológica es un problema que se presenta especialmente en PVC flexible y en poliuretano debido al alto contenido de plastificante que tienen en su formulación. Esto da lugar a una reducción en las cadenas del poliuretano afectando las propiedades mecánicas, de igual manera en el PVC donde se afecta el plastificante que deteriora las propiedades del producto final.

Los bioestabilizadores son aquellos productos que aseguran una protección a los materiales en contra de los microorganismos. Estos incluyen bacteriostáticos, fungicidas e inhibidores de levaduras. Sin embargo para el propósito de este trabajo se les denominará exclusivamente bioestabilizadores.

4.3.1.1. MANIFESTACION DEL BIODETERIORO:

Aparición de Manchas: Esto se debe a tintas indelebles que son productos metabólicos de los microorganismos. Se puede presentar como manchas rosas, amarillas, grises o como una decoloración. Esta degradación de productos puede ser influenciada por la luz o el oxígeno. Una reducción en las propiedades fisicomecánicas no necesariamente va acompañado de un desarrollo de color.

Problemas de olor: Los metabolitos de moho y la degradación de productos causados por microorganismos son probablemente los causantes del mal olor que se pueda presentar en un plástico. No es factible que si existe un mal olor las propiedades mecánicas del polímero disminuyan.

Cambio en el peso molecular: Los microorganismos causan el rompimiento de las cadenas que conforman la estructura del producto causando una modificación en el peso molecular.

Efecto en las propiedades eléctricas: El deterioro en las propiedades eléctricas, especialmente en las de aislantes puede tener su causa por ataque microbiano. Esto puede ser causado tan sólo conque los microorganismos se establezcan en la superficie del material sin que lo dañen.

Deterioro de las fuerzas mecánicas. Esta es la consecuencia más seria. El material tiende a volverse quebradizo y hay pérdida en las fuerzas de tensión y elongación. La degradación puede ser acelerada por la influencia de oxígeno o luz.

Efectos Higiénicos: El crecimiento de microorganismos en las superficies de los plásticos no sólo da una mala apariencia sino también puede transmitir infecciones en caso de tener microorganismos patógenos.

Los microorganismos necesitan humedad para poder crecer, más o menos una humedad relativa de 63 al 99% y una temperatura óptima de 10 a 40 grados centígrados. Si estas condiciones son las óptimas los microorganismos se pueden desarrollar fácilmente en:

- cables aislantes
- cortinas de baño
- camas de agua
- juguetes inflables
- mangueras de vinilo
- tinias

4.3.1.2. Prevención del biodeterioro:

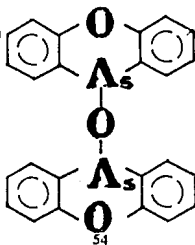
Para prevenir un biodeterioro hay que tener cuidado en la formulación y el uso que se le dará al producto final. Así como a la forma de almacenamiento ya que también se puede promover el desarrollo de microorganismos si es en lugar húmedo o sucio.

Para que sea considerado un buen bioestabilizador tiene que cumplir con los siguientes requerimientos:

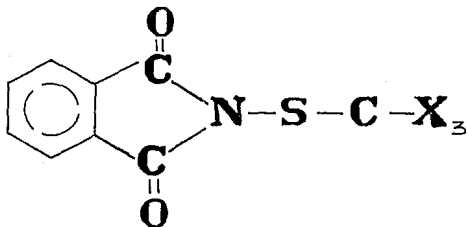
- Espectro amplio en su actividad antimicrobiana.
- Efectivo a bajas concentraciones
- Que nos tenga una influencia negativa en el producto que se utilice ya sea que lo decolore o que intervenga en su estabilidad química o física.
- Tiene que ser compatible con los demás componentes de la formulación como son plastificantes, lubricantes, antioxidantes, etc.
- Que no sea corrosivo o que cause mal olor en el producto final.
- Tener estabilidad térmica y que no sea volátil.
- Ser fácilmente aplicable y manejable.
- No ser tóxico para el medio ambiente o para el hombre.
- Para que un bioestabilizador sea efectivo tiene que ser parcialmente incompatible con el polímero, ya que se desea que exuden lentamente para que tengan una protección biológica duradera.

Existen gran número de productos utilizados como bioestabilizadores aunque no son muy empleados ya que no tienen la estabilidad necesaria para soportar el proceso. Algunos son:

10'10 oxi bis fenoxarsin

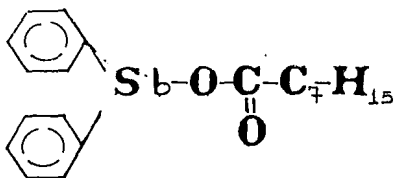


N-(trihalogenometilto)-ftalamida

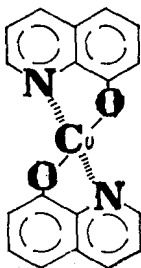


X = F, Cl

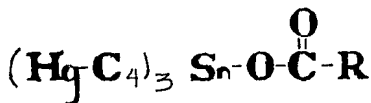
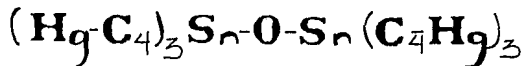
Difenilstibin-2-etilhexanoato



Cobre-bis-(8-hidroxiquinolina)



Oxido de tributilestaño y sus derivados.



Estos compuestos son los principales componentes de las formulaciones comerciales. Estas pueden incluir plastificantes, coestabilizadores como aceite de soya epoxidado o solventes como vehículos.

4.3.2 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Los bioestabilizadores son tóxicos para los microorganismos, aunque en algunos casos pueden serlo también para el ser humano. Por lo que hay que hacer una distinción entre la toxicidad del ingrediente activo y la toxicidad de la formulación en que el ingrediente se presenta. Esta información debe ser presentada por los productores de bioestabilizadores.

4.4. ESTABILIZADORES DE LUZ ULTRAVIOLETA:

4.4.1 GENERALIDADES:

La luz y el oxígeno son los principales elementos que inducen a las reacciones de degradación en una gran cantidad de compuestos como polímeros orgánicos y plásticos que no solo los modifican exteriormente decolorándolos por ejemplo, sino también en las propiedades tanto mecánicas como físicas.

Las principales fuentes de radiación ultravioleta a las cuales los polímeros Están sujetos son:

-luz solar la cual contiene radiación ultravioleta con longitudes de onda entre 290 nm y 400 nm.

-radiación generada por luz fluorescente.

Al ser iniciada la fotodegradación causa rompimiento de enlaces químicos en las moléculas de los compuestos formando radicales libres que son capaces de deteriorar al material rompiendo cadenas en el compuesto, entrecruzamiento de moléculas y producción de sitios de insaturación. Todo esto se refleja en decoloración del material, facilidad para quebrarse y pérdida de propiedades mecánicas como resistencia al impacto, elongación y fuerza de tensión, así como fluctuación en la viscosidad del flujo y lubricación.

Antes de que la luz UV pueda causar degradación debe ser primero absorbida. Sólo unos cuantos grupos funcionales en el polímero llamados cromóforos absorben la energía de la luz UV transformándose en grupos en estado excitado que disponen de la energía transfiriéndola a una molécula cercana estabilizada llamada "amortiguador" que convierte la energía en el mejor de los casos en calor y el peor rompe enlaces químicos débiles. Los estabilizadores a la luz UV son compuestos químicos capaces de interferir con los procesos físicos y químicos de la degradación inducida por la luz.

Los diferentes tipos de plásticos varían grandemente en su resistencia a la luz UV. Los plásticos destinados a exteriores así como los que son muy susceptibles a degradarse por luz UV necesitan de estabilizadores de luz UV. Casi el 75% de sus uso es en poliolefinas ya que generalmente el polipropileno y el polietileno de alta densidad se utilizan en exteriores. El policarbonato es el segundo consumidor, aunque no es muy susceptible a degradarse tiene una gran uso en lámparas para la calle y ventanas por lo que está expuesto a niveles altos de radiación.

La absorción de rayos UV es un fenómeno de superficie por lo que estabilizadores son muy utilizados en fibras, recubrimientos de superficie y películas donde hay grandes áreas expuestas a los rayos solares.

Existen varios factores que afectan la estabilidad de un polímero siendo los principales:

-La estructura química de los polímeros: Algunos plásticos como el policarbonato, el poliéster y el poliuretano aromático tienen grupos cromóforos muy fuertes como parte de su estructura.

-Residuos de catalizadores metálicos: Otros plásticos como las poliolefinas contienen impurezas como cetonas, hidroperóxidos y residuos catalíticos que actúan como cromóforos.

-La presencia de oxígeno que puede ser introducido durante el procesamiento. Como la absorción de luz en los cromóforos que contienen oxígeno es una de las causas principales de degradación de poliolefinas.

-La presencia de otros aditivos en la formulación del polímero como los colorantes que pueden absorber, reflejar o difundir la luz y alterar la estabilidad. Rellenos como carbonato de calcio, talco y negro de humo. Antioxidantes que retarden o inhiben la oxidación de polímeros que pueden ser inducidos por luz UV son frecuentemente utilizados comúnmente con estabilizadores de UV.

4.4.2 Mecanismos de Degradación de Algunos Polímeros:

Fotodegradación de poliolefinas:

Esto es causado principalmente por la presencia de residuos de catalizadores, grupos hidroperóxidos, grupos carbonilos, y enlaces dobles introducidos durante la producción, procesamiento o almacenamiento. Todas estas especies absorben luz UV arriba de 290 nm.

Fotodegradación de polímeros estirénicos:

Las dobles ligaduras presentes en estos compuestos no son las responsables de la iniciación de la fotooxidación en poliestireno ya que absorben abajo de 300 nm. Los grupos causantes de la iniciación de la fotooxidación es la presencia de cetonas aromáticas que se forman durante el procesamiento a altas temperaturas.

Fotooxidación del cloruro de polivinilo:

El cloruro de polivinilo puro no absorbe nada de luz arriba de 290 nm, por lo que los compuestos que se forman durante el procesamiento son los que tienen los grupos cromóforos. Estos incluyen moléculas del polímero con irregularidades en la cadena como cloruro terciario o alílico, también hidroperóxidos, grupos carbonilo y dobles ligaduras.

Fotooxidación de poliacrílatos:

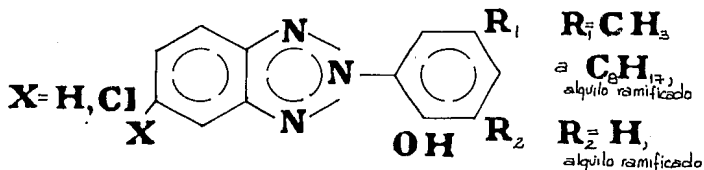
La iniciación de la fotólisis de estos compuestos por la luz UV se atribuye principalmente a la descomposición de grupos de éster con rango de longitudes de onda entre 300 y 330 nm. Los peróxidos y grupos carbonilo son algunas veces los responsables. Estos compuestos pueden ser formados durante y después de la polimerización.

4.4.3 Mecanismos de Estabilización:

Como se puede apreciar por los métodos de fotooxidación de algunos polímeros tan sólo basta una pequeña cantidad de alguna contaminación que contenga grupos cromóforos para que se inicie una degradación. Para prevenir esto se requiere de un buen estabilizador de luz UV. La estabilización puede ser realizada principalmente por dos mecanismos:

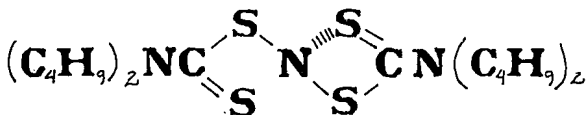
1) Por medio de absorbedores de radiación UV también conocidos como agentes pantalla que atrapan la radiación UV y la reemiten a una longitud de onda que no es destructiva al polímero en forma de calor. Un absorbedor de luz UV debe ser extremadamente fotoestable tener una absorción arriba del rango de 290 a 400 nm. Las hidroxibenzofenonas son los absorbedores más ampliamente utilizados. Forman una estructura quinoidea con la absorción de la luz, que regresa a su estructura original con la pérdida de energía en forma de calor con casi un 100 % de eficiencia. El enlace de hidrógeno de la hidroxibenzofenona es importante por sus características de fotoestabilización. Los grupos sustituyentes influyen en el espectro de absorción y las características físicas del compuesto por ejemplo haciéndolo más volátil, también optimiza la eficiencia y la compatibilidad con el plástico que va a estabilizar. El sustituyente más común es el derivado 4-alcoxi. El compuesto que se utiliza comúnmente es el 2-hidróxi 4-alcoxibenzofenona.

Otros compuestos que actúan como absorbedores son del tipo benzotriazol. Tienen una absorción más alta que los anteriores y un similar mecanismo de acción. La adición de un grupo sustituyente a la estructura cambia la absorción máxima y reducen la volatilidad del aditivo, afectan propiedades como compatibilidad, solubilidad entre otras propiedades para cumplir con diferentes requerimientos según el polímero a utilizar y el proceso.

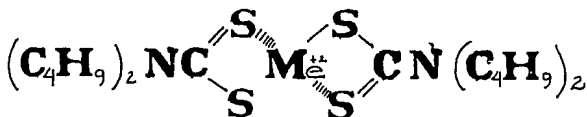


2) Los amortiguadores interactúan directamente con el polímero. Los amortiguadores desactivan los radicales libres que se forman con los estados excitados de los cromóforos aceptando su energía y convirtiéndola en calor o radicación infrarroja inofensiva, fluorescente o fosforescente antes de que puedan ocurrir otras reacciones.

Dentro de este grupo de estabilizadores encontramos a los compuestos del tipo organoníquel. Interactúan con polímeros que tienen fotones absorbidos y están por lo tanto en estado excitado. Estos estabilizadores contienen un ión metálico paramagnético que transfiere energía resonante al aditivo y entonces decae inofensivamente como algún tipo de radiación antes mencionado. Los compuestos organoníquel tienden a impartir un color verdoso a los polímeros y son solamente aplicables a los productos en donde el color no es de importancia o pueden ser enmascarados. Estos compuestos no pueden ser utilizados en productos que estén en contacto con alimentos ya que son relativamente tóxicos.

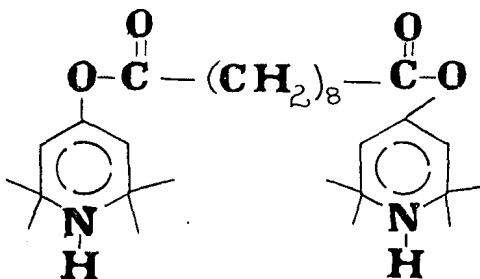


3) La intervención en el proceso de degradación fotolítica es cuando se considera la ramificación del polímero. Esto implica la transformación de los hidroperóxidos que se forman con el rompimiento fotolítico sin que se produzcan radicales libres. Los complejos metálicos de azufre que contienen compuestos como dialquilditiocarbamatos, dialquilditiofosfatos y tiosbisfenolatos son los más utilizados para la transformación de hidroperóxidos.



4) Consiste en el cambio de los radicales libres formados tan pronto como se produzcan en radicales alquilo o peróxidos. Dentro de este grupo encontramos a la aminas impedidas o HALS (Hindered-Amine Light Stabilizers), que son muy eficientes y efectivas a temperaturas relativamente bajas. Este compuesto está formado por un tetrametil piperidina con diferentes sustituyentes que modifican propiedades como volatilidad o reactividad.

Estos compuestos representan el mayor avance en la tecnología de la estabilización. Las HALS pueden ser consideradas como anti luz que son particularmente efectivas a temperaturas ambiente y de uso moderado. Están además disponibles en un gran rango de pesos moleculares que son la tendencia en investigación y desarrollo dirigidas a resolver problemas de migración y exigencias de la FDA para su uso en productos que estén en contacto con alimentos.



Es necesario tomar en cuenta los puntos de fusión y ebullición de los estabilizadores para las condiciones de proceso. Muchos de éstos no son volátiles a menos que se utilicen altas temperaturas de procesamiento donde pueden llegar hasta descomponerse en condiciones severas. La solubilidad del aditivo tanto en el polímero como en el solvente afecta su extracción del plástico y esto es de extrema importancia ya que la extracción del estabilizador de la superficie del polímero lo deja susceptible a la degradación. Los estabilizadores se escogen cuidadosamente para que no migren o exuden y dejen desprotegido al plástico.

4.4.4 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Se considera que este tipo de compuestos no presentan ningún peligro para ser utilizados. A excepción de los compuestos de níquel que son tóxicos y causan daño capilar, renal, debilidad en el miocardio y depresión en el sistema nervioso central.

Muchos de los estabilizadores se encuentran en estado sólido tendiendo a formar pequeñas partículas, algunos se volatilizan o se descomponen a temperaturas altas de proceso, por lo que puede haber emisiones de gases pudiendo ser tóxicos. Es necesario tener una área de trabajo bien ventilada para evitar una intoxicación por inhalación.

5.- AGENTES MODIFICADORES DE USOS TERMINAL.

5.1. AGENTES ANTIESTATICOS:

5.1.1 GENERALIDADES:

El aumento en el uso de los plásticos en aplicaciones como materiales aislantes en partes eléctricas y electrónicas hace necesario eliminar las cargas electrostáticas de la superficie. Las cargas electrostáticas se originan por el contacto de dos materiales sólidos con diferentes constantes dieléctricas (aislantes) o diferente liberación de energía de electrones (conductores), siempre habrá una transición de carga.

Los antiestáticos son compuestos capaces de actuar sobre estas cargas eléctricas reduciendo la acumulación de las mismas o aumentando la velocidad de disipación evitando problemas en el mezclado y procesamiento, como por ejemplo puede interferir en el trabajo de empacadoras automáticas produciendo descargas eléctricas que dan toques a los empleados o producir una amenaza de incendio por las chispas que se pudieran producir. La impresión de las películas plásticas se ve afectada también por estas cargas. En el producto terminado se evita que el polímero atraiga el polvo a la superficie quitándole claridad a los empaques. Un mercado que está creciendo bastante es en el ramo de las computadoras en donde se requiere de protección electrostática en las partes hechas a base de plástico. Además para el cuidado de componentes eléctricos durante el manejo y almacenamiento.

Algunos antiestáticos actúan como lubricantes para reducir la fricción evitando la formación de cargas en la superficie y como antibloqueadores cuando se emplean para reducir la adhesión entre dos superficies poliméricas. Son principalmente utilizados en fibras sintéticas, en películas, envases para alimentos y medicamentos, así como materiales quirúrgicos.

Para considerar la eficiencia de un antiestático es necesario tomar en cuenta factores que ejerzan una gran influencia en la disipación de las cargas como son la higroscopicidad, la distribución de la humedad y la capacidad de proporcionar iones móviles a la capa acuosa, debido a que los antiestáticos actúan absorbiendo vapor de agua de la atmósfera, creando un recubrimiento conductivo en la superficie del plástico. Esto es debido a la formación de una capa acuosa utilizando sustancias higroscópicas o por separación de un electrolito orgánico. Ambos grupos tienen una terminación hidrofóbica que asegura la fijación del aditivo en la superficie del polímero y de una terminación polar hidrofílica que absorbe moléculas de agua por las cuales las cargas son eliminadas de acuerdo al principio de conductividad térmica. Un antiestático debe ser capaz de funcionar a humedades relativas de 25%.

La compatibilidad entre el antiestático interno y el polímero así como la concentración en la que se utilizará son dos factores importantes para evitar que aumente la velocidad de migración a la superficie del polímero o que la conductividad en la superficie del mismo aumente o disminuya por la cantidad que se utilizó. Otro factor que hay que considerar durante el mezclado y procesamiento es la estabilidad al calor del antiestático para evitar pérdidas o cambios químicos del compuesto que intervengan negativamente en el producto final.

Existen agentes antiestáticos de tipo interno o externo dependiendo de la utilización del producto final. Sin embargo la reducción o disipación de la electricidad estática en los plásticos se requiere que el agente se encuentre en la superficie del mismo. Si se van a destinar para empaques alimenticios deberán ser aceptados por la FDA.

Aunque una molécula de aditivo contiene los grupos hidrofílicos deseados, el aditivo debe de exhibir el grado correcto de incompatibilidad y movilidad en un sistema polimérico para migrar a la superficie en la manera deseada. Consecuentemente el nivel del antiestático empleado puede ser crítico y un antiestático efectivo en un polímero no necesariamente trabaja de la misma manera en otro material.

Los agentes antiestáticos internos deben tener compatibilidad con el polímero. Es necesario tomar en cuenta aspectos como densidad, cristalinidad y morfología tanto del agente como del polímero para mejorar el efecto.

5.1.2 PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

Los agentes antiestáticos se dividen principalmente en:

5.1.2.1 COMPUESTOS CATIONICOS:

Consisten en una molécula activa que contiene un residuo alquilo. Estos compuestos tienen un mejor efecto en sustratos polares como el PVC. Aunque su uso es limitado por su estabilidad térmica en varios polímeros.

Los principales compuestos son:

5.1.2.1.1 AMINAS:

Son el grupo más utilizado dentro de los polímeros, pero tienen restricción por la FDA para su uso en contenedores de alimentos, debido a que se ha comprobado que causan corrosión e irritación a la piel. Este tipo de compuestos se utilizan generalmente como agentes internos en poliolefinas y polímeros estrénicos.

Las más comunes son aminas etoxiladas que tienen grupos polietilenos unidos al nitrógeno. Este tipo de compuestos son catiónicos, sin embargo adquieren un carácter no iónico si aumenta la concentración de óxido de etileno disminuyendo también el poder corrosivo. La presentación comercial puede ser en forma líquida o sólida siendo ésta última de más fácil manejo, mezclado y no son tan corrosivas.

5.1.2.1.2 COMPUESTOS CUATERNARIOS DE AMONIO:

Se utilizan como agentes externos ya que la parte activa higroscópica se orienta hacia afuera en la superficie del polímero y la cadena de hidrocarburos se extiende hacia adentro y se enreda en la matriz del polímero. El grupo aniónico generalmente es un grupo bromuro, cloruro, sulfato, o nitrato está libre para moverse en la capa acuosa absorbida. Se utilizan en soluciones diluidas de alcohol o agua dando protección inmediata antiestática a la evaporación del solvente. El compuesto aniónico generalmente es cloruro, bromuro, metosulfato o nitrato son libres de moverse en la superficie acuosa.

Presentan ciertas desventajas ya que pierden actividad con el tiempo especialmente en fibras ya que son absorbidos al interior del polímero. Presentan una estabilidad al calor muy baja y producen decoloración del producto final. Aunque muchos de ellos no tienen sanción por la FDA, no son muy utilizados en empaques para alimentos.

5.1.2.2 AGENTES IONICOS DE SUPERFICIE ACTIVA:

La parte activa de este tipo de compuestos son aniones como los sulfonatos, sulfatos y fosfatos, ditiocarbamatos o carboxilatos. Los componentes catiónicos son generalmente metales alcalinos. El alquil sulfonato de sodio se utiliza mucho en PVC y en polímeros estirénicos. Tienen aprobación por la FDA para ser utilizados en empaques de alimentos.

5.1.2.3 COMPUESTOS NO IONICOS:

Moléculas de superficie activa sin carga y con una polaridad más baja son utilizadas como agentes antiestáticos internos para polietileno o polipropileno. Son surfactantes no iónicos que incluyen a los ésteres de glicol como el polietilenglicol, ésteres de ácidos grasos o etanolamidas, mono o diglicéridos, aminas etoxiladas y derivados de alcoholes polihídricos. La terminación polar es la que orienta en la superficie. Este tipo de compuestos tiene funciones adicionales como plastificantes secundarios y efectos en la viscosidad.

Antiestáticos inorgánicos: son materiales electricamente conductores por lo que no requieren una superficie acuosa para disipar las cargas. Se necesitan grandes concentraciones de antiestático para que haya un contacto entre las partículas. También se utilizan como agentes antiestáticos ceras sulfatadas y amidas, sin embargo en la literatura no se encuentra especificadas sus formas de actuar.

5.1.3 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Estos compuestos son acarreados por el agua ya que se encuentran en la superficie del producto. Los compuestos cuaternarios de amonio son biodegradables si se encuentran en bajas concentraciones como 10 ppm, si son sometidos a tratamientos de desecho apropiados, sin embargo si la concentración es mayor causan contasan contaminación. El daño es mayor si se ingiere o si se inhalan los vapores que se producen cuando se descomponen al ser sometidos a calentamiento.

Los compuestos de aminas etoxiladas causan irritación a la piel y a los ojos.

5.2. PIGMENTOS Y COLORANTES:

5.2.1 GENERALIDADES:

Los pigmentos y colorantes son compuestos capaces de darle a los plásticos tono, brillantez e intensidad o fuerza de color. Son agregados tanto por razones estéticas como funcionales mejorando así la apariencia del producto final al consumidor.

Se le denomina colorantes a los productos orgánicos solubles en la resina y en la mayoría de los solventes. Los colores obtenidos son tonos brillantes, intensos, limpios, transparentes y alto poder tintorial. Tienden a migrar en poliolefinas y vinilos, además de no ser resistentes a altas temperaturas. Los pigmentos son compuestos insolubles en los polímeros y en la mayoría de los solventes pudiendo ser inorgánicos u orgánicos, por lo tanto se necesitan de métodos físicos para asegurar que el pigmento se disperse completamente y que los aglomerados se rompan a su tamaño mínimo para que la superficie del aire sea desplazada produciendo así una interfase entre el pigmento y el polímero.

Los pigmentos inorgánicos y los orgánicos tienen aproximadamente igual importancia en la coloración de los plásticos. Los primeros se utilizan cuando se utilizan altas temperaturas de procesamiento y se requiere de una opacidad determinada. Los orgánicos son principalmente utilizados cuando se requiere de brillantes, fuerza tintorial y transparencia.

Los pigmentos pueden ser seleccionados según sus propiedades, costo, calidad y comportamiento en el plástico donde se utilizarán. Los colorantes están disponibles en una gran variedad de formas físicas:

- Pigmentos secos o polvos que el procesador mezcla con la resina antes de procesarla utilizando cualquier método de moldeado. Las ventajas que se presentan al utilizar este método son que el fabricante puede tener colores básicos y hacer sus propias mezclas para obtener diferentes tonos. El fabricante utiliza la cantidad exacta de pigmento sin desperdiciar nada. Existen desventaja como es la mala dispersión de algunos pigmentos y la facilidad de contaminación ya que algunos pigmentos tienen un tamaño de partícula bastante pequeño que facilita la volatilización.

-Concentrados de color: La presentación de los concentrados de color es en hojuelas o "pellets" denominados "master-batch" en donde el pigmento se encuentra en concentraciones de hasta 10 veces más de la que se utiliza normalmente. Esto se logra por medio de la extrusión en donde se logra una mejor dispersión del pigmento. Esta presentación elimina la desventaja de manejar polvos que pueden ser tóxicos.

-Pastas concentradas: Se utilizan principalmente en resinas termofijas como poliéster o epóxicas. El vehículo que se utiliza debe de ser compatible con la resina para no tener problemas en el producto final.

La estabilidad al calor se debe de checar tanto durante el procesamiento como en sus condiciones de desarrollo. Los requisitos de la resistencia al medio ambiente pueden variar dependiendo del uso final que tendrá la pieza en donde se utilizará el pigmento. Esta propiedad es fácilmente detectable ya que se puede aplicar una prueba de aceleramiento o envejecimiento con una luz de xenón. Los pigmentos pueden sangrar o migrar a la superficie de la resina particularmente si se encuentran en presencia de un plastificante.

Uno de los principales problemas de los pigmentos es su tendencia a formar aglomerados. En los compuestos inorgánicos esto se debe a las impurezas o sales solubles que son difíciles de quitar. Los pigmentos orgánicos y los colorantes son más suaves que los inorgánicos por lo que tienden a formar aglomerados más fácilmente debido también a la presencia de sales solubles.

Otro factor que afecta la dispersión de los pigmentos es la variación del flujo de los diferentes polímeros. Se han utilizado dispersante y nuevas técnicas de moldeado para disminuir este problema.

Los pigmentos son seleccionados en parte por su matiz frecuentemente para igualar cierto tono determinado. La apariencia de un pigmento en particular puede variar por las diferencias existentes entre índices de refracción y la opacidad de los diferentes polímeros.

Los factores más importantes que se toman en cuenta para seleccionar un pigmento son:

-Resina y proceso: Hay colores que son sensibles a ciertas condiciones de procesamiento por ejemplo los colores que son sensible a ácidos no se pueden utilizar en resinas que liberen ácido a altas temperaturas como el PVC.

-Concentración del color: La relación de pigmento a resina afecta no sólo el tono del color, sino también las propiedades del producto terminado, aunque a altas concentraciones de pigmento producen acabados con mayor solidez a la luz, el uso de bajas concentraciones reduce la tendencia al sangrado. Otros materiales reducen las propiedades dieléctricas y de resistencia de algunos materiales plásticos mientras que otros las aumentan.

-Características del color: Para seleccionar adecuadamente un color se deben definir características de brillo, poder tintorial, transparencia, resistencia térmica, resistencia a la intemperie, migración del pigmento y la resistencia química. Es necesario tomar en cuenta además el uso que tendrá el producto en donde se utilizará el pigmento o colorante.

Los pigmentos y colorantes deben de presentar resistencia a ciertos efectos como son:

-Resistencia térmica que depende de la temperatura de exposición y del tiempo de exposición, ya que pueden ser expuestos a altas temperaturas pero no a largos periodos de tiempo sin presentar algún cambio. Además hay que considerar el tipo del pigmento utilizado y la concentración del pigmento. Generalmente los pigmentos inorgánicos son resistentes a la temperatura con excepción del naranja molibdato que oscurece al poliestireno aún a bajas temperaturas. El aumento de la concentración de pigmento aumenta la resistencia al calor.

-Resistencia al medio ambiente y a la luz. El producto final puede tener uso en lugares internos o externos presentando una estabilidad muy diferente en ambos lados. Algunos pigmentos presentan buena estabilidad a la luz, pero muy mala al medio ambiente. Cuando son expuestos a la luz algunos colores se pueden desvanecer, oscurecer o cambiar de tono. Muchas veces es preferible escoger pigmentos que se oscurezcan a aquellos que se desvanecen.

-Resistencia a migrar que puede ser de un material a otro con el que se encuentra en contacto (sangrado); o la migración del color hacia la superficie del material pigmentado (empañado). Los colorantes y algunos pigmentos orgánicos migran en vinilo, polietileno y poliestireno de alto impacto. Una prolongada exposición a alta temperatura promueve toda clase de migración.

-Resistencia química que es el ataque químico sufrido por el contenido del plástico y que afecta al polímero o al pigmento. Como en el caso del PVC que libera ácido clorhídrico pudiendo atacar al pigmento afectándolo.

Los pigmentos inorgánicos tienen un tamaño de partícula mayor por lo que tienen menor área de superficie de contacto, mayor resistencia térmica, a la luz y a migrar. Los tonos que producen estos compuestos son opacos. Los principales son:

5.2.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

5.2.2.1. PIGMENTOS INORGANICOS:

El dióxido de titanio es el compuesto más importante de los pigmentos blancos. Tienen un excelente poder cubriente, resistencia a la luz, calor y a la migración. Existen dos tipos que sólo difieren en la estructura cristalina. El rutilo que es más amarillo con mayor poder cubriente por lo que se utiliza más y el anatásico que tiene tendencia a acelerar la degradación del polietileno y de algunos vinilos, además de ser menos resistente a la luz ultravioleta.

Los pigmentos de plomo blanco tienen buen brillo y moderado poder tintorial, sin embargo no se utilizan por ser tóxicos.

El óxido de zinc es el más puro de los blancos. Tiene buen poder tintorial y opacidad, resistencia a la luz y al calor y no migra. Sin embargo no se utiliza porque reacciona cuando es usado con plastificantes a altas temperaturas.

El sulfuro de zinc es más blanco que el bióxido de titanio sin embargo no tiene poder tintorial. Se podría utilizar mayor cantidad de material para lograr el mismo efecto. Se utiliza en resinas termoestables como fenólicas y urea formaldehído, donde el zinc se necesita en la formulación.

Los óxidos de hierro producen un rango de color que va del amarillo al negro dependiendo del estado de oxidación del metal. El rojo por ejemplo es el Fe_2O_3 , el café $(\text{FeO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ y el negro FeO . En general, estos colores son débiles, apagados, baratos, resistentes químicamente y no son tóxicos. Tienen a proteger a los polímeros de la luz ultravioleta.

Los pigmentos de cadmio son muy estables, resistentes a la temperatura y a migrar, aunque tienden a ser sensibles a usos exteriores. Son muy caros, sin embargo se necesita sólo una pequeña cantidad para lograr el tono deseado. Presentan limitaciones en su uso debido a los compuestos tóxicos como el cadmio, selenio y mercurio. Estos compuestos dan tonos de amarillo brillante, rojos, anaranjados y marrones.

El sulfuro de cadmio es naranja que al agregarle zinc lo hace más verdoso. Son colores puros con alto poder tintorial.

Los rojos y marrones se obtienen por la mezcla de cadmio selenio o cadmio mercurio, siendo los primeros más resistentes al calor. La proporción de seleniuro de cadmio dicta el tono por lo que mientras mayor sea el contenido de éste irá del naranja-amarillento al marrón oscuro.

Los pigmentos de cromo son amarillos, verdes y naranjas, dependiendo del estado de oxidación del cromo.

Los verdes cromo son mezclas de amarillos cromo y azules de hierro. En general tienen buen brillo y resistencia a la luz, bajo costo y baja resistencia a los álcalis.

El cromato de plomo ($PbCrO_4$) da el tono amarillo opaco sin embargo no se utiliza por la toxicidad del plomo. Mezclas de cromato de plomo con óxido de hierro dan tono naranjas.

Otros pigmentos que incluyen cromo son el óxido de cromo verde (Cr_2O_3) estable al calor y resistente químicamente. Tiene un poder tintorial débil y son difíciles de dispersar. Se utilizan para dar tonos verde olivo.

Los pigmentos de aluminato de cobalto son combinaciones de óxidos de cobalto con aluminio. Tienen una alta resistencia al calor y el rango de color varía desde el turquesa hasta el azul, dependiendo de la proporción de alúmina y de adiciones de pequeñas cantidades de cromo. Son muy utilizados por su facilidad de dispersión y su resistencia a la luz y al calor, son químicamente inertes y no afectan al polimerizado o cura de resinas termofijas.

Los pigmentos de titanio dan tonos amarillos. Tienen buena estabilidad en usos exteriores y al calor. No son tan brillantes ni tan intensos como los cadmio, pero son más baratos.

Los naranja molibdato tienen un buen brillo y poder tintorial. Se utiliza con pigmentos rojos orgánicos e inorgánicos para obtener colores rojos brillantes de bajo costo.

Los pigmentos ultramarinos son complejos de aluminio sulfosilicatos. Estos pigmentos producen tonos brillantes y limpios con gran durabilidad. No son resistentes a los ácidos. Tienden a ser débiles y con poco poder tintorial. El que más se utiliza es el azul ultramarino que es un sodio/aluminio de silicato con polisulfuro, tiene excelente resistencia al calor sin embargo son difíciles de dispersar.

Los negros y cafés inorgánicos están formados por mezclas de óxidos de cromo, cobalto, hierro y zinc. El rango de color varía según el óxido usado.

5.2.2.2 PIGMENTOS ORGANICOS:

Los pigmentos orgánicos son compuestos que tienen limpieza de tono y mayor brillo aunque no son muy resistentes a las altas temperaturas; por el tamaño pequeño de partícula que presenta tiene mayor área de superficie de contacto por lo que tiene mayor poder tintorial que los inorgánicos.

Los pigmentos AZO (-N=N-) es característico de un grupo muy grande de pigmentos que incluye a los monoazo (-N=N-) y diazo (-N=N-R-N=N-), que son tonos rojos, naranjas y amarillos.

Los rojos monoazo incluyen rojo naftol, para y toluidinas, benzimidazolonas y complejos azometálicos que tienen nombres comunes como permanentes y litoles.

Los rojos naftol son arilamidas de ácido hidroxinaftoico unido a aminas aromáticas. Sólo unas pocas de éstas tienen estabilidades al calor resistentes para utilizarse en polímeros. Son pigmentos rojos brillantes que generalmente sangran en polietileno y vinilos.

Los rojos orto y para clorados son preparados con p-nitroanilina o o-cloro-p-nitroanilina y beta-naftol. Estos pigmentos tienden a migrar en presencia de plastificantes y en polietileno. Tienen tonos brillantes con buena durabilidad, aunque su resistencia a la luz y al calor es mala. Se usan principalmente para pigmentar resinas termofijas como fenólicas, aminos y poliésteres.

Los rojo toluidina son aminas sustituidas unidas al beta-naftol. Muchos de estos pigmentos no cumplen con la resistencia al calor o a la luz requeridas para utilizarse en plásticos.

Las benzimidazolonas tienen buena estabilidad a la luz y al calor.

Los complejos azometálicos tienen un alto uso en plásticos. Tienen grupos ácidos sulfónico o carboxílico que es neutralizado por un metal como sodio, bario, calcio o estroncio. El rojo permanente 2b es el pigmento que más se utiliza de los complejos azometálicos.

Los amarillos monoazo son también conocidos como amarillos Hansa. En general tienen baja resistencia al calor. Tienen un uso limitados porque migran, su resistencia a la luz es buena, pero muestran tendencia a desvanecerse cuando se usan a bajas concentraciones. Los naranjas monoazo incluyen dinitroanilina, preparada por la unión de 2,4-dinitroanilina con beta-naftol. Tiene una gran resistencia a migrar y puede ser procesado a 150 C.

Los pigmentos diazo son una gama amplia de tonos rojos, naranjas y amarillos. Los amarillos benzidina, se forman por la unión de la diclorobencidina con acetacetanilina. La sustitución de los cloruros por grupos metoxilos da la dianisidina naranja. Estos compuestos tienen mejor resistencia al calor y a migrar que los compuestos monoazo y se utilizan en polímeros que requieran de sustancias no tóxicas, por lo que sustituyen a los amarillos cromo.

Las pirazonas son similares a las anteriores ya que la diclorobencidina se une al 1-fenil-3-metil pirazona o sus derivados. Cuando se reemplazan los cloruros con grupos metoxilos da el rojo dianisidina. Las pirazonas son estables a 175 C y tienen buena resistencia a la luz pero tienen un poder tintorial débil.

Los productos de antraquinona producen una gran variedad de tonos incluyendo rojos, azules, amarillos, naranjas y violetas. Estos compuestos tienen muy buena estabilidad a la luz y al calor y son resistentes a migrar.

Los perilenos son pigmentos con un rango en los tonos que van del amarillo al marrón. Son diimidias de ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico. Se utilizan en la mayoría de los polímeros debido a su alta resistencia a la luz, al calor y a los compuestos químicos.

Otra clase de compuestos muy estables al calor son las quinacrídonas que tienen un rango de color de amarillos a violeta dependiendo de los grupos sustituyentes y de la forma cristalina. Las propiedades son similares a las anteriores.

Los azules y verdes de ftalocianina son los más usados en la industria del plástico. Tienen buenas características de resistencia y no migran, con tonos brillantes y limpios. El verde ftalocianina es el único verde brillante utilizado en plásticos sin embargo son difíciles de dispersar.

El negro de humo se considera como orgánico ya que proviene de sustancias orgánicas. Su resistencia a la luz y al calor así como a la migración son excelentes. Es muy utilizado en polímeros sujetos al ataque de rayos ultravioleta, pues al producir un negro casi perfecto, absorbe la luz e inhibe los efectos de los rayos ultravioleta en la resina. Es difícil de dispersar, por lo que tienen que tener un tamaño de partícula muy pequeño.

5.2.2.3. COLORANTES:

Los colorantes orgánicos son solubles en la resina. Su aplicación está limitada porque tienden a migrar, en especial si se utilizan en presencia de un plastificante. Además su estabilidad al calor es muy baja y tienden a sublimarse.

Las nigrosinas son negros que dan un tono especial que no se logra con los negros de humo. Son derivados de la fenazina ((C₆H₄)N₂(C₆H₄)), y el color se debe a los anillos insaturados del benceno.

Los colorantes antraquinona tienen una mejor resistencia al medio ambiente y al calor que los compuestos azo pero son de mayor costo.

Los Xantenos tienen una estructura (CH₂(C₆H₄)₂O), sin embargo tienen una estabilidad al calor y a la luz muy baja.

5.2.2.4 COLORANTES ESPECIALES:

Existen algunos colorantes que producen efectos especiales en los plásticos que se utilizan.

Los fluorescentes son también llamados brillantadores ópticos. Son principalmente derivados de estilbenos y cumarinas. Los brillantadores ópticos absorben luz a una longitud de onda determinada y reemiten esta energía a una frecuencia mucho más baja. Estos colorantes son caros y tienden a tener una estabilidad al calor baja.

Los fosforescentes absorben y guardan la energía de la luz para liberarla a longitudes de onda más altas para que sean vistos en la oscuridad. Los fosforescentes son compuestos inorgánicos de sulfuro de cadmio o sulfuro de estroncio.

Los aperlados son hojuelas transparentes que están orientados en capas en el plástico. Cada cristal refleja sólo una parte de la luz incidente que recibe y la transmite el resto a los cristales que están abajo. La reflexión simultánea de la luz de muchas capas paralelas da una apariencia aperlada. Se utiliza mica, cloruro de bismuto y carbonato de plomo.

Los compuestos metálicos dan una apariencia brillante a los plásticos. El tamaño de partícula es un factor determinante para obtener el efecto deseado. Se utilizan hojuelas y polvos de bronce, aluminio, y cobre.

5.2.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Los pigmentos y colorantes que tienen metales pesados dentro de su formulación tienen un gran riesgo para ser utilizados, por lo que no está permitido su uso en productos que estén en contacto con alimentos, en juguetes u otros objetos que estén en contacto con la piel.

Los colorantes o pigmentos que estén encapsulados en la matriz del polímero pueden representar un peligro menor, ya que es más difícil que migren a la superficie del polímero. Si un colorante o pigmento se ha escogido de una manera adecuada la posibilidad de que migre o se descomponga en subproductos que puedan ser peligrosos se reduce, ya que estará dentro de los requerimientos del producto final.

Las presentaciones de colorantes o pigmentos en polvos son también peligrosas para los trabajadores, por lo que es recomendable utilizar estos productos en concentrados de color o pastas cuando sea posible. De no poder ser así, es necesario que el área de trabajo esté bien ventilada y que el trabajador utilice mascarillas, lentes y guantes para un buen manejo de los productos.

5.3. AGENTES COPULANTES:

5.3.1. GENERALIDADES:

Los agentes copulantes son utilizados conjuntamente con rellenos y refuerzos inorgánicos para mejorar los enlaces entre el polímero y los minerales. Al hacer ésto, se mejoran las propiedades reológicas del polímero fundido, reduce la absorción de agua y mejora las propiedades de la superficie del producto terminado.

En un medio ambiente húmedo, el agua se acumula en la interfase del polímero-mineral disminuyendo la capacidad del mineral para reforzar. Los agentes copulantes hacen que haya una compatibilidad del mineral para mejorar la dispersión del mismo en la matriz polimérica creando una interfase mineral-polímero más estable. Para que ésto se lleve a cabo tiene que haber una reacción primero entre el mineral y el agente copulante que modifica la superficie del mineral previniendo la aglomeración. El agente copulante debe de reaccionar después con el polímero.

5.3.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

Los compuestos utilizados como agentes copulantes en la industria del plástico son:

5.3.2.1 SILANOS:

Este tipo de compuestos son bifuncionales que mejoran el enlace entre polímeros inorgánicos y rellenos de silicio.

La fórmula general de estos compuesto es:



Donde Z es un grupo funcional reactivo con el polímero, como las aminas, metacrilatos, epóxicos, vinilos, alcohólicos, y grupos clorinados ácidos. R es un enlace de carbono compatible con la resina como un grupo alfa (-CH₂-), beta(-CH₂-CH₂-), gama (-CH₂-CH₂-CH₂-) o un grupo aromático (-CH₂C₆H₄-), de los cuales el grupo gamma es el que más se utiliza por la estabilidad al calor además de ser compatible con muchos polímeros. La X es un grupo hidrolizable frecuentemente un alcóxico, ya sea metóxico o etóxico, que es desplazado durante la reacción en un medio acuoso con el sustrato para formar un grupo silanol reactivo que es el que permite que haya un enlace entre el relleno y la resina.

Este tipo de compuestos es más utilizado en polímeros reforzados con fibra de vidrio, aunque se pueden utilizar también con otros rellenos que tengan grupos hidroxilos como talco, mica, alumina, arcilla, etc. La forma de incorporación de los agentes copulantes se puede llevar a cabo de dos maneras:

-Agregándolos primero al relleno en una solución acuosa a base de agua o alcohol antes del procesamiento, para tener el relleno con el grupo reactivo ya listo.

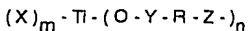
-Agregar el agente copulante a la mezcla de relleno y polímero. En este método hay que tomar en cuenta dos factores que son agregar más cantidad de aditivo y tener largos periodos de mezcla para asegurar que haya reacción entre la superficie del polímero y del relleno.

Los silanos además de hacer más eficientes las propiedades de fuerza, mejoran las propiedades eléctricas, incluyendo las constantes dieléctricas, factor de disipación y controla la reología durante el proceso.

5.3.2.2 AGENTES COPULANTES DE TITANIO:

Este tipo de compuestos son utilizados con rellenos que no estén hechos a base de silicio, como son óxidos metálicos, carbonato de calcio, negro de humo, y otros pigmentos.

Tienen una estructura general:



Donde el componente X es un grupo hidrolizable que se une a un sustrato cargado con protones. El grupo Y puede tener un grupo alquilo, carboxi, sulfonilo, fenólico, fosfato, pirofosfato, o fosfito que imparten propiedades específicas como mejoramiento en el impacto o resistencia a la corrosión no asociadas con la habilidad copulante. El grupo R es el que provee la compatibilidad con la resina y es generalmente un metacrilato o un compuesto con un grupo funcional amino. Las combinaciones entre la n y la m dan la pauta para las aplicaciones y el procesamiento del agente que se va a utilizar.

Por ejemplo si:

$m=1$ y $n=3$ es un monoalcoxi y se recomienda utilizarse en termoplásticos.

$m=1$ y $n=2$ es un compuesto quelato y son utilizados en polímeros y rellenos húmedos.

$m=4$ y $n=2$ son compuestos coordinados y se emplean en epóxicos, uretanos, poliésteres y alquios.

Los agentes copulantes hechos a base de titano imparten otras propiedades además de servir como enlace. Mejoran la fuerza al impacto, actúan como activadores para agentes espumantes y pueden actuar como agentes curantes auxiliares o catalizadores con resinas termoestables.

Existen otro tipo de agentes copulantes como compuestos de organosilición, parafinas clorinadas o ésteres. Muchos de estos compuestos fueron desarrollados por industrias que no dan información acerca de los compuestos que los forman por lo que no se conoce mucho acerca de ellos. Como es el caso de Union Carbide que utiliza compuestos de organosilición denominándolo UCARSIL PC-2A.

5.3.3 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Este tipo de compuestos no son una gran amenaza al medio ambiente una vez que ya han sido incorporados a la resina ya que son la base del enlace entre el relleno y el polímero.

Algunos agentes copulantes presentan peligro de ser flamables, corrosivos o tóxicos. Como el caso de los aminosilanos que son corrosivos a la piel. Algunos compuestos pueden tener cromo que es un fuerte contaminante. El cuidado que se tendrá con el agente dependerá del proceso que se llevará a cabo y la forma física en que se encuentre el agente. En el mercado existen ya rellenos previamente tratados con agentes copulantes que eliminan el riesgo de contaminación o intoxicación.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

5.4 RELLENOS Y REFORZADORES PARA PLASTICOS

5.4.1. GENERALIDADES:

Debido al aumento del uso de los plásticos para sustituir metales en áreas como la construcción, automóviles y otros productos, es necesario que se refuerze para que puedan cumplir con los requisitos. Los rellenos son sólidos inertes que son agregados a los polímeros para bajar el costo del mismo o mejorar su propiedades como resistencia a la corrosión, propiedades dieléctricas, peso más ligero, además de otras propiedades físicas y mecánicas

Los rellenos o extendedores son agregados para aumentar el volumen y reducir el costos del producto final, mientras que las fibras son utilizadas como reforzadores. Varios productos como los silicatos pueden servir como extendedores y reforzadores al mismo tiempo.

Los extendedores producen los siguientes efectos:

- aumentan la densidad.
- aumentan los módulos de elasticidad, así como la fuerza flexural y de compresión.
- disminuye el encogimiento.
- aumenta la dureza y mejora la calidad de la superficie.
- aumenta la temperatura de deflexión del calor.
- disminuye la dependencia de la temperatura de las propiedades físicas y mecánicas.

Los reforzadores le dan a los plásticos los efectos anteriores así como un mejoramiento parcial en la resistencia al impacto.

Los aspectos que se deben de tener en cuenta para considerar el uso de algún tipo de relleno o refuerzo son:

- Una distribución homogénea de tamaño de partícula.
- Posible actividad catalítica en la superficie del relleno.
- Homogeneidad en la distribución y unión de los compuestos con la matriz del polímero.

-Acción abrasiva de los rellenos en las máquinas de proceso.

-Propiedades químicas y físicas de los compuestos.

-Problemas con el medio ambiente debido a la formación de polvo por el tamaño de partícula de los compuestos.

-Costo, ya que el uso de los rellenos y refuerzos es justificable cuando hay una mejora en las propiedades mecánicas o que la reducción del costo sea mucho mejor que en los plásticos no reforzados, o cuando una combinación específica de propiedades sólo se logra con estos compuestos.

5.4.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

5.4.2.1 EXTENDEDORES INORGANICOS:

Son los compuestos más utilizados en plásticos. Estos compuestos se encuentran en una gran variedad de tamaños de partícula y geometrías. Son agregados para reducir el costo del producto terminado aunque pueden tener otras funciones auxiliares.

El carbonato de calcio es el que se utiliza más dentro del este grupo. Se encuentra en tres estados pudiendo ser en polvo, forma húmeda y precipitada. Se obtiene principalmente de fósiles o de la metamorfosis de roca sedimentada.

El carbonato de calcio no debe de tener iones metálicos pesados que puedan catalizar los procesos de los polímeros. No debe de formar aglomerados y debe ser capaz de dar al polímero una blancura para eliminar así pigmentos caros blancos. Se pueden lograr coloraciones en tono pastel aún a concentraciones elevadas de carbonato. Debe de ser fácil de dispersar y tener poca influencia en las propiedades mecánicas y eléctricas en los productos finales.

Los silicatos incluyen caolín, talco, mica y otros minerales naturales.

El caolín, también llamado arcilla, son silicatos de aluminio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Tiene un alto grado de blancura, no conduce la electricidad por lo que se utiliza en plástico aislante para recubrir cables, resiste a los compuestos químicos, especialmente a los ácidos fuertes ayudando al plástico a aumentar su resistencia a estos compuestos y además a absorber agua.

Existen dos tipos diferentes de caolín, el duro y el blando, cuya principal diferencia es el tamaño de partícula. En el caolín duro el tamaño es menor a 2 μm , mientras que el caolín blando es más grueso. De esta característica depende las propiedades que tendrá el plástico en el que se utiliza el caolín. Por ejemplo el caolín blando se utiliza para mejorar la fuerza de tensión, mientras que el caolín duro para mejorar la fuerza de compresión y la superficie del producto final.

La mica es un compuesto de silicatos complejos de Aluminio y Potasio. Imparte propiedades al polímero en que se utiliza para mejorar las propiedades dieléctricas, alta estabilidad a elevadas temperaturas y endurecimiento.

El uso de agentes copulantes como los silanos hace más fácil la incorporación de la mica en los polímeros. El uso de amino silanos, en particular mejora las propiedades mecánicas de los artículos terminados.

El talco es un silicato de magnesio hidratado ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$). Existen en varias formas como agujas, laminar, fibrosa o modular, sin embargo sólo la laminar es la que se utiliza. El talco mejora propiedades como conductividad térmica, aumenta la dureza, el índice de flexión, baja el coeficiente de expansión térmica. Sin embargo tiene desventajas como aumentar la capacidad para romperse, baja el índice de fluidez, cambia el tono del color dependiendo del tono de talco que se utilice, tiene influencia negativa en la estabilidad termooxidativa de ciertos plástico.

El sulfato de calcio se emplea en forma hidratada, semihidratada y anhídrida que puede ser tratado para que no absorba humedad dando como resultado un compuesto muy blanco, resistente a ácidos, fácil de mezclarse y no es abrasivo.

El sulfato de bario (BaSO_4) se utiliza en polímeros porosos con alta densidad aparente, cobertores de pisos, y para amortiguar el sonido. Actúa como un extendedor y como relleno.

5.4.2.2. EXTENDEDORES ORGANICOS:

Este tipo de compuestos se utilizan más en resinas termofijas para reducir el costo del producto. Los compuestos que puedan ser utilizados sin interferir en las propiedades del polímero son los que se aconseja utilizar.

El negro de humo además de utilizarse como colorante, se utiliza como relleno, absorbedor de luz ultravioleta y aislante. Los polímeros que contienen una alta concentración de negro de humo se utilizan en cobertura para aislar cable. Es muy utilizado en la industria del hule.

5.4.2.3. FIBRAS INORGANICAS:

Este tipo de compuestos son utilizados ampliamente debido a la necesidad de crear polímeros resistentes. La fibra de vidrio y los asbestos son los componentes más utilizados.

La fibra de vidrio es líquido super enfriado formado de sílica, borax y arcilla, que variando la composición química se logran diferentes productos que van de acuerdo a las necesidades del productor. El vidrio E es una combinación de cal-alumina-borosilicato que permite tener resistencia a altas temperaturas, que es un factor importante en plásticos reforzados, da mejores características eléctricas y resistencia a compuestos químicos.

La fibra de vidrio se puede incorporar al polímero por medio de la extrusión o inyección. En ambos casos es necesario que se tengan condiciones controladas de operación, fácil limpieza, habilidad para dispersar fibras y otros aditivos, control de temperatura preciso.

Los asbestos es el nombre genérico de silicatos minerales de Magnesio y Sodio hidratados. Estos compuestos reducen el encogimiento, mejora la resistencia al impacto, dureza y las propiedades térmicas. El uso de los asbestos está restringido ya que son carcinogénicos.

5.4.2.4 FIBRAS ORGANICAS:

Las fibras orgánicas pueden ser tanto naturales como sintéticas. Las naturales, generalmente se utilizan para dar volumen y bajar el costo, mientras que las sintéticas se utilizan como reforzadores. La madera pulverizada es el componente que más se utiliza. Contribuye a mejorar las propiedades eléctricas, mejora la resistencia al impacto y controla el encogimiento. La desventaja que presenta es que se descompone a 160 C, por lo que la temperatura de procesamiento debe ser menor a 160 C. Además de presentar baja adhesión entre el plástico y el relleno.

También se utilizan celulosa, algodón y yute. Se emplean en resinas termofijas como fenólicas y poliésteres. Se debe de tener cuidado al usarlas ya que pueden absorber agua, por lo que tienen que tener un tratamiento antes de mezclarlas.

Las fibras sintéticas son derivados de la aramida y del carbono que son producidos por la pirólisis de fibras orgánicas en una atmósfera inerte. Estas fibras se utilizan cuando se requiere poco peso y mucha fuerza. Se utilizan también fibras de nylons, polietilentereftalato y poliacrilonitrilo.

5.4.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Los rellenos y refuerzos no son solubles en agua o en solventes orgánicos además son compuestos inertes por lo que sólo pueden causar daño al medio ambiente o al hombre por presentarse en forma de polvo.

Algunos rellenos, como los asbestos, se consideran carcinogénicos, por lo que cuando se necesita usarlos se encuentran en forma de concentrados lo que evita la formación de polvo y que sea inhalado por el trabajador. Los cuidados que se deben de tener para el manejo y almacenamiento de estos compuesto no sólo se tiene que tomar en cuenta por su toxicidad, sino también por el tipo de proceso en el que se van a utilizar. Es necesario tomar medidas como buena ventilación, trabajar con equipo adecuado como lentes, guantes, mascarillas y ropa protectora.

5.5. RETARDANTES A LA FLAMA:

5.5.1 GENERALIDADES:

Los plásticos son susceptibles a ser combustibles por ser materiales orgánicos sintéticos con un alto contenido de carbón e hidrógeno. La tendencia de un plástico a quemarse dependerá de la facilidad con que el oxígeno pueda alcanzar la zona de combustión, la cantidad de oxígeno disponible, la volatilidad del material que se calienta y su forma física. Las diferentes aplicaciones que tienen los plásticos dentro de la industria de la construcción, de muebles, de aparatos eléctricos, etc. hace necesario el uso de sustancias que sean capaces de disminuir la combustión de los materiales.

Un retardante a la flama es un compuesto que actúa disminuyendo la combustibilidad del plástico por medio de la aislación, absorción de la energía calorífica, recubriendo para apartar al material del oxígeno y reduciendo la cantidad de combustible disponible. Algunos compuestos actúan también como eliminadores de humo.

Un retardante a la flama es de los pocos compuestos que afectan las propiedades de los polímeros como la resistencia al impacto, fuerza de tensión y la estabilidad al calor y a la luz sí se encuentran en concentraciones mayores a las requeridas o si no se emplea el compuesto adecuado. Para que un retardante a la flama pueda ser utilizado en un polímero sin que afecte a las propiedades del polímero debe de cumplir con las siguientes especificaciones:

-fácil de incorporar a la matriz polimérica además de ser compatible con la misma.

-inoloro, inodoro, tener buena estabilidad a la luz, resistente a la hidrólisis, no causar corrosión, tener estabilidad térmica y ser efectivos a bajas concentraciones.

-coincidir con la temperatura de descomposición del polímero y continuar durante todo el tiempo de descomposición.

-emitir pequeñas cantidades de humo o gases tóxicos.

-Debe ser lo más barato posible.

Dependiendo del retardante a la flama utilizado se tendrán diferentes métodos de acción pudiéndose dividir en métodos físicos y métodos químicos.

Los principales métodos físicos son:

-Enfriamiento: Por medio de un proceso endotérmico en donde los aditivos enfrían el sustrato a una temperatura menor a la requerida para que se lleve a cabo la combustión.

-Formando una capa protectora: Algunos compuestos se descomponen formando una capa protectora que cubre al polímero de la flama. Esta capa sirve como una barrera a la transferencia de calor de la flama al polímero y a la difusión de gases, o lo que es lo mismo el compuesto capaz de sufrir la combustión, en este caso el plástico, es aislado del calor y del oxígeno.

-Por dilución: La incorporación de sustancias inertes como rellenos y aditivos diluyen al polímero en las fases sólidas y gaseosas para que el límite de ignición más bajo de la mezcla de gas no alcance la combustión.

Los principales métodos químicos son:

-Reacción con la fase gaseosa: El mecanismo de combustión que se lleva a cabo en la fase gaseosa se interrumpe con los retardantes a la flama. El proceso exotérmico se detiene, el sistema se enfría y los gases flamables disminuyen hasta desaparecer.

-Reacción en la fase sólida: Los retardantes a la flama pueden formar una capa de material carbonizado. Esto puede suceder a través de la acción dehidratante generando dobles ligaduras en el polímero que forme una capa de material entrecruzado o ciclizado.

Los retardantes a la flama se pueden dividir también por la forma en que son adicionados al polímero:

Retardantes a la flama reactivos: Son aquellos compuestos que se agregan desde la fase de polimerización. Esto evita que migren a la superficie y se volatilicen sin proteger al polímero. Además no tienen efecto plastificante y no afectan la estabilidad térmica. Se utilizan principalmente en resinas termofijas como poliésteres, resinas epóxicas o poliuretanos, en donde son fácilmente incorporados.

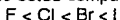
Combinaciones de aditivos y retardantes a la flama reactivos con otros aditivos: Con ésto se logra un efecto sinergista o antagonista que es la suma de las acciones individuales de cada uno de los componentes para evitar que el polímero llegue a quemarse.

5.5.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

Los principales compuestos que se utilizan como retardantes a la flama son:

5.5.2.1 RETARDANTES A LA FLAMA CON COMPUESTOS HALOGENADOS:

La eficiencia de estos compuesto aumenta de la siguiente manera:



Los compuestos halogenados a base de iodo a pesar de ser teóricamente los más eficientes no se utilizan porque tienen una estabilidad térmica muy baja. Los compuestos de fluor tampoco son utilizados ya que no presentan la propiedad de ser retardantes a la flama, ya sea porque el enlace de carbono-fluor es muy estable o el radical fluoruro que puede ser formado es muy reactivo por lo que se forma fluoruro de hidrógeno que no interviene en los mecanismo de protección.

Los compuestos de bromuro son más efectivos ya que tienen un enlace débil al carbón hace que interfiera más favorablemente en el proceso de combustión. Los compuesto de cloro son menos eficientes que los de bromo.

Estos compuestos actúan inhibiendo los radicales libres que se forman en la fase gaseosa.

El bromuro puede tener enlaces tanto alifáticos como aromáticos en los retardantes a la flama. La forma más fácil para romperse y reaccionar es la alifática pero son menos resistente a la temperatura, por lo que su uso dependerá del proceso y del plástico al que se incorpora. Las formas aromáticas son las más utilizadas en la industria.

Los compuestos clorinados son utilizados en plásticos principalmente en forma de hidrocarburos clorinados o cicloalifáticos clorinados. Son ampliamente utilizados en PVC, poliolefinas, poliestireno y poliestirenos. Los compuestos clorinados que más se utilizan son las parafinas clorinadas que son cadenas saturadas de 10 a 30 carbonos con contenidos de cloro del 20 al 70 %. Actúan como plastificantes secundarios, sin embargo tienen una estabilidad al calor limitada por lo que no se recomienda utilizaría en procesos que requieran de temperaturas mayores de 200 C.

5.5.2.2. RETARDANTES A LA FLAMA CON COMPUESTOS DE FOSFORO:

Este tipo de compuestos influyen principalmente las reacciones que se llevan a cabo en la fase condensada. Son efectivos en materiales que contienen oxígeno. Son compuestos que se extienden a grandes rangos de oxidación como fosforos (R_3P), óxidos de fósforo (R_3PO), fósforo rojo elemental, fosfonatos ($(RO)_2R'PO$), fosfinatos ($(RO)R'_2PO$), fosfitos ($(RO)_3P$) y fosfatos ($(RO)_3PO$) donde todos son utilizados como retardantes a la flama. Muchos de estos compuestos son volátiles y parcialmente solubles en agua.

Los compuestos de fósforo contienen también halógenos como el bromuro que aumenta la eficiencia del retardante además de otras propiedades como resistencia al agua.

Los ésteres de fosfato son los retardantes a la flama que más se utilizan y actúan tanto como retardantes a la flama como plastificantes pudiendo ser clasificados en: triarilos que actúan más como retardantes que como lubricantes, dialquilos que funcionan a la inversa de los anteriores y los alquildiarilos.

5.5.2.3. RETARDANTES A LA FLAMA INORGANICOS:

Este tipo de compuestos son utilizados como sinergistas con compuestos halogenados o para liberar agua y así enfriar la flama. Estos compuestos pueden ser también utilizados como rellenos. Pocbs compuestos inorgánicos son utilizados como retardantes a la flama ya que esos compuestos son inertes y no son efectivos en el rango de temperaturas de descomposición de los plásticos, entre 150 y 400 C.

Los compuestos inorgánicos no se evaporan bajo la influencia del calor. Actúan produciendo gases no flamables como agua o dióxido de carbono que diluyen la mezcla de gases flamables y protegen la superficie del polímero contra el ataque del oxígeno.

5.5.2.4. TRIOXIDO DE ANTIMONIO

Con el trióxido de antimonio se logra un efecto sinergista cuando se utiliza conjuntamente con compuestos halogenados. Reacciona con el cloruro de hidrógeno y forma tricloruro de antimonio y varios oxiclóruos de antimonio que interceptan a los radicales libres reaccionando con hidrocarburos para dar agua e hidrógeno molecular. En algunos polímeros el trióxido de antimonio tiende a retener calor después de que la flama ha desaparecido, que puede ser capaz de volver a encender al polímero. Por lo tanto es necesario que se utilice la menor cantidad de antimonio posible.

5.5.2.5 HIDROXIDO DE ALUMINIO

El hidróxido de aluminio o trihidrato de alúmina se incorpora fácilmente en los plásticos por lo que es el que se utiliza más comúnmente. Tiene un rango de acción de 180 a 200 C convirtiéndose a óxido de aluminio en una reacción endotérmica liberando vapor de agua que tiene un efecto diluyente en la fase gaseosa y forma una capa protectora que desplaza al oxígeno. Además de su uso como retardante, también se utiliza como relleno en algunos plásticos.

5.5.2.6 COMPUESTOS DE BORO

Este tipo de compuestos actúan tanto en la flama como en la fase condensada para acelerar la formación sustancias carbonizadas, inhibiendo la liberación de gas combustible además de eliminar el humo. El compuesto más utilizado es el borato de zinc.

5.5.3. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Existen algunos compuestos que tienden a migrar hacia la superficie del plástico dependiendo del tipo de retardante, del polímero en que se utiliza, la concentración y el medio ambiente en que es liberado. Todo esto influirá en que pueda contaminar el medio ambiente.

Además hay que tomar en cuenta que no haya formación de subproductos que causen daño al ser inhalados una vez que se lleve a cabo una reacción de combustión. Por ejemplo en los compuestos de fósforo se forma ácido fosfórico entre otros compuestos, en los compuestos clorinados o brominados se forma ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, los cuales son tóxicos y volátiles.

Algunos retardantes forman gases y partículas volátiles durante el mezclado y procesamiento pudiendo causar daño al trabajador por inhalación o contacto con la piel. Por lo que se tienen que tener cuidados específicos como buena ventilación y equipo especial de trabajo.

Algunos retardantes a la flama se utilizan por la seguridad en su uso como las parafinas clorinadas y el óxido decabromodifenilo, que son considerados tanto toxicológicamente como ambientalmente seguros para ser empleados en los plásticos.

5.5.4. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS EN POLIMEROS:

POLIPROPILENO:

Los compuesto alicíclicos clorinados son ampliamente utilizados en polipropileno. Muchas veces se añade talco para mejorar las propiedades y bajar el costo. Otras veces la baja viscosidad del polímero hace difícil que se puede mezclar bien los aditivos por lo que se han desarrollado concentrados que facilitan el proceso de adición.

POLIETILENO:

La mayor aplicación de los retardantes a la flama en polietileno de baja densidad es en materiales aislantes por lo que utilizan grandes cantidades de estos aditivos. Los principales compuestos que se emplean son parafinas clorinadas, cloruros alicíclicos, oxido de decabromodifenilo además de bromuros aromáticos. El uso de parafinas clorinadas con óxido de antimonio hace más eficiente el poder retardante.

POLIESTIRENO:

Los retardantes a la flama se utilizan más en espumas de poliestireno para aplicaciones aislantes. Los compuestos que más se utilizan son bromuros alicíclicos como pentabromoclorociclohexano, hexabromociclododecano y dibromoetildibromociclohexano. No se utilizan compuestos sinérgicos.

COPOLIMERO ESTIRENO-ACRILONITRILLO (SAN):

Los compuestos alicíclicos de bromuro son muy eficientes como retardantes a la flama para este tipo de compuestos. Es necesario tomar en cuenta la estabilidad térmica de los aditivos que se van a utilizar ya que de otra manera puede ser contraproducente para el producto final.

POLIESTIRENO ALTO IMPACTO (PSAI):

Este compuesto se diferencia del poliestireno natural en costo, propiedades y aplicaciones. Contiene hule lo que le da la característica de resistencia al impacto. Es necesario que se utilice óxido de antimonio como sinérgico. El compuesto que más se utiliza es oxido de decabromodifenilo. El empleo de retardantes a la flama causan un efecto negativo en las propiedades de impacto, sin embargo se pueden agregar sustancias que mantengan esta propiedad.

COLORURO DE POLIVINILO (PVC):

El cloruro de polivinilo contiene un alto contenido de cloruro que es por naturaleza un retardante a la flama. El PVC rígido requiere de otro tipo de aditivos como estabilizantes y ayudantes de proceso y no de retardantes a la flama. El PVC flexible contiene altas concentraciones de plastificantes orgánicos que son flamables, por lo que es necesario utilizar compuestos como trihidrato de alumina, óxidos de antimonio, boratos de zinc o bario, parafinas clorinadas y esterres de fosfatos.

5.6. PLASTIFICANTES:

5.6.1 GENERALIDADES:

Los plastificantes son un grupo de compuestos agregados a materiales ya sean plásticos, resinas o elastómeros para aumentar la flexibilidad, facilidad de proceso y elasticidad del material especialmente a bajas temperaturas; esto permite que disminuya la temperatura de proceso a algunos polímeros y trabajar abajo de la temperatura de descomposición. Además son capaces de disminuir la viscosidad del flujo, temperatura vítrea de transición (T_g) y las propiedades elásticas del producto sin alterar el carácter químico del mismo.

Los plastificantes actúan en la fase amorfa y es ahí donde ejercen su efecto característico de bajar la temperatura de transición vítrea.

El cloruro de polivinilo (PVC) es el que más utiliza estos aditivos ya que permite obtener un producto flexible y a la vez resistente. Otros compuestos que también utilizan plastificantes dentro de sus formulaciones son las poliamidas, plicarbonatos, poliésteres, acrílicos, poliestirenos, fluoroplásticos y varias resinas termoestables.

De la estructura química del plastificante depende la compatibilidad que tenga con el polímero, la cantidad de flexibilidad que imparta al polímero, además de otras propiedades como retardantes a la flama.

Existen diferentes teorías de como actúan los plastificantes en los plásticos, siendo las más importantes:

-La teoría de lubricación donde se propone que el plastificante actúa como un lubricante que facilita el movimiento de las macromoléculas de la resina entre ellas mismas.

-La teoría del gel se basa en que la rigidez de un polímero es el resultado de una estructura interna tridimensional parecida a la que se encuentra en los coloides elásticos como el de la gelatina. Los puntos de ataduras pueden ocurrir a diferentes intervalos a lo largo de la cadena polimérica como resultado de fuerzas intermoleculares débiles como interacciones dipolo-dipolo o enlaces de hidrógeno. El plastificante tiende a romper estas ataduras entre las cadenas del polímero solvatándolo selectivamente, las interacciones polímero-polímero son entonces sustituidas por polímero-plastificante.

-La teoría de volumen libre se origina al considerar la naturaleza de la transición vítrea en líquidos superenfriados y polímeros amorfos. El volumen libre es la diferencia entre el volumen total y el volumen ocupado; el volumen libre es el mismo en todos los polímeros en su respectiva temperatura de transición vítrea. Esta teoría propone que un plastificante aumenta el volumen libre entre moléculas individuales de la resina, aumentando la flexibilidad de la misma.

El proceso y las propiedades de los polímeros plastificados son afectados por la cantidad y tipo del plastificante que sea utilizado. Para seleccionar adecuadamente el tipo de compuesto que se utilizará se deben de tomar en cuenta aspectos como:

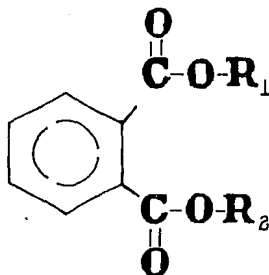
- costo del plastificante,
- compatibilidad con la resina, ya que se debe formar una mezcla homogénea estable. Se debe comparar los parámetros de solubilidades, además de los efectos en los enlaces de hidrógeno y la cristalinidad del polímero.
- características del proceso de acuerdo al tiempo, temperatura, presión, etc. requeridos para mezclar, extruir o moldear en equipos comerciales.
- propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas,
- resistencia a agentes externos para permanecer en el polímero como microorganismos, muge, agua, compuestos químicos y medio ambiente.
- toxicidad del plastificante al medio ambiente y/o al ser humano,
- eficiencia del plastificante que se observa en los efectos que causan en las propiedades reológicas de los polímeros.

5.6.2. PRINCIPALES COMPUESTOS UTILIZADOS:

Los principales compuestos que se utilizan como plastificantes son:

5.6.2.1 FTALATOS:

Este tipo de compuestos son muy utilizados por la compatibilidad que tienen con compuestos vinílicos y otros polímeros. Estos compuestos se preparan a partir de anhídrido ftálico con alcoholes para formar ésteres.

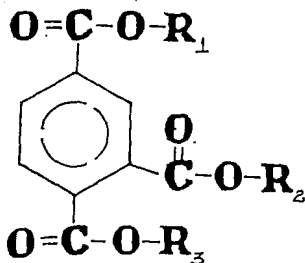


Los sustituyentes R_1 y R_2 pueden variar para obtener compuestos que cumplen con diferentes necesidades. Mientras la cadena de grupos R aumente, la volatilidad, la eficiencia de la plastificación, la facilidad del proceso, la gravedad específica y la extracción con agua disminuyen. Con la ramificación de los grupos R disminuye el desarrollo a baja temperatura y la extracción con aceite. La adición de grupos aromáticos tiende a mejorar la compatibilidad, pero interfiere en las propiedades de los efectos de temperatura de los plastificantes.

El anillo de benceno es muy efectivo con respecto al efecto de gelación y compatibilidad, sin embargo disminuye con el aumento en la cadena del alcohol.

Los compuestos más utilizados son el dioctil ftalato (DOP) también conocido como bis(2-etilhexil) ftalato y el E1 diisooctil ftalato (DIOP).

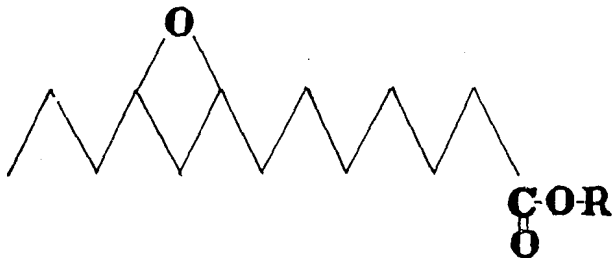
Los trimetilatos son compuestos con una estructura similar a los ftalatos:



Estos compuestos son menos volátiles y no son extraídos por agua. Aunque tienden a ser más caros, se prefiere utilizarlos en cables aislantes y componentes para autos entre otros usos.

5.6.2.2. COMPUESTOS EPOXICOS:

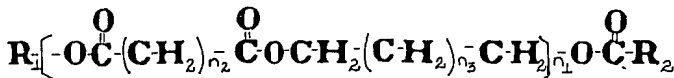
Este tipo de compuestos son aceites epoxidados cuya estructura básica es:



Muchos de estos compuestos son bases de ácidos divalentes como adípico, sebásico o azeláico condensados con dioles. El uso de estos compuestos en vinilos es elevado ya que actúan como estabilizadores auxiliares al calor y a la luz además de neutralizar moléculas de ácido clorhídrico liberadas en PVC por luz o calor. Estos compuestos tienen buena resistencia a migrar por lo que son aceptados por la FDA para ser utilizados en empaques para alimentos y medicinas.

5.6.2.3. POLIESTERES:

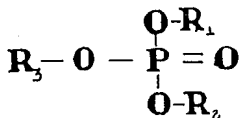
Estos compuestos tienen una estructura general



Tienen pesos moleculares entre 800 y 6000 y frecuentemente se utilizan en combinación con ftalatos. El tener elevados pesos moleculares permite tener una resistencia excelente a migrar, extracción y volatilización. Conforme el peso molecular disminuye la plastificación a baja temperatura aumenta mientras que la extracción, migración y volatilización del plastificante disminuyen.

5.6.2.4 FOSFATOS:

Los fosfatos son compuestos que cumplen con la doble función de ser plastificantes además de servir como retardantes a la flama. Presentan una estructura química:



Los fosfatos triarilos funcionan mejor como retardantes a la flama mientras que los fosfatos alquil-arilo presentan una capacidad retardante a la flama menor con altos grados de plastificación.

Los ésteres de ácido fosfórico tienen valores más altos de índice de oxígeno limitante que por ejemplo, los ftalatos y también actúan como reductores de humo. Son ampliamente utilizados en PVC, poliacrilatos y derivados de la celulosa.

Los fosfatos arilos no tóxicos se elaboran a partir de fracciones destiladas de cresol o xilenol conteniendo sólo meta y para alquil fenoles. Los fosfatos clorinados son utilizados en PVC para aplicaciones que no son flamables.

Los fosfatos triarilos son relativamente volátiles. Las propiedades de gelación y solvatación de los fosfatos son buenas como en el 2-etilhexil difenil fosfato.

5.6.2.5 CITRATOS Y PLASTIFICANTES LINEALES:

Los compuestos lineales son aquellos que incluyen adipatos, succinatos, azelatos, glutaratos y sebacatos siendo ampliamente utilizados para aplicaciones de baja temperatura. Presentan una estructura básica:



En donde la n puede tener diferentes valores

n=2 succinato

n=3 glutarato

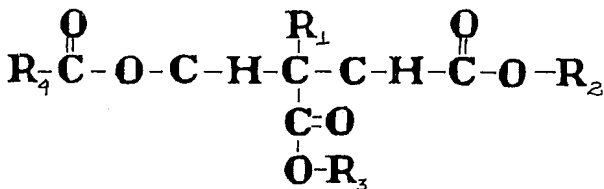
n=4 adipato

n=7 azelato

n=8 sebacato

Este tipo de compuestos presentan una compatibilidad baja con el polímero.

Los adipatos son los compuestos más ampliamente utilizados particularmente el di(2-etilhexil) adipato, diisodecil adipato, diisooctil adipato, diisopropil adipato y ditridecil adipato. Los azelatos y sebacatos son utilizados en aplicaciones de baja volatilidad. Presentan una estructura básica:



donde $R_1 = \text{H}$ o a un grupo acetilo.

R_2, R_3 y $R_4 =$ grupos funcionales alquilo o arilos.

Los ésteres de ácido cítrico son poco utilizados ya que son caros y no tienen buena capacidad plastificante. Los citratos de trietil y acetil trietil tienen buen poder solvatante para acetato de celulosa.

5.6.3 RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE:

Los plastificantes son un grupo de compuestos que han sido ampliamente estudiados debido al gran uso que tienen en los plásticos. Los compuestos que presentan mayor riesgo al medio ambiente son los ftalatos ya que muchos de estos compuestos son carcinogénicos como el di(2-etilhexil) ftalato.

La capacidad que tenga un compuesto para contaminar el medio ambiente o causar daño al ser humano dependerá del proceso que se utilice para obtener el producto final, la concentración y la estructura química del aditivo. Es necesario evitar que haya volatilización del compuesto como materia prima durante el almacenamiento o cuando se procese para eliminar la posibilidad de que el trabajador inhale el aditivo causándole intoxicación.

6.- CONCLUSIONES:

Con este trabajo se han revisado algunos de los diversos compuestos utilizados en la industria del plástico para obtener diferentes productos que presenten características de durabilidad y aceptación por parte de los consumidores ya que se logra un producto con una calidad bastante alta.

El tener un conocimiento amplio de las diferentes propiedades tanto físicas como químicas de los aditivos que se utilizan en la industria del plástico permite tener un procesamiento eficiente sin pérdidas de material ya sea polimérico o de aditivos lo que se traduce en ahorro de dinero y tiempo.

Los aditivos para plásticos son ingredientes críticos que se transforman día a día más sofisticados, por lo que este estudio permite tener los conocimientos fundamentales tanto en las propiedades, uso, forma de actuar y relación con el medio ambiente de los diferentes compuestos.

Este trabajo ayuda al mejor entendimiento del uso de los aditivos en los plásticos permitiendo ver el amplio campo de trabajo e investigación para los profesionistas de la carrera de Química.

También se puede apreciar que en los diferentes compuestos utilizados en la elaboración de un plástico se utilizan aditivos que son dañinos para el medio ambiente y los trabajadores. Es necesario que los productores de plásticos se apeguen a los requerimientos de los organismos dedicados al cuidado del medio ambiente y de la salud de los trabajadores para evitar que en un futuro la contaminación o daño causado por estos compuestos sea inevitable.

7.- BIBLIOGRAFIA:

- 1.- Ahmed, Mukhtar, 1979, "Coloring of Plastics, Van Nostrand Reinhold Co.", U.S.A.
- 2.- Albright, Lyle F., 1974, "Process for Major Addition-Type Plastics and their Monomers", Mc Graw-Hill Book Company, U.S.A.
- 3.- Baer, Eric, 1975, "Engineering Design for Plastics", Robert E. Krieger Publishing Company, U.S.A.
- 4.- Billmeyer Jr., Fred W., 1978, "Ciencia de los polímeros, Ed. Reverté, 2da. Ed., España.
- 5.- Brockschmidt, A, Aditivos: Situación y Perspectivas. Antioxidantes y Estabilizadores a la Luz, Plastics Technology, Vol. 29, Núm. 8, Pág 87-91, Julio 1983.
- 6.- A de Dani, 1980, "Glass Fiber Reinforced Plastics", George Newnes Limited, U.S.A.
- 7.- Walter E. Driver, 1979, "Plastics Chemistry and Technology", Van Nostrand Reinhold Company, U.S.A.
- 8.- Eise, Kurt, 1982, "Compounding of Additives and Fillers", AICHE Symposium Series, Vol. 78, Núm. 217, Págs. 62-66, 1982.
- 9.- Ford Kinney, Gilbert, 1957, "Engineering Properties and Applications of Plastics", John Wiley and Sons, INC. U.S.A.
- 10.- Gächter-Müller, 1990, "Plastics Additives", Hanser Publishers, 3ra edición, U.S.A.
- 11.- Golding, Brage, 1959, "Polymer and Resins", Van Nostrand Reinhold Company, U.S.A.
- 12.- Hall, Christopher, 1989, "Polymer Materials", 2da. Ed. John Wiley and Sons, U.S.A.
- 13.- Hensen, Friedhelm, 1988, "Plastics Extrusion Technology", Hanser Publishers, Federal Republic of Germany.

- 14.- Ishibashi, 1978, "Situación Internacional de los Nuevos Aditivos para Plásticos", Japan Plastics Annual, Págs 94-106.
- 15.- Jones, David A., Mullen, Thomas W., 1971, "Blow Molding", Reinhold Publishing Corporation, U.S.A.
- 16.- Kaufman, Morris, 1968, "Giant Molecules", Doubleday Science Series, U.S.A.
- 17.- Kaufman, Herman S., Falcetta, Joseph J., 1977, "Introduction to Polymer Science and Technology: An SPE Textbook", A Wiley Interscience Publication, U.S.A.
- 18.- Kircher, Klaus, 1987, "Chemical Reactions in Plastics Processing", Hanser Publishers, Federal Republic of Germany.
- 19.- Lutz Jr., John T., 1989, "Thermoplastic Polymer Additives", Marcel Dekker Inc., U.S.A.
- 20.- McCrum, N.G., Buckley, C.P., Bucknall, C.B., 1970, "Principles of Polymer Engineering", Oxford Science Publications, U.S.A.
- 21.- Mink Spe, Walter, 1973, "Inyección de Plásticos", Ed. Gustavo Gil, España.
- 22.- Parkyn, Brian, 1970, "Glass Reinforced Plastics", Butterworth and Co., U.S.A.
- 23.- Rodriguez, Ferdinand, 1985, "Principles of Polymer Systems", International Student Edition, 2da. Ed., Singapore.
- 24.- Saugorondy, U.K., 1978, "Transformación de Plásticos", Ed. Gustavo Gil, España.
- 25.- Staudinger, Dr. J.J.P., 1974, "Plastics and their Environment", Hutchinson and Co., Great Britain.
- 26.- Sonneborn, Ralph H., 1954, "Fiberglass Reinforced Plastics", Reinhold Publishing Corporation, N.Y., U.S.A.
- 27.- Tadmor, Zehev, Gogos, Costas G., 1979, "Principles of Polymer Processing", A Wiley Interscience Publication, U.S.A.
- 28.- Throne, James L. 1979, "Plastic Process Engineering", Marcel Dekker Inc., U.S.A.
- 29.- Schildknecht, Calvin E., Skerst, Irving, 1977, "Polymerization Process", A Wiley Interscience Publication, U.S.A.

- 30.- Webber, Thomas G., 1979, "Coloring of Plastics", A Wiley Interscience Publication, U.S.A.
- 31.- Winding, Charles C., Hiatt, Gordon D., 1961, "Polymeric Materials, Mc Graw-Hill Book Company, U.S.A.
- 32.- Interscience Publishers, 1962, "Autoxidation and Antioxidants", Vol. II, U.S.A.
- 33.- Additives, Fillers and Reinforcements for 1979, Plastics Engineering, Vol. 35, Núm. 1, Págs. 25-37, Enero 1979.
- 34.- Chemicals and Additives for Plastics, Modern Plastics Int., Vol. 10, Núm. 9, Págs. 41-50, Septiembre 1980.
- 35.- Chemical Additives for the Plastic Industry, Radian Corporation, U.S.A., 1980.
- 36.- Modern Plastics International, 1989, "Additives 89: reformulating for ecology" Pgs. 155-208.