



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ARAGÓN

DISEÑO DEL PROCESO PRODUCTIVO PARA
MANUFACTURAR MADERA DE POLIETILENO TEREFTALATO
(PET).

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO MECÁNICO ELECTRICISTA

A R E A M E C Á N I C A

P R E S E N T A:

C E D I L L O V I L L A R E R I K

Director de tesis: Dr. Javier Jiménez García.

México D. F.

2004.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Índice.

Palabra clave para su identificación bibliográfica.	i
Simbología.	ii
Introducción.	1
I. Polímeros.	3
I.1. Polímeros sintéticos.	5
I.1.1. Tipos básicos de polímeros.	
I.1.1.1. Poliacrilonitrilo.	
I.1.1.2. Estireno acrilonitrilo.	
I.1.1.3. Acrilonitrilo butadieno estireno.	
I.1.1.4. Metacrilato de polimetilo.	
I.1.1.5. Fluoroplásticos.	
I.1.1.6. Policlorotrifluoretileno.	
I.1.1.7. Poliamidas (nylon).	
I.1.1.8. Policarbonato.	
I.1.1.9. Resinas basadas en óxido de fenileno.	
I.1.1.10. Acetales.	
I.1.1.11. Poliésteres.	
I.1.1.12. Polisulfonas.	
I.1.1.13. Sulfuros de polifenileno.	
I.1.1.14. Politerimida.	
I.1.1.15. Fenólicos.	
I.1.1.16. Resinas epoxi.	
I.1.1.17. Poliésteres insaturados.	
I.1.1.18. Resinas amino (ureas y melaminas).	
I.1.2. Polímeros reciclables.	
I.1.3. Polímeros naturales.	
I.1.3.1. Madera.	
I.2. Características de los polímeros	37
I.2.1. Longitud de los polímeros.	
I.2.2. Peso molecular.	
I.2.3. Grado de polimerización.	
I.2.4. Masa molar de los polímeros.	
I.2.5. Composición química.	
I.2.6. Estructura molecular.	
I.2.6.1. Polímeros lineales.	
I.2.6.2. Polímeros ramificados.	
I.2.6.3. Polímeros entrecruzados.	
I.2.6.4. Polímeros reticulados.	
I.2.7. Configuraciones moleculares.	
I.2.7.1. Estereoisomería.	

	I.1.7.2. Isomería geométrica.	
	I.2.8. Copolímeros.	
I.3.	Clasificación de los polímeros.	50
	I.3.1. Polímeros termoplásticos.	
	I.3.2. Polímeros termoestables.	
I.4.	Elastómeros.	53
	I.4.1. Vulcanización.	
	I.4.2. Tipos de elastómeros.	
I.5.	Mecanismos de polimerización.	57
	I.5.1. Polimerización por adición.	
	I.5.2. Polimerización por condensación.	
	I.5.3. Métodos industriales de polimerización.	
	I.5.3.1. Polimerización en bloque.	
	I.5.3.2. Polimerización por solución.	
	I.5.3.3. Polimerización por suspensión.	
	I.5.3.4. Polimerización por emulsión.	
I.6.	Cristalinidad de los polímeros.	63
	I.6.1. Grado de cristalinidad.	
	I.6.2. Cristales poliméricos.	
I.7.	Fusión y fenómeno de transición vítrea.	69
	I.7.1. Factores que influyen en las temperaturas de fusión y de transición vítrea.	
I.8.	Comportamiento reológico de los polímeros.	72
	I.8.1. Flujo no newtoniano.	
	I.8.2. Viscosidad y procesos de fabricación.	
	I.8.3. Viscosidades de los sistemas poliméricos.	
	I.8.4. Velocidades de corte de diferentes procedimientos.	
	I.8.5. Esfuerzos de corte en sistemas poliméricos.	
	I.8.6. Otras propiedades de los fluidos.	
	I.8.7. Viscosidades prácticas del material fundido.	
	I.8.8. Viscoelásticidad.	
	I.8.9. Módulo de relajación viscoelástico.	
	I.8.10. Fluencia viscoelástica.	
	I.8.11. Índice de fluidez del material fundido.	
II.	Procesos de manufactura.	88
II.1.	Propiedades mecánicas.	88
	II.1.1. Comportamiento esfuerzo-deformación.	
	II.1.2. Módulo de flexión.	

II.1.3.	Deformación permanente.	
II.1.4.	Deformación de los polímeros semicristalinos.	
II.1.5.	Deformación macroscópica.	
II.1.6.	Fractura de polímeros.	
II.1.7.	Fatiga.	
II.1.8.	Resistencia al impacto.	
II.1.9.	Rozamiento y desgaste.	
II.1.10.	Dureza.	
II.1.11.	Propiedades básicas de algunos polímeros termoplásticos.	
II.1.12.	Propiedades básicas de algunos termoestables.	
II.2.	Propiedades eléctricas.	112
II.2.1.	Resistividad.	
II.2.2.	Rigidez dieléctrica.	
II.2.3.	Constante dieléctrica y factor de pérdida.	
II.3.	Propiedades ópticas.	113
II.3.1.	Transmisión y reflexión de la luz.	
II.3.2.	Absorción de la luz y color.	
II.4.	Propiedades térmicas.	122
II.5.	Permeabilidad a los gases y vapores.	124
II.6.	Estabilidad a elevadas temperaturas y comportamiento en el fuego.	125
II.7.	Resistencia a los disolventes y reactivos químicos.	127
II.8.	Aditivos de los polímeros.	129
II.8.1.	Rellenos.	
II.8.2.	Plastificantes.	
II.8.3.	Antioxidantes.	
II.8.4.	Estabilizadores térmicos.	
II.8.5.	Estabilizadores frente a la luz ultravioleta.	
II.8.6.	Retardadores de llama.	
II.8.6.1.	Mecanismo de retardo de llama.	
II.8.7.	Colorantes.	
II.8.8.	Otros aditivos.	
II.8.8.1.	Antiestáticos.	
II.8.8.2.	Espumantes.	
II.8.8.3.	Conservadores.	
II.8.8.4.	Agentes desmoldantes, antibloqueo y de deslizamiento.	
II.9.	Procesos de manufactura de los polímeros.	141
II.9.1.	Mezcla y preparación de componentes.	

II.9.2.	Extrusión.	
II.9.2.1.	Extrusora.	
II.9.2.2.	Funcionamiento de las extrusoras de husillo único.	
II.9.2.3.	Alimentación.	
II.9.2.4.	Fusión.	
II.9.2.5.	Dosificación.	
II.9.2.6.	Potencia y energía necesaria.	
II.9.2.7.	Diseño de husillos únicos.	
II.9.2.8.	Diseño de husillos dobles.	
II.9.2.9.	Dados para extruir barras.	
II.9.2.10.	Dados para extruir tubos.	
II.9.3.	Producción de láminas y películas.	
II.9.3.1.	Extrusión de lámina y película con dado de rendija.	
II.9.3.2.	Proceso de extrusión de película soplada.	
II.9.3.3.	Calandrado.	
II.9.4.	Producción de filamentos y fibras.	
II.9.5.	Procesos de recubrimiento.	
II.9.6.	Moldeo por inyección.	
II.9.6.1.	Moldes empleados en la inyección de polímeros.	
II.9.6.2.	Otros tipos de moldes.	
II.9.7.	Moldeo por compresión.	
II.9.8.	Moldeo por transferencia.	
II.9.9.	Moldeo por soplado.	
II.9.9.1.	Moldeo por soplado y extrusión.	
II.9.9.2.	Moldeo por inyección y soplado.	
II.9.10.	Moldeo rotacional.	
II.9.11.	Termoformado.	
II.9.11.1.	Termoformado al vacío.	
II.9.11.2.	Termoformado a presión.	
II.9.11.3.	Termoformado mecánico.	
III.	Diseño del proceso.	181
III.1.	Polietileno tereftalato.	181
III.1.1.	Características.	
III.1.1.1.	Composición química.	
III.1.1.2.	Estructura cristalina.	
III.1.1.3.	Transiciones térmicas.	
III.1.1.4.	Peso molecular.	
III.1.1.5.	Grado de cristalinidad.	
III.1.1.6.	Propiedades mecánicas.	
III.1.1.7.	Resistencia química.	
III.1.1.8.	Propiedades eléctricas.	
III.1.1.9.	Exposición a la intemperie.	

III.1.2. Manufactura.	191
III.1.2.1. Moldeo por inyección.	
III.1.2.2. Moldeo por extrusión.	
III.1.2.3. Moldeo por soplado.	
III.1.2.4. Manufactura de filamentos, películas y hojas.	
III.1.2.5. Teoría sobre el secado de pet.	
III.1.2.6. Equipo de secado.	
III.1.2.7. Requerimientos claves e implicaciones practicas.	
III.1.2.8. Incorporación de aditivos.	
III.1.2.9. Reforzamiento por fibras.	
III.1.2.10. Rellenos.	
III.1.2.11. Retardadores de flama.	
III.1.2.12. Colorantes.	
III.1.2.13. Estabilizadores.	
III.1.3. Reciclaje.	199
III.1.3.1. Reciclado mecánico.	
III.1.3.2. Reciclado químico.	
III.1.3.3. Reciclado energético.	
III.2. Madera plástica.	203
III.2.1. Características generales.	
III.2.2. Diferencias con la madera natural.	
III.3. Estudio técnico.	206
III.3.1. Determinación del tamaño óptimo de la planta.	
III.3.1.1. La capacidad instalada y la demanda potencial insatisfecha.	
III.3.1.2. Método de escalonación.	
III.3.2. Localización optima del proyecto.	
III.3.2.1. Método cualitativo por puntos ponderados.	
III.3.3. Ingeniería del proyecto.	
III.3.3.1. Proceso de producción.	
III.3.3.2. Recepción de materia prima.	
III.3.3.3. Pesado y selección.	
III.3.3.4. Lavado de la materia prima.	
III.3.3.5. Deshumidificado.	
III.3.3.6. Mezclado.	
III.3.3.7. Pelletizado.	
III.3.3.8. Almacenado.	
III.3.3.9. Deshumidificado.	
III.3.3.10. Alimentación.	
III.3.3.11. Extrusión.	
III.3.3.12. Almacenaje.	
III.3.4. Diagrama de flujo.	
III.3.5. Adquisición de equipo y maquinaria.	
III.3.6. Distribución de la planta.	
III.3.6.1. Diagrama de recorrido y SLP.	

III.3.6.2.	Cálculo de las áreas de la planta.	
III.3.7.	Organización del recurso humano y organigrama general de la empresa.	
III.3.8.	Marco legal de la empresa y factores relevantes.	
III.4.	Estudio económico.	228
III.4.1.	Costos de producción.	
III.4.1.1.	Presupuesto del costo de producción.	
III.4.1.2.	Bases de cálculo para obtener el costo de producción.	
III.4.1.3.	Materia prima.	
III.4.1.4.	Otros materiales	
III.4.1.5.	Electricidad.	
III.4.1.6.	Agua.	
III.4.1.7.	Costo de la mano de obra.	
III.4.1.8.	Mantenimiento.	
III.4.1.9.	Seguros e impuestos de la planta.	
III.4.2.	Determinación de los costos de administración y ventas.	
III.4.2.1.	Costos de venta y distribución.	
III.4.2.2.	Gastos administrativos.	
III.4.3.	Inversión total inicial.	
III.4.3.1.	Gasto de instalación de los equipos.	
III.4.4.	Cronograma de inversiones e instalación.	
III.4.5.	Tabla de depreciación y amortización de activos.	
III.4.6.	Determinación del costo de capital o TMAR.	
III.4.7.	Determinación de los estados de resultado.	
III.4.7.1.	Presupuesto por ingresos por ventas.	
III.4.7.2.	Estados de resultados.	
Conclusiones.		238
Bibliografía.		239

Palabras clave para su identificación bibliográfica.

Polímeros.

Conformado de polímeros.

Poliéster tereftalato (PET).

Madera plástica.

Simbología.

Símbolo	Significado	Unidades
M	Peso molecular	g/mol
M _n	Peso molecular medio numérico	g/mol
M _i	Peso molecular medio del intervalo de tamaño i	g/mol
x _i	Fracción del número total de cadenas	-
M _w	Peso molecular medio másico	g/mol
w _i	Peso de la fracción del intervalo de tamaño i	-
n	Grado de polimerización	-
n _n	Grado de polimerización medio numérico	-
n _w	Grado de polimerización medio másico	-
m	Peso molecular de la unidad monomérica	g/mol
f _j	Fracción de cadena de la unidad monomérica j	-
m _j	Peso molecular de la unidad monomérica j	g/mol
t _σ	Tiempo de flujo para un disolvente	s
t	Tiempo	s
C	concentración	-
η _{solución}	Viscosidad de la solución	poise
η _{solvente}	Viscosidad del solvente	poise
η _r	Viscosidad relativa	-
η _{esp}	Viscosidad específica	-
η _{red}	Viscosidad reducida	-
η _{inh}	Viscosidad inherente	-
[η]	Viscosidad intrínseca	-
K	Viscosidad propia	-
a	Compatibilidad del disolvente	-
R	Grupo substituyente en la unidad monomérica	-
T	Temperatura	°C
ρ _s	Densidad de la muestra	kg/m ³
ρ _a	Densidad del polímero totalmente amorfo	kg/m ³
ρ _c	Densidad del polímero totalmente cristalino	kg/m ³
T _m	Temperatura de fusión	°C
T _g	Temperatura de transición vítrea	°C
σ	Esfuerzo	Nm ⁻²
E	Módulo de Young	-
ε	Deformación	m
Er(t)	Módulo de relajación viscoelástico	-
σ(t)	Esfuerzo medido que depende del tiempo	Nm ⁻²
ε ₀	Nivel de deformación	m
E _c (t)	Módulo de fluencia	-
σ ₀	Esfuerzo constante aplicado	Nm ⁻²
ε(t)	Deformación que depende del tiempo	m
γ	Velocidad de corte	s ⁻¹
K	Coefficiente de viscoelásticidad	-

n	Índice de comportamiento de flujo	-
τ	Esfuerzo cortante	N/m^2
η	Viscosidad	Pas
λ	Viscosidad a la tracción	Pas
δ	Deformación	m
A	Función de la carga, momento de inercia, etc.	*
F	Fuerza	N
N	Esfuerzo normal	N
μ	Coefficiente de rozamiento	-
a_T	Coefficiente de rozamiento de Grosch	-
ρ	Resistencia específica	-
R	Resistencia	Ω
a	Área	cm^2
t	espesor	cm
DS	Rigidez dieléctrica	V/m
l	espesor	cm
ϵ	Constante dieléctrica	-
C	Capacitancia	μF
Q	Carga eléctrica	C
ΔV	Diferencia de potencial	V
$\text{tg } \delta$	Factor de disipación	-
$\cos \phi$	Factor de potencia	-
n_D	Transmisión de la luz	-
R	Luz reflejada	lux
r	Ángulo de refracción	$^\circ$
i	Ángulo de incidencia	$^\circ$
T	Factor de transmisión	-
X	Espesor	mm
σ	Factor de dispersión	m^{-1}
α	Coefficiente de expansión térmica	$^\circ\text{C}^{-1}$
k	Conductividad térmica	m^{-1}
C_p	Calor específico	J/Kg
P	Permeabilidad	-
D	Difusibilidad	
S	Solubilidad	
ϕ	Flujo másico	m^3/s
e	Espesor	mm
p	Presión	Pa
Q_s	Capacidad volumétrica	Kg/h
N	Velocidad del husillo	rpm
W	Amplitud del canal	mm
Z	Longitud de desarrollo del canal	mm
D_b	Diámetro interno del cilindro	mm
h	Profundidad del canal de alimentación	mm
ϕ	ángulo de avance de la cara externa del material	$^\circ$
θ_b	ángulo de hélice del husillo con la pared del cilindro	$^\circ$

e	Espesor del filete	mm
X	Sección transversal del material en el canal	mm
Q_D	Flujo de arrastre	Kg/s
Q_p	Flujo volumétrico de presión	Kg/s
K	Constante de la configuración del canal	-

Siglas y acrónimos.

SAN	Estireno acrilonitrilo
FTIRS	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
PMMA	Metacrilato de polimetilo
PTFE	Politetrafluoretileno
PCTFE	Policlorotrifluoretileno
PPS	Sulfuro de polifenileno
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato
PBT	Polietileno butadieno
PEAD	Polietileno de alta densidad
PEBD	Polietileno de baja densidad
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
EPS	Poliestireno expandido
PVC	Cloruro de polivinilo
NBR	Acrilonitrilo butadieno
SBR	Estireno butadieno
CR	Cloropreno
DOP	Ftalato de di-2-etilhexilo
TCP	Fosfato tricresilo
HV	Hardness Vickers
HK	Hardness Knoop
COI	Índice de oxígeno crítico
ESC	Enviromental stress cracking
ASTM	American Society for Testing and Materials
SPI	The Society of the plastic Industry
SMC	Sheet moulding compoud
IFMF	Índice de fluidez de material fundido
CRT	Giro contrario tangencial

Símbolos químicos

C	Carbono
F	Fluor
H	Hidrógeno
O	Oxígeno
Cl	Cloro
S	Azufre
N	Nitrógeno

Unidades

m	metros
g	gramos
mol	mol
°C	Grados centígrados
psi	libra por pulgada cuadrada
Pa	Pascales
V	Volts
Ω	Ohms
F	Faradios
C	Coulomb
rpm	revoluciones por minuto
°F	Grados Fahrenheit

Prefijos de unidades

d	deci	10 ⁻¹
c	centi	10 ⁻²
m	mili	10 ⁻³
μ	micro	10 ⁻⁶
n	nano	10 ⁻⁹
p	pico	10 ⁻¹²
M	mega	10 ⁶

Introducción.

El consumo responsable es uno de los aspectos trascendentales que contribuyen en gran medida al paradigma del Desarrollo Sustentable, impulsado actualmente por una gran cantidad de Organismos Internacionales, sobresaliendo en esto el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Para que exista una tendencia global hacia el modelo propuesto de Desarrollo Sustentable, es necesario que en el mismo participe toda la cadena producción-consumo, es decir que involucre todo el conjunto de la sociedad.¹

Lo anterior entonces debe iniciar desde la extracción misma de las materias primas, los procesos intermedios, la máxima incorporación posible de materiales reciclados en el producto final y la necesaria minimización de residuos industriales, comerciales y domiciliarios. Utilizando otros términos, en la medida en que menos residuos se generen, es porque ha sido más eficiente el aprovechamiento de la materia y la energía, por lo tanto, más perdurables los recursos del planeta y el equilibrio ambiental. Una clara evidencia de que las cosas no se están dando es que entre las décadas de los 60 y los 90 se duplicó la generación de residuos sólidos por persona, de 500 gr./percapita/día a 1000 gr./percapita/día; cifra cuatro veces mayor en los países desarrollados, llegando a los 4 kilogramos percapita/día.²

Tanto el PET apto para reciclar, como el conjunto de otros plásticos que no contaminan más que por su efecto visual, pueden ser enfardados y utilizados para relleno de zonas bajas de caminos rurales, o bien constituir el volumen de algunas obras de ingeniería. En este sentido hay que recalcar que la separación domiciliaria de los residuos es muy importante para contar con futuras materias primas limpias, de manera de lograr mejores precios de venta por parte de la comunidad, eliminando los subsidios para la disposición final de dichos residuos.

En consecuencia se evita el daño ambiental, son menores los costos de enterramiento y menores las tierras destinadas al basurero. Los beneficiarios directos de la separación en el origen y la recolección diferenciada terminan siendo los contribuyentes de la comunidad al permitir una mejor distribución del erario publico. Los beneficios de la recolección diferenciada y el reciclado deben entenderse en términos de una mejor calidad de vida de los habitantes, de la minimización de los daños ambientales, en mejores condiciones de trabajo de los recolectores y de los empleados de la Planta de Recuperación, disminución de enfermedades infectocontagiosas o derivadas de residuos peligrosos.³

Existe un creciente número de industrias que aprovechan estas materias primas secundarias para transformarlas en nuevos productos, como es el caso de la

¹ <http://www.arpet.org/main/reciclad.htm>

² CORTINAS De Nava, Crsitina, Intercambio de materiales subproductos y residuos con fines de reúso o reciclaje., Agua y desarrollo sustentable, Secretaría de Ecología del Gobierno del Estado de México.

³ <http://www.repamar.org/noticias.php>

producción de madera plástica, actividad que era prácticamente inexistente hace menos de tres lustros. La valoración de estos residuos y la extensión de la vida útil de los sitios para disposición final, hace que el reciclado encuentre cada vez más eco en la sociedad y sus instituciones, generando así la conciencia colectiva del control sobre la gestión de residuos, que es sin duda la industria destacada del actual milenio que comenzó.

Para cumplir con las expectativas que la sociedad mexicana tiene puestas en los egresados de la Universidad Nacional Autónoma de México, se debe demostrar que el capital humano que se forma en esta casa de estudios, es capaz de desenvolverse en cualquier ámbito, no sólo como prestadores del conocimiento adquirido a empresas ya establecidas, sino también, como desarrolladores de proyectos de inversión para generar nuevas empresas.

En la generación de nuevas empresas se deben de contemplar todos los factores que involucre su concepción, puesta en marcha y desarrollo. Para obtener los mejores resultados y optimizar los recursos, se cuentan con técnicas de evaluación para los diferentes elementos que componen un proyecto.

Por una parte tenemos el estudio técnico, en el cual se analizan las posibilidades que se tienen de establecer una empresa en cierto lugar con respecto a otro, las dimensiones físicas con las que se deben contar para la correcta operación y desarrollo, aquí también se deben de identificar los elementos necesarios como mano de obra, maquinaria y equipo, y por otra parte se establecen parámetros operativos que delimiten las funciones de cada individuo y de cada departamento que componen a la empresa.

El estudio técnico que se realizó contempla puntos medulares que tienen que ver con la implementación de una empresa de cualquier índole. De esta manera, se ha propuesto desde la localización de una empresa de este tipo, hasta la organización administrativa de la misma.

Adicionalmente al estudio técnico presentado, también se exponen todos los costos referentes a la puesta en marcha y operación normal de este tipo de empresas, al obtenerse los precios de servicios, costos de los equipos, presupuestos del pago a personal operativo así como del administrativo, en otras palabras se desarrollo el estudio económico, con éste, se obtuvieron los montos totales a los que asciende instalar esta empresa.

El presente proyecto tiene por objetivo, diseñar un proceso productivo para manufacturar madera plástica a partir del polietileno tereftalato PET; considerando las posibilidades que se tienen en la Ciudad de México y de las necesidades que se tienen de recursos maderables a nivel nacional.

I. Polímeros.

Los polímeros, están formados por moléculas orgánicas gigantes que forman largas cadenas. Estos materiales pueden deformarse hasta conseguir una forma deseada por medio de algún proceso de conformado, por ejemplo, extrusión, inyección o hilado. Las moléculas pueden ser de origen natural, por ejemplo la celulosa, la cera y el caucho (hule) natural, o sintéticas, como el polietileno y el nylon. Los materiales poliméricos se caracterizan por una alta relación resistencia/densidad, propiedades excelentes para el aislamiento térmico y eléctrico y una buena resistencia a los ácidos, álcalis y disolventes. Las enormes moléculas de las que están compuestos pueden ser lineales, ramificadas o entrecruzadas, dependiendo del tipo de polímero.

El término polímero, es usado alternativamente con el término plástico. Pero, ninguno de los dos términos es preciso; ya que plástico significa flexible, muchos de los polímeros no son plásticos a cierta temperatura. Por otra parte, el término polímero, puede incluir cada tipo de material obtenido por polimerización.

El motivo por el cual se designan a los materiales poliméricos como plásticos, se debe a que la mayoría de estos materiales, se encuentran fundidos en alguna parte de su proceso de conformado, lo que implica una gran deformación con un mínimo esfuerzo; de ahí proviene la generalización para nombrar a los polímeros como plásticos. Para el presente texto se ha adoptado el uso del término polímero en la discusión de la formación química de los polímeros y el término plástico para los materiales poliméricos en su forma final.

A lo largo de cientos de años se han utilizado polímeros naturales procedentes de plantas y animales. Estos materiales incluyen madera, caucho, lana, cuero y seda. Otros polímeros naturales tales como las proteínas, las enzimas, los almidones y la celulosa tienen importancia en procesos bioquímicos y fisiológicos de plantas y animales.

Desde principios de siglo XX, la moderna investigación científica ha determinado las estructuras moleculares de este grupo de materiales y ha desarrollado numerosos polímeros, sintetizados a partir de pequeñas moléculas orgánicas. Muchos plásticos, cauchos y materiales fibrosos son polímeros sintéticos. Desde el fin de la segunda guerra mundial, el campo de los materiales se ha visto revolucionado por la llegada de los polímeros sintéticos.

Las síntesis suelen ser baratas y las propiedades conseguidas comparables y a veces superiores, a los análogos naturales. En muchas aplicaciones, los metales y la madera se sustituyen por polímeros, que tienen propiedades idóneas y se pueden fabricar a bajo costo.

El desarrollo de estas sustancias se inició en 1860, cuando el fabricante estadounidense de bolas de billar Phelan and Collander, ofreció una recompensa de 10.000 dólares a quien consiguiera un sustituto aceptable del marfil natural. Una de las personas que optaron al premio fue el inventor estadounidense Wesley Hyatt, quien desarrolló un método de procesamiento a presión de la piroxilina, un nitrato de celulosa de baja nitración tratado previamente con alcanfor y una cantidad mínima de alcohol.

Si bien Hyatt no ganó el premio, su producto, patentado con el nombre de celuloide, se utilizó para fabricar diferentes objetos, desde placas dentales a cuellos de camisa. El celuloide tuvo un notable éxito comercial a pesar de ser inflamable y deteriorarse al exponerlo a la luz.

Durante las décadas siguientes aparecieron de forma gradual más tipos de polímeros. Se inventaron los primeros polímeros totalmente sintéticos: un grupo de polímeros termoestables o resinas desarrollado hacia 1906 por el químico estadounidense de origen belga Leo Hendrik Baekeland, y comercializado con el nombre de baquelita. Entre los productos desarrollados durante este periodo están los polímeros naturales alterados, como el rayón, fabricado a partir de la celulosa, del nitrato de celulosa o del etanato de celulosa.

En las décadas de 1920 y 1930 apareció un buen número de nuevos productos, como el etanato de celulosa (llamado originalmente acetato de celulosa), utilizado en el moldeo de resinas y fibras, y el policloruro de vinilo (PVC), empleado en tuberías y recubrimientos de vinilo.

Uno de los plásticos más populares desarrollados durante este periodo es el metacrilato de metilo polimerizado, que se comercializó en Gran Bretaña con el nombre de Perspex y como Lucite en Estados Unidos, y que se conoce en español como plexiglás. Este material tiene unas propiedades ópticas excelentes; puede utilizarse para gafas y lentes, o en el alumbrado público o publicitario.

Las resinas de poliestireno, comercializadas alrededor de 1937, se caracterizan por su alta resistencia a la alteración química y mecánica a bajas temperaturas y por su escasa absorción de agua. Estas propiedades hacen del poliestireno un material adecuado para aislamientos y accesorios utilizados a bajas temperaturas, como en instalaciones de refrigeración y en aeronaves destinadas a los vuelos a gran altura. El PTFE (politetrafluoretileno), sintetizado por primera vez en 1938, se comercializó con el nombre de teflón en 1950. Otro descubrimiento fundamental en la década de 1930 fue la síntesis del nylon.

Durante la II Guerra Mundial, tanto los aliados como las fuerzas del Eje sufrieron reducciones en sus suministros de materias primas. La industria de los plásticos demostró ser una fuente inagotable de sustitutos aceptables. Alemania, por

ejemplo, que perdió sus fuentes naturales de látex, inició un gran programa que llevó al desarrollo de un caucho sintético.

La entrada de Japón en el conflicto mundial cortó los suministros de caucho natural, seda y muchos metales procedentes de Asia a Estados Unidos. La respuesta estadounidense fue la intensificación del desarrollo y la producción de plásticos. El nylon se convirtió en una de las fuentes principales de fibras textiles, los poliésteres se utilizaron en la fabricación de blindajes y otros materiales bélicos, y se produjeron en grandes cantidades varios tipos de caucho sintético.

Durante los años de la posguerra se mantuvo el elevado ritmo de los descubrimientos y desarrollos de la industria de los plásticos. Tuvieron especial interés los avances en polímeros, como los policarbonatos, los acetatos y las poliamidas. Se utilizaron otros materiales sintéticos en lugar de los metales en componentes para maquinaria, cascos de seguridad, aparatos sometidos a elevadas temperaturas y muchos otros productos empleados en lugares con condiciones ambientales extremas. En 1953, el químico alemán Karl Ziegler desarrolló el polietileno, y en 1954 el italiano Giulio Natta desarrolló el polipropileno, que son los dos polímeros más utilizados en la actualidad. En 1963, estos dos científicos compartieron el Premio Nobel de Química por sus estudios acerca de los polímeros.¹

I.1. Polímeros sintéticos.

Como ya se mencionó párrafos atrás, dentro de los materiales poliméricos, existen los polímeros sintéticos, los cuáles han sido desarrollados a partir de moléculas orgánicas basadas en carbono, hidrógeno, oxígeno, entre otros elementos químicos; estos materiales han tenido una gran importancia desde los últimos 50 años.

Para poder diseñar con estos materiales, es imprescindible establecer un criterio de selección,² para tal efecto, la comprensión sobre plásticos y elastómeros puede ser simplificada si son analizados por categorías, ya sea como termoplásticos ó termoestables. Si la pieza bajo diseño esta destinada para un alto volumen de producción, el diseñador normalmente optará, por que el material sea un polímero termoplástico; de esta forma, se pueden abatir los costos de operación. Algunos diseños, por otra parte, necesitan emplear resinas termoestables para obtener propiedades específicas.

Otra posible situación que puede existir, es cuando el objetivo del diseñador considera el uso de un plástico que posea las características de ambas categorías; cualquiera que sea el caso, se puede simplificar la selección de un plástico si se realiza esta clasificación básica.

¹"Plásticos," Enciclopedia Microsoft Encarta 2000, 1993-1999 Microsoft Corporation.

² KENNET G. Budinski, Engineering materials properties and selection, p. 83

I.1.1. Tipos básicos de polímeros.

La figura 1 muestra una gráfica del consumo de varias familias de polímeros termoplásticos en 1999. Esta ilustración muestra que alrededor del 75% de los 1.2 millones de toneladas de plásticos que fueron producidos en los Estados Unidos, proviene de sólo tres familias básicas de polímeros: las oleofinas (polímero derivado del etileno), los vinilos, y los estirenos.

Los plásticos de ingeniería son los de más alta resistencia y de alto rendimiento. Estos representan sólo el 10% del consumo, a pesar de ello, estos son extremadamente importantes debido a que pertenecen a las familias de polímeros que se pueden combinar, lo que antes era imposible de planear que sucediera.

El uso de las resinas termoestables es típico solamente en un 20% del total empleado por los termoplásticos, por otra parte, una situación similar ocurre con su uso; alrededor del 90% de su utilización provienen de unas pocas familias: los fenólicos, los poliésteres insaturados y las ureas.

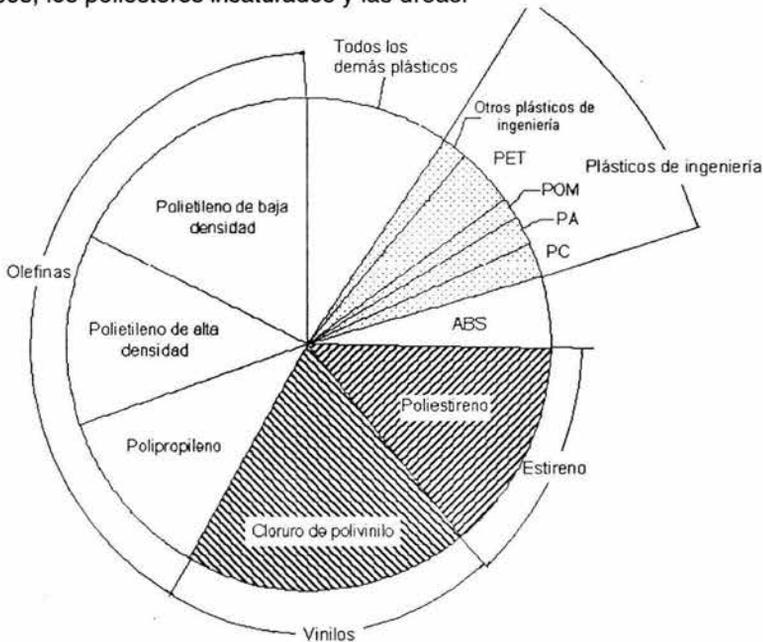


Figura 1. Gráfica del consumo de plásticos en los Estados Unidos en 1999.

Un punto importante que hay que discutir a cerca de las familias de polímeros es como identificar a polímeros específicos dentro de estas familias. La industria del plástico desgraciadamente hay mucha confidencialidad respecto a los productos comercializados, algunos fabricantes están reacios a revelar los sistemas

poliméricos básicos que utilizan para obtener sus diferentes grados de diversos materiales. Se han realizado intentos para desarrollar un sistema genérico de identificación para plásticos específicos.

La especificación 4000 de la ASTM es uno de estos sistemas. Esta especificación muestra como el usuario puede emplear un código alfanumérico para especificar un tipo de nylon u otro plástico. Este puede ser usado para describir fibras y aditivos, al igual que agentes colorantes. Desafortunadamente, este sistema no ha sido ampliamente adoptado en la industria. La especificación por medio de nombres de marcas sigue predominando.

La clasificación que se muestra en la figura 2, divide a los materiales poliméricos en termoplásticos y termoestables; y estos a su vez en plásticos de uso comercial y plásticos de uso general³. Usando el término comercial, para describir plásticos que son usados principalmente en artículos de consumo final y objetos de plástico comunes, tales como bolsas de basura, contenedores para comida, tapicería entre otras aplicaciones.

³ KENNETH G. Budinski, Engineering materials properties and selection, p. 85

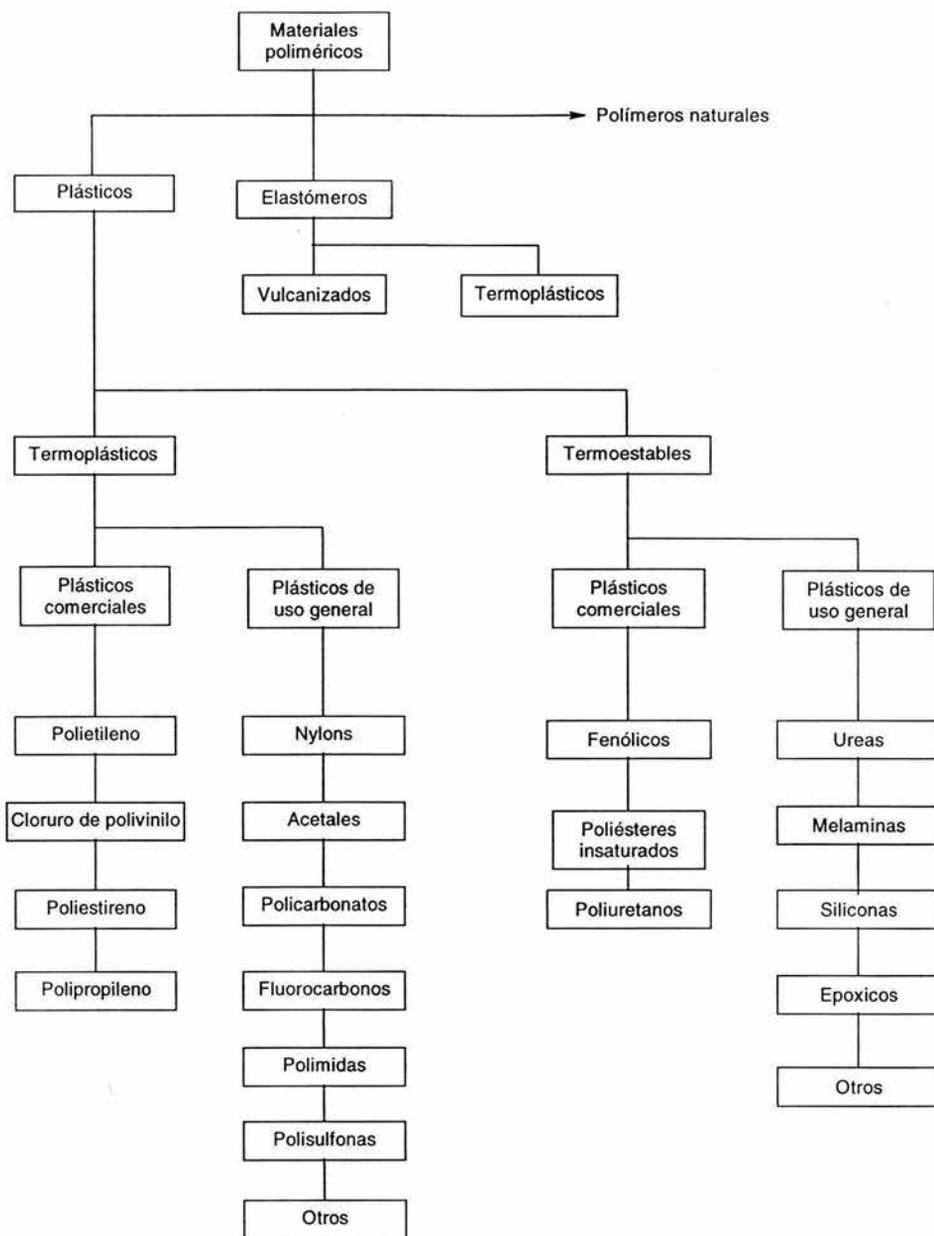


Figura 2. Clasificación de los materiales poliméricos.

I.1.1.1. Poliacrilonitrilo.

Este material polimérico tipo acrílico se utiliza a menudo en forma de fibras, y debido a su fuerza y estabilidad química, se utiliza también como comonomero en algunos termoplásticos industriales. La alta electronegatividad del grupo nitrilo como sustituyente en uno de cada dos carbonos de la cadena principal, figura 3, provoca una repulsión electrónica mutua que determina que las cadenas moleculares se dispongan en estructuras extensibles, rígidas y con forma de varilla.

Este tipo de estructura permite que su uso se oriente a la producción de fibras fuertes que, a escala molecular, se mantienen por establecimiento de múltiples enlaces de hidrógeno entre las cadenas poliméricas. Como resultado, las fibras de poliacrilonitrilo tienen gran consistencia y una buena resistencia a la humedad y a los disolventes.

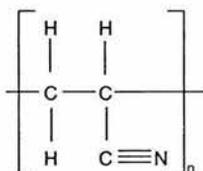


Figura 3. Unidad estructural química repetitiva del poliacrilonitrilo.

El acrilonitrilo se utiliza en forma de fibra, como lana en jerseys y mantas. También es utilizado como comonomero para producir copolímeros estireno-acrilonitrilo (resinas SAN) y terpolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (resinas ABS).

I.1.1.2. Estireno- acrilonitrilo.

Los termoplásticos estireno-acrilonitrilo (SAN) son miembros de la familia del estireno. Las resinas SAN son copolímeros amorfos del estireno y acrilonitrilo. Esta copolimerización crea polaridad y fuerzas atractivas por enlaces de hidrógeno entre las cadenas de los polímeros. Como resultado las resinas SAN tienen mejor resistencia química, temperaturas de deflexión térmica más altas, una elevada tenacidad y mayor capacidad de soportar cargas estructurales que los poliestirenos solos. Los termoplásticos SAN son rígidos y duros, se procesan fácilmente y exhiben la transparencia y claridad del poliestireno.

Las resinas SAN son aplicadas en espejos, componentes de automóviles, paneles de soporte de fibra de vidrio, máquinas mezcladoras, jeringuillas para la extracción de sangre, cristales de seguridad y trastes de cocina (principalmente tazas y vasos).

I.1.1.3. Acrilonitrilo butadieno estireno.

ABS es el nombre que se da a una familia de termoplásticos. El acrónimo está derivado de los tres monómeros utilizados para producir ABS: acrilonitrilo, butadieno y estireno; figura 4. Los materiales ABS son conocidos por sus propiedades optimizadas para la ingeniería, como buen impacto y solidez mecánica combinadas con su fácil procesamiento.

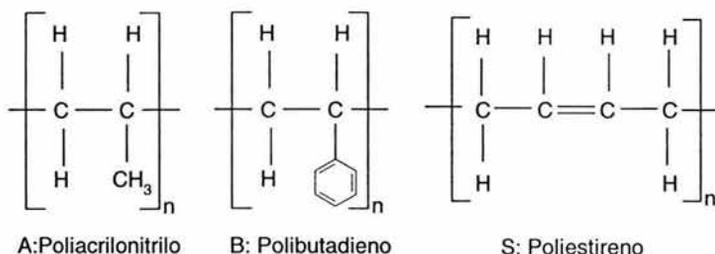


Figura 4. Las tres unidades químicas estructurales que componen al acrilonitrilo butadieno estireno.

El amplio rango de propiedades útiles para la industria exhibidos por los ABS es debido a la contribución de las propiedades de cada uno de sus componentes. El acrilonitrilo contribuye con su buena tenacidad; el butadieno con su fuerza de impacto y baja propiedad de retención y el estireno con su brillo superficial, su rigidez y su fácil procesamiento. Las resistencias al impacto de los plásticos ABS se incrementan a medida que aumenta el tanto por ciento de butadieno pero, en cambio, disminuyen propiedades como la resistencia a la tensión y las temperaturas de deflexión térmica, figura 5.

Los ABS pueden ser considerados como una mezcla de un copolímero vítreo (estireno-acrilonitrilo) y esferas de goma (principalmente un polímero o copolímero de butadieno). La simple mezcla de la goma con el copolímero vítreo no da lugar a las propiedades de impacto óptimas. Las mejores resistencias de impacto se han obtenido cuando la matriz de estireno-acrilonitrilo es insertada en la goma para producir una estructura de dos fases, figura 6.

La mayor utilidad de los ABS se encuentra en tuberías y herramientas, particularmente en las tuberías de drenaje-desagüe-ventilación de los edificios. Otros usos de los ABS son los recubrimientos de las puertas e interiores de los frigoríficos, las máquinas de oficina, las carcasas y cubiertas de ordenadores y teléfonos, en conductores eléctricos y en aplicaciones de escudo frente a interferencias electromagnéticas de radio frecuencia.

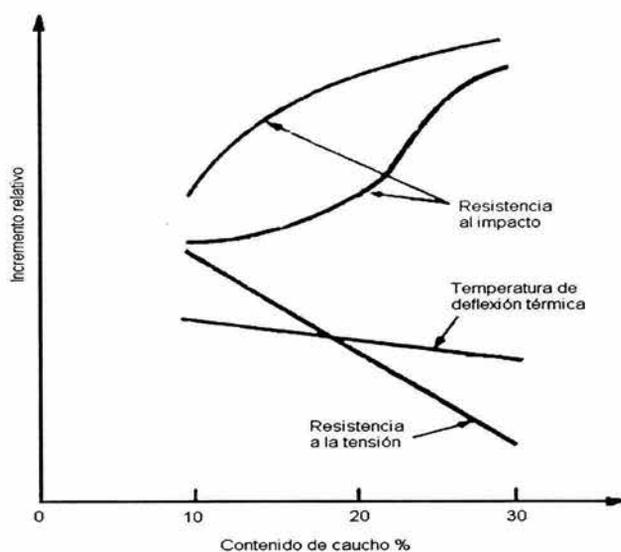


Figura 5. Propiedades de los ABS para porcentajes variables de caucho.

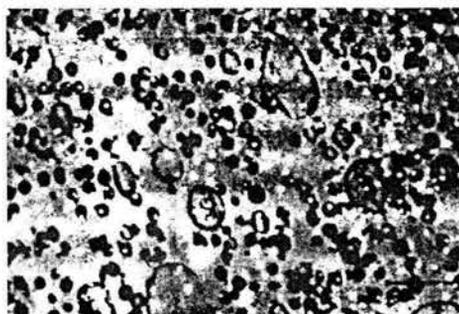


Figura 6. Micrografía electrónica de una sección ultradelgada de una resina del tipo G ABS mostrando las partículas cauchosas en un copolímero de estirenoacrilonitrilo.

La Tabla 1 muestra algunas de las propiedades de los plásticos ABS de alto, medio y bajo impacto.

	Alto impacto	Medio impacto	Bajo impacto
Resistencia al impacto (Izod):			
pie -lb/puig	7-12	4-7	2-4
J/m	375-640	215-375	105-320
Resistencia a la tensión			
x 1000 psi	4,8-6,0	6,0,-7,0	6,0-7,5
Mpa	33-41	41-48	41-52
Elongación, %	15-70	10-50	5-30

Tabla 1. Algunas propiedades típicas de los plásticos ABS

I.1.1.4. Metacrilato de polimetilo (PMMA).

El metacrilato de polimetilo, figura 7, es un termoplástico duro, rígido y transparente que ofrece buena resistencia a las inclemencias del tiempo y es más resistente al impacto que el vidrio. Este material es más conocido con los nombres comerciales de Plexiglas o Lucite y es el material más importante del grupo de termoplásticos conocidos con el nombre de *acrílicos*.

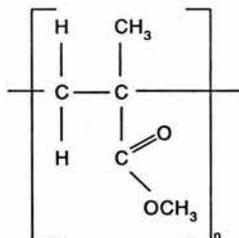


Figura 7. Unidad estructural química repetitiva del metacrilato de polimetilo.

La presencia de los grupos sustituyentes metilo y metacrilato sobre carbonos alternativos en la cadena de carbono principal, determina un impedimento estérico considerable, que hace al PMMA rígido y relativamente fuerte. La configuración aleatoria de los átomos de carbono asimétricos produce una estructura completamente amorfa dotada de una alta transparencia a la luz visible. El PMMA tiene también una buena resistencia química en entornos exteriores.

El PMMA se utiliza para cristales en aviones, embarcaciones, claraboyas, iluminación exterior y señales publicitarias. Otros usos adicionales están representados por las lunas traseras de los automóviles, pantallas de seguridad, gafas protectoras, picaportes y asas.

I.1.1.5. Fluoroplásticos.

Estos materiales son polímeros constituidos por monómeros que contienen uno o más átomos de flúor. Los fluoroplásticos tienen una combinación de propiedades especiales para aplicaciones en ingeniería. Todos ellos tienen una alta resistencia a entornos químicos hostiles y propiedades destacadas como aislantes eléctricos. Estos fluoroplásticos que contienen un alto porcentaje de flúor tienen bajos coeficientes de fricción, lo que les confiere propiedades autolubricantes.

Se producen muchos fluoroplásticos, pero los dos más usados comúnmente son el politetrafluoretileno (PTFE), figura 8 y el policlorotrifluoretileno (PCTFE), figura 9.

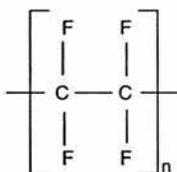


Figura 8. Unidad estructural química repetitiva del politetrafluoretileno.

El PTFE es un polímero completamente fluorado formado por polimerización en cadena mediante radicales libres del gas tetrafluoretileno para producir polímeros de cadena lineal a partir de unidades $-\text{CF}_2-$. El descubrimiento original de la polimerización de tetrafluoretileno gas a politetrafluoretileno (Teflón) fue hecho por R. J. Plunkett en 1938, en los laboratorios de la Du Pont.

El PTFE es un polímero cristalino con un punto de fusión de $327\text{ }^\circ\text{C}$. El tamaño del pequeño átomo de flúor y la regularidad de la cadena carbonada da lugar a un material polimérico cristalino de alta densidad. Esta tiene un valor entre 2.13 y 2.19 g/cm^3 , alta para materiales plásticos.

El PTFE tiene una resistencia excepcional a los productos químicos y es insoluble en todos los disolventes orgánicos con excepción de unos pocos disolventes fluorados. El PTFE también tiene propiedades mecánicas útiles desde temperaturas criogénicas [$-200\text{ }^\circ\text{C}$] hasta $260\text{ }^\circ\text{C}$. Su resistencia al impacto es alta, pero su resistencia a la tensión, desgaste y termofluencia son bajas cuando se comparan con otros plásticos industriales. Para aumentar su resistencia se pueden utilizar sustancias de relleno tales como fibras de vidrio. El PTFE es suave al tacto y tiene un coeficiente de fricción bajo.

Debido a que el PTFE tiene un alto coeficiente de viscosidad no es posible utilizar los procesos convencionales de moldeo por extrusión e inyección. Las piezas pueden ser moldeadas por compresión de gránulos a la temperatura ambiente entre 2000 y $10\ 000\text{ psi}$ (de 14 a 69 MPa). Después de la compresión los materiales formados son sinterizados entre 360 y $380\text{ }^\circ\text{C}$.

El PTFE es utilizado para tuberías resistentes a reactivos químicos, aislamiento de cables a altas temperaturas, componentes eléctricos, cintas de grabación y recubrimientos antiadherentes. También encuentra aplicación en cubiertas, guarniciones de juntas, juntas, anillos de estancamiento y cojinetes.

I.1.1.6. Policlorotrifluoretileno.

La sustitución de un átomo de cloro por cada cuatro átomos de flúor produce algunas irregularidades en las cadenas de polímeros, haciendo al material menos cristalino y más moldeable. Así, el PCTFE tiene un punto de fusión más bajo 218 °C, que el del PTFE y puede ser extruído y moldeado por procesos convencionales.

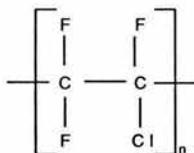


Figura 9. Unidad química estructural del policlorotrifluoretileno.

Los productos extruídos, moldeados y maquinados de materiales poliméricos PCTFE son utilizados para equipos de procesamiento químico y aplicaciones eléctricas. Otras aplicaciones incluyen juntas elásticas, anillos de estancamiento, obturadores y componentes eléctricos.

I.1.1.7. Poliamidas (nylons).

Las poliamidas o nylons son termoplásticos producidos por fusión, cuya cadena principal incorpora un grupo amida repetitivo. Los nylons son miembros de la familia de los plásticos industriales y ofrecen una capacidad de soporte de carga óptima a elevadas temperaturas, buena tenacidad, propiedades de baja fricción, y buena resistencia química.

Hay muchos tipos de nylons, y la unidad repetitiva es diferente en cada tipo. Todos ellos tienen el enlace amida en común; figura 10.

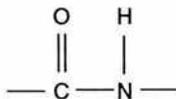


Figura 10. Enlace amida.

Algunos tipos de nylons son producidos por una polimerización escalonada de un ácido orgánico dibásico con una diamina. El nylon 6,6⁴, que es el más importante de la familia de los nylons, se prepara por una reacción de polimerización entre la hexametildiamina y el ácido adípico para producir polihexametilendiamina. La estructura química repetitiva para el nylon 6,6 es la mostrada en la figura 11.

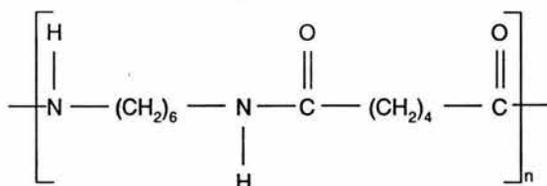


Figura 11. Unida química estructural del nylon 6,6.

Otros nylons de importancia comercial sintetizados mediante el mismo tipo de reacción son los nylons 6,9, 6,10 y 6,12 que se forman a partir de la hexametildiamina y los ácidos acelaico (9 carbonos), sebácico (10 carbonos), o dodecanodioico (12 carbonos), respectivamente.

Los nylons pueden ser producidos también por polimerización de cadena de los componentes cíclicos que contengan el ácido orgánico y los grupos amina. Por ejemplo, el nylon 6 puede ser polimerizado a partir del ϵ -caprolactam (6 carbonos), figura 12.

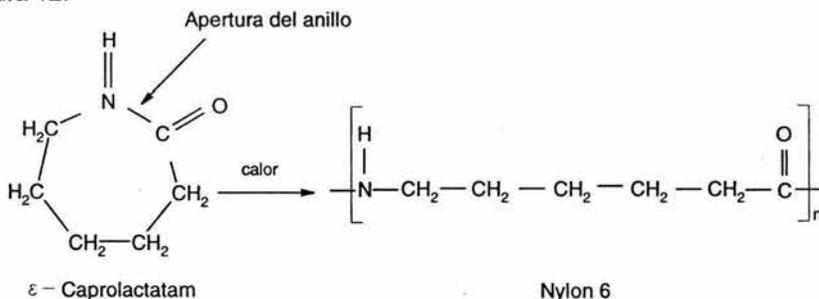


Figura 12. Obtención del nylon 6,6 a partir del ϵ -caprolactam.

Los nylons son materiales poliméricos altamente cristalinos a causa de la estructura simétrica regular de sus cadenas poliméricas principales. La alta cristalinidad de los nylons se hace evidente por el hecho de que bajo condiciones de solidificación controlada se pueden producir esferulitas.

La alta resistencia de los nylons se debe particularmente a los puentes de hidrógeno entre las cadenas moleculares, figura 13. El enlace amida hace posible un puente de hidrógeno de tipo -NHO entre las cadenas. Como resultado las

⁴ La designación 6,6 del nylon 6,6 hace referencia al hecho de que hay 6 átomos de carbono en la diamina reactiva (hexametildiamina) y, también 6 átomos de carbono en el ácido orgánico reactivo (ácido adípico).

poliamidas o nylons tienen una alta resistencia, altas temperaturas de deflexión, y buena resistencia química. La flexibilidad de la cadena de carbono principal produce flexibilidad molecular, que conduce a una baja viscosidad de fusión y a una fácil procesabilidad. La flexibilidad de la cadena de carbono conduce a una alta lubricidad, una baja fricción superficial y una buena resistencia a la abrasión.

La polaridad y el enlace de hidrogeno de los grupos amida dan lugar a una alta absorción de agua que produce cambios dimensionales con un incremento en el contenido en agua. Los nylons 11 y 12 con sus cadenas carbonadas más largas entre los grupos amida son menos sensibles a la absorción de agua.

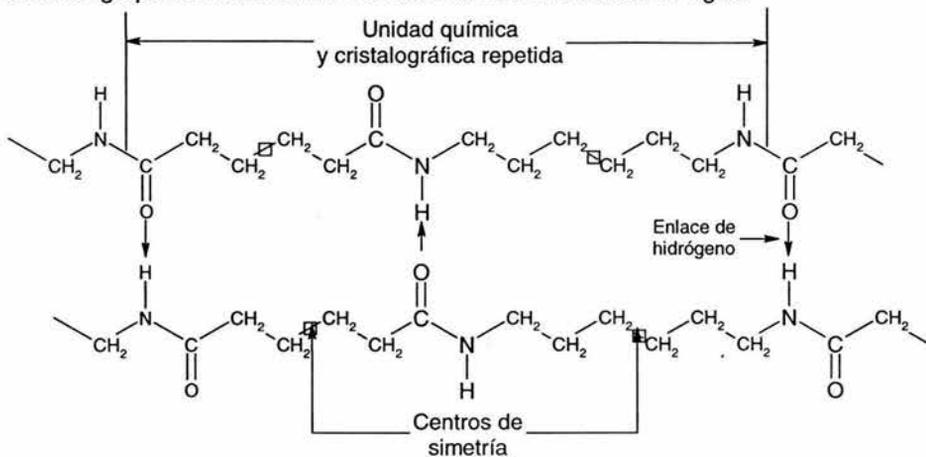


Figura 13. Representación esquemática del puente de hidrógeno entre dos cadenas moleculares.

La mayoría de los nylons son procesados por los métodos convencionales de extrusión y moldeo por inyección. Los usos típicos para estos materiales son cojinetes no lubricados, soportes, piezas antifricción, piezas mecánicas que deben funcionar a altas temperaturas y resistir hidrocarburos y disolventes, piezas eléctricas sujetas a altas temperaturas, y piezas de alto impacto que requieren resistencia y rigidez.

Las aplicaciones en el automóvil incluyen velocímetros y limpiaparabrisas. El nylon reforzado con vidrio es usado en aspas del motor, tapaderas de válvula y recubrimiento de los tubos de dirección. Aplicaciones electrónicas y/o eléctricas incluyen conectores, clavijas, aislamiento de alambres para conexiones, soportes de antena y bomes. El nylon es usado también en embalajes.

I.1.1.8. Policarbonato.

Los policarbonatos (PC) forman otro grupo de termoplásticos industriales porque algunas de sus especiales características como son alta resistencia, tenacidad y estabilidad dimensional son requeridas en algunos proyectos de ingeniería. Las resinas policarbonato son manufacturadas en los Estados Unidos por la General Electric bajo el nombre comercial de Lexan y por la Mobay bajo el nombre comercial de Merlon.

Los dos grupos fenilo y los dos metilo unidos al mismo carbono en la unidad estructural repetitiva, figura 14, produce un considerable impedimento y produce una estructura molecular muy rígida. El enlace simple oxígeno-carbono en el grupo carbonato dota de una cierta flexibilidad molecular a la estructura molecular global, lo que se traduce en una alta energía de impacto.

Las resistencias a la tensión de los policarbonatos a temperatura ambiente son relativamente altas, sobre las 9 Ksi (62 MPa), y sus resistencias al impacto son muy altas, de 12 a 16 lb*pie/pulg (640 a 854 J/m), habiéndose medido mediante el ensayo de Izod. Otras propiedades importantes de los policarbonatos para los proyectos de ingeniería son sus altas temperaturas de deflexión térmica, sus buenas propiedades como aislantes eléctricos, y su transparencia. La resistencia a la termofluencia de estos materiales es también buena.

Los policarbonatos son resistentes a una variedad de productos químicos. Su alta estabilidad dimensional permite su utilización en componentes de precisión en ingeniería que requieren tolerancias estrictas.

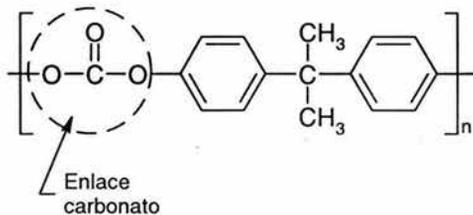


Figura 14. Unidad química estructural del policarbonato.

Las aplicaciones típicas para policarbonatos incluyen pantallas de seguridad, levas y engranajes, cascos, cubiertas de difusión eléctrica, componentes de vuelo, equipamiento luminoso para tráfico, lentes y vidrios para ventanas, colectores solares, cubiertas para herramientas eléctricas domésticas, pequeños dispositivos y terminales de ordenador.

I.1.1.9. Resinas basadas en óxido fenileno.

Un proceso patentado para el acoplamiento oxidativo de monómeros fenólicos es el utilizado para producir resinas termoplásticas basadas en el óxido de fenileno que tienen el nombre comercial de Noryl (General Electric).

Los anillos de fenileno,⁵ figura 15, que se repiten crean un obstáculo a la rotación de las moléculas poliméricas y a la atracción electrónica debido a los electrones resonantes de los anillos de benceno de moléculas adyacentes. Estos factores conducen a un material polimérico con altas rigidez, fuerza, resistencia química a muchos medios, estabilidad dimensional y temperatura de deflexión térmica.

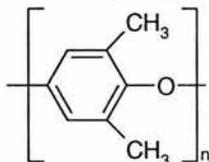


Figura 15. Unidad química estructural del óxido de polifenileno

Existen muchos grados diferentes en que estos materiales pueden satisfacer los requerimientos de un amplio rango de aplicaciones en ingeniería de diseño. Entre las principales ventajas de diseño que ofrecen las resinas de óxido de polifenileno se pueden citar: sus excelentes propiedades mecánicas en el rango de temperaturas de -40 a 150 °C, una excelente estabilidad dimensional con baja termofluencia, baja absorción de agua, buenas propiedades dieléctricas, excelentes propiedades de choque, y su gran resistencia a entornos químicos acuosos.

Las aplicaciones típicas para las resinas óxido de polifenileno son: conectores de electricidad, sintonizadores de TV y componentes de bobinas de deflexión, pequeños aparatos, cubiertas de máquinas de escribir y salpicaderas de automóviles, hornos y partes exteriores de la carrocería.

I.1.1.10. Acetales.

Los acetales, figura 16, son una clase de materiales termoplásticos de alta eficacia. Son unos de los más fuertes (resistencia a la tensión de 68,9 MPa) y más rígidos (módulo en flexibilidad de 2820 MPa) termoplásticos y tienen excelente longevidad a la fatiga y estabilidad dimensional. Otras características importantes son sus bajos coeficientes de fricción, buena procesabilidad, gran resistencia a disolverse y alta resistencia térmica alrededor de 90 °C sin carga alguna.

⁵ Un anillo de fenileno es un anillo bencénico que está enlazado químicamente a otros átomos.

Actualmente existen dos tipos básicos de acetales: un homopolímero, (Delrin de Du Pont) y un copolímero (Celcon de Celanese). La regularidad, simetría y flexibilidad de las moléculas poliméricas del acetal producen un material de alta homogeneidad, resistencia y temperatura de deflexión térmica. Tienen excelentes propiedades de transporte de carga a largo plazo y estabilidad dimensional; pueden ser utilizados para piezas de precisión como engranajes, cojinetes y levas.

El homopolímero es más duro, más rígido y tiene resistencia a la tensión y fuerza flexible mayor que el copolímero. El copolímero es más estable a largo plazo en aplicaciones de altas temperaturas y tiene mayor elongación.

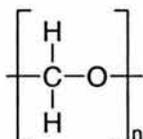


Figura 16. Unidad química estructural del polioximetilo.

La baja absorción de humedad del homopolímero de acetal le proporciona buena estabilidad dimensional. También las características de baja fricción y desgaste de los acetales los hace valiosos para las partes móviles. La excelente resistencia a la fatiga de los acetales es una propiedad muy importante, sin embargo, son inflamables, y por ello su uso en aplicaciones eléctricas y/o electrónicas está limitado.

Los acetales han reemplazado a muchas piezas metálicas de cinc, latón y aluminio, debido a su bajo costo. Siempre que no se requiera la alta resistencia de los metales, los gastos de operación y montaje pueden ser reducidos o eliminados utilizando acetales para muchas aplicaciones.

En automóviles, son utilizados para componentes de sistemas de combustible, cinturones de seguridad de asientos y manivelas de ventanas. Las aplicaciones en maquinaria incluyen acoplamientos mecánicos, impulsores de bombas, engranajes, levas y cubiertas. También se usan en una amplia variedad de productos de consumo como cremalleras, sedales de pesca y bolígrafos.

I.1.1.11. Poliésteres.

Dos poliésteres termoplásticos de importancia industrial son el tereftalato de termoplásticos polibutileno (PBT) y el tereftalato de polietileno (PET), figura 17. El PBT, que tiene alta unidad repetitiva de elevado peso molecular en sus cadenas poliméricas. Fue introducido en 1969 como material de repuesto para algunas aplicaciones en que utilizaban plásticos termoestables y metales. La utilización industrial del PBT está en continua expansión debido a sus buenas propiedades y a su relativo bajo costo.

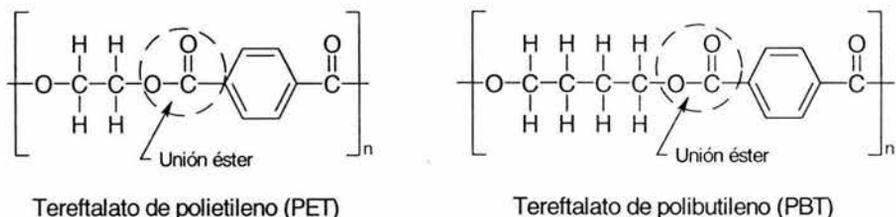


Figura 17. Unidades químicas estructurales del PET y PBT.

Los anillos de fenileno junto con los grupos carbonilo (-C=O) dan lugar, en el PBT, a anchas, planas y voluminosas unidades constructivas de sus cadenas poliméricas. Esta estructura regular cristaliza bastante deprisa a pesar de su volumen. La estructura anular del fenileno proporciona rigidez a este material, y las unidades de butileno confieren alguna movilidad molecular para el proceso de fundido.

El PBT tiene una considerable resistencia, de 7,5 ksi (52 MPa) para calidades no reforzadas y de 19 ksi (131 MP) para calidades reforzadas con un 40 % de fibra vidrio. Las resinas de poliésteres termoplásticos también tienen características de baja absorción de humedad. La estructura cristalina del PBT le hace resistente a muchos productos químicos. La mayoría de los compuestos orgánicos tienen un pequeño efecto sobre el PBT a moderadas temperaturas. El PBT también tiene buenas propiedades como aislante, que le hace casi independiente de la temperatura y la humedad.

Las aplicaciones electrónicas y eléctricas para el PBT incluyen: conectores, enchufes, relés, componentes de sintonizadores de TV, componentes de alto voltaje, consolas terminales, consolas de circuitos integrados, porta escobillas de motores, timbres y bastidores. Los usos industriales del PBT incluyen impulsores de bombas, bastidores y brazos de soporte, válvulas y cuerpos de irrigación, cámaras y componentes de medida del agua. El PBT es también utilizado para aparatos electrodomésticos y manillares.

Las aplicaciones en automoción incluyen grandes componentes del cuerpo exterior, rotores y cápsulas de ignición de alta energía, cápsulas de bobinas de ignición, bobinas de rolo, controles de inyección de combustible, cuadros y dispositivos medidores de velocidad.

1.1.1.12. Polisulfonas.

Son termoplásticos transparentes, duros, fuertes, resistentes al calor y alta mente eficaces en ingeniería. Los anillos de fenileno de la unidad estructural de la polisulfona, figura 18, restringen la rotación de las cadenas de polímeros y crean

atracciones intermoleculares fuertes que proporcionan alta resistencia y rigidez a este material. Los átomos de oxígeno en posiciones *para*⁶ del anillo de fenileno con respecto al grupo sulfona confieren estabilidad frente a la oxidación. Los átomos de oxígeno entre los anillos de fenileno (unión éter) comunican flexibilidad a la cadena y resistencia al impacto.

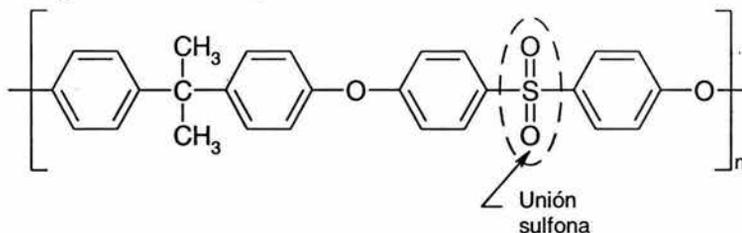


Figura 18. Unidad química estructural de las polisulfonas.

Entre las propiedades de las polisulfonas con mayor significación para el diseño e ingeniería tenemos su alta temperatura de deflexión térmica, de 174°C a 245 psi (1,68 MPa), y su capacidad para ser usadas durante largos periodos de tiempo entre 150 y 174 °C (300 a 345 °F). Poseen una alta resistencia a la tensión (para ser termoplásticos) de 10,2 ksi (70 MPa) y una relativa tendencia a la termofluencia. Resisten la hidrólisis en medio ácido acuoso y alcalino porque las uniones oxígeno entre los anillos de fenileno son estables hidrolíticamente.

Las aplicaciones eléctricas y electrónicas incluyen conectores, arrollamientos de bobinas y núcleos, componente, de televisión, cintas de capacidad y consolas de circuitos estructurales. La resistencia a la esterilización en autoclave las hace altamente utilizables para instrumentos médicos y bandejas. En el proceso químico y equipamiento de control de polución son utilizados para tuberías resistentes a la corrosión, bombas, torres de empaquetamiento y, módulos de filtro, así como en chapas de montaje.

1.1.1.13. Sulfuros de polifenileno.

El sulfuro de polifenileno (PPS) es un termoplástico de ingeniería que se caracteriza por su destacada resistencia química junto a buenas propiedades mecánicas y rigidez a elevadas temperaturas. El PPS fue el primero de estos materiales en ser producido (1973) y es fabricado ahora por Phillips Chemical Co. bajo el nombre comercial de Ryton.

El sulfuro de polifenileno, figura 19, posee una unidad estructural repetitiva en su cadena principal a base de anillos de benceno *para* y átomos de azufre bivalentes:

⁶ Posiciones para son las opuestas en el anillo bencénico.



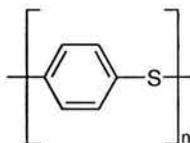


Figura 19. Unidad química estructural del sulfuro de polifenileno.

La estructura simétrica compacta de los anillos de fenileno, separada por átomos de azufre, da lugar aun material polimérico rígido y fuerte. La estructura molecular compacta también promueve un alto grado de cristalinidad. Debido a la presencia de átomos de azufre, es altamente resistente al ataque de productos químicos. En realidad, no se ha encontrado producto químico alguno que disuelva fácilmente al PPS por debajo de -200°C , incluso a altas temperaturas, pocos materiales reaccionan químicamente con PPS.

El sulfuro de polifenileno tiene una resistencia a temperatura ambiente de 9,5 ksi (65 MPa); mientras que cuando se le incorpora fibra de vidrio en un 40% su resistencia se eleva a 17 ksi (120 MPa). Debido a su estructura cristalina, la pérdida de resistencia a medida que aumenta la temperatura es gradual, e incluso a 200°C retiene un grado de resistencia considerable.

Las aplicaciones mecánico-industriales del PPS incluyen el equipamiento para procesos químicos que involucran bombas tipo: de engranes, sumergibles, centrifugas y de alabes. Los componentes del PPS son específicos para muchas aplicaciones automovilísticas tales como sistemas de control de emisión porque son inertes ante efectos corrosivos de gases de emisión de motores así como a la gasolina y otros fluidos de los automóviles.

Las aplicaciones eléctricas y electrónicas incluyen ciertos componentes de ordenadores tales como los conectores, formas de rollo y bobinas. Los revestimientos resistentes a la corrosión y térmicamente estables de PPS son utilizados en tuberías, válvulas, acoplamientos y otros equipamientos en las industrias de proceso químico y petrolífero.

I.1.1.14. Polieterimida.

Es uno de los más recientes termoplásticos industriales amorfos de alta eficacia (ya que fue introducido en 1982) y es comercialmente obtenible de la General Electric Co. bajo la marca Ultem, figura 20.

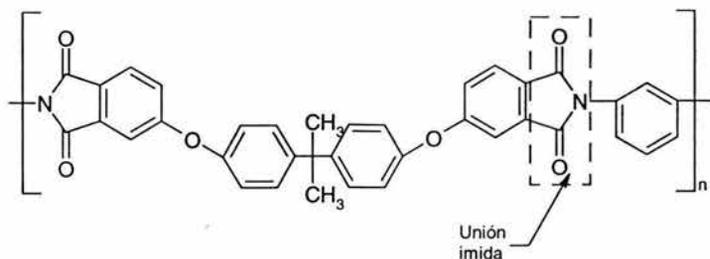


Figura 20. Estructura química de la polieterimida.

La estabilidad de las uniones imida proporciona a este material altas rigidez y resistencia, a la termofluencia. Las uniones éter entre anillos fenilo proporcionan el grado necesario de flexibilidad de cadena requerida para la buena procesabilidad en moldes y características de fluidez. Este material tiene buenas propiedades como aislante eléctrico y es estable en un amplio rango de temperaturas y frecuencias.

Los usos de la polieterimida incluyen aplicaciones en electrónica y electricidad, automoción, técnicas aeroespaciales y aplicaciones especiales. Entre las aplicaciones eléctricas y electrónicas se encuentra su uso en interruptores de resistencia de circuitos de alto voltaje, conectores de clavija, bobinas, rollos de alta temperatura y fusibles. Las consolas de cableado impreso fabricado de polieterimida reforzada ofrecen una estabilidad dimensional para las condiciones de soldadura en fase de vapor.

I.1.1.15. Fenólicos.

Los materiales plásticos termoestables fenólicos fueron los primeros y principales materiales plásticos usados en la industria. La patente original de la reacción de fenol con formaldehído para hacer el plástico fenólico Bakelita, fue debida a L. H. Baekeland en 1909. Los plásticos fenólicos se utilizan todavía en la actualidad porque son de bajo coste y tienen buenas propiedades aislantes eléctricas y térmicas. Son fácilmente moldeados pero están limitados en color (usualmente negro y marrón).

Las resinas fenólicas son comúnmente producidas por la reacción de fenol y formaldehído, por polimerización por condensación, con agua como subproducto. Sin embargo, prácticamente cualquier fenol o aldehído puede ser usado. Las resinas fenólicas Novolac, se fabrican en dos fases, generalmente por moldeado.

En una primera etapa: se produce una resina termoplástica quebradiza, la cual puede ser moldeada pero no entrecruzada para dar lugar a un sólido reticular. Este material se prepara por reacción de menos de un mol de formaldehído con un mol de fenol en presencia de un catalizador ácido.

La adición de hexametilentetramina, que es un catalizador básico para la primera etapa de la resina fenólica, hace posible crear entrecruzamientos por metilenos para formar un material termoestable. Cuando la temperatura y la presión se aplican a la resina Novolac conteniendo hexametilentetramina, se descompone, produciendo amoníaco que proporciona los entrecruzamientos metileno para formar una estructura reticular.

La temperatura requerida para el ligamiento cruzado (curado) de las resinas Novolac está comprendida entre 120 y 177 °C. Los compuestos moldeados son fabricados por combinación de la resina con varios componentes de relleno lo cual incrementa su peso desde un 50 hasta un 80%. Los componentes de relleno reducen la contracción, abaratan el coste, e incrementan la resistencia. También pueden ser usados para incrementar las propiedades aislantes eléctricas y térmicas.

Los grandes entrecruzamientos de las estructuras aromáticas, producen una elevada dureza, rigidez y resistencia en combinación con unas buenas propiedades aislantes tanto eléctricas como térmicas y una notable resistencia química.

Algunos de los tipos de compuestos moldeados fenólicos son:

- a) Compuestos de uso general. Estos materiales llevan como carga harina de madera para incrementar la fuerza de impacto y abaratar el coste.
- b) Compuestos de alta resistencia al impacto. A estos materiales se les incorpora como carga celulosa (copos de algodón) minerales junto a fibra de vidrio para alcanzar resistencias al impacto de hasta 18 pie*lb/pulg (961 J/m).
- c) Compuestos aislantes de la electricidad. Estos materiales son cargados con minerales tipo mica para incrementar la resistencia eléctrica.
- d) Compuestos resistentes al calor. Estos son cargados con determinados minerales arcillosos, por ejemplo, asbesto y son capaces de resistir por largo tiempo temperaturas de 150 a 180°C.

Los compuestos fenólicos son susceptibles de utilización en dispositivos de instalación e interruptores eléctricos, conectores, y sistemas de relés telefónicos. Los ingenieros de automoción usan componentes moldeados de fenoles en prensas de dirección asistida y para partes de transmisión. Los fenólicos son muy usados para tiradores, botones y paneles terminales de pequeños dispositivos.

Debido a que son buenos adhesivos que resisten altas temperaturas y humedades, las resinas fenólicas se utilizan en el laminado de algunos tipos de madera contrachapada y tableros de partículas de madera. Grandes cantidades de resinas fenólicas son también usadas como un material de mantener la arena en las fundiciones y para moldeo de cáscara.

I.1.1.16. Resinas epoxi.

Son una familia de materiales poliméricos termoestables que no dan productos de reacción cuando se produce el curado (entrecruzamiento) y tienen, poca contracción. Tienen también buena adherencia a otros materiales, buena resistencia química, buenas propiedades mecánicas, y un buen comportamiento como aislantes eléctricos.

Las resinas epoxi están caracterizadas por tener dos o más grupos epoxi por molécula. La mayor parte de las resinas epoxi presentan la estructura química general mostrada en la figura 21.

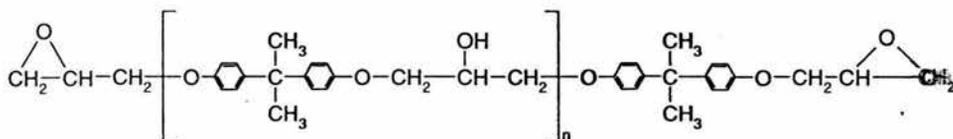


Figura 21. Estructura química de las resinas epoxi.

Para líquidos, el n en la estructura es usualmente 1. Para resinas sólidas n es 2 o mayor. Hay también otros tipos de resinas epoxi que tienen diferentes estructuras que la mostrada anteriormente.

Para formar materiales sólidos termoestables, las resinas epoxi deben ser curadas usando agentes de ligamiento cruzado y o catalíticas para desarrollar las propiedades deseadas. Los grupos epoxi e hidroxílico (-OH) son sitios de reacción por ligamiento cruzado. Los agentes de ligamiento cruzado incluyen productos de condensación de aminas, anhídridos y aldehídos.

Para curar a temperatura ambiente, cuando los requerimientos térmicos para los materiales sólidos epoxi son bajos (por debajo de 100 °C), se precisa agentes de curado como dietilentriamina y trietilentetramina. Algunas resinas epoxi pueden ser entrecruzadas por utilización de un reactivo de curado, mientras otras pueden reaccionar con sus propios sitios de reacción si está presente un catalizador apropiado.

En una reacción epoxi el anillo epóxido es abierto y un hidrógeno donador de por ejemplo, una amina o un grupo hidróxilo se enlaza con el átomo de oxígeno del grupo epóxido. La figura 22 muestra la reacción de los grupos epóxidos al final de dos moléculas lineales epoxi con etilendiamina.

En la reacción de la figura 22, los anillos epoxi están abriéndose y los átomos de hidrógeno de la diamina forman grupos -OH, los cuales son sitios de reacción para entrecruzamientos posteriores. Una característica importante de esta reacción es que no da subproductos. Diferentes tipos de aminas pueden ser usadas por ligamiento cruzado con resinas epoxi.

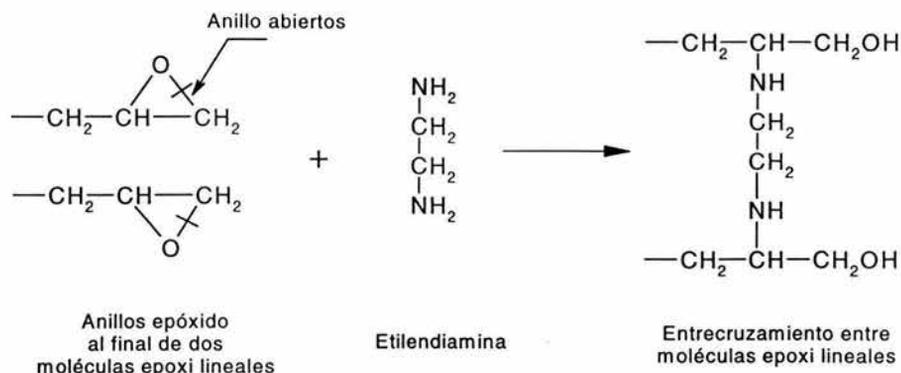


Figura 22. Reacción de anillos epoxi al final de dos moléculas lineales epoxi con etilendiamina para formar un entrecruzamiento.

El bajo peso molecular de las resinas epoxi en estado líquido les proporciona una elevada movilidad molecular durante el proceso. Esta propiedad permite a las resinas epoxi líquidas su comportamiento como buenos lubricantes. Esta característica es importante para los epoxi usados en el refuerzo de materiales y adhesivos. Además, la posibilidad de ser licuados en su forma final es importante para envasado y encapsulado eléctrico.

La alta reactividad de los grupos epoxi con agentes de curado como las aminas produce la formación de gran número de enlaces cruzados y una elevada dureza y resistencia química. Teniendo en cuenta que no se da ningún producto colateral durante la reacción de curado, la contracción es baja durante el endurecimiento.

Las resinas epoxi se usan en una amplia variedad de recubrimientos protectores y decorativos por su buena adhesión y gran resistencia mecánica y química. Usos típicos son forros para latas y baterías, circuitos para motores y recubrimientos neumáticos. En la industria electrónica y eléctrica las resinas epoxi son usadas por su resistencia dieléctrica, su baja contracción en el curado, su buena adhesión y sus condiciones de alta humidificación.

Aplicaciones típicas incluyen aislantes de alto voltaje, enchufes y encapsulamiento de transistores. Las resinas epoxi se usan también en láminas y para materiales de matrices reforzadas por fibra. Las resinas epoxi constituyen el material matriz predominante para la mayoría de los componentes de alto rendimiento tales como aquellos hechos de fibras de alto módulo (por ejemplo, grafito).

I.1.1.17. Poliésteres insaturados.

Los poliésteres insaturados tienen un doble enlace covalente carbono-carbono muy reactivo, que puede ser sometido a cruzamiento para formar materiales termoestables. En combinación con fibras de vidrio los poliésteres insaturados son susceptibles de experimentar entrecruzamientos para formar materiales compuestos reforzados de gran resistencia. El enlace éster puede ser formado haciendo reaccionar un alcohol con un ácido orgánico, figura 23.

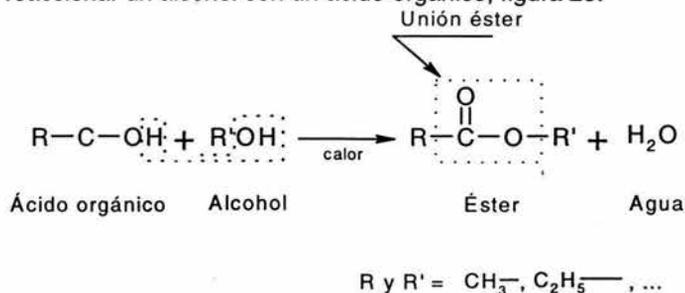


Figura 23. Reacción química que produce un enlace éster.

La resina poliéster insaturada básica puede ser formada por la reacción de un diol (un alcohol con dos grupos -OH) con un diácido (ácido con dos grupos -COOH) que contiene un doble enlace carbono-carbono reactivo; figura 24. Las resinas comerciales pueden tener mezclas de varios dioles y diácidos para obtener propiedades especiales como por ejemplo el etilenglicol que puede reaccionar con ácido maleico para formar un poliéster lineal:

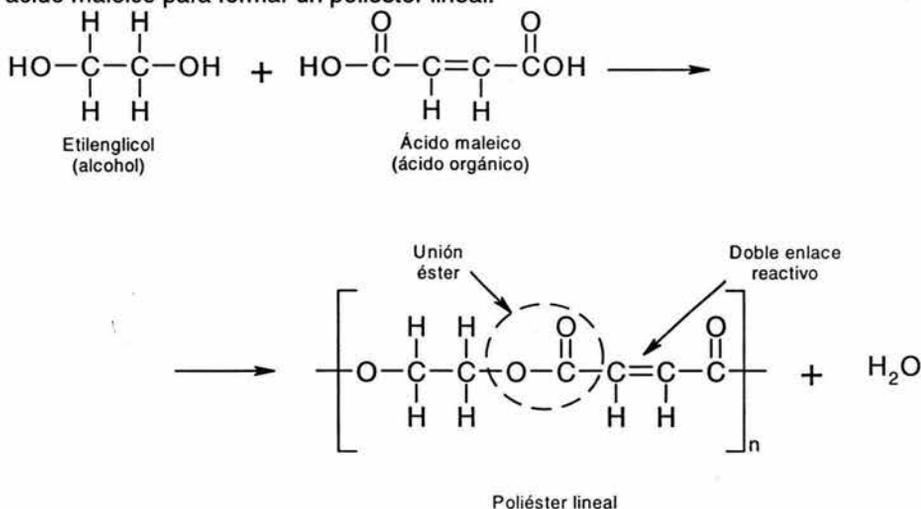


Figura 24. Reacción química con la que se obtiene un poliéster lineal.

Los poliésteres lineales insaturados son generalmente sometidos a ligamiento cruzado con moléculas tipo vinilo tales como el estireno en presencia de un agente de curado del tipo radical libre. Los peróxidos son los agentes de curado que normalmente se utilizan para el curado de poliésteres a temperatura ambiente, figura 25. La reacción suele ser activada con una pequeña cantidad de naftanato de cobalto.

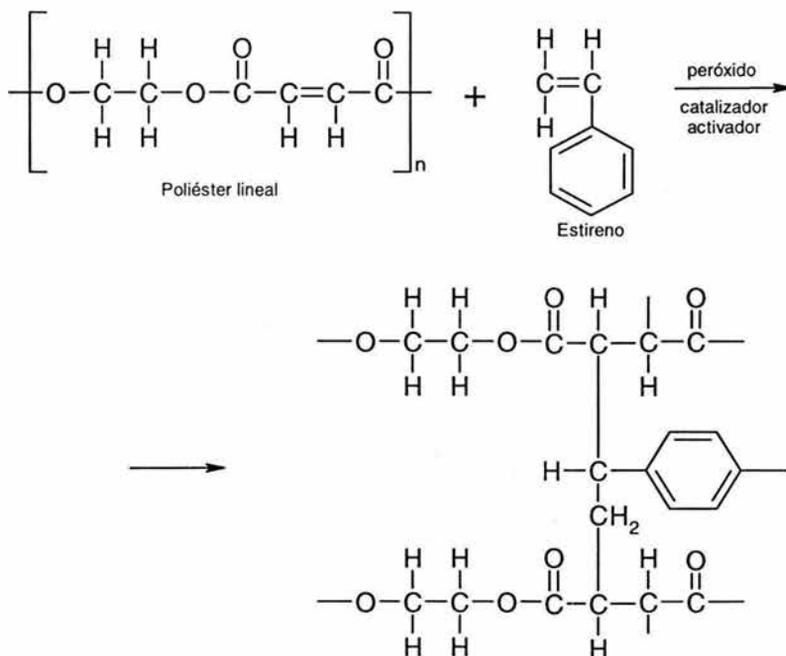


Figura 25. Reacción química para la obtención de un poliéster de ligamiento cruzado, con el empleo de peróxido como agente catalizador.

Las resinas de poliésteres insaturadas son materiales de baja viscosidad, susceptibles de ser mezclados con grandes cantidades de materiales de relleno y de refuerzo. Por ejemplo, los poliésteres insaturados pueden contener hasta un 80% de fibra de vidrio reforzadora. En este caso, cuando son curados, tienen una notable fuerza que oscila entre 25 y 50 ksi (172 a 344 MPa) y un buen impacto y resistencia química.

Las resinas de poliéster insaturadas pueden ser procesadas por muchos métodos, las técnicas de moldeo abierto por almacenamiento o rociado son utilizadas para muchas piezas de volumen pequeño. Para piezas de gran volumen tales como paneles de automóviles se utiliza el moldeo por compresión. En los últimos años,

cual es pulverizado y mezclado con productos de relleno, pigmentos y un catalizador. El compuesto puede entonces ser moldeado por compresión en su forma definitiva mediante la aplicación de calor, de 127 a 171 °C y presión de 2 a 8 ksi (14 a 55 MPa).

La melamina también reacciona con el formaldehído, figura 27, mediante una reacción de condensación resultando moléculas polimerizadas de melamina-formaldehído y agua como subproducto⁸:

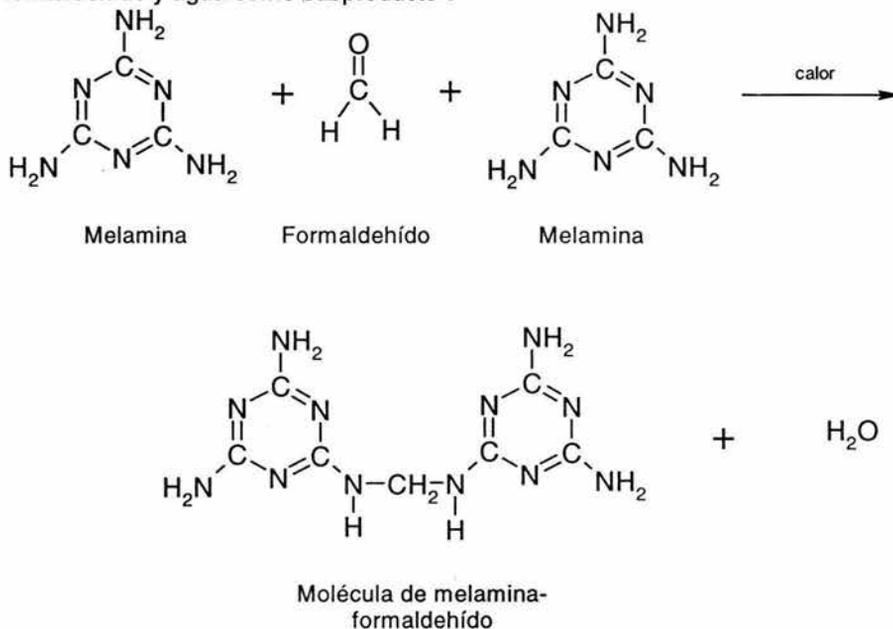


Figura 27. Reacción de condensación de la melamina con formaldehído.

La alta reactividad de los prepolímeros de bajo peso molecular de urea-formaldehído y melamina-formaldehído, permite que se produzcan productos termoestables con elevado entrecruzamiento. Citando estas resinas son combinadas con celulosa (harina de madera y productos de relleno) se obtienen productos de bajo coste, gran rigidez y resistencia al impacto.

Los compuestos moldeados de celulosa con relleno de urea formaldehído se utilizan para placas de pared y receptáculos eléctricos y para asideros y botones. Las aplicaciones de los compuestos de melamina con relleno de celulosa incluyen moldeados, botones, botones de control y tiradores. Las resinas hidrosolubles de urea y melamina tienen aplicaciones como adhesivos y resinas de unión para

⁸ Sólo un átomo de hidrógeno es removido de cada grupo NH- para formar una molécula de H₂O.

tablas de madera contrachapada, cascos de barcos, suelos y uniones de muebles. Las amino resinas se emplean también como adhesivos para centros de fundición y moldes rígidos.

I.1.2. Polímeros reciclables.

Los resultados alcanzados por los primeros polímeros incentivaron a los químicos y a la industria a buscar otras moléculas sencillas que pudieran enlazarse para crear polímeros. En la década del 30, químicos ingleses descubrieron que el gas etileno polimerizaba bajo la acción del calor y la presión, formando un termoplástico al que llamaron polietileno (PE). Hacia los años 50 aparece el polipropileno (PP).

Al reemplazar en el etileno un átomo de hidrógeno por uno de cloruro se produjo el cloruro de polivinilo (PVC), un plástico duro y resistente al fuego, especialmente adecuado para cañerías de todo tipo. Al agregarles diversos aditivos se logra un material más blando, sustitutivo del caucho, comúnmente usado para ropa impermeable, manteles, cortinas y juguetes. Un plástico parecido al PVC es el politetrafluoretileno (PTFE), conocido popularmente como teflón y usado para rodillos y sartenes antiadherentes.

Otro de los polímeros desarrollados en los años 30 en Alemania fue el poliestireno (PS), un material muy transparente comúnmente utilizado para vasos y pots. El poliestireno expandido (EPS), una espuma blanca y rígida, es usado básicamente para embalaje y aislante térmico.

En la presente década, principalmente en lo que tiene que ver con el envasado en botellas y frascos, se ha desarrollado vertiginosamente el uso del polietileno de tereftalato (PET), material que viene desplazando al vidrio y al PVC en el mercado de envases.

Si bien existen más de cien tipos de plásticos, los más comunes son sólo seis, y se los identifica con un símbolo de identificación que se compone de tres flechas que forman un triángulo con un número en el centro, ubicado normalmente en el fondo de los envases; para los efectos de facilitar su clasificación para el reciclado, ya que las características diferentes de los plásticos exigen generalmente un reciclaje por separado. Este código ha sido desarrollado por: La sociedad de la industria plástica en los Estados Unidos⁹ ("SPI" "The Society of the Plastics Industry Inc.") y ha sido adoptado en varios países latinoamericanos y europeos, tabla 2.

⁹ KENNET G. Budinsky, Propiedades and selección, p.210.

TIPO / NOMBRE	CARACTERÍSTICAS	USOS / APLICACIONES
 PET Polietileno Tereftalato	<p>Se produce a partir del Ácido Tereftálico y Etilenglicol, por poli condensación; existiendo dos tipos: grado textil y grado botella. Para el grado botella se lo debe post condensar, existiendo diversos colores para estos usos.</p>	<p>Envases para envases de, aceites, agua mineral, cosmética, frascos varios (mayonesa, salsas, etc.). Películas transparentes, fibras textiles, laminados de barrera (productos alimenticios), envases al vacío, bolsas para horno, bandejas para microondas, cintas de video y audio, geotextiles (pavimentación /caminos); películas radiográficas.</p>
 PEAD Polietileno de Alta Densidad	<p>El polietileno de alta densidad es un termoplástico fabricado a partir del etileno (elaborado a partir del etano, uno de los componentes del gas natural). Es muy versátil y se lo puede transformar de diversas formas: Inyección, Soplado, Extrusión, o Rotomoldeo.</p>	<p>Envases para: detergentes, lavandina, aceites automotor, shampoo, lácteos, bolsas para supermercados, cajones para pescados, gaseosas y cervezas, baldes para pintura, helados, aceites, tambores, caños para gas, telefonía, agua potable, minería, drenaje y uso sanitario, macetas, bolsas tejidas.</p>
 PVC Cloruro de Polivinilo	<p>Se produce a partir de dos materias primas naturales: gas 43% y sal común 57%. Para su procesado es necesario fabricar compuestos con aditivos especiales, que permiten obtener productos de variadas propiedades para un gran número de aplicaciones. Se obtienen productos rígidos o totalmente flexibles (Inyección - Extrusión - Soplado).</p>	<p>Envases para agua mineral, aceites, jugos, mayonesa. Perfiles para marcos de ventanas, puertas, caños para desagües domiciliarios y de redes, mangueras, blister para medicamentos, pilas, juguetes, envolturas para golosinas, películas flexibles para envasado (carnes, fiambres, verduras), film cobertura, cables, papel vinílico (decoración), catéteres, bolsas para sangre.</p>
 PEBD Polietileno de Baja Densidad	<p>Se produce a partir del gas natural. Al igual que el PEAD es de gran versatilidad y se procesa de diversas formas: Inyección, Soplado, Extrusión y Rotomoldeo. Su transparencia, flexibilidad, tenacidad y economía hacen que esté presente en una diversidad de envases, sólo o en conjunto con otros materiales y en variadas aplicaciones.</p>	<p>Bolsas de todo tipo: supermercados, boutiques, panificación, congelados, industriales, etc. Películas para: Agro (recubrimiento de Acequias), envasamiento automático de alimentos y productos industriales (leche, agua, plásticos, etc. base para pañales desechables. Bolsas para suero, contenedores herméticos domésticos. Tubos y pomos (cosméticos, medicamentos y alimentos), tuberías para riego.</p>
 PP Polipropileno	<p>El PP es un termoplástico que se obtiene por polimerización del propileno. Los copolímeros se forman agregando etileno durante el proceso. El PP es un plástico rígido de alta cristalinidad y elevado punto de fusión, excelente resistencia química y de más baja densidad. Al adicionarle distintas cargas (talco, caucho, fibra de vidrio, etc.), se potencian sus propiedades hasta transformarlo en un polímero de ingeniería. (El PP es transformado en la industria por los procesos de inyección, soplado y extrusión/termoformado)</p>	<p>Película/Film (para alimentos, cigarrillos, chicles, golosinas, indumentaria). Bolsas tejidas (para papas, cereales). Envases industriales (Big Bag). Hilos cabos, cordelería. Caños para agua caliente. Jeringas descartables. Tapas en general, envases. Bazar y menaje. Cajones para bebidas. Baldes para pintura, helados. Potes para margarina. Fibras para tapicería, cubrecamas, etc. Telas no tejidas (pañales desechables). Alfombras. Cajas de batería, defensas y autopartes.</p>
 PS Poliestireno	<p>PS Cristal: Es un polímero de estireno monómero (derivado del petróleo), cristalino y de alto brillo. PS Alto Impacto: Es un polímero de estireno monómero con oclusiones de Polibutadieno que le confiere alta resistencia al impacto. Ambos PS son fácilmente moldeables a través de procesos de: Inyección, Extrusión Termoformado y Soplado.</p>	<p>Potes para lácteos (yoghurt, postres, etc.), helados, dulces, etc. Envases varios, vasos, bandejas de supermercados y rotiserías. Heladeras: contrapueras, anaqueles. Cosmética: envases, máquinas de afeitar descartables. Bazar: platos, cubiertos, bandejas, etc. Juguetes, cassetes, blisters, etc. Aislantes: planchas de PS espumado.</p>

Tabla 2. Simbología y acrónimos de los principales polímeros reciclables.

I.1.3. Polímeros naturales.

Los polímeros naturales son una de las ramas en que se clasifican los materiales poliméricos; estos polímeros han existido desde que la vida pudo desarrollarse en el planeta y cuya importancia rebasa todas las disciplinas del conocimiento, ya que siempre se están buscando explicaciones de cómo funcionan, por citar sólo algunas, las enzimas, las proteínas, el adn, etc.

De esta forma se han logrado desarrollar prótesis o implantes de polímeros sintéticos, que interactúan directamente con el organismo, permitiendo una mejor calidad de vida de las personas. Así como el cuerpo humano esta formado por complejos sistemas de polímeros, piel, huesos, órganos, etc; las plantas, también están compuestas de dichos materiales poliméricos.

Para la presente tesis es de especial interés, el desarrollar un reemplazo para la madera, que es uno de los polímeros naturales de más uso desde tiempos primitivos, ya que en la actualidad ha tomado mayor relevancia el empleo moderado de este recurso natural debido al impacto ecológico que tiene sobre el planeta, la tala, el contrabando y comercialización de madera de árboles de diferentes especies. Por tal motivo, en los párrafos siguientes se analizan algunas de las características de la madera, con el fin de tener un parámetro de propiedades que deba poseer la madera plástica que se desea desarrollar.

I.1.3.1. Madera.¹⁰

Las características de un corte típico son bastante conocidas y se ilustran en la figura 29. Los siguientes aspectos son particularmente importantes en lo que respecta a las propiedades mecánicas. Los anillos anuales se forman en la madera de primavera y verano. La madera de verano es más densa y tiene mayor resistencia. Se encuentran rayos de la madera, G, que pueden conducir a una ruptura radial. Las regiones centrales consisten del corazón de la madera, E, el cual transporta poca savia, y savia más blanda de la madera, D, cerca de la corteza. Otras características que no se pueden esquematizar en la figura 29, son las grietas, las cuales son separaciones a lo largo, y rajaduras, que son las marcas entre los anillos de crecimiento anual.

Los dos tipos principales de madera son la dura y la blanda. Las maderas duras, en general, son árboles de hojas anchas y las maderas suaves son coníferas o árboles con hojas en forma de agujas. Cada grupo tiene su microestructura característica. La microestructura de las maderas blandas es más sencilla y se muestra en la figura 28. El 90% de la estructura está compuesta de celdas longitudinales denominadas "tráqueas". Estas tienen aproximadamente 0.254 cm de longitud, 0.00254 cm de diámetro y un espesor de pared cerca de 0.000762 cm. Están cementadas entre sí con otra sustancia orgánica denominada "lignina";

¹⁰ RICHARD A. Flinn, Materiales de ingeniería y sus aplicaciones, p. 355.

estudios recientes han demostrado que está formada de una estructura repetida de dos moléculas complejas.

La mayor densidad de la madera de verano se debe a que las células de forma rectangular son más pequeñas que las de la madera de primavera. Los radios forman una estructura celular horizontal tal como se muestra en la figura 29. También están presentes conductos de resinas. Las diferencias principales en las maderas duras se deben a que tienen tráqueas más pequeñas y además poros abiertos que son más grandes que las tráqueas y están dispersos entre ellas. Estos forman la estructura principal que conduce la savia y constituyen una red permeable en el producto final de la madera.

Las propiedades mecánicas están íntimamente relacionadas con las características estructurales anotadas y al contenido de agua de la estructura, tal como se muestra en la tabla 3. La resistencia es marcadamente menor cuando se mide perpendicularmente a la veta. El módulo de elasticidad es mayor en las maderas duras y aumenta mientras se seca. De toda esta información podemos ver que la estructura de la madera es semejante a un panal de altos polímeros. La debilidad direccional puede reducirse al mínimo al unir dos capas de madera en forma apropiada con un plástico, por ejemplo la madera contrachapada.

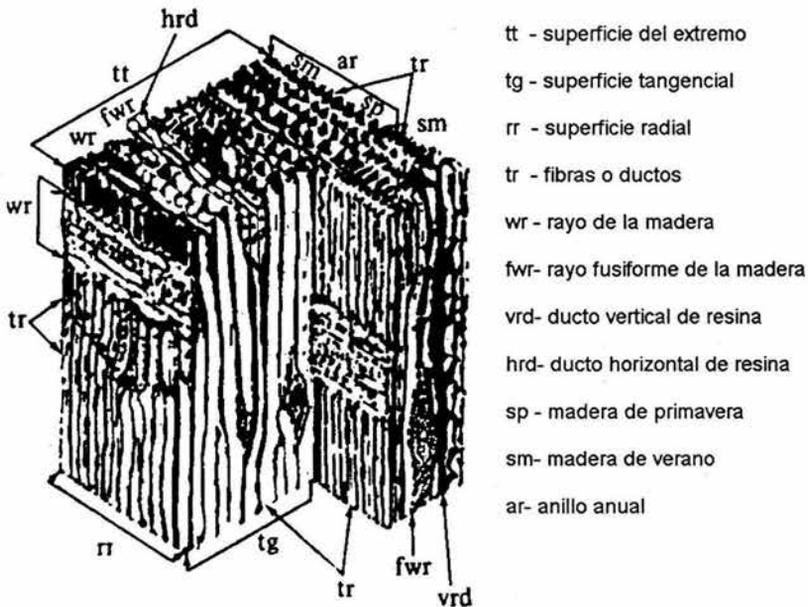


Figura 28. Microestructura de la madera.

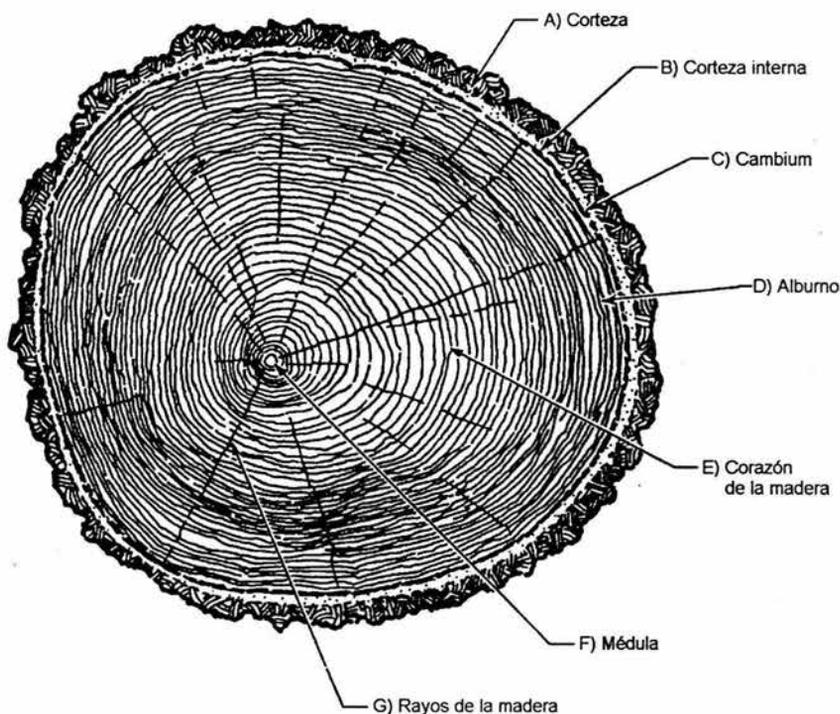


Figura 29. Corte transversal del tronco un árbol.

Madera	Verde					Secado al aire (12% H ₂ O)			
	Agua porcentaje	Gravedad específica	Resistencia a la fluencia lb/pulg ² X 10 ³	Módulo de elasticidad lb/pulg ² X 10 ⁷	Resistencia a la tracción perpendicular al grano, lb/pulg ² X 10 ³	Gravedad específica	Resistencia a la fluencia lb/pulg ² X 10 ³	Módulo de elasticidad lb/pulg ² X 10 ⁶	Resistencia a la tracción perpendicular al grano lb/pulg ² X 10 ³
Maderas duras									
Abedul amarillo	67	0.55	4.2	1.50	0.43	0.62	10.0	2.01	0.92
Nogal	60	0.64	5.7	1.57		0.72	10.7	2.16	
Roble blanco (Oregon)	72	0.64	4.6	1.51	0.94	0.72	6.6	2.28	0.83
Nogal negro	81	0.51	5.4	1.42	0.57	0.55	10.5	1.68	0.69
Maderas blandas									
Cedro blanco del norte	55	0.29	2.6	0.64	0.24	0.31	4.9	0.80	0.24
Abeto Douglas	38	0.40	3.6	1.18	0.33	0.43	6.3	1.40	0.34
Pino blanco del este	68	0.34	3.1	1.02	0.30	0.36	6.0	1.28	0.30

Tabla 3. Propiedades típicas de la madera.

I.2. Características de los polímeros.

Las características que presentan las cadenas poliméricas, tales como la longitud, el peso, la masa, la composición química, la estructura y la distribución de los átomos o grupos de átomos, definen muchas de las propiedades que presentan los materiales poliméricos tal como los conocemos.

Cualquier comportamiento de estos, se puede explicar en función de lo que sucede con las cadenas que los componen. Por ejemplo, la capacidad de los elastómeros para deformarse y poder regresar a su forma primitiva, se encuentra directamente relacionada con los tipos de enlace y configuraciones que predominan entre sus cadenas.

Las moléculas de los polímeros son gigantescas comparadas con las de los hidrocarburos; a causa de su gran tamaño, se denominan macromoléculas. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos mediante enlaces interatómicos covalentes. En la mayoría de los polímeros, estas moléculas forman cadenas largas y flexibles, cuyo esqueleto es una hilera de átomos de carbono. A menudo cada átomo de carbono adyacente se representan esquemáticamente en dos dimensiones figura 30.

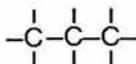


Figura 30. Representación esquemática de una hilera de átomos de carbono.

Estas largas cadenas están compuestas de entidades estructurales denominadas unidades monoméricas o unidades de monómero que se repiten sucesivamente a lo largo de la cadena. La partícula "mero" procede de la palabra griega *meros*, que significa parte. El término polímero se acuñó para designar muchas unidades monoméricas, mientras que la definición de: "unidad monomérica" se refiere a la unidad que se repite en una cadena de polímero, figura 31, "monomero", se usa en el contexto de una molécula que consiste en una sola unidad monomérica.

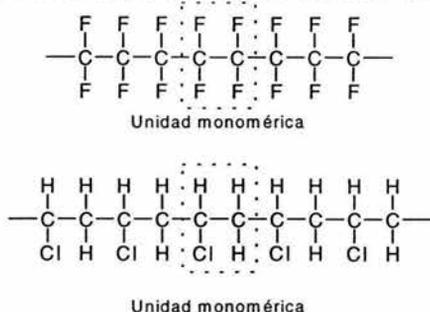


Figura 31. Estructuras de la unidad monomérica y de la cadena para: (a) politetrafluoretileno y (b) cloruro de polivinilo.

I.2.1. Longitud de la cadena polimérica.

En la figura 32, se muestra la estructura química del polietileno. Esta representación es útil para un químico, pero no explica de manera exacta la organización de la molécula del polietileno. En realidad, la molécula existe en tres dimensiones, y los cuatro enlaces que conectan cada átomo de carbono a sus vecinos están orientados simétricamente hacia las esquinas de un tetraedro, formando ángulos de 109.5° entre sí.¹¹

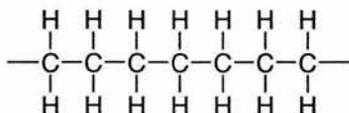


Figura 32. Estructura química del polietileno.

Esto puede representarse en un dibujo tridimensional, figura 33. La longitud de enlaces carbono-hidrógeno (C-H) es de 154 pm (1.54×10^{-12} m), si con esta cadena se forma una línea recta de 1000 unidades, se obtiene una longitud de 1.3×10^{-5} m.

El enlace C-H no cambia en longitud ni su ángulo, pero tiene capacidad de girar; como resultado se tienen largas cadenas que son flexibles. Fácilmente se repliegan y se enredan una con otra y sus propiedades físicas resultan de esta masa enmarañada.

Una masa de polímero se asemeja a una bola de cordones enmarañados formada por muchas piezas de cordones de diferentes tamaños. Una masa de polímero tiene moléculas de diferente número de unidades.

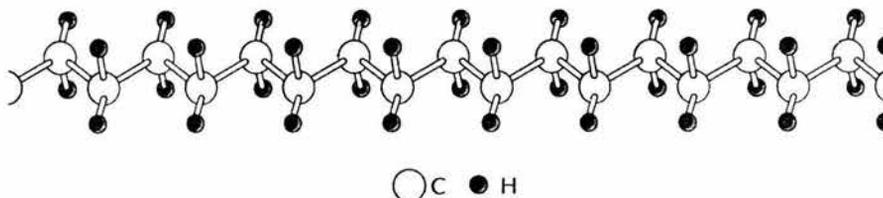


Figura 33. Estructura tridimensional de una molécula de polietileno.

I.2.2. Peso molecular.

Los polímeros de cadena larga tienen pesos moleculares extremadamente grandes. Durante la polimerización, cuando se sintetizan estas macromoléculas a

¹¹ MORTON Jones, Procesamientos de plásticos, Pág. 15.

partir de moléculas más pequeñas, no todas las cadenas de polímero crecen la misma longitud: resulta una distribución de longitudes de cadena o pesos moleculares¹². Generalmente se especifica un peso molecular medio, el cual se determina midiendo varias propiedades físicas, como la viscosidad o la presión osmótica.

El peso molecular medio numérico, M_n , se obtiene distribuyendo las cadenas en una serie de intervalos de tamaño y luego determinando la fracción del número total de cadenas correspondientes a cada intervalo de tamaño, figura 34. Este peso molecular medio numérico se expresa como:

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \quad \dots(1)$$

Donde, M_i representa el peso molecular medio del intervalo de tamaño i , y x_i es la fracción del número total de cadenas dentro del correspondiente intervalo de tamaño.

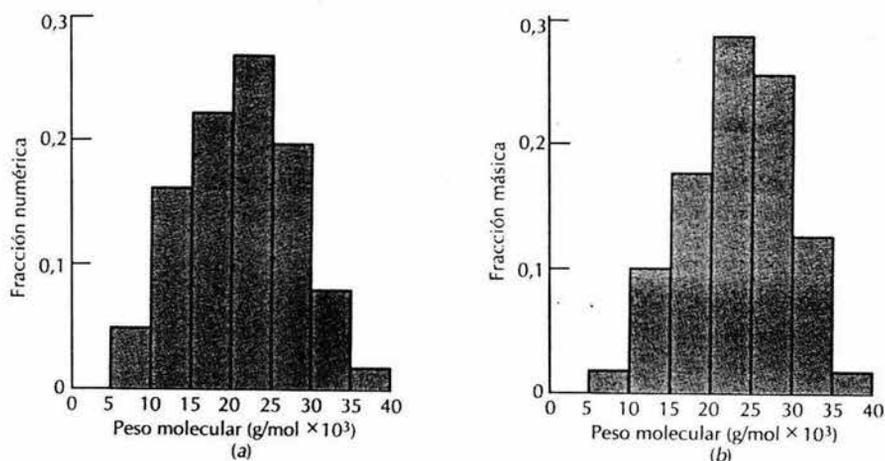


Figura 34. Hipotéticas distribuciones de tamaños de las moléculas poliméricas basadas en las fracciones (a) numéricas y (b) másicas de las moléculas.

El peso molecular medio másico, M_w , se basa en el peso de la fracción de moléculas incluidas dentro de varios intervalos de tamaños figura 34 b), se calcula según:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i \quad \dots(2)$$

¹² WILLIAM D. Callister Intro...p. 467.

donde ahora M_i denota el peso molecular dentro del intervalo de tamaño i , mientras w_i significa el peso de la fracción de moléculas del intervalo situadas dentro del correspondiente intervalo de tamaños. En la figura 35, se muestra una distribución de peso molecular típica junto con los promedios del peso molecular.

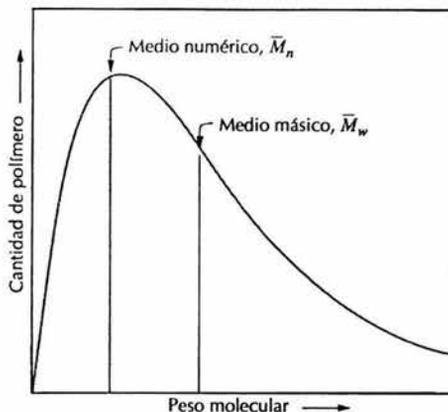


Figura 35. Distribución de pesos moleculares de un polímero típico.

1.2.3. Grado de polimerización.

Una forma alternativa para expresar el tamaño medio de cadena de un polímero es el grado de polimerización n , que representa el número medio de unidades monoméricas en una cadena. Existen tanto el grado de polimerización medio numérico (n_n) como el grado de polimerización medio másico (n_w):

$$n_n = \frac{\bar{M}_n}{m} \quad \dots(3)$$

$$n_w = \frac{\bar{M}_w}{m} \quad \dots(4)$$

donde M_n y M_w son el peso molecular medio numérico y medio másico antes definidos y m es el peso molecular de la unidad monomérica.

En un copolímero con dos o más unidades monoméricas diferentes, m se calcula:

$$\bar{m} = \sum f_j m_j \quad \dots(5)$$

En esta expresión, f_j y m_j son la fracción de cadenas y el peso molecular de la unidad monomérica j .

I.2.4. Masa molar de los polímeros.

Hay muchos tipos métodos para determinar un valor promedio de la masa molar. A continuación se describe un uso muy difundido debido a que muestra cómo se utilizan análisis simples para encontrar una propiedad fundamental del polímero. En el método se usa la viscosidad de la solución.¹³ Cuando se disuelve un polímero en un disolvente, se provoca un incremento notable en su viscosidad. Es posible medir la viscosidad del disolvente puro y de sus soluciones de concentración conocida si se mide el tiempo que tarda en fluir a través de un tubo capilar. Si el tiempo de flujo para el disolvente es t_σ y para una solución de concentración C, es t, puede calcularse ciertos valores.

$$\text{Viscosidad relativa} \quad \eta_r = \frac{\eta_{\text{solución}}}{\eta_{\text{solvente}}} = \frac{t}{t_\sigma} \quad \dots(6)$$

$$\text{Viscosidad específica} \quad \eta_{\text{esp}} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_\sigma}{t_\sigma} \quad \dots(7)$$

$$\text{Viscosidad reducida} \quad \eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad \dots(8)$$

$$\text{Viscosidad inherente} \quad \eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_r}{C} \quad \dots(9)$$

$$\text{Viscosidad intrínseca} \quad [\eta] = \left[\frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \right]_{C \rightarrow 0} = \left[\frac{\ln \eta_r}{C} \right]_{C \rightarrow 0} \quad \dots(10)$$

De esta forma el peso molecular M se encuentra por medio de la fórmula de Mark-Houwink:¹⁴

$$[\eta] = KM^a \quad \dots(11)$$

Donde K y a son constantes que se determinan experimentalmente y que se pueden encontrar en textos especializados, en la tabla 4¹⁵ se dan los valores para algunos polímeros así como los disolventes usados.

¹³ MORTON Jones, Procesamientos..., cit., p.18

¹⁴ MORTON, Jones, Procesamientos..., Cit. Op. p. 19

¹⁵ RAMOS, Carpio M. A., Ingeniería de los materiales plásticos, p. 41

Polímero	Disolvente	T °C	K x 10 ⁵	a
Goma natural	Benceno	30	10.5	0.74
Nylon 6,6	Ac. Fórmico/Agua	25	32.8	0.74
Poliacrilato de estilo	Acetona	30	4.2	0.66
Poliisobuteno	Benceno	24	107.0	0.50
Pliisobuteno	Ciclohexano	30	27.6	0.69
Poliacrilato de metilo	Benceno	20	5.5	0.76
Poliestireno	Etilbenceno	25	17.6	0.68
Alcohol polivinilico	Agua	30	66.6	0.64
Poliacetato de vinilo	benceno	30	22.0	0.65

Tabla 4. Valores de las constantes de la ecuación de Mark-Houwink.

1.2.5. Composición química¹⁶.

La química orgánica utiliza muchos métodos para poder determinar que átomos o grupos funcionales componen a la cadena del polímero y donde se encuentran, pero desde el punto de vista de la composición química, muchos laboratorios han adoptado el uso de espectroscopia infrarroja. En esta técnica el polímero es disuelto en un solvente o cubierto con una película, una fuente de energía infrarroja pasa a través de la solución o de la película, y la energía infrarroja transmitida es medida y registrada.

Con una nueva forma de este proceso, espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier, FTIRS, (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), las películas y revestimientos orgánicos en sólidos pueden ser analizados usando la difracción de un haz infrarrojo y registrar los cambios en ese haz reflejado. Cada componente funcional de la cadena del polímero exhibirá un pico característico que puede ser identificado por comparación con composiciones estándares conocidas.

La amplitud del pico provee un análisis cuantitativo. Una curva típica IR se muestra en la figura 36. La determinación exacta de la estructura atómica de un polímero es muy complicada; en muchos casos, un nuevo polímero puede estar en uso comercial después de análisis completos de la estructura que lo conforma.

¹⁶ KENNETH, G. Budinski, Engineering Cit. Op. p. 62.

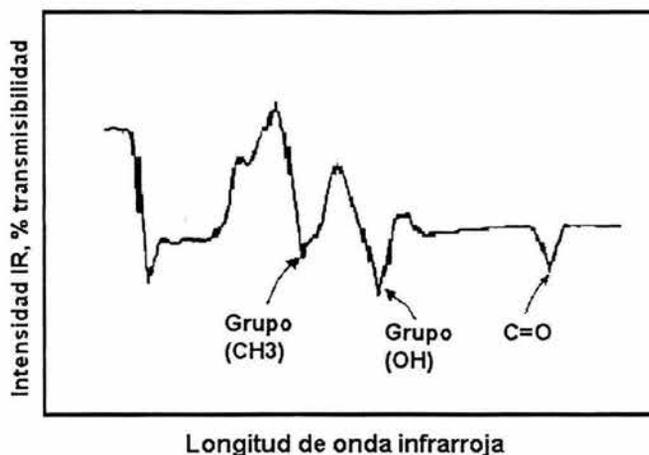


Figura 36. Espectroscopía infrarroja para el análisis de polímeros.

I.2.6. Estructura molecular¹⁷.

Las características físicas de un polímero no sólo dependen del peso molecular y de la forma, sino que también de las diferencias en la estructura de las cadenas moleculares. Las técnicas modernas de síntesis de polímeros permiten un gran control sobre varias posibilidades estructurales. En esta sección se discuten varias estructuras moleculares, entre ellas las lineales, las ramificadas, entrecruzadas y reticuladas, y también varias configuraciones isométricas.

I.2.6.1. Polímeros lineales.

En un polímero lineal las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles y se comportan como una masa de fideos, esquematizada en la figura 37 a), donde cada círculo representa una unidad monomérica. Las cadenas de los polímeros lineales pueden unirse entre sí por fuerzas de Van der Waals, el polietileno, el cloruro de polivinilo, el poliestireno, el poli(metacrilato de metilo), el nylon y los fluorocarbonos son algunos polímeros de estructura lineal.

I.2.6.2. Polímeros ramificados.

Cuando se sintetizan polímeros cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias, como está esquematizado en la figura 37 b);

¹⁷ WILLIAM D Callister, cit p. 473

estos, son los llamados polímeros ramificados. Las ramas, que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero. La eficacia del empaquetamiento de la cadena se reduce con las ramificaciones y, por tanto, también disminuye la densidad del polímero.

I.2.6.3. Polímeros entrecruzados.

En los polímeros entrecruzados, cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, como esta representado en la figura 37 c). El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura. A menudo el entrecruzamiento va acompañado por la adición mediante enlace covalente de átomos o moléculas a las cadenas. Muchos de los materiales elásticos de caucho están entrecruzados. En la sección 16.14 se describe el proceso que experimenta el caucho, proceso denominado vulcanización.

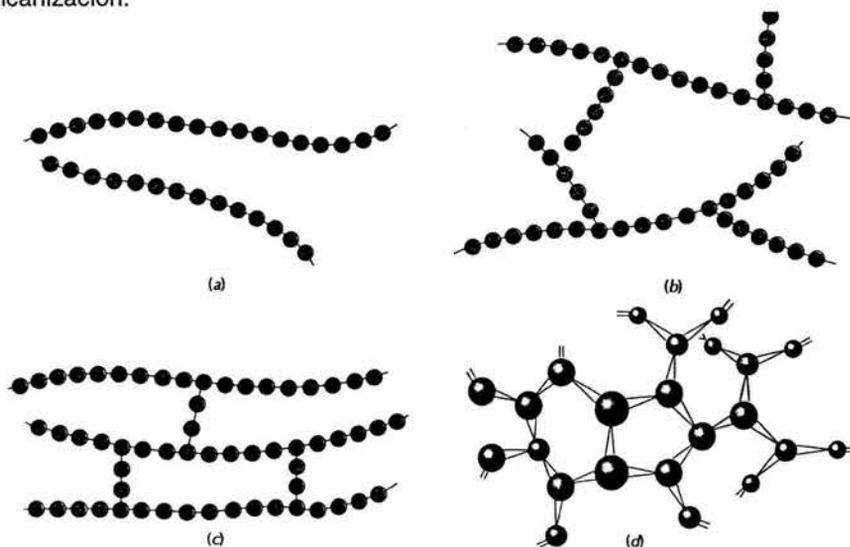


Figura 37. Representación esquemática de estructuras moleculares: (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada y (d) reticulada (tridimensional). Los círculos representan unidades monoméricas.

I.2.6.4.

Polímeros reticulados.

Las unidades monoméricas trifuncionales, que tienen tres enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales, figura 37 d) en lugar de las cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bifuncionales. Los polímeros compuestos por unidades trifuncionales se denominan polímeros reticulados. Un polímero entrecruzado, prácticamente, se puede clasificar como polímero reticulado. Los polímeros epoxi y los fenol-formaldehído pertenecen a este grupo.

Conviene recordar que algunos polímeros no pertenecen a un solo grupo; por ejemplo, un polímero predominantemente lineal puede tener algún número limitado de ramas y de entrecruzamiento o de reticulación bidimensional.

I.2.7. Configuraciones moleculares.¹⁸

En los polímeros que tienen más de un átomo o grupo de átomos enlazados a la cadena principal, la regularidad y simetría de la disposición de este grupo repercute significativamente en sus propiedades. Al considerar la unidad monomérica de la figura 38, donde R representa un átomo o grupo de átomos diferente del hidrógeno, por ejemplo, Cl, CH₃; se pueden presentar dos configuraciones.

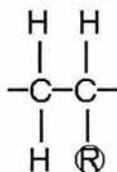


Figura 38. Unidad monomérica con un grupo sustituyente R.

Una posible disposición, es la colocación de R en carbonos alternos, a esta configuración¹⁹ se le designa como cabeza-cola; figura 9.

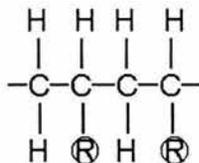


Figura 39. Configuración cabeza-cola.

La otra configuración posible, cabeza-cabeza, aparece cuando los grupos R se enlazan con átomos de carbono contiguos, figura 40.

¹⁸ WILLIAM D. Callister, cit. p.

¹⁹ El término configuración se refiere a la disposición de las unidades a lo largo del eje de la cadena, o a las posiciones de los átomos que sólo se alternan por escisión y posterior formación de enlaces primarios.

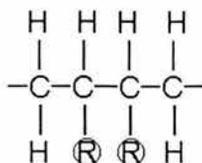


Figura 40. Configuración cabeza-cabeza.

En la mayoría de los polímeros predomina la configuración cabeza-cola, debido a que en la configuración cabeza-cabeza aparece repulsión polar entre grupos R. Las moléculas de polímeros que tienen la misma composición y varias configuraciones atómicas constituyen el fenómeno denominado isometría. Dos subclases isoméricas, la estereoisomería y la isomería geométrica, son los temas a discutir en los siguientes párrafos.

I.2.7.1. Estereoisomería.²⁰

Si se observan los tres dibujos de la figura 41, se ve que son posibles tres variantes, dependiendo de la regularidad de la disposición de los grupos químicos. La estereoisomería indica la situación de los átomos enlazados en el mismo orden (cabeza-cola) pero con diferente disposición espacial.

La disposición más regular, la que tiene todos los grupos R en un mismo lado, se llama configuración isotáctica. Aquella en la cual alternan los grupos R y H se denomina configuración sindiotáctica y cuando los grupos se hallan dispuestos al azar, la configuración es atáctica.

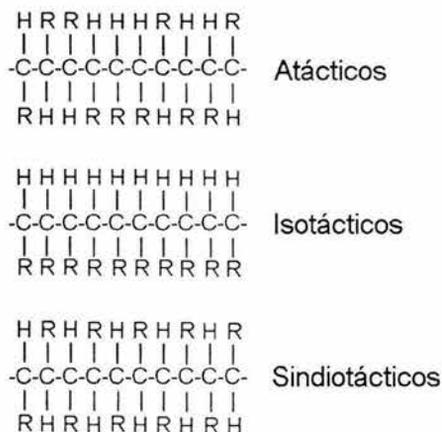


Figura 41. Configuraciones estereoisoméricas.

²⁰ MORTON Jhones, Procesamientos..., cit. p. 21.

Los métodos antiguos de elaboración de polímeros por adición que usualmente utilizan elevadas temperaturas y presiones, generan distribuciones atácticas, pero los métodos más recientes en los que se utilizan las técnicas creadas por Ziegler y Natta, producen polímeros estereorregulares.²¹ Estos métodos se efectúan a bajas presiones y temperaturas y se utilizan catalizadores especiales para lograr mayor rendimiento.

La razón de que las propiedades físicas de los polímeros estereorregulares sean mejores, es porque la distribución ordenada permite la formación de regiones cristalinas en la morfología del polímero, característica que se describirá más adelante.

La conversión de un estereoisómero en otro (p. ej., isotáctico a sindotáctico) no es posible por la simple rotación del enlace. Estos enlaces primero se deshacen y, después de una rotación apropiada, se vuelven a constituir.

En realidad, los polímeros específicos no presentan una sola configuración, pero la forma predominante depende del método de síntesis.

I.2.7.2. Isomería geométrica.

En las unidades monoméricas que tienen dobles enlaces entre átomos de carbono son posibles otras importantes configuraciones de la cadena: los isómeros geométricos. Los átomos o radicales unidos a los carbonos que intervienen en el doble enlace pueden situarse en el mismo lado o lados opuestos de la cadena. Al considerar la unidad monomérica del isopreno con la estructura, que se muestra en la figura 42; se aprecia que el grupo CH_3 y el átomo H se sitúan al mismo lado de la cadena. Esta estructura se denomina *cis*²² y el isómero resultante es el *cis*-isopreno o caucho natural.

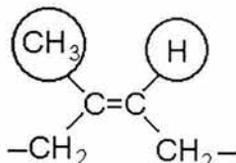


Figura 42. Unidad monomérica del *cis*-isopreno.

La alternativa, con CH_3 y H en lados opuestos de la cadena, es la estructura *trans*. El *trans*-isopreno, figura 43, a veces denominado gutapercha, tiene propiedades muy diferenciadas del caucho natural como consecuencia de la alteración de la configuración. La conversión de *trans* a *cis* o viceversa, no es posible, ya que el doble enlace es excesivamente rígido y no permite la rotación de la cadena.

²¹ MORTON, Jones, Procesamientos..., cit., p.23

²² WILLIAM D Callister cit., p. 476.

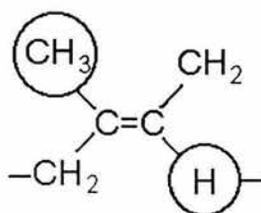


Figura 43. Unidad monomérica del trans-isopreno

Resumiendo lo dicho en las secciones precedentes, las moléculas poliméricas se caracterizan por el tamaño, la forma y la estructura. El tamaño molecular se relaciona con el grado de torsión, doblado y plegado de la cadena. La estructura molecular depende de modo de unión de las unidades estructurales entre sí. Son posible, por un lado, las estructuras lineal, ramificada, entrecruzada y reticulada y, por otro, varias configuraciones isoméricas: isotáctica, sindotáctica, atáctica, cis y trans. Estas características moleculares se presentan en el cuadro sinóptico de la figura 44. Se observa que algunos elementos estructurales no son excluyentes y por este motivo se necesita especificar la estructura molecular en función de más de un elemento. Por ejemplo, un polímero lineal también puede ser isotáctico.

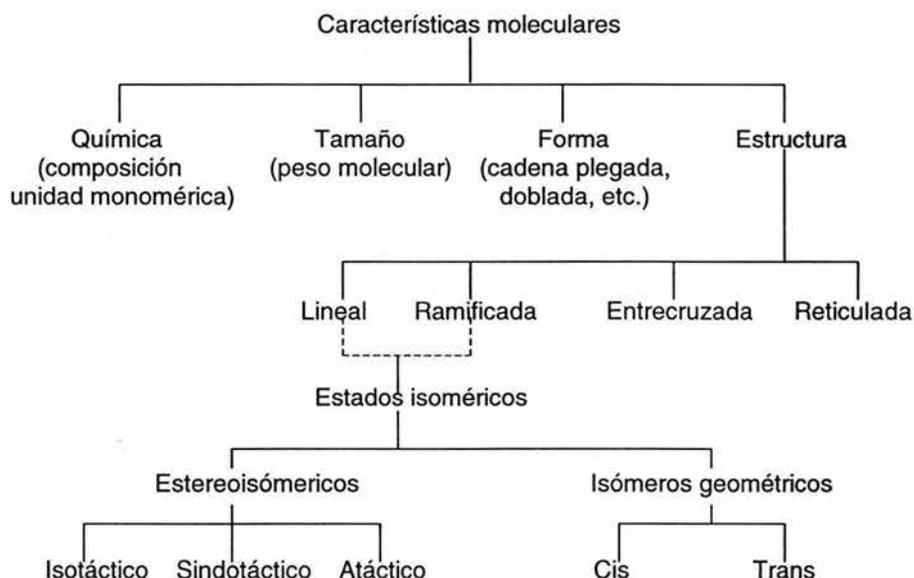


Figura 44. Esquema de la clasificación de las características de las moléculas poliméricas.

I.2.8. Copolímeros.

En los copolímeros se utilizan dos (u, ocasionalmente, tres) tipos diferentes de monómeros en un polímero simple, para obtener propiedades especiales. Un ejemplo es la serie de copolímeros etileno-propileno en el cual se co-polimerizan los monómeros de etileno y propileno en proporciones variables para dar propiedades diferentes al polímero. Un polímero formado casi únicamente por propileno, con alrededor de 10% de etileno, se comporta como el propileno; pero mejora su comportamiento a bajas temperaturas, a cambio de una pequeña pérdida de rigidez.

Las cadenas de copolímeros pueden organizarse de diversas maneras²³, las cuales se muestran en la figura 45. Los copolímeros aleatorios tienen sus unidades comonoméricas dispuestas aleatoriamente en la cadena del polímero. En los copolímeros de bloque se controla la reacción de polimerización para permitir que muchas unidades consecutivas en la cadena sean las mismas.

Así, un copolímero en bloques de etileno-propileno tendría tramos alternados de unidades de etileno y unidades de propileno. Si las unidades se alternan de manera simple, el resultado es un copolímero alternante. Cuando el segundo tipo de monómero forma una cadena ramificada y se une en un sitio activo con la cadena principal se genera una distribución diferente que se llama co-polímero de injerto.

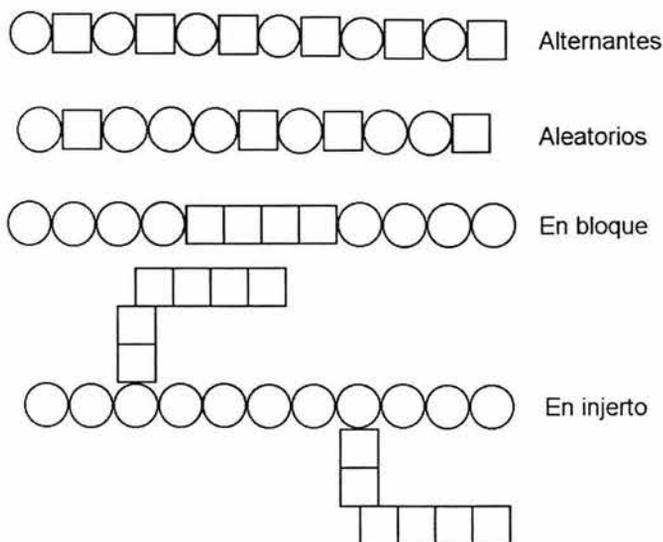


Figura 45. Diversos tipos de copolímeros.

²³ MORTON, Jones, Procesamientos..., cit., p.21

I.3 Clasificación de los polímeros.

Los polímeros pueden ser clasificados en dos categorías de acuerdo a sus características a elevadas temperaturas. En esta clasificación existen dos subdivisiones: los polímeros termoplásticos y los polímeros termoestables.²⁴ La figura 46, muestra como los materiales poliméricos pueden ser divididos en varias categorías tomando en cuenta sus características de uso y su origen.

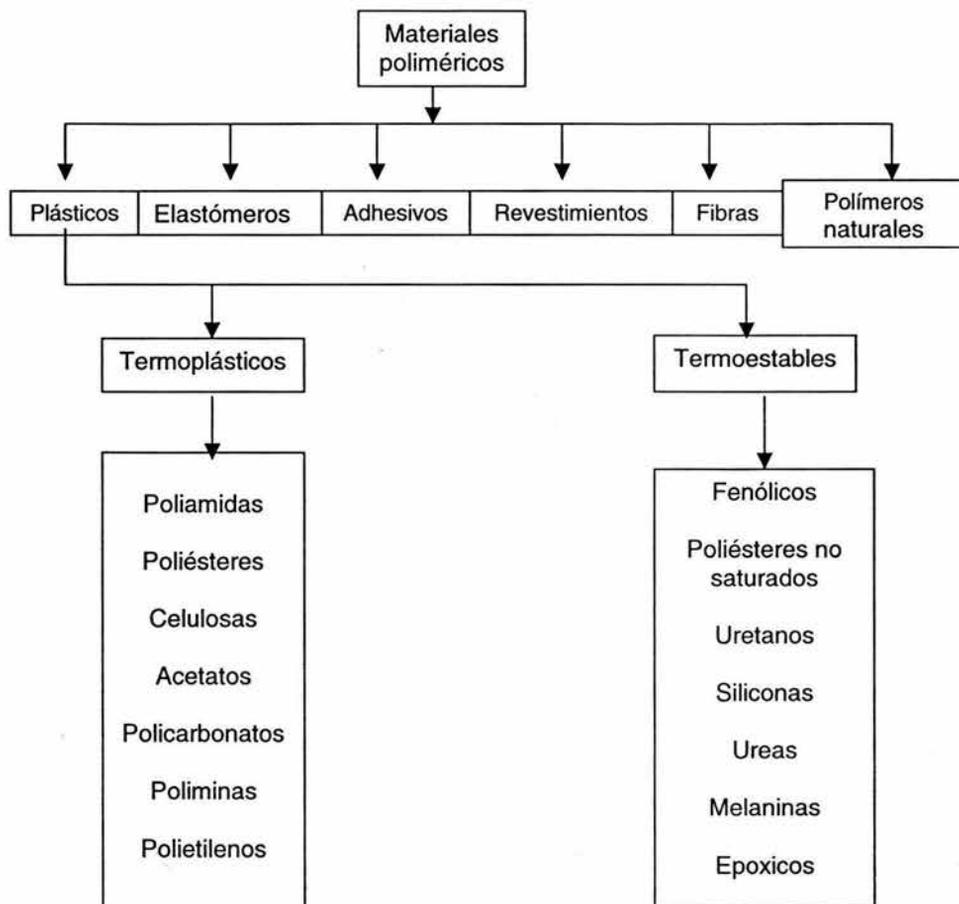


Figura 46. Clasificación de los materiales poliméricos.

²⁴ KENNET, G. Budinski, Engineering ..., cit. Pág. 64

I.3.1. Polímeros termoplásticos.

Los polímeros termoplásticos se ablandan y funden al calentarse; y se endurecen al enfriarse; el polímero solidificado puede recalentarse tantas veces como se desee y este regresará a la misma entidad. La mayoría de los polímeros lineales y los que tienen estructuras ramificadas con cadenas flexibles son termoplásticos.

Normalmente, las piezas hechas de polímeros termoplásticos, se fabrican con la aplicación simultánea de calor y de presión. A escala molecular, a medida que la temperatura aumenta, la fuerza de los enlaces secundarios se debilita, debido a que la vibración molecular crece, esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo. Algunos de los polímeros termoplásticos se muestran en la tabla 5,²⁵ así como sus aplicaciones y marcas registradas.

I.3.2. Polímeros termoestables.

Los polímeros termoestables se endurecen al calentarse y no se ablandan al continuar calentando, una vez que han sido formados por fundición o por inyección a alta temperatura, este no se fundirá o fluirá recalentándolo. Esto se debe a que al iniciar el tratamiento térmico, para conformar la pieza, se origina entrecruzamiento covalente entre las cadenas moleculares contiguas. Estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas.²⁶

Generalmente el entrecruzamiento es extenso: del 20 al 50% de las unidades monoméricas de las cadenas están cruzadas. Sólo el calentamiento a temperaturas excesivamente elevadas causa rotura de estos enlaces cruzados. Cuando se recalienta este material, se quema, o en muchos casos se sublima; es por esto, que los materiales termoestables no pueden ser reciclados.

²⁵ WILLIAM, D. CALLISTER, Ciencia e ing..., cit., p 498.

²⁶ KENNET G. Budinski, Engineering..., cit. p. 65

Tipo de material	Marcas registradas	Características de las principales aplicaciones	Aplicaciones típicas
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	Marbon, Cicolac, Lustran, Abson	Gran resistencia y tenacidad; resistente a la distorsión térmica; buenas propiedades eléctricas; inflamable y soluble en disolventes orgánicos	Recubrimiento de interiores de frigoríficos; cortacéspedes y equipos de jardinería, juguetes y dispositivos de seguridad de carreteras
Acrílicos [poli(metacrilato de metilo)]	Lucite, Plexiglas	Extraordinaria transmisión de la luz y resistencia a la degradación ambiental; propiedades mecánicas regulares	Lentes, ventanas de avión, material para dibujar, letreros exteriores
Fluorocarbonos (PTFE o TFE)	TFE, Teflon TFE, Halon	Químicamente inertes en la mayoría de los ambientes; excelentes propiedades eléctricas; bajo coeficiente de fricción; se pueden utilizar hasta los 260°C; nula o despreciable fluencia a temperatura ambiente	Aislamientos anticorrosivos, tuberías y válvulas químicamente resistentes, cojinetes, recubrimientos antiadherentes, componentes eléctricos expuestos a elevadas temperaturas
Nylon	Zytel, Plaskon	Buenas resistencias mecánica y a la abrasión y tenacidad; bajo coeficiente de fricción; absorbentes del agua y de otros líquidos	Cojinetes, engranajes, levas, palancas y recubrimientos de alambres y cables.
Policarbonatos	Merlon, Lexan	Dimensionalmente estables; baja absorción del agua; transparencia; gran resistencia al impacto y ductilidad; extraordinaria resistencia química	Cascos de seguridad, lentes, globos para alumbrado, bases para películas fotográficas
Polietileno	Alathon, Petrothene, Hi-fax	Químicamente resistentes y eléctricamente aislantes; blandos y bajo coeficiente de fricción; baja resistencia mecánica y poca resistencia a la degradación ambiental	Botellas flexibles, juguetes, vasos, carcasas de pilas, cubiteras, láminas para embalaje
Polipropileno	Pro-fax, Tenite, Moplen	Resistencia a la distorsión térmica; excelentes propiedades eléctricas y resistencia a la fatiga; químicamente inerte; relativamente barato; poca resistencia a la radiación ultravioleta	Botellas esterilizables, láminas para embalaje, televisores, maletas
Poliestireno	Styron, Lustrex, Rexolite	Excelentes propiedades eléctricas y claridad óptica; buena estabilidad térmica y dimensional; relativamente económico	Tejados, electrodomésticos, carcasas de pilas, juguetes, paneles de alumbrado doméstico
Vinilos	PVC, Pliovic, Saran, Tygon	Materiales para aplicaciones generales y económicas; ordinariamente rígidos pero con plastificantes se vuelve flexible; a menudo copolimerizado; susceptible a la distorsión térmica	Recubrimientos de suelos, tuberías, recubrimientos aislantes de hilos eléctricos, mangas de riego, discos fonográficos
Poliéster (PET)	Mylar, Celanar, Dacron	Una de las películas plásticas más blandas; excelentes resistencias a la fatiga, a la torsión, a la humedad, a los ácidos, a los aceites y a los disolventes	Cintas magnetofónicas, paños, encordelado de neumáticos, botellas de bebidas gaseosas

Tabla 5. Marcas registradas, características y aplicaciones típicas de los polímeros termoplásticos.

Los polímeros termoestables generalmente son más duros, más resistentes y más frágiles que los termoplásticos y tienen mejor estabilidad dimensional. La mayoría de los polímeros entrecruzados y reticulados, como el caucho vulcanizado, los epoxi y las resinas fenólicas y de poliéster, son termoestables. A continuación se muestra, en la tabla 6²⁷, algunos de los polímeros termoestables más utilizados y sus marcas registradas.

<i>Tipo de material</i>	<i>Marcas registradas</i>	<i>Características de las principales aplicaciones</i>	<i>Aplicaciones típicas</i>
Epoxis	Araldite Epon, Epi-rez,	Excelente combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión; dimensionalmente estables; buena adherencia; relativamente baratos; buenas propiedades eléctricas.	Enchufes, adhesivos recubrimientos protectores, láminas reforzadas con fibra de vidrio
Fenólicos	Bakelite, Durez, Resinox	Excelente estabilidad térmica hasta los 150°C; barato, susceptible de formar materiales compuestos con muchas resinas, material de relleno, etc..;	Carcasas de motores, teléfonos, distribuidores de automóvil (DELCO), accesorios eléctricos
Poliésteres	Selectron, Laminac, Paraplex	Se puede utilizar a temperaturas ambiente o elevada; se suele reforzar con fibras	Cascos, barcos pequeños, paneles de automóvil, sillas, ventiladores
Siliconas	DC resins Paraplex	Excelentes propiedades eléctricas; químicamente inerte, pero atacable por el vapor; extraordinaria resistencia al calor; relativamente económico	Láminas y cintas aislantes a elevadas temperaturas

Tabla 6. Marcas registradas, características y aplicaciones típicas de algunos materiales termoestables.

I.4. Elastómeros.

Un polímero se clasifica como elastómero si cumple con los siguientes criterios: (1) Debe cristalizar con dificultad, pues los elastómeros son amorfos. (2) Las rotaciones de los enlaces de las cadenas deben ser relativamente libres para facilitar la respuesta de las cadenas enrolladas al aplicar un esfuerzo. (3) Para que los elastómeros experimenten una gran deformación elástica, el inicio de la deformación plástica debe retrasarse. La restricción de la movilidad que origina el entrecruzamiento de las cadenas contribuye a este objetivo.

El entrecruzamiento actúa impidiendo el deslizamiento mutuo de las cadenas que se encuentran unidas. La figura 47 ilustra el significado del entrecruzamiento en los procesos de deformación. En la mayoría de los elastómeros el

²⁷ WILLIAM, D. CALLISTER, Ciencia e ing..., cit. p. 498.

entrecruzamiento se realiza por el proceso denominado vulcanización, proceso que se verá en los siguientes párrafos (4) Finalmente, los elastómeros deben estar por encima de la temperatura de transición vítrea. La menor temperatura a la cual persiste el comportamiento elastomérico es T_g , que para muchos elastómeros está comprendida entre -50 y -90 °C. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, un elastómero se fragiliza.

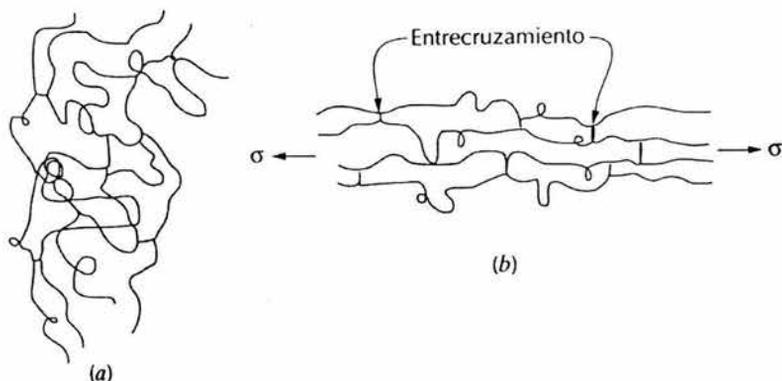


Figura 47. Representación esquemática de una cadena molecular de un polímero entrecruzado: (a) en ausencia de esfuerzo y (b) durante la deformación elástica como respuesta a un esfuerzo aplicado.

I.4.1. Vulcanización.

El proceso de entrecruzamiento en los elastómeros se denomina vulcanización, que consigue mediante una reacción química no reversible que generalmente se lleva a cabo a elevada temperatura. En la mayoría de las reacciones de vulcanización, se añaden compuestos de azufre al elastómero en caliente.²⁸ Los átomos de azufre unen cadenas vecinas formando enlaces entrecruzados.

Por ejemplo, el entrecruzamiento mediante puentes de azufre tiene lugar en el poliisopreno de acuerdo con la reacción que se ilustra en la figura 48. El caucho sin vulcanizar es blando y pegajoso y tiene poca resistencia a la abrasión. Mediante la vulcanización aumenta el módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la resistencia a la degradación por oxidación.

²⁸ WILLIAM D. Callister, cit. p. 518.

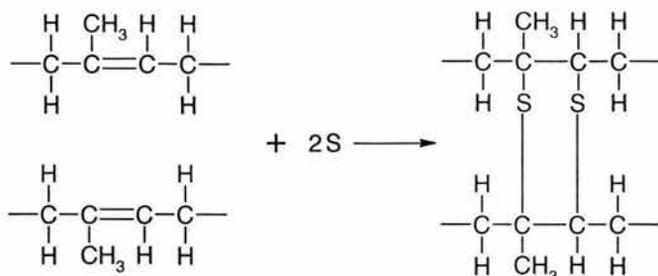


Figura 48. Reacción de vulcanización del poliisopreno, en el cual se emplean átomos de azufre, para obtener el entrecruzamiento de las cadenas.

La magnitud del módulo de elasticidad es directamente proporcional a la densidad de enlaces entrecruzados. Para producir un caucho capaz de experimentar grandes deformaciones sin que se rompan los enlaces primarios de la cadena, debe haber relativamente pocos enlaces entrecruzados y estar muy separados.

Los cauchos útiles resultan de mezclar de 1 a 5 partes (en peso) de azufre y 100 partes de caucho. Aumentando el contenido en azufre se endurece el caucho y se reduce su elasticidad. Como el material elastomérico tiene enlaces entrecruzados, es un material termoestable por naturaleza.

1.4.2 Tipos de elastómeros²⁹.

El caucho natural se utiliza en gran escala porque tiene una buena combinación de propiedades, sin embargo, el elastómero sintético más importante es el SBR, utilizado en neumáticos de coches, reforzado con negro de humo. NBR es otro elastómero sintético común, que tiene alta resistencia a la degradación y al hinchamiento.

Para la mayoría de las aplicaciones, por ejemplo, los neumáticos de automóvil las propiedades mecánicas incluso del caucho vulcanizado, no son satisfactorias en términos de la resistencia a la tracción, abrasión, resistencia a la torsión y dureza.

Estas propiedades se pueden modificar mediante aditivos tales como el negro de humo. Además, las técnicas actualmente utilizadas para la conformación de componentes de caucho son esencialmente las mismas que para los plásticos: moldeo por compresión, extrusión y otras.

Finalmente se mencionan las siliconas como elastómeros. En este material, la cadena de átomos de carbono se ha sustituido por una cadena de átomos alternados de silicio y de oxígeno, figura 49.

²⁹ WILLIAM D Callister Ciencia e Ing... cit., p. 519.

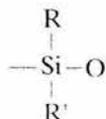


Figura 49. Unidad monomérica básica de las siliconas.

Donde R y R' representan átomos tales como el hidrógeno o grupos de átomos tales como CH₃. Por ejemplo, el polidimetilsiloxano tiene la unidad monomérica mostrada en la figura 50.

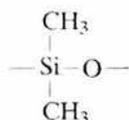


Figura 50. Unidad monomérica del polidimetilsiloxano.

Como todos los elastómeros, estos materiales tienen enlaces cruzados. Los elastómeros de silicona poseen un alto grado de flexibilidad a baja temperatura (hasta -90 °C) y son estables a temperaturas de 250 °C. Además, son resistentes a la degradación ambiental y a los aceites lubricantes. Otra característica atractiva de los elastómeros de silicona es que vulcanizan a temperatura ambiente (caucho RTV).

A continuación en la tabla 7³⁰, se dan las características y marcas de cinco de los principales elastómeros que se producen actualmente.

³⁰ WILLIAM Callister, Ciencia e ..., cit., p.520.

Tipo de material	Marcas registradas	Elongación (%)	Intervalo de temperaturas [°C (°F)]	Características de las principales aplicaciones	Aplicaciones típicas
Poliisopreno natural	Natural Rubber (NR)	500-700	-55 hasta 120 (-65 hasta 250)	Excelentes propiedades físicas; buena resistencia al corte, a la excavación y a la abrasión; baja resistencia al calor, al ozono y al aceite; buenas propiedades eléctricas	Neumáticos para coches y tubos; tacones y suelas de zapatos; juntas
Estireno-butadieno (copolímero)	GRS, Buna S (SBR)	450-500	-60 hasta 120 (-75 hasta 250)	Buenas propiedades físicas; excelente resistencia a la abrasión; poco resistente a la degradación ambiental, al aceite o al ozono; buenas propiedades eléctricas pero no excepcionales	Como el caucho natural
Acronitrilo-butadieno (copolímero)	Buna A, Nitrile (NBR)	400-600	-50 hasta 150 (-60 hasta 300)	Excelente resistencia a los aceites minerales, vegetales y animales; malas propiedades a baja temperatura; propiedades eléctricas no excepcionales	Mangueras para aceite, gasolina y reactivos químicos líquidos; juntas herméticas y aros tóricos; tacones y suelas; juntas
Cloropreno	Neoprene (CR)	100-800	-50 hasta 105 (-60 hasta 225)	Excelente resistencia al ozono, al calor y a la degradación ambiental; buena resistencia al aceite; excelente resistencia a la llama; en aplicaciones eléctricas es preferible el caucho natural	Alambres y cables; recubrimientos internos de tanques para productos químicos; correas, mangueras, juntas y juntas herméticas
Polisiloxano	Silicone (SIL)	600	-90 hasta 250 (-130 hasta 480)	Excelente resistencia a temperaturas elevadas y bajas; poca resistencia mecánica; excelentes propiedades eléctricas	Aislantes para alta y baja temperatura; juntas herméticas, diafragmas; tubos para usos alimentarios y médicos

Tabla 7. Características y aplicaciones típicas de cinco elastómeros

1.5. Mecanismos de polimerización.

La síntesis de polímeros de pesos moleculares elevados se denomina polimerización: los monómeros se unen entre sí para generar las gigantescas moléculas que constituyen el material. La mayor parte de las materias primas necesarias para sintetizar los polímeros derivan de productos del petróleo, que

suelen estar constituidos por moléculas de un peso molecular relativamente pequeño. La polimerización transcurre mediante reacciones de adición o condensación, cuyos mecanismos se discuten a continuación.

I.5.1. Polimerización por adición.

La polimerización por adición (también denominada polimerización por reacción en cadena) es un proceso en el cual reaccionan monómeros bifuncionales que se van uniendo uno a uno, a modo de cadena, para formar una macromolécula lineal. La composición de la molécula resultante tendrá la misma unidad repetitiva como la del monómero inicial al unirse en las largas cadenas moleculares.

La característica que comparten todas las moléculas capaces de formar polímeros por adición es que son químicamente insaturadas³¹. Esto significa que poseen un doble enlace entre dos de sus átomos de carbono, como se muestra para el etileno en la figura 51.

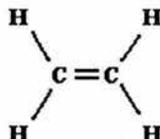


Figura 51. Estructura química del etileno en la que se muestra el doble enlace (=).

En la polimerización por adición se distinguen tres etapas: iniciación, propagación y terminación.³² Durante la etapa de la iniciación se forma, por acción de un catalizador con una unidad monomérica, un centro activo capaz de propagarse. La propagación representa el crecimiento lineal de la molécula al unirse entre sí las unidades monoméricas; figura 52.

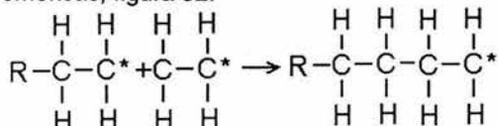


Figura 52. Reacción de polimerización del polietileno, en la cual R representa un iniciador activo y * representa un electrón libre.

La propagación puede terminar por varios caminos. En primer lugar, los extremos activos de dos cadenas que se propagan pueden reaccionar formando una molécula no reactiva, figura 53. De este modo termina el crecimiento de las dos cadenas.

³¹ MORTON Jones, Procesamientos..., cit., p.19

³² WILLIAM D., Callister, Ciencia e ing..., cit., p.467

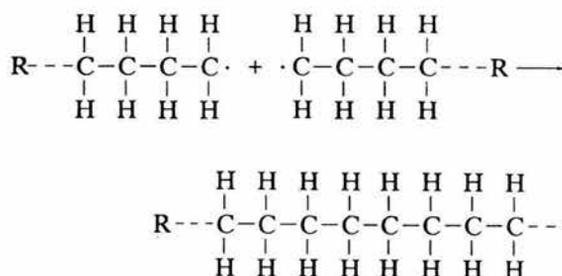


Figura 53. Reacción de los extremos entre dos cadenas con lo que terminan su crecimiento.

En segundo lugar, el extremo activo de una cadena puede reaccionar con un iniciador u otra especie química que tiene un enlace activo simple, figura 54, y como resultado cesa el crecimiento de la cadena.

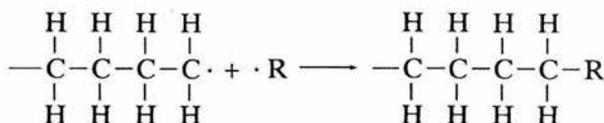


Figura 54. Reacción de la cadena con un iniciador R de enlace simple

El etileno es químicamente el monómero más simple que conforma polímeros de adición. Su fórmula química es $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, y si se substituye uno de los átomos de hidrógeno por otro elemento se obtiene un polímero diferente. Se utiliza el símbolo R para representar al grupo substituto y la fórmula general se transforma en $\text{CH}_2=\text{CHR}$.

Como un ejemplo, podemos tomar el monómero de polietileno y sustituir un átomo de cloro por uno de los de hidrógeno, y finalmente obtendremos cloruro de polivinilo. En la tabla 8 se dan otros ejemplos.

Naturaleza química de R	Polímero
Hidrógeno, H	Polietileno
Metilo, CH_3	Polipropileno
Fenilo, C_6H_5	Poliestireno
Cloro, Cl	Cloruro de polivinilo
Nitrilo, CN	Poliacrilonitrilo
Metilacrilato, COOCH_3	Polimetilacrilato
Sustitución de un segundo hidrógeno con un grupo metilo, Me	Poli metacrilato de metilo

Tabla 8. Ejemplos de polímeros por adición.

I.5.2. Polimerización por condensación.

La polimerización por condensación (o reacción por etapas) es la formación de polímeros por mediación de reacciones químicas intermoleculares que normalmente implican más de una especie monomérica y generalmente se origina un subproducto de bajo peso molecular, como el agua, que se elimina.³³ Las sustancias reactivas tienen fórmulas químicas diferentes de la unidad que se repite, y la reacción intermolecular ocurre cada vez que se forma una unidad repetitiva.

Un ejemplo, de polimerización por condensación, es la transformación de ésteres a partir de ácidos y alcoholes, figura 55. Imagínese una reacción entre un par de moléculas bifuncionales, como el etilenglicol, que tiene dos grupos alcohol, y el ácido tereftálico, con dos grupos ácido; figura 56. El éster que se produce a partir de éstos, tiene un grupo funcional alcohol en un extremo y otro ácido en el otro. Así puede continuar reaccionando para formar más uniones de tipo éster hasta formar una larga cadena polimérica.³⁴

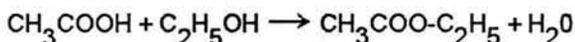


Figura 55. Reacción de esterificación simple.

Las reacciones químicas de la esterificación se denominan reacciones de condensación y se distinguen por la eliminación de una molécula pequeña, en este caso de agua

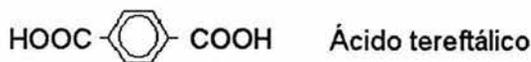


Figura 56. Moléculas bifuncionales

Las reacciones de condensación forman a menudo monómeros trifuncionales capaces de generar polímeros entrecruzados y reticulados. El poliéster y el fenolformaldehído termoestables, y algunos de los policarbonatos se producen por polimerización por condensación.

³³ WILLIAM D., Callister, Ciencia e ing..., cit., p.468

³⁴ MORTON, Jones, Procesamientos..., cit., p.24

I.5.3. Métodos industriales de polimerización³⁵

Para empezar, las materias primas básicas como el gas natural, el petróleo y el carbón, son utilizadas para producir los productos químicos básicos en los procesos de polimerización. Estos productos son polimerizados por diferentes procesos hasta materiales plásticos con forma de gránulos, bolitas, polvos o líquidos, los cuales son nuevamente procesados y convertidos en los productos definitivos. El proceso químico de la polimerización que se utiliza para producir materiales plásticos es complejo y diverso.

I.5.3.1. Polimerización en bloque.

El monómero y el activador se mezclan en un reactor, el cual es calentado y enfriado según se requiera, figura 57 a) Este proceso es de amplia utilización en polimerización por condensación cuando un monómero se ha cargado en el reactor y el otro se va adicionando poco a poco. El proceso puede ser empleado globalmente para muchas condensaciones de polímeros por sus bajas temperaturas de reacción.

I.5.3.2. Polimerización por solución.

El monómero se disuelve en un soluto no reactivo que contiene un catalizador; figura 57 b). El calor desprendido por la reacción es absorbido por el soluto, y entonces la velocidad de reacción se reduce.

I.5.3.3. Polimerización por suspensión.

El monómero se mezcla con un catalizador y se utiliza en forma de suspensión en agua; figura 57 c). En este proceso el calor desprendido por la reacción es absorbido por el agua. Después del proceso, el producto polimerizado se separa y se deshidrata. Este proceso se utiliza de modo generalizado para producir muchos polímeros del tipo vinílico, tales como el cloruro de polivinilo, poliestireno, poliacrilonitrilo, y poli(metil metacrilato).

I.5.3.4. Polimerización por emulsión.

Este proceso es similar al proceso de suspensión, puesto que se lleva a cabo en agua; figura 57 d). Como siempre, se adiciona un emulsificador para dispersar el monómero en partículas muy pequeñas.

³⁵ WILLIAM, F. Smith, Fundamentos..., cit. p.359

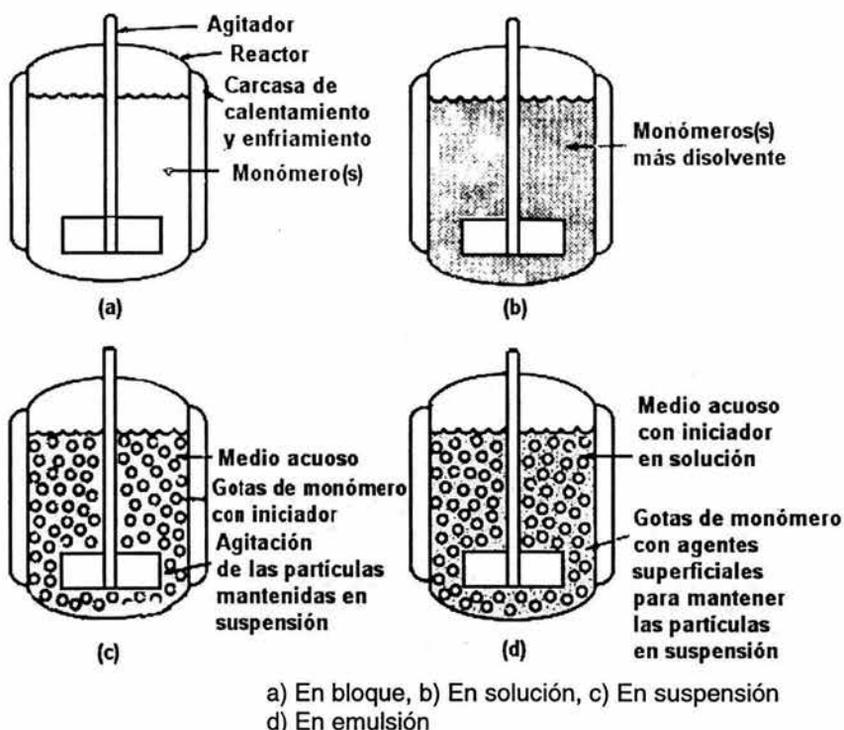


Figura 57. Métodos industriales de polimerización de uso común.

Además del conjunto de procesos de polimerización descritos, se han desarrollado muchos tipos de procesos másicos de polimerización continua, y en todo momento se está realizando investigación y desarrollo en esta área. Un proceso muy importante que ha sido puesto a punto muy recientemente es el proceso en fase gaseosa Unipol³⁶, destinado a producir polietileno de baja densidad.

En este proceso, se introduce etileno gaseoso monómero de modo continuo en un reactor de lecho fluidizado junto con algunos co-monómeros. Dentro del reactor se adiciona un catalizador especial, figura 58. Las ventajas de este proceso son las bajas temperaturas para la polimerización (100 °C frente a otros procesos de 300 °C) y la baja presión (100 psi frente a 300 psi de los otros procesos más antiguos).

³⁶ WILLIAM F. Smith Fundamentos de I... cit., p.468

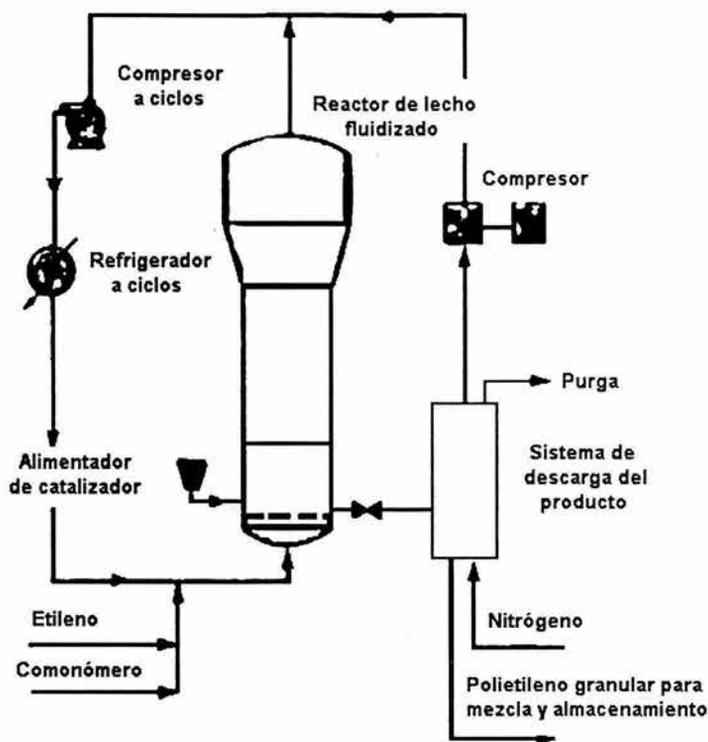


Figura 58. Proceso de polimerización en fase gaseosa para el polietileno de baja densidad.

I.6. Cristalinidad de los polímeros.

El estado cristalino puede existir en los materiales poliméricos. Mientras que en los metales y en las cerámicas implica disposición de iones y átomos, en los polímeros implica la organización de moléculas³⁷ y, por tanto, la complejidad es mayor. La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de las cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada.

La estructura cristalina se especifica en términos de celdilla unidad, que ordinariamente son complejas. La figura 59 muestra la celdilla unidad del polietileno y su relación con la estructura de la cadena molecular. Esta celdilla unidad tiene geometría ortorrómbica. Desde luego, las cadenas moleculares también se extienden más allá de la celdilla unidad, como se aprecia en la figura 59.

³⁷ WILLIAM D Callister Ciencia e Ing... cit p482

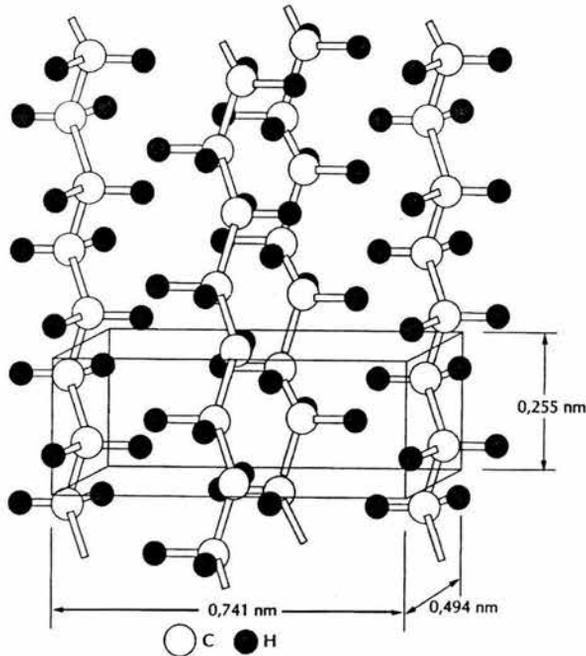


Figura 59. Disposición de cadenas moleculares en una celdilla unidad de polietileno.

Las sustancias moleculares constituidas por pequeñas moléculas (p. ej., agua y metano) generalmente son totalmente cristalinas (en estado sólido) o totalmente amorfas (en estado líquido). Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas (o semicristalinas) con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo.

En la región amorfa aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas que impiden la ordenación de cada segmento de cada cadena. Otros efectos estructurales repercuten en la extensión de la cristalinidad, como se discute a continuación.

1.6.1 Grado de cristalinidad.

El grado de cristalinidad de los materiales poliméricos puede variar desde completamente amorfo a casi enteramente cristalino (hasta ~95%). Las cerámicas son o totalmente cristalinas o totalmente amorfas. Los polímeros semicristalinos tienen analogía con las aleaciones metálicas bifásicas.

La densidad de un polímero cristalino es mayor que la de un polímero amorfo del mismo material y peso molecular, ya que las cadenas de la estructura cristalina están más empaquetadas. El grado de cristalinidad másico se determina a partir de medidas de densidad según:

$$\% \text{ de cristalinidad} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} * 100 \quad \dots(12)$$

donde ρ_s es la densidad de la muestra para la cual se pretende determinar el porcentaje de cristalinidad; ρ_a la densidad del polímero totalmente amorfo; ρ_c la densidad del polímero totalmente cristalino. Los valores de ρ_a y ρ_c se deben obtener por medios experimentales.

El grado de cristalinidad de un polímero depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y de la configuración de la cadena. Durante la cristalización, al enfriar hasta la temperatura de fusión, las cadenas enmarañadas y situadas al azar en el líquido viscoso asumen una configuración ordenada. Para que esto ocurra, las cadenas necesitan suficiente tiempo para moverse y alinearse.

La capacidad de un polímero para cristalizar está influida por la química molecular y por la configuración de la cadena. La cristalización no está favorecida en los polímeros contruidos por unidades monoméricas químicamente complejas como por ejemplo, el poliisopreno. La cristalización tampoco se evita fácilmente en polímeros químicamente sencillos, como polietileno y politetrafluoretileno, incluso a velocidades de enfriamiento muy rápidas.

La cristalización es muy fácil en los polímeros lineales, puesto que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas. Por otra parte, las ramas interfieren en la cristalización, de modo que los polímeros ramificados nunca son totalmente cristalinos; de hecho, una ramificación excesiva puede prevenir toda cristalización.

Los polímeros reticulados son casi totalmente amorfos, mientras que los entrecruzados tienen varios tipos de cristalinidad. En cuanto a los estereoisómeros, los polímeros atácticos son difíciles de cristalizar, mientras que los polímeros isotácticos y sindiotácticos cristalizan más fácilmente debido a que la regularidad de las posiciones de los grupos laterales contribuye al proceso de ordenación de las cadenas contiguas. Cuanto mayor es el tamaño de los grupos sustituyentes, menor es la tendencia a la cristalización.

Por regla general, los copolímeros con unidades monoméricas más irregulares y libremente dispuestas tienen un mayor tendencia al estado amorfo; mientras que los copolímeros alternos y en bloque siempre presentan cristalización. Así como los copolímeros libres y con injertos, son amorfos.

El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus propiedades físicas. Los polímeros cristalinos son más resistentes a la disolución y al ablandamiento térmico.

1.6.2 Cristales poliméricos.³⁸

A continuación se expondrán brevemente algunos modelos propuestos para describir la disposición espacial de las cadenas moleculares en los cristales poliméricos. Uno de los primeros modelos, aceptado durante muchos años, fue el de la *micela con flecos*, figura 60. Se sugirió que un polímero semicristalino consta de regiones cristalinas pequeñas, cristalitas o micelas, con cadenas de polímeros alineadas, inmersas en una matriz amorfa compuesta de moléculas orientadas al azar. De este modo una cadena molecular simple debe pasar a través de cristalitas y de regiones amorfas.

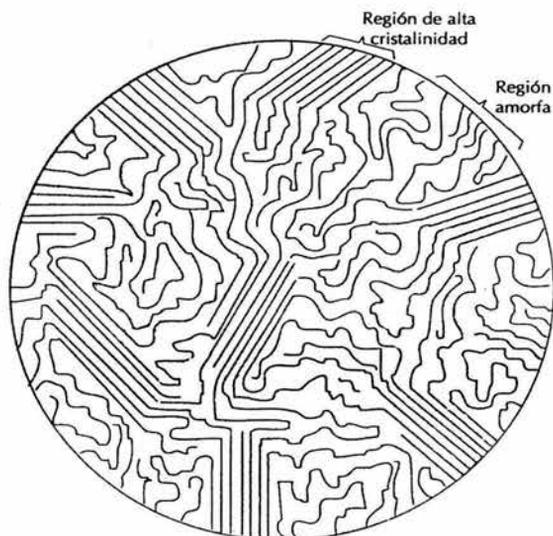


Figura 60. Modelo de micela con flecos de un polímero semicristalino, mostrando las regiones cristalina y amorfa.

Más recientemente, las investigaciones se han centrado en el crecimiento de los monocristales poliméricos a partir de soluciones diluidas. Estos cristales se forman regularmente como placas delgadas (o laminillas) de aproximadamente 10 ó 20 nm de espesor y del orden de 10 μm de longitud. Frecuentemente estas laminillas

³⁸ WILLIAM Callister, Ingeniería ...482

forman una estructura de multicapa, como muestra la micrografía electrónica de un monocristal de polietileno, figura 61.

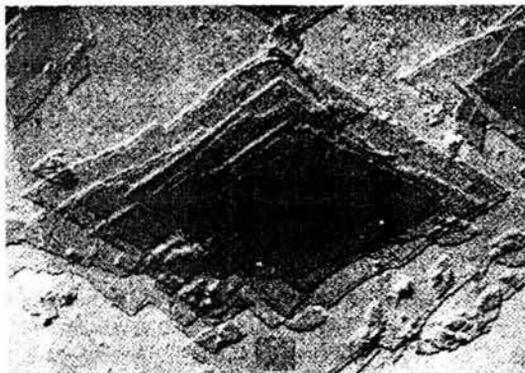


Figura 61. Micrografía electrónica de un monocristal de polietileno. (x20 000).

Se cree que cada laminilla está formada por cadenas que se pliegan una y otra vez sobre sí mismas; los dobleces de las cadenas se encuentran en las caras de las laminillas. Este modelo, denominado modelo de cadena plegada se ilustra en la figura 62. Cada laminilla contendrá varias moléculas pero la longitud media de las cadenas será muy superior al espesor de la laminilla.

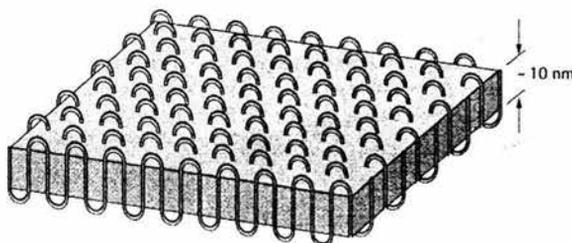


Figura 62. Estructura de las cadenas plegadas para una cristalita polimérica laminar.

La mayoría de los polímeros en bruto que cristalizan a partir de un líquido forman esferulitas. Como su nombre lo indica, cada esferulita crece en forma de esfera. Las esferulitas consisten en un agregado de cristalitas de la cadena plegada de aproximadamente 10nm de espesor que parten del centro. La estructura detallada de la esferulita se esquematiza en la figura 63, donde se aprecia que los cristales laminares están separados por material amorfo. Las moléculas de unión conectan las laminillas contiguas a través de regiones amorfas.

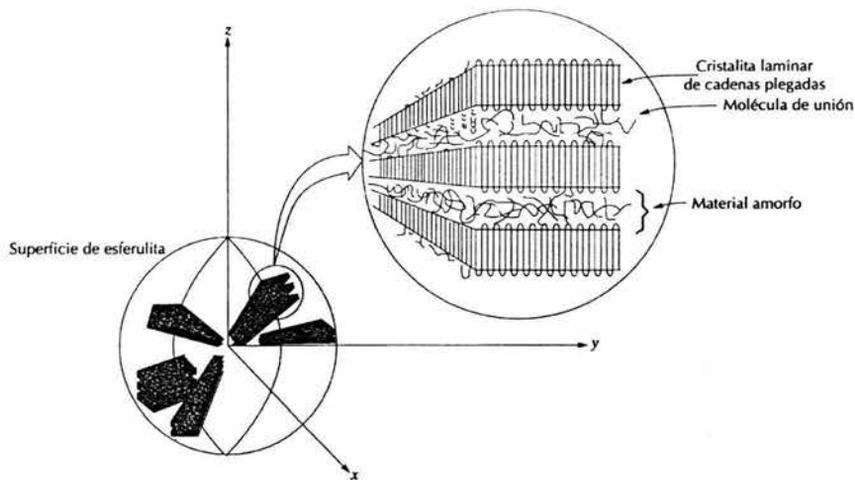


Figura 63. Representación esquemática del detalle de una estructura de una esferulita.

A medida que la cristalización de las esferulitas se completa, los extremos de las esferas adyacentes se tocan formando límites más o menos planos, como indica la figura 64, que corresponde a una micrografía de polietileno utilizando luz polarizada. Dentro de cada esferulita aparece una característica cruz de malta.

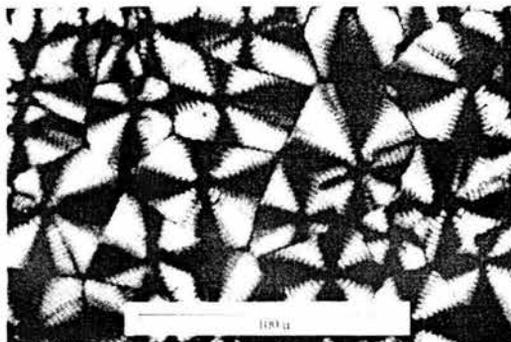


Figura 64. Fotomicrografía de transmisión (con luz polarizada) mostrando la estructura esferulítica del polietileno. Entre dos esferulitas adyacentes se forman límites de grano lineales y dentro de cada esferulita aparece una cruz de malta. X 525

Las esferulitas de los polímeros equivalen a los granos de los metales policristalinos y de las cerámicas. Sin embargo, cada esferulita está formada por diferentes cristales laminares y por algún material amorfo. Polietileno,

polipropileno, cloruro de polivinilo, politetrafluoretileno y nylon tienen estructura esferulítica al cristalizar a partir de un líquido.

1.7. Fusión y fenómeno de transición vítrea.

La temperatura de fusión y/o la de transición vítrea de un polímero se determina como en el caso de los materiales cerámicos, a partir de la gráfica del volumen específico frente a la temperatura. La figura 65 es una gráfica de este tipo, en la cual las curvas A y C se refieren, respectivamente, a polímeros amorfos y cristalinos, y tienen la misma forma que las correspondientes a las cerámicas.

En los materiales cristalinos aparece un cambio de volumen específico a la temperatura de fusión T_m . Los materiales completamente amorfos presentan variación continua de volumen específico al fundir pero, al enfriarse, la pendiente de la curva experimenta una ligera disminución cuando alcanza la temperatura de transición vítrea T_g . Por debajo de T_g el material se considera un sólido amorfo; por encima de T_g es un sólido elástico y luego un líquido viscoso.

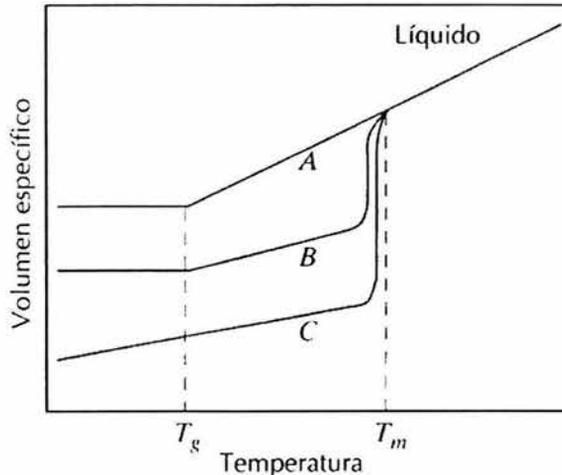


Figura 65. Volumen específico frente a la temperatura para un polímero totalmente amorfo (curva A), un polímero semicristalino (curva B) y un polímero cristalino (curva C).

Los polímeros semicristalinos (curva B) tienen un comportamiento intermedio, y presentan tanto temperatura de fusión como de transición vítrea; T_m y T_g son propiedades características de las fases cristalina y amorfa. Por regla general, T_g es del orden de $2/3 T_m$ en unidades de temperatura absoluta.

En cierto modo, T_g se puede considerar una temperatura de transición dúctil-quebradizo.³⁹ Por debajo de T_g el material es vítreo-quebradizo porque el movimiento de la cadena molecular es muy rígido. La figura 66, muestra una grafica experimental del volumen especifico frente a la temperatura para polipropileno no cristalino, haciéndose bien aparente el cambio de pendiente para T_g de este material a -12°C .

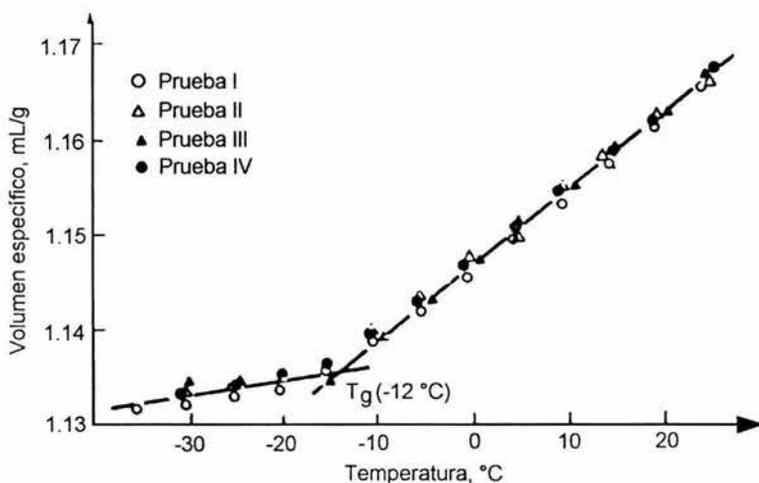


Figura 66. Datos experimentales del volumen específico contra la temperatura del polipropileno.

1.7.1. Factores que influyen en las temperaturas de fusión y de transición vítrea.

La fusión de un polímero cristalino representa la transformación de un material sólido, con una estructura ordenada de cadenas moleculares alineadas, en un líquido viscoso con una estructura al azar. A bajas temperaturas las vibraciones de los átomos tienen pequeñas amplitudes y son relativamente independientes. De este modo se genera gran número de enlaces secundarios o no covalentes entre cadenas adyacentes. Al aumentar la temperatura, las vibraciones incrementan su magnitud y se coordinan hasta tal punto que se producen movimientos de traslación de cadenas que, a elevadas temperaturas, implica a muchos átomos de la cadena.

A la temperatura de fusión el movimiento de las cadenas tiene tanta energía que es capaz de romper gran número de enlaces secundarios y generar una estructura molecular altamente desordenada. El valor de la temperatura de fusión de un

³⁹ WILLIAM, F. Smith, Fundamentos..., cit. p.362.

polímero cristalino o semicristalino depende de los elementos estructurales que modifican la capacidad de las cadenas para formar enlaces de van der Waals y/o de hidrógeno (grado de ramificación, peso molecular, etc).

Por ejemplo, la ramificación de las cadenas disminuye la eficiencia de empaquetamiento y la capacidad de las cadenas para alinearse y enlazarse. Por consiguiente, la temperatura de fusión disminuye al aumentar el grado de ramificación de las cadenas. Por el contrario, la temperatura de fusión aumenta al aumentar el peso molecular o la longitud de las cadenas. Los extremos de las cadenas se mueven libremente como respuesta a los movimientos vibratorios. Al aumentar la longitud de las cadenas, el número de extremos disminuye. De este modo se necesita más energía a fin de generar el movimiento vibratorio suficiente para que se produzca la fusión. Este incremento de energía se aporta elevando la temperatura de fusión. En la tabla 9 se dan las temperaturas de fusión de algunos polímeros.

Material	Temperatura de transición vítrea [°C(°F)]	Temperatura de fusión [°C(°F)]
Polietileno (baja densidad)	-110(-166)	115 (239)
Polietileno (alta densidad)	-90(-130)	137 (279)
Cloruro de polivinilo	105 (221)	212 (414)
Politetrafluoretileno	-90(-130)	327 (621)
Polipropileno	-20(-4)	175 (347)
Poliestireno	100(212)	
Nilón 66	57(135)	265 (509)
Poliéster (PET)	73(163)	265(509)
Policarbonato	150 (302)	

Tabla 9. Temperaturas de fusión y de transición vítrea de los materiales poliméricos más comunes.

La temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos corresponde a la transformación de un sólido rígido en un sólido que tiene las características de la goma. La temperatura de transición vítrea también depende de la estructura de los componentes, la cual influye en la capacidad de las cadenas moleculares para vibrar y rotar a medida que la temperatura aumenta.

Cuanto más rígida (o menos flexible) sea una cadena, la probabilidad de que experimente un movimiento de rotación cuando la temperatura aumenta es menor y , por tanto, el valor de Tg es mayor. La flexibilidad de las cadenas disminuye cuando se les introducen átomos voluminosos o grandes grupos atómicos que restringen la rotación molecular. Además, el entrecruzamiento o reticulación entre

cadenas también disminuye la movilidad molecular y aumenta la T_g . En la tabla 9 se dan las temperaturas de transición vítrea de varios polímeros.

La figura 67 muestra la dependencia de T_g y T_m con el peso molecular. Ambas temperaturas aumentan al aumentar el peso molecular, pero a pesos moleculares elevados son independientes del peso molecular. La figura 67 también destaca la influencia de la temperatura y del peso molecular en la naturaleza del polímero.

A temperaturas relativamente elevadas los materiales de bajo peso molecular están en fase líquida; mientras que para los de pesos moleculares intermedios y altos prevalecen los estados líquidos viscoso y sólido elástico, respectivamente. Los polímeros cristalinos a parecen a baja temperatura y a pesos moleculares bajos: al aumentar el peso molecular aumenta el carácter amorfo.

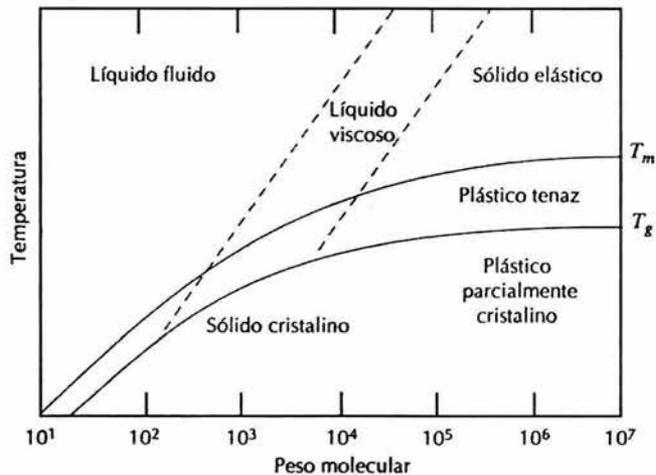


Figura 67. Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea en función del peso molecular.

1.8. Comportamiento reológico de los polímeros.

Las técnicas de transformación de los materiales poliméricos, tales como la inyección, la extrusión, el soplado, el conformado en caliente, etc; implican el reblandecimiento o fusión del material, su flujo en estado fundido hasta adquirir la forma deseada y, finalmente su enfriamiento y consolidación. El conocimiento de los parámetros y de las leyes que regulan el flujo de los materiales poliméricos permite actuar de manera más adecuada en los procesos de transformación y en la calidad de los objetos producidos.

I.8.1. Flujo no newtoniano.⁴⁰

En la explicación sobre la masa molar y la viscosidad que se dio anteriormente, se supuso que es una propiedad constante del fluido. En tanto esto es muy cierto para muchos líquidos simples, no lo es para materiales más complejos como los polímeros fundidos y las dispersiones. En muchos de estos casos la relación que hay entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte no es constante y no se obtendría una línea recta al graficar esta relación.

Al comportamiento lineal que tienen los líquidos simples se le llama comportamiento *newtoniano*; el comportamiento no lineal es *no newtoniano*. Existen varias clases de comportamiento no newtoniano, esto depende de si el material se adelgaza (adelgazamiento pseudoplástico) o, se espesa (espesamiento dilatante) o se vuelve cortante. Los cuerpos *de Bingham* resisten la deformación hasta un nivel de esfuerzo crítico, después del cual ceden de una manera newtoniana o no newtoniana. En la figura 68 se presentan los diversos tipos de comportamiento de los fluidos.

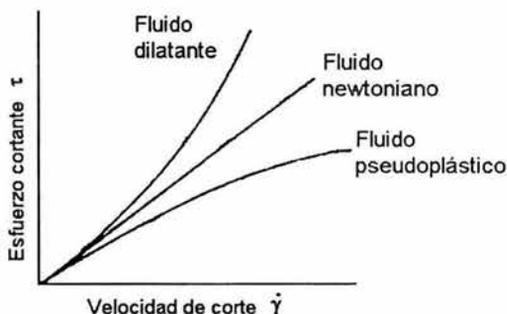


Figura 68. Comportamiento newtoniano y no newtoniano

El tipo más importante de fluido no newtoniano es el pseudoplástico y la mayoría de los polímeros fundidos y compuestos de caucho se comportan de esta manera. El comportamiento dilatante se da en algunas dispersiones sólidas en líquido, donde causa dificultades en la manufactura.

Una manera que, con frecuencia, es mejor para explicar el comportamiento no newtoniano es mostrar la variación de la viscosidad con la velocidad de corte, como se ilustra en la figura 69. En el eje "y" se indica η_{ap} , que significa "viscosidad aparente". Pero la viscosidad no es una constante del material; tiene un valor aparente para cada valor de la velocidad de corte. En la figura 69 se puede ver que la viscosidad aparente de los polímeros disminuye cuando se someten a fuertes esfuerzos cortantes.

⁴⁰ MORTON Jhones, cit p. 54.

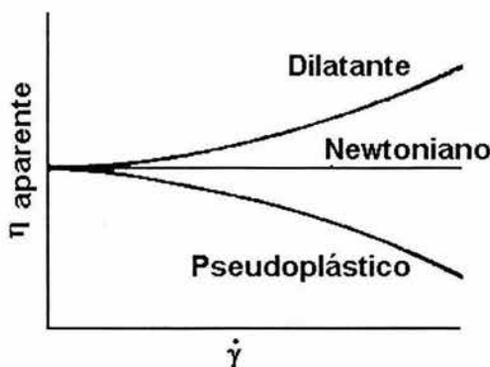


Figura 69. Variación de la viscosidad aparente con la velocidad de corte.

Según se ha visto las moléculas polimerizadas forman largas cadenas, formando estructuras complicadas; este entallamiento existe aun cuando se funden y, en gran parte, es el origen del componente elástico en el comportamiento que tienen estos materiales ante un esfuerzo. Sin embargo, cuanto mayor es el esfuerzo de corte en el material, mayor es la facilidad de las cadenas para deslizarse una sobre otra, por lo que disminuye la viscosidad.

La "viscosidad" puede considerarse como la equivalente viscosa del "módulo" elástico y la respuesta pseudoplástica se relaciona con el fenómeno de "módulo de deformación permanente" que se observa en los polímeros sólidos cuando se someten a la acción de una carga mecánica sostenida; este fenómeno ocurre también debido al deslizamiento de las cadenas.

Se ha creado una serie de expresiones complejas para describir de manera exacta el comportamiento pseudoplástico de (en particular) los polímeros fundidos. Muchas de éstas son inmanejables y difíciles de utilizar. En la práctica, se encuentra que la mayoría de los polímeros se pueden moldear adecuadamente dentro de un intervalo útil de velocidades de corte mediante una expresión de una ley de potencias

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad \dots(13)$$

en donde a k se le conoce a menudo como el *coeficiente de viscosidad* o el *índice de consistencia* y n es el *índice del comportamiento del flujo*. Para fluidos newtonianos $n = 1$ y k es la viscosidad cortante. El comportamiento de un fluido que sigue la ley de potencias puede mostrarse gráficamente en escala logarítmica, figura 70.

$$\log \tau = \log k + n \log \dot{\gamma} \quad \dots(14)$$

Además de variar con la velocidad de corte, la viscosidad aparente es sensible a la temperatura. El coeficiente de viscosidad k varía con la temperatura de acuerdo a una ecuación del tipo de Arrhenius

$$k_T = k_0 \exp(-\alpha\Delta T) \quad \dots(15)$$

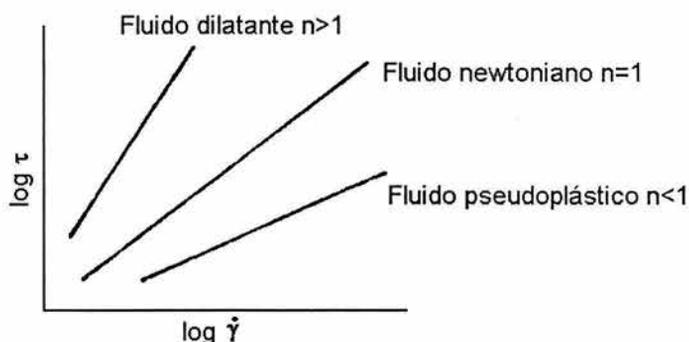


Figura 70. Fluidos que siguen la ley de las potencias

1.8.2. Viscosidad y procesos de fabricación.

Al manipular un fluido, la cantidad de entrada es la velocidad de corte, es decir, el material se moverá, mediante algún recurso adecuado, a una velocidad conveniente para moldear el objeto que se quiera elaborar. La viscosidad se puede considerar (en este caso) como una propiedad constante del material que provoca un esfuerzo cortante en el fluido.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \dots(16)$$

El valor del esfuerzo cortante depende claramente de la velocidad de corte y de la viscosidad del fluido. Si el fluido es de baja viscosidad, por ejemplo, una pintura o un líquido con consistencia de jarabe, el esfuerzo cortante necesario para deformarlo será pequeño,

$$\frac{\tau}{\eta} = \dot{\gamma} \quad \dots(17)$$

es decir, valores bastante bajos de τ generan valores altos de $\dot{\gamma}$, si η es bajo.

I.8.3. Viscosidades de los sistemas poliméricos

En la tabla 10, se dan los valores de viscosidad de diversos materiales; estos valores aproximados que se dan en la tabla para las viscosidades de los sistemas poliméricos son los que deberían registrarse a la temperatura de manufactura. La característica sobresaliente que se observa en la tabla es la gran variación de los valores, desde las redes similares a la del agua pasando por las resinas líquidas con consistencia de jarabe hasta las sustancias amelochedas y los cauchos tenaces. Lógicamente, se espera que exista también una gran variación en los esfuerzos cortantes necesarios que se necesitan para moldear estos materiales y, por tanto, se usan procedimientos y maquinaria requeridos.

Sustancia o sistema	Viscosidad (MPas)	Consistencia
Aire	10^{-5}	Gaseoso
Agua	10^{-3}	Fluido
Sistemas de látex poliméricos	$10^{-3} - 10^{-2}$	Líquidos
Aceite de oliva	10^{-1}	Líquido
Pinturas	$10^{-2} - 10^{-1}$	Creimoso
Plastisoles de cloruro de polivinilo	$1 - 3 \times 10^{-1}$	Con consistencia de pintura
Glicerina	10	Líquido espeso
Resinas para combinaciones resina /vidrio	50	Jarabe
Jarabe dorado	10^2	Jarabe
Poliuretanos líquidos	$10^2 - 10^3$	Jarabe
Polímeros fundidos	$10^2 - 10^6$	Amelochedado
Cauchos antes del curado	$10^2 - 10^6$	Plasticina rígida
Compuestos para moldeo por láminas y en pasta	10^2	Pasta
Brea	10^9	Sólido fluidificable
Vidrio	10^{21}	Sólido rígido

Tabla 10. Viscosidades de diversos materiales.

I.8.4. Velocidades de corte de diferentes procedimientos.

Antes de proseguir con una consideración de las velocidades de corte características de los diversos procedimientos para manufacturar productos poliméricos, es importante recordar que una alta velocidad no siempre significa gran velocidad de manufactura, es decir, altos volúmenes de producción. La velocidad de corte $\dot{\gamma}$ está relacionada con la velocidad de deformación de los elementos del fluido.

En la tabla 11 se presentan algunos ejemplos de velocidades de corte. Éstas dependen principalmente de la naturaleza de conformación, fluido y proceso de deformación, y no de la velocidad a la cual se efectúa el tratamiento. Se produce mucha menos variación en γ al operar lenta o rápidamente la maquinaria.

Técnica	Velocidad de corte(s^{-1})
Moldeo por compresión	1-10
Calandrado	10-100
Extrusión	100-100 ³
Moldeo por inyección	1000-10 ⁵
Recubrimiento con rodillo invertido	3 x10 ³

Tabla 11. Velocidad de corte de los técnicas

I.8.5. Esfuerzos de corte en sistemas poliméricos

La siguiente etapa es analizar el orden de magnitud de dos esfuerzos de corte que se generan en algunos sistemas poliméricos comunes. Estos valores se determinan al considerar la velocidad de corte y las viscosidades existentes. Primero se analizarán sistemas de baja viscosidad, como los plastisoles tipo pintura (polvo de cloruro de polivinilo dispersos en plastificante líquido), el poliéster líquido y las resinas epóxicas que se usan en artículos reforzados con fibra, vaciados de poliuretano líquido, etc.

Estos procesos se consideran como ejemplos de "sistemas de flujo de superficie libre". Las resinas líquidas de baja viscosidad se vierten o dispersan fácilmente por medio de máquinas con rodillos y cuchillas para aplicar recubrimientos sobre tejidos como substratos. Nótese que tanto η como λ son bajas y vaciar la resina es fácil.

Supóngase que la viscosidad es de 3×10^{-1} Pas para un plastisol disperso. Estos líquidos se extienden fácilmente, de modo que la velocidad de corte es baja, aproximadamente de 100 s^{-1} . Por lo tanto, se encuentra que sólo hay esfuerzos cortantes bajos, 30 Nm^{-2} .

Es obvio que se puede utilizar equipo ligero y barato. No hay restricciones, ni se requiere el uso de presión. En estos procesos, y los valores del esfuerzo de corte proporcionan una guía acerca de las fuerzas necesarias para llevar a cabo el proceso.

A continuación, en la tabla 12, se analizan algunas otras relaciones típicas velocidad de corte/esfuerzo cortante. Conforme se incrementa a) la velocidad de corte del proceso y b) la viscosidad del material, se necesitará un esfuerzo de

corte mayor. La situación se complica más debido a que en muchas técnicas, como el calandrado y el moldeo por inyección, se utiliza "restricción de flujo". El material está confinado dentro de paredes limítrofes y se le impulsa a presión.

Además, en el moldeo por inyección en especial, la velocidad de corte puede variar en más de dos órdenes de magnitud durante el proceso, a medida que el material fundido fluye a lo largo de canales de diferentes dimensiones. Esto, a su vez, complica el comportamiento viscoso del material fundido y aumentan los problemas del diseñador del método.

Técnicas	Velocidad de corte (s ⁻¹)	Viscosidad del material (Pas)	Esfuerzo de corte (Nm ⁻²)
Dispersión de plastisoles	100	3 x 10 ⁻¹	30
Recubrimiento de plastisoles con rodillo invertido	3 x 10 ⁻³	3 x 10 ⁻¹	900
Calandrado del caucho	10	5 x 10 ²	5000
Moldeo por inyección	10 ³ - 10 ⁵	150	1.5 x 10 ⁵

Tabla 12. Esfuerzos de corte en algunas técnicas de conformación.

Los esfuerzos cortantes que existen en los materiales a mayores velocidades de corte y viscosidades elevadas provocan la construcción, de maquinaria fuerte. Además, por usar la presión de impulsión en, por ejemplo, el moldeo por inyección, se necesita mayor potencia. A continuación se examinarán las fuerzas requeridas para impulsar materiales altamente viscosos como los polímeros fundidos a través de canales estrechos como los que desembocan en las cavidades del molde en el moldeo por inyección. Sin embargo, antes de hacerlo, hay que volver al tema de la viscosidad y explicar el "flujo no newtoniano"

1.8.6. Otras propiedades de los fluidos.

Hasta ahora se ha considerado únicamente las propiedades de la viscosidad cortante de los sistemas poliméricos. Pero estos materiales también tienen otras propiedades; algunas veces se deforman pero debido a la tracción, no al corte como en el soplado de botellas de plástico o en la elaboración de "películas sopladas" de polietileno. En estos casos es importante determinar la viscosidad a la tracción. Esta propiedad se encuentre a partir de los valores del esfuerzo de tracción y de rapidez de deformación correspondientes.

$$\text{Viscosidad a la tracción } (\lambda) = \frac{\text{esfuerzo de tracción } (\sigma)}{\text{rapidez de deformación a la tracción}} \quad \dots(18)$$

La viscosidad a la tracción, λ , es aproximadamente tres veces el valor de la viscosidad, η , para la mayoría de los fluidos, donde se incluyen los polímeros fundidos. Ésta es una de las razones por las cuales no pueden llenarse moldes con el polímero fundido. Según se ha visto η es alta y λ es, por lo tanto, más alta; esto dificulta el manejo del polímero debido a que para verterlo se necesitan fuerzas de tracción. Un mejor criterio es el de idear procedimientos que aprovechen las fuerzas cortantes, por ejemplo, bombear el material fundido en un molde, que es el principio en que se basa el moldeo por inyección.

Además, los fluidos tienen una resistencia determinada a la tracción, por lo común del orden de 10^6 Nm^{-2} , en comparación con aproximadamente 10^9 Nm^{-2} que tienen los polímeros sólidos; la deformación limitante con frecuencia tiene una relación de estiramiento de 7:1 (700%). Si se exceden estas propiedades de resistencia durante su manufactura, se rompe el material fundido y esto es lo que ocurre algunas veces.

Por ejemplo, los huecos que a veces se encuentran en productos moldeados cuya sección es excesivamente gruesa son el resultado de separaciones que se producen al enfriarse y contraerse el material. Esto crea fuerzas de tracción en el interior que todavía está fundido. Esta región se ahueca cuando se sobrepasa su resistencia a la tracción o su límite de extensión.

Además de que los polímeros dan una respuesta viscosa a los esfuerzos que se acaban de describir, también poseen propiedades elásticas, o sea, son materiales "viscoelásticos". Se han utilizado diversos modelos para expresar la viscoelasticidad que tienen los polímeros. Estos modelos se basan especialmente en su comportamiento en estado sólido.

I.8.7. Viscosidades prácticas del material fundido.

Ya se ha visto que los polímeros fundidos:

- son no newtonianos
- por lo común, adelgazan si se someten a cortante
- su viscosidad decrece cuando aumenta la temperatura.

Estas características se ilustran en las figuras 71 y 72. La importancia de esto aparece en procedimientos que utilizan alta velocidad de corte, como son el moldeo por inyección y la extrusión, así como muchos de los métodos para cauchos, los cuales se efectúan a altas temperaturas. Al analizar el comportamiento de flujo de un polímero en estos procedimientos no tiene sentido usar un valor de viscosidad que se obtuvo a una velocidad de corte o a una temperatura muy diferentes de las que hay en el método en cuestión.

Las curvas características que se muestran en las figuras 71 y 72 se pueden usar para hallar valores adecuados de la viscosidad aparente. En la tabla 13 se dan

algunos valores representativos de las viscosidades de varios termoplásticos a una velocidad de corte típica en inyección de 10^3 s^{-1} . Además, se señala muy claramente la sensibilidad que tiene la viscosidad a la temperatura en los polímeros fundidos.

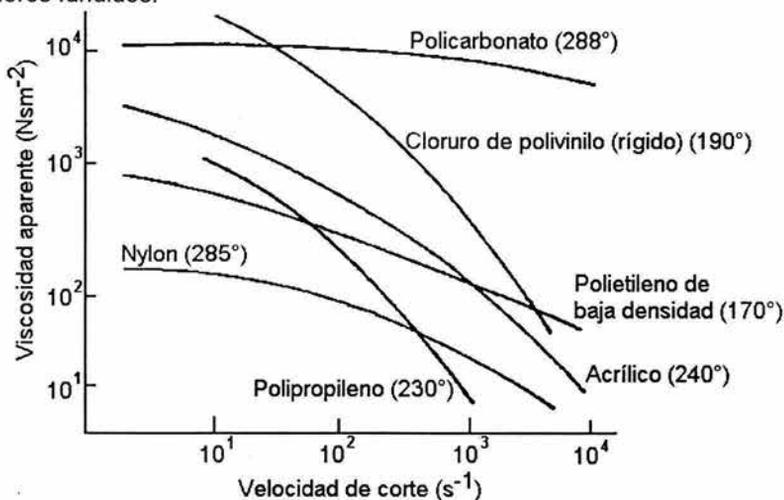


Figura 71. Viscosidad aparente contra rapidez de corte de algunos polímeros.

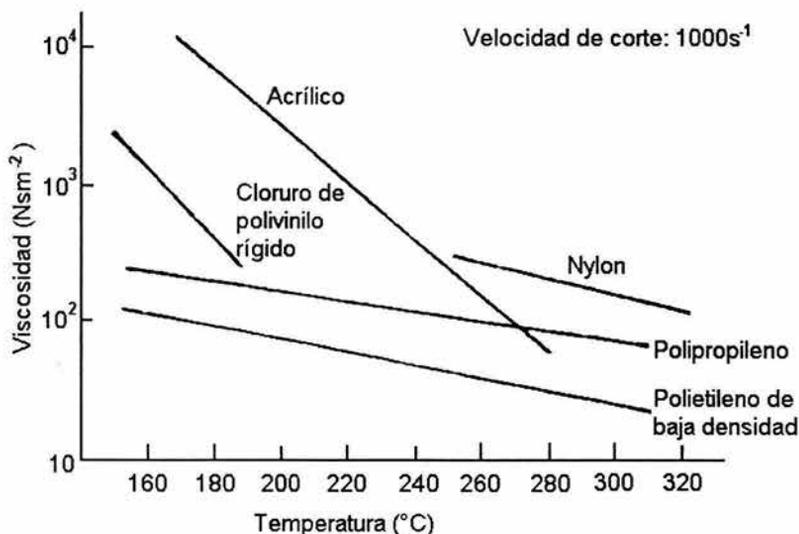


Figura 72. Efecto de la temperatura sobre la viscosidad de los polímeros.

Material	viscosidad aparente (pas) a $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ y a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$)											
	150	170	190	210	230	250	270	290	310	360	380	400
Polietileno de baja densidad	115	85	65	50	40	33	25	20				
Cloruro de polivinilo	165	100	60									
Pseudo cloruro de polivinilo		360	310	270								
EVA		220	175	145	115	95						
Copolímero de polipropileno			115	105	85	75	65	60				
Polipropileno con 25 % de fibras de vidrio			145	125	110	95						
Poliacetal			290	200	140							
Poliestireno de alto Impacto				140	115	95						
Estireno acrilonitrilo				210	175	130	90					
Acrlonitrilo Butadieno estireno				260	195	140						
Polimetil metacrilato				610	300	150	60					
Noryl						240	200	160				
Policarbonato						790	570	260	190			
Nylon 6,6							115	80	55			
Poliéter éter cetona										480	400	350

Tabla 13. Viscosidades de polímeros fundidos más importantes.

I.8.8. Viscoelásticidad.⁴¹

Un polímero amorfo se comporta como un vidrio a baja temperatura, como un sólido gomoeelástico a temperaturas intermedias (por encima de la temperatura de transición vítrea) y como un líquido viscoso a temperaturas elevadas. Frente a deformaciones relativamente pequeñas el comportamiento mecánico a bajas temperaturas es elástico y cumple la ley de Hooke: $\sigma = E\varepsilon$.

A temperaturas muy elevadas prevalece el comportamiento viscoso o líquido elástico. A temperaturas intermedias aparece un sólido, como de goma, que presenta características mecánicas intermedias entre estos dos extremos: esta condición se denomina viscoelásticidad. De esta forma se distinguen tres tipos de deformación; elástica, viscosa y viscoelástica.

⁴¹ WILLIAM D. Callister, cit p.501.

La deformación elástica es instantánea; esto significa que la deformación total ocurre en el mismo instante que se aplica esfuerzo, es decir, la deformación es independiente del tiempo. Además, al dejar de aplicar el esfuerzo la deformación se recupera totalmente: la probeta de ensayo, adquiere las dimensiones originales. Este comportamiento se representa en la figura 73 b) como la deformación frente al tiempo, así como la curva correspondiente a la carga instantánea-tiempo, mostrada en la figura 73 a).

Por el contrario, para el comportamiento totalmente viscoso, la deformación no es instantánea, es decir, la deformación, como respuesta a un esfuerzo aplicado, depende del tiempo. Además, esta deformación, no es totalmente reversible o completamente recuperable tras eliminar el esfuerzo. Este fenómeno se ilustra en la figura 73 d).

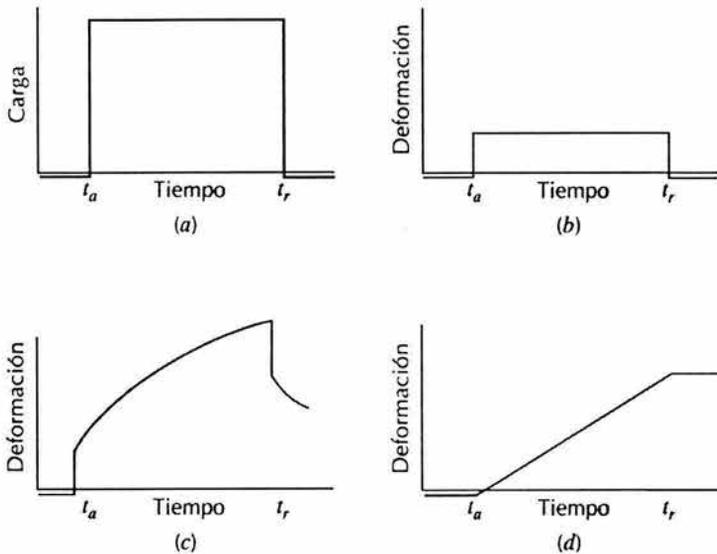


Figura 73. Carga frente al tiempo, donde la carga se aplica instantáneamente en el instante t_a y se elimina en el instante t_r . Comportamiento del ciclo carga-tiempo (a), respuesta deformación-tiempo totalmente elástica (b), viscoelástica (c) y viscosa (d).

Un ejemplo de comportamiento viscoelástico es el polímero de silicona, conocido como "masilla tonta" (*silly putty*). Cuando a esta masilla se le da forma de bola y se le deja caer sobre una superficie horizontal, la bola rebota elásticamente (la velocidad de deformación durante el bote es muy rápida). Por otro lado, si la masilla se estira gradualmente con fuerza creciente, el material se alarga o fluye como un líquido viscoso. Para este y otros materiales viscoelásticos, la velocidad de deformación determina si la deformación es elástica o viscosa.

1.8.9. Módulo de relajación viscoelástico.⁴²

El comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos depende del tiempo y de la temperatura. Para medir y cuantificar este comportamiento se utilizan varias técnicas experimentales. Las medidas del *esfuerzo de relajación* representa una de estas técnicas. Este ensayo consiste en deformar rápida y levemente una probeta hasta un nivel predeterminado.

El esfuerzo necesario para mantener esta deformación a temperatura constante se mide en función del tiempo. El esfuerzo decrece con el tiempo debido al fenómeno de relajación molecular que ocurre dentro del polímero. Entonces, se puede definir un módulo de relajación $E_r(t)$, dependiente del tiempo para los polímeros viscoelásticos:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad \dots(19)$$

donde $\sigma(t)$ es el esfuerzo medido que depende del tiempo y ϵ_0 es el nivel de deformación, que permanece constante.

Para caracterizar completamente el comportamiento viscoelástico de un polímero se deben determinar los esfuerzos de relajación en un intervalo de temperaturas, puesto que la magnitud del módulo de relajación depende de la temperatura. La figura 74 es la gráfica del logaritmo del módulo de relajación viscoelástico; también se ha incluido varias curvas generadas a varias temperaturas: De esta figura, cabe destacar, (1) la disminución de $E_r(t)$ con el tiempo y (2) el desplazamiento de las gráficas a valores inferiores de $E_r(t)$ al aumentar la temperatura.

Para presentar la influencia de la temperatura, se toman datos puntuales correspondientes a un determinado tiempo de la gráfica del $\log E_r(t)$ frente al $\log t$, por ejemplo, t_1 en la figura 74 y luego se hace la gráfica del logaritmo de $E_r(t_1)$ frente a la temperatura. La figura 75 es una gráfica de este tipo correspondiente a un polímero amorfo (atáctico). En este caso el valor de t_1 se tomo arbitrariamente 10 segundos después de aplicar la carga.

En la gráfica de esta figura 75 se distinguen varias regiones. A baja temperatura, en la región vítrea, el material es frágil y el valor de $E_r(10)$ es el del módulo elástico, que inicialmente es independiente de la temperatura. En este intervalo de temperaturas, el comportamiento deformación-tiempo es como se ha representado en la figura 73 b). A nivel molecular, las largas cadenas moleculares están en una posición "congelada" a estas temperaturas.

⁴² WILLIAM D. Callister, p.500.

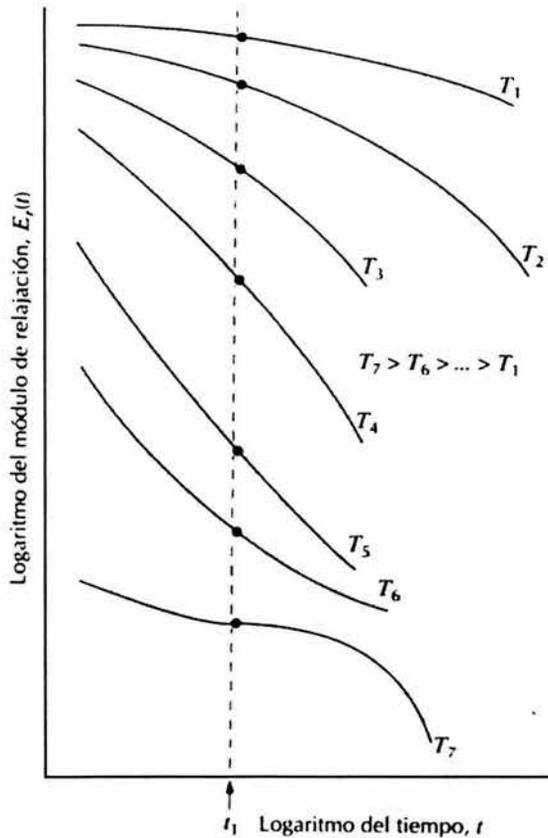


Figura 74. Representación gráfica del módulo de relajación frente al logaritmo del tiempo para un polímero viscoelástico. Las gráficas isotérmicas se han generado a temperaturas comprendidas entre T_1 y T_7 . el modulo de relajación depende de la temperatura y se ha representado como $\log E_r(t_1)$ frente a la temperatura.

Al aumentar la temperatura, $E_r(t_1)$ cae bruscamente un factor de 10^3 en un intervalo de temperatura de 20°C . A veces se denomina la región de reblandecimiento o la región de transición vítrea y T_g se encuentra cerca del límite superior de temperatura de esta región. Para el poliestireno, figura 75, $T_g = 100^\circ\text{C}$. Dentro de esta región de temperatura, una probeta polimérica tiene un comportamiento correoso: la deformación depende del tiempo y no se recupera totalmente al dejar de aplicar el esfuerzo, características descritas en la figura 73 c).

A temperaturas superiores, las vibraciones atómicas empiezan a mover las cadenas moleculares de modo coordinado. Dentro de la región de temperaturas de la zona gomoeástica figura 75 el material se deforma como el caucho: están presentes los componentes elástico y viscoso y la deformación se facilita porque el módulo de relajación es relativamente bajo.

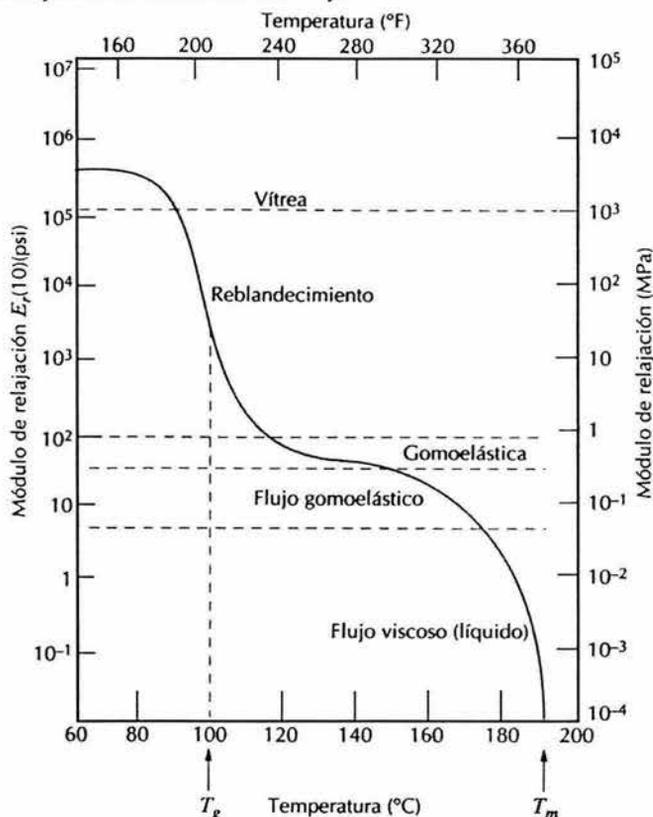


Figura 75. Logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para el poliestireno amorfo, mostrando cinco diferentes regiones de comportamiento viscoelástico.

Al final, las dos regiones de elevada temperatura son la del flujo gomoelástico y la del flujo viscoso. Dentro de la región del flujo viscoso, el módulo disminuye drásticamente al aumentar la temperatura y, de nuevo, el comportamiento deformación-tiempo es el que se representa en la figura 73 d). Desde el punto de vista molecular, la movilidad de las cadenas se intensifica y los segmentos de cadenas experimentan movimientos de vibración y de rotación completamente independientes unos de otros. A estas temperaturas, toda deformación es viscosa.

Normalmente el comportamiento de deformación de un polímero viscoso se especifica en función de la viscosidad, una medida de la resistencia del material a fluir cuando se aplican fuerzas cortantes. La velocidad de aplicación del esfuerzo también influye en las características viscoelásticas. El incremento de la velocidad de aplicación del esfuerzo ejerce el mismo efecto que la disminución de la temperatura.

En la figura 76 se ha representado el comportamiento $\log E_r(10)$ frente a la temperatura correspondiente a varias configuraciones moleculares del poliestireno. La gráfica para el material amorfo (curva C) es la misma que en la figura 75. Para el poliestireno atáctico con pocos enlaces entrecruzados (curva B), la región elástica forma una línea horizontal que se extiende a lo largo de la temperatura de descomposición del polímero. Aumentando el entrecruzamiento, el valor de $E_r(10)$ también aumenta. Los cauchos o materiales elastoméricos tienen este tipo de comportamiento y suelen utilizar a elevadas temperaturas comprendidas dentro del tramo horizontal.

La figura 76 también muestra la dependencia de la temperatura de un poliestireno isotáctico casi totalmente cristalino (curva A). La disminución de $E_r(10)$ en T_g es mucho menos pronunciada que para los otros materiales de poliestireno y el módulo de relajación se mantiene en valores relativamente elevados al aumentar la temperatura hasta aproximarse a la temperatura de fusión. De la figura 76 se deduce que la temperatura de fusión del poliestireno isotáctico es de unos 240 °C.

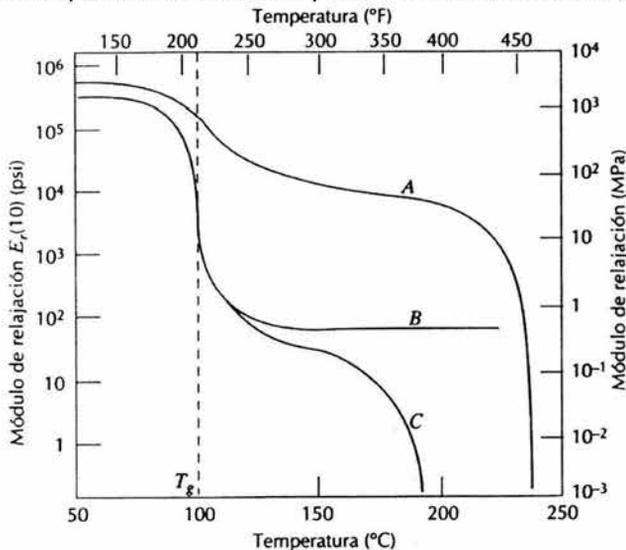


Figura 76. Logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para el poliestireno isotáctico (curva A), atáctico ligeramente entrecruzado (curva B) y amorfo (curva C).

I.8.10. Fluencia viscoelástica.⁴³

Muchos materiales poliméricos experimentan una deformación que depende del tiempo al aplicarles un esfuerzo constante. Esta deformación se denomina fluencia viscoelástica. Este tipo de deformación puede ser significativo a temperatura ambiente y con esfuerzos inferiores al límite elástico del material. Por ejemplo, los neumáticos de un automóvil pueden formar partes planas debido al contacto con el suelo cuando el automóvil está aparcado durante mucho tiempo.

El ensayo de fluencia de los polímeros se realiza de la misma manera que para los metales. Normalmente se aplica instantáneamente un esfuerzo de tracción y se mantiene constante mientras se determina la deformación en función del tiempo. Además, el ensayo se realiza en condiciones isotérmicas. Los resultados de la fluencia se representan como el módulo de fluencia $E_c(t)$, que depende del tiempo y se define:

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\epsilon(t)} \quad \dots(20)$$

donde σ_0 es el esfuerzo constante aplicado y $\epsilon(t)$ es la deformación que depende del tiempo. El módulo de fluencia también es sensible a la temperatura y disminuye al aumentar la temperatura.

Respecto a la influencia de la estructura molecular en las características de la fluencia, por regla general la susceptibilidad a la fluencia disminuye (es decir, $E_c(t)$ aumenta) al aumentar el grado de cristalinidad.

I.8.11. Índice de fluidez del material fundido.⁴⁴

Un tipo sencillo y accesible de reómetro capilar de extrusión es el indicador de flujo para materiales fundidos, el cual se usa para comparar diferentes grados dentro de un tipo polimérico. Fundamentalmente, está comprendido por un cilindro que contiene un polímero fundido, el cual se carga desde arriba por medio de un pistón que soporta un peso, figura 77.

Hay un dado capilar en el fondo del cilindro. El método consiste en hacer fluir el material fundido a través del dado, medir el producto al cortar y pesar las secciones del material extruido a tiempos determinados. Se conocen las dimensiones del dado y el peso motor, de modo que podría calcularse una viscosidad en un solo punto. Sin embargo, el índice de fluidez del material fundido (IFMF) de un polímero es el peso expelido, en gramos, en 10 minutos.

⁴³ WILLIAM D. Callister cit p. 505.

⁴⁴ MORTON Jhones, Procesamientos..., cit. p. 60.

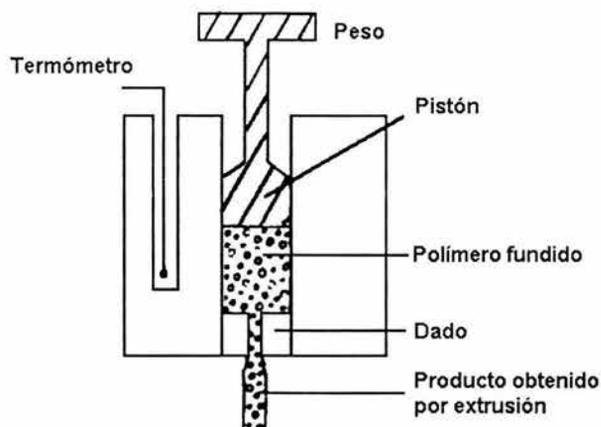


Figura 77. Reómetro capilar de extrusión.

El índice de fluidez del material fundido puede variar mucho entre las clases de un tipo polimérico dado, por ejemplo, el polietileno de baja o alta densidad o el polipropileno o el poliestireno. La diferencia principal que refleja el índice se considera como un simple indicador de este peso, aunque, desde luego, no proporciona ninguna guía respecto a su valor absoluto. Un índice de fluidez bajo significa un peso molecular alto y viceversa. Así, el polietileno de baja densidad con un índice de fluidez de 20 indica un peso molecular bajo, en tanto que un índice de 1.0 señala un polímero de alto peso molecular.

El IFMF debe tratarse con cautela. Es, después de todo, una determinación de punto simple a una velocidad de corte no muy alta. No se puede usar para comparar polímeros. Así, los valores del IFMF para el polietileno no pueden compararse con los del polipropileno o con los del poliestireno. Sin embargo, se usan mucho entre los proveedores de polímeros para comparar grados. Polímeros diferentes requieren condiciones diferentes, y los métodos estándar especifican un peso motor y una temperatura para cada tipo de polímero.

II. Procesos de manufactura.

La selección adecuada de un material polimérico para una determinada aplicación requiere el conocimiento, por una parte, de las exigencias de toda índole exigidas a las piezas o artículos a fabricar y, por otra, de las propiedades y características de los distintos materiales burdos o semielaborados que se encuentran disponibles en el mercado. También debe conocerse la posibilidad de modificar las características de los materiales básicos mediante la mezcla con determinados aditivos, cargas, colorantes, pigmentos, etc. y entre sí.

En ocasiones hay que recurrir a preparar co-polímeros específicos que presenten comportamientos muy superiores a los de cada componente en determinadas condiciones. En la actualidad la tecnología y la industria de los materiales plásticos está suficientemente desarrollada como para ofrecer una extensa gama de materias primas y de productos semielaborados que satisfacen las necesidades habituales del transformador final. La evolución de esta tecnología está impulsada, precisamente, por el propósito de satisfacer requisitos cada vez más exigentes.

II.1. Propiedades mecánicas.

En las siguientes secciones, se va a completar el estudio de las propiedades mecánicas de los polímeros en estado sólido (ya iniciado en el Capítulo I) considerando, no sólo su comportamiento frente a esfuerzos duraderos, sino también al impacto y al roce. Se tratarán así mismo las propiedades eléctricas, ópticas, térmicas y otras de gran importancia práctica, como son la permeabilidad a los gases y vapores, la estabilidad a elevadas temperaturas, el comportamiento en el fuego y, finalmente, la resistencia a los disolventes y reactivos químicos.

II.1.1. Comportamiento esfuerzo-deformación.

Las propiedades mecánicas de los polímeros se especifican con parámetros idénticos a los utilizados para los metales, como son: el módulo de elástico y resistencia a la tracción, al impacto y a la fatiga. El ensayo de esfuerzo-deformación se emplea para caracterizar parámetros mecánicos de muchos materiales poliméricos.

La mayoría de las características mecánicas de los polímeros son muy sensibles a la velocidad de deformación, temperatura y a la naturaleza química del medio (presencia de agua, oxígeno, disolventes orgánicos, etc.). En los materiales de alta elasticidad, como las gomas, conviene modificar las técnicas de ensayo o la forma de las probetas utilizadas.

Cierto número de propiedades físicas de los polímeros cambian conforme pasan por la temperatura de transición vítrea, de manera muy parecida a como lo hacen al cambiar de fase. Cuando se funde una sustancia, se produce un incremento

bien definido en el movimiento molecular el cual queda determinado por fenómenos como el calor latente de fusión y cambios en las propiedades visibles.

La transición vítrea es, el resultado de un cambio en la cantidad de movimiento molecular, aunque no hay un calor latente y la transición no puede estimarse realmente como un cambio termodinámico verdadero. Sin embargo, sí existen cambios visibles en las propiedades térmicas, como el calor específico y el coeficiente de expansión. El cambio en el calor específico constituye la base de la importante técnica de caracterización de polímeros conocida como *calorimetría diferencial de barrido*.⁴⁵

Si se compara el polipropileno con el polietileno de alta densidad, se observa un efecto interesante de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica. Estos dos polímeros son afines en cuanto a propiedades físicas y químicas y realmente compiten para los mismos usos. Sin embargo la diferencia que existe entre sus coeficientes de expansión térmica esta en el orden de un factor de dos.

En la figura 78, se muestra un diagrama de la variación del coeficiente de expansión lineal con la temperatura. Como se puede observar, un incremento de la temperatura provoca un incremento en el coeficiente de expansión, con un marcado cambio en la pendiente T_g . En la región elastomérica, el valor se vuelve 2.5 veces el valor en la región vítrea. Como una generalización, el valor, por $^{\circ}\text{C}$, para la mayoría de los polímeros es de alrededor de 4.5×10^{-5} cerca de T_g y es de $11-12 \times 10^{-5}$ en la región gomosa o del caucho.

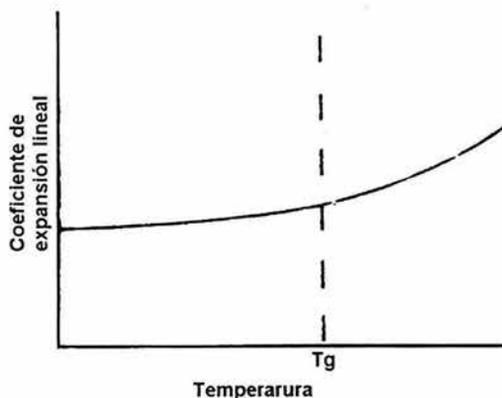


Figura 78. Variación del coeficiente de expansión lineal con la temperatura.

⁴⁵ MORTON, Jones, Procesamientos de plásticos, Pág. 29

II.1.2. Módulo de flexión.

El módulo de flexión E_f o más correctamente, seudomódulo de elasticidad de los materiales viscoelásticos,⁴⁶ en ensayos de flexión, correspondiente al módulo elástico que, de conformidad con la teoría de la elasticidad lineal y considerando una distribución de tensiones triangular de tracción-compresión con respecto a la línea neutra, figura 79 a), proporciona el valor de la máxima deformación de cualquier viga cargada mediante una ecuación del tipo: $\delta = A/E$. siendo A función de la carga, momento de inercia, longitud de la viga, etc.

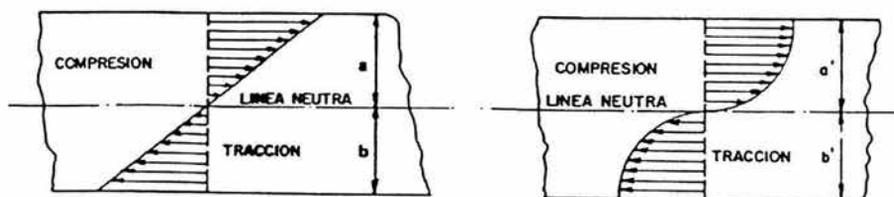


Figura 79. Distribución de esfuerzos para una deformación, a) lineal y b) viscoelástica.

En un material viscoelástico el módulo E, no coincide con el de tracción o compresión, ni con su valor medio, tanto menos cuanto mayor haya sido la duración del esfuerzo de flexión, debido a la distorsión de tensiones que origina la fluencia viscosa, de modo que estas tensiones, evolucionan con el tiempo, llegando a una distribución similar a la representada en la figura 79 b).

Para materiales termoplásticos amorfos, por encima de su temperatura de transición vítrea, la diferencia entre los valores del módulo de flexión y de tracción puede ser grande, lo que proporciona al material características interesantes de flexibilidad a la vez que de resistencia a la tracción.

II.1.3. Deformación permanente.⁴⁷

Quizá la propiedad más importante y característica de los polímeros es que, sus propiedades físicas dependen del tiempo. Esto es muy importante cuando se diseña un producto o material que soportará carga. Si un material está sujeto a una carga, se generarán esfuerzos en él y se deformará o flexionará. En la mayoría de los materiales comunes, como el concreto o los metales, estas características se manejan fácilmente pues los materiales se comportan linealmente y obedecen a la ley de Hooke, en donde el esfuerzo es proporcional a la deformación.

⁴⁶ RAMOS Carpio M. A., Ingeniería de los materiales plásticos, p. 58.

⁴⁷ MORTON Jones, Procesamiento..., p. 31

Los polímeros, sin embargo, se comportan de manera diferente; se deforman excesivamente y su respuesta no es lineal, así si se conserva el esfuerzo, se incrementa gradualmente la deformación. Estos diferentes tipos de comportamientos se muestran en las figuras 80 y 81.

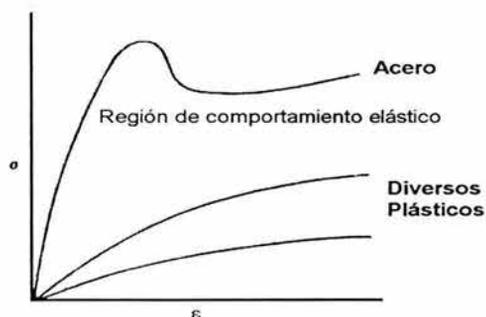


Figura 80. Comportamiento esfuerzo-deformación de materiales tradicionales y poliméricos.

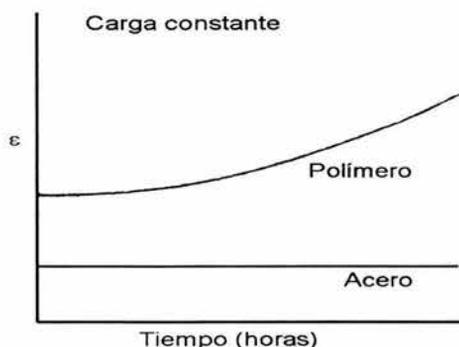


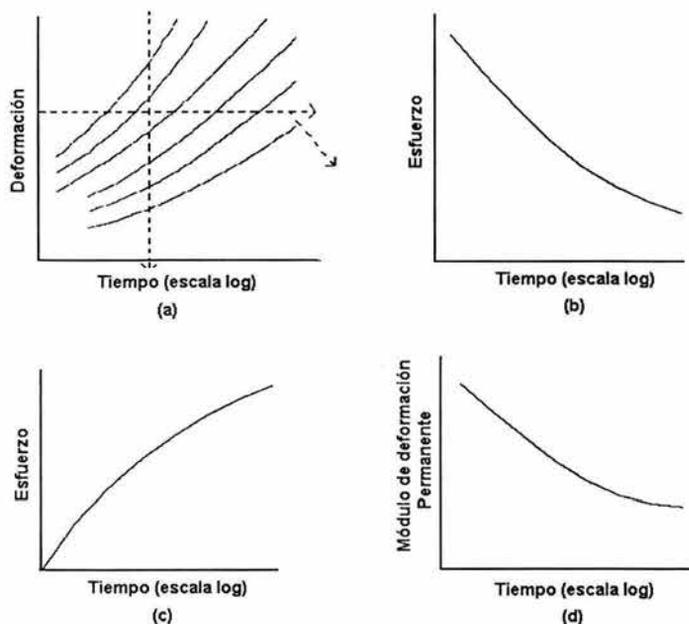
Figura 81. Curvas deformación contra tiempo a carga constante.

Una consecuencia del comportamiento en la deformación permanente es que el módulo de elasticidad del material tampoco es constante, sino que decrece durante el tiempo que se aplica la carga, o sea, el esfuerzo, $\sigma \propto$ la deformación, ϵ .

$$\sigma = E \epsilon \quad \dots(21)$$

En donde E es el módulo de Young. Como ϵ varía cuando el esfuerzo es constante, E también cambia, un efecto conocido como *módulo de deformación permanente*. Una consecuencia adicional es que si se somete un material a una deformación constante, esto es ϵ se mantiene invariable, declina el esfuerzo que se experimenta.

Esto se conoce como disminución del esfuerzo. Las cantidades de *entrada* no varían con el tiempo, y se puede ver cómo cambian las cantidades de salida. El resultado combinado es la curva del *módulo de deformación*. Si ahora se amplía esta noción para incluir un número de cargas diferentes, se puede trazar una familia de curvas, figura 82. La curva b) se obtiene a partir de los puntos de la curva básica a), utilizando una línea de deformación constante (isométrica). La curva c) se obtiene de manera similar mediante una línea de tiempo constante (isócrona).



- a) Deformaciones crecientes para un número de esfuerzos constantes.
 b) Curva isométrica: el esfuerzo decae con el tiempo a deformación constante.
 c) Curva isócrona, que revela una respuesta esfuerzo-deformación no lineal.
 d) Curva del módulo de termofluencia en la que se muestra que el módulo decrece con el tiempo.

Figura 82. Familia de curvas en la que se muestran diferentes representaciones del comportamiento de termofluencia de los polímeros.

Estas curvas muestran que: a) un esfuerzo grande produce una deformación cualquiera en un tiempo menor que un esfuerzo pequeño y b) la rigidez es mayor a corto que a largo plazo. Este es el módulo de deformación permanente; el material pierde rigidez al transcurrir el tiempo que soporta la carga. Deben observarse dos puntos más respecto al comportamiento de deformación permanente.

El primero es que, desde luego, diferentes polímeros tienen diferentes familias de curvas y el segundo es que las propiedades también varían con la temperatura, figura 83.

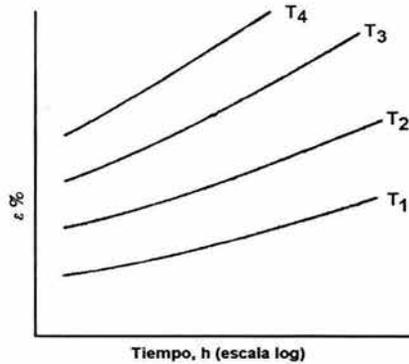


Figura 83. Curvas a carga constante a diferentes temperaturas.

Una consecuencia de la curva isométrica es la curva de rompimiento de deformación permanente. Si se aplica una carga constante, la deformación continua hasta que se produce la falla (ruptura) y se anota entonces el tiempo transcurrido. El experimento se repite con otra carga y así sucesivamente para varias cargas distintas. El elemento isométrico es la deformación que produce cada carga al momento de la falla. A partir de estos datos se puede trazar una grafica de esfuerzo de ruptura respecto al tiempo, figura 84.

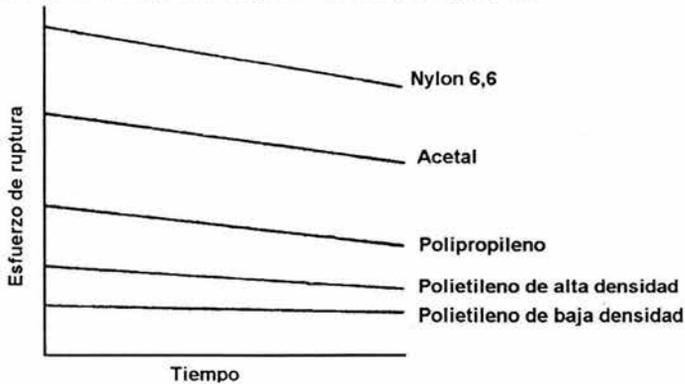


Figura 84. Curvas de rompimiento por deformación permanente en tracción para algunos polímeros.

Al observar el comportamiento esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo) a temperaturas comprendidas entre 4 y 60 °C se aprecia, en la figura 85, que el incremento de temperatura produce; (1) disminución en el módulo elástico,

(2) disminución de la resistencia a la tracción y (3) aumento de la ductilidad, donde, el polímero es totalmente frágil a 4 °C mientras que a 50 y 60 °C experimenta una considerable deformación plástica.

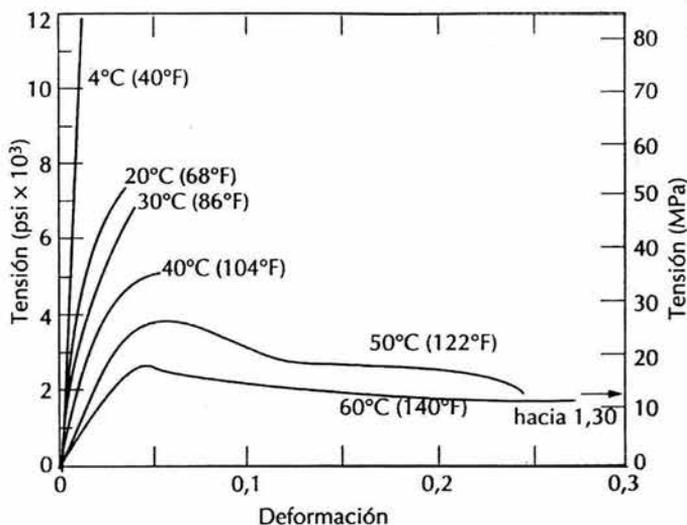


Figura 85. Influencia de la temperatura en las características esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo).

La naturaleza dependiente de la temperatura de las propiedades mecánicas de los polímeros se debe a que éstos son materiales viscoelásticos.⁴⁸ La viscoelasticidad se extiende en un espectro, figura 86, donde las propiedades de deformación permanente que se analizaron son el resultado del componente viscoso, el cual hace posible el flujo.⁴⁹

En el otro extremo del espectro, en los polímeros fundidos, hay aún muchas cadenas enredadas de modo que el polímero fundido tiene un componente elástico bastante grande en su respuesta ante la carga, por ejemplo, durante la fundición.

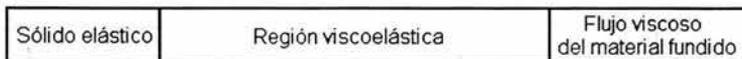


Figura 86. Espectro viscoelástico.

Si se analiza de nuevo el modelo morfológico, se pueden imaginar las cadenas débilmente asociadas que tienden a ceder y a deslizarse unas sobre otras, debido a la acción de una carga mecánica; figura 87. En un material totalmente elástico,

⁴⁸ MORTON Johns cit. P35.

⁴⁹ WILLIAM D. Callister, Introducción a la ciencia de los materiales p.

los fuertes enlaces químicos pueden estirarse por la acción de la carga, pero recuperan su configuración original cuando desaparece esa carga.⁵⁰

En la morfología del polímero, las cadenas más enmarañadas tienen respuestas elásticas, pero también el deslizamiento de las cadenas produce respuesta viscosa. La deformación viscosa es permanente e irre recuperable, pero la deformación elástica es reversible, aunque a veces es lenta, cuando la carga se elimina. Incluso en los polímeros vítreos se puede producir algún deslizamiento de las cadenas bajo la acción de una carga.

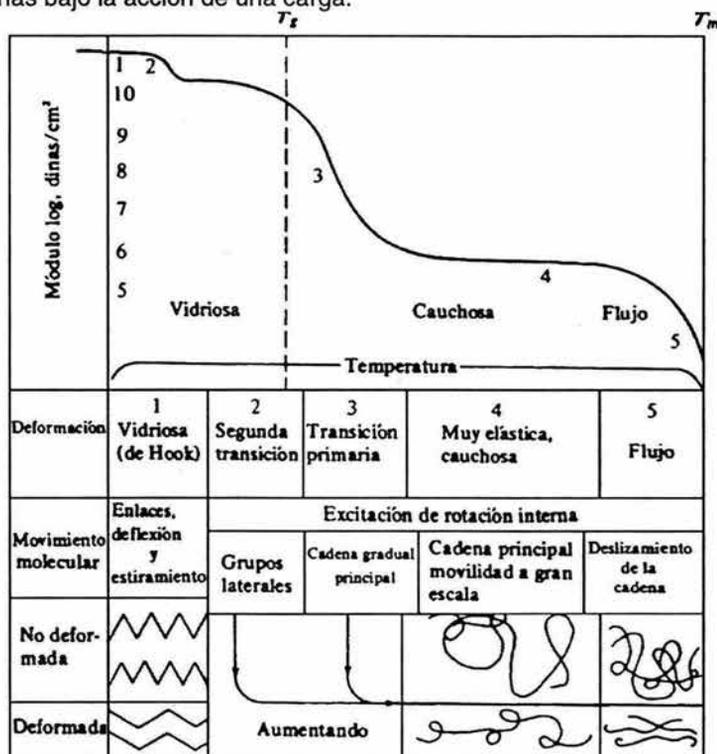


Figura 87. Movimientos moleculares de cadenas poliméricas amorfas sometidas a deformación en diferentes temperaturas.

Los materiales poliméricos presentan tres tipos de comportamiento esfuerzo-deformación, figura 88. La curva A corresponde al comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero frágil, ya que se rompe cuando se deforma elásticamente. El comportamiento del material representado por B es parecido al de los metales: después de la deformación elástica inicial el material fluye y luego

⁵⁰ SEYMOUR B. Raimond, Introducción a la química de los polímeros, p. 125.

se deforma plásticamente. Finalmente, el comportamiento descrito por la curva C es totalmente elástico. La elasticidad de la goma (grandes deformaciones recuperables producidas por pequeños esfuerzos) es propia de los polímeros denominados elastómeros.

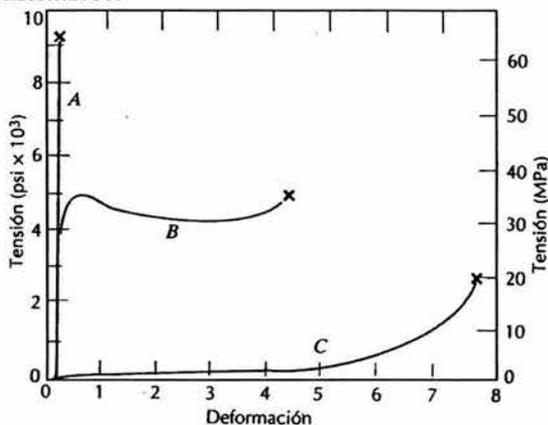


Figura 88. Comportamiento esfuerzo-deformación de los polímeros: frágil (curva A), plástico (curva B) y con elevada elasticidad (curva C).

La influencia de la velocidad de deformación puede también ser importante en el comportamiento mecánico. Generalmente la disminución de la velocidad de deformación tiene el mismo efecto que el aumento de la temperatura en el comportamiento esfuerzo-deformación, es decir, el material se comporta más blando y dúctil.

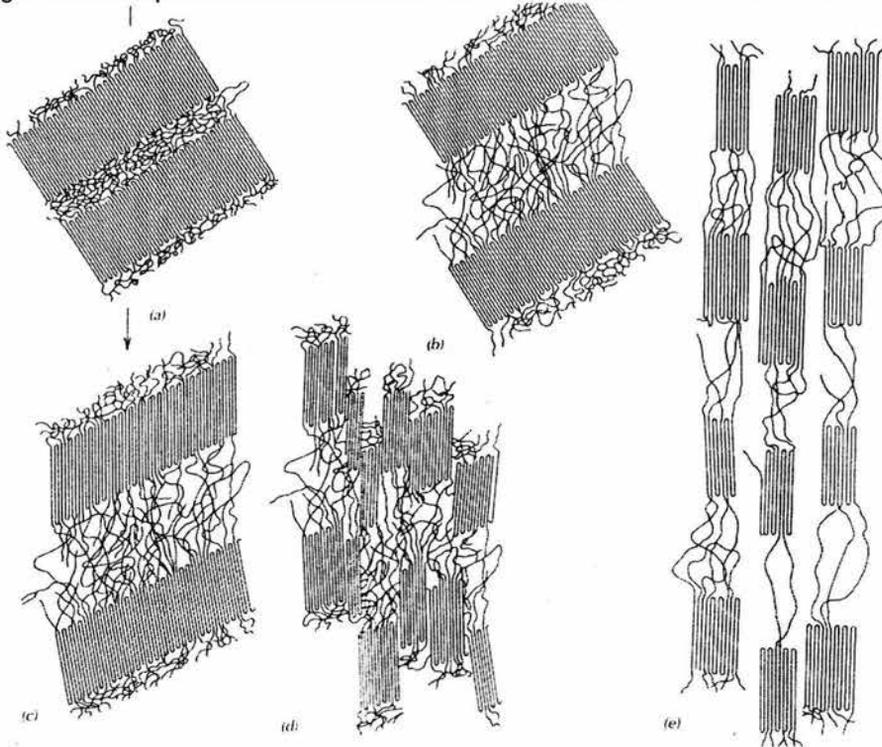
II.1.4. Deformación de polímeros semicristalinos.

Muchos polímeros en bruto tienen la estructura de esferulitas descrita en el Capítulo I. Cada esferulita consta de numerosas laminillas formadas por cadenas plegadas que irrumpen a partir del centro. Las laminillas están separadas por material amorfo y están interconectadas mediante cadenas de unión que cruzan las regiones amorfas.⁵¹

El mecanismo de la deformación plástica se describe mejor en función de las interacciones de las laminillas con las regiones amorfas intermedias como respuesta al esfuerzo aplicado. Este proceso ocurre en varias etapas, que se esquematizan en la figura 89. En la figura 89 a) se muestran dos laminillas de moléculas plegadas y el material amorfo interlaminar antes de la deformación.

⁵¹ WILLIAM D. Callister, cit. p 494.

En la etapa inicial de la deformación, figura 89 b), las laminillas deslizan unas respecto de las otras y la región amorfa se extiende. Al continuar la deformación, en la segunda etapa, las laminillas se alinean en la dirección del esfuerzo figura 89 c). En la siguiente etapa, las laminillas se separan en segmentos de bloques cristalinos que permanecen unidos por las cadenas de unión, figura 89 d). En la etapa final, figura 89 e), los bloques y las cadenas de unión se orientan según la dirección del esfuerzo aplicado. Así, un esfuerzo de deformación apreciable genera en los polímeros semicristalinos una estructura altamente orientada.



- a) Dos laminillas de cadenas plegadas contiguas y el material amorfo interlaminar antes de la deformación.
- b) Alargamiento de las cadenas del material amorfo durante la primera etapa de la deformación.
- c) Inclinación de las laminillas en la dirección del esfuerzo durante la segunda etapa.
- d) Separación en segmentos de bloques cristalinos durante la tercera etapa.
- e) Alineación de los bloques y de las cadenas de unión en la dirección del esfuerzo en la etapa final de deformación.

Figura 89. Etapas de deformación de un polímero cristalino.

Las características mecánicas de los polímeros semicristalinos pueden modificarse. Así, cualquier restricción al proceso esquematizado en la figura 89

resulta en un incremento de la resistencia. Por ejemplo, al aumentar el grado de entrecruzamiento de las cadenas, el movimiento relativo de estas se inhibe y, por consiguiente, aumenta la resistencia y la fragilidad del polímero.

El entrecruzamiento puede favorecerse por irradiación. Cuando una muestra de un polímero se expone a ciertos tipos de radiaciones, algunos enlaces de las cadenas laterales se rompen generando sitios que favorecen el entrecruzamiento.

A pesar de que los enlaces intermoleculares secundarios, por ejemplo, los enlaces de Van der Waals, son mucho más débiles que los covalentes primarios, aquellos suelen ser más efectivos para inhibir la movilidad relativa de las cadenas; es decir, las propiedades mecánicas de los polímeros dependen en gran medida de la magnitud de estas fuerzas intermoleculares débiles.

El grado de cristalinidad de un determinado polímero influye decisivamente en sus propiedades mecánicas, ya que el grado de cristalinidad influye en la cantidad de enlaces secundarios intermoleculares presentes. En las regiones cristalinas, donde las cadenas moleculares están empaquetadas y dispuestas ordenada y paralelamente, suelen existir enlaces secundarios entre segmentos de cadenas adyacentes. Estos enlaces secundarios son mucho menos numerosos en las regiones amorfas, donde las cadenas están desalineadas. Así, el aumento de la cristalinidad de un determinado polímero mejora generalmente las propiedades mecánicas.

El peso molecular es otra característica de las cadenas moleculares que influye en el comportamiento mecánico. En los polímeros de bajo peso molecular, la resistencia mecánica aumenta al aumentar el peso molecular. En la figura 90 se representa el comportamiento del polietileno en función del porcentaje de cristalinidad y del peso molecular.

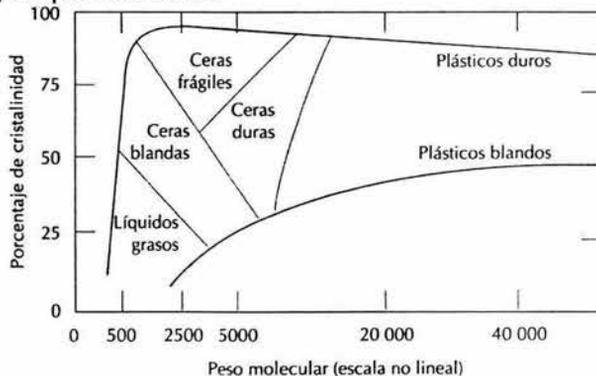


Figura 90. Influencia del grado de cristalinidad y del peso molecular en las características físicas del polietileno.

Una técnica industrial muy importante para modificar la resistencia mecánica de los polímeros es la predeformación, que origina estructuras orientadas como la que se muestra en la figura 89 e). Este proceso es análogo al de entrecruzamiento por deformación de los metales. La predeformación por trefilado se utiliza para aumentar la resistencia de los materiales fibrosos.

II.1.5. Deformación macroscópica.

Algunos aspectos de la deformación macroscópica de los polímeros semicristalinos son importantes. En la figura 91 se ha dibujado la gráfica esfuerzo-deformación de un material semicristalino, inicialmente no orientado, y el perfil de una probeta en varias etapas del proceso de deformación. Los límites elásticos superior e inferior son evidentes en la curva, la cual continua casi paralela al eje de las abscisas.

Cuando se alcanza el límite elástico superior, en la sección central de la probeta aparece una pequeña estricción, dentro de la cual las cadenas se orientan. Esto hace que la resistencia aumente localmente y, por consiguiente, en este punto hay una oposición a que la deformación continúe. Por tanto, la elongación de la probeta prosigue por propagación de la constricción a lo largo de la zona central.

El fenómeno de orientación de las cadenas acompaña a la propagación de la constricción. Este comportamiento frente a la tracción es comparable al de los metales dúctiles, los cuales forman una deformación localizada que limita la región de análisis.

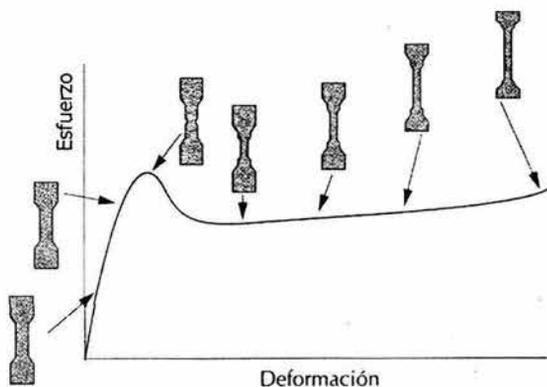


Figura 91. Curva de esfuerzo-deformación para un polímero semicristalino, donde además, se incluyen los perfiles de las probetas en varias etapas del proceso de deformación.

II.1.6. Fractura de polímeros.

La resistencia a la ruptura de los materiales poliméricos es relativamente menor que la de los metales y cerámicas. Por regla general, los polímeros termoestables presentan fractura frágil. La formación de grietas en la región donde se localizan las tensiones (por ejemplo, estrías, fisuras y cortes) está asociada con el proceso de ruptura. Durante su aparición, se deshacen los enlaces covalentes de las estructuras entrecruzadas y reticuladas.

Los polímeros termoplásticos presentan fractura dúctil y frágil, y muchos experimentan la transición dúctil-frágil. La baja temperatura, la alta velocidad de deformación, la presencia de entallas agudas, el crecimiento del espesor de las muestras y las modificaciones de la estructura polimérica (química, molecular y/o microestructural) son factores que favorecen la fractura frágil.

Los termoplásticos vítreos son frágiles a baja temperatura, pero se convierten en dúctiles al aumentar la temperatura y aproximarse a la temperatura de transición vítrea y presentan comportamiento plástico antes de romperse. La figura 92 muestra el comportamiento esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo). El PMMA es completamente frágil a 4 °C, mientras que a los 60 °C es extremadamente dúctil.

Un fenómeno asociado a la fractura de algunos polímeros termoplásticos vítreos es la microfisuración. Las microfisuras constituyen una región tensionada asociada a fisuras, grietas, partículas de impurezas y heterogeneidades moleculares. Normalmente esta región se propaga perpendicularmente al eje de esfuerzo de tracción. Asociadas a las microfisuras existen regiones de deformación permanente localizada, que conducen a la formación de fibrillas (regiones con cadenas moleculares orientadas) y pequeños poros dispersos (microporos) e interconectados. El espesor de una microfisura suele ser de unos 5µm o menos. En la figura 92 se reproduce una micrografía de una microfisura.

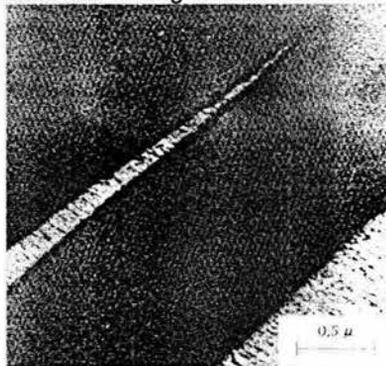


Figura 92. Fotomicrografía de una microfisura en óxido de polifenileno.

Las microfisuras, a diferencia de las grietas, son capaces de soportar cargas transversales a la dirección de su propagación. Las cargas soportadas serán menores que las de un material sin microfisuras o sin grietas. Si se aplica un esfuerzo de tracción suficiente, a lo largo de las microfisuras se forman grietas por ruptura de la estructura fibrilar y ensanchamiento de los huecos. A continuación se extiende por su extremo.

La susceptibilidad de estos materiales a la ruptura se puede expresar en términos de la tenacidad de ruptura. La magnitud K_{Ic} depende de las características del polímero, por ejemplo, el peso molecular, porcentaje de cristalinidad, temperatura, velocidad de deformación y del medio ambiente.

En un estado de tensiones complejo de naturaleza duradera, se llega a la ruptura cuando las tensiones de tracción o de cortadura superan unos ciertos valores límites característicos para cada material. El aspecto de la superficie de la ruptura puede ser muy diferente. En algunos casos presenta un aspecto abrupto, con aristas vivas, cráteres y grietas diminutas; las deformaciones transversales son reducidas y la fluencia longitudinal también; tal tipo de ruptura se califica de frágil y es propia de polímeros tales como el poliestireno, el polimetacrilato de metilo y todas las resinas, duroplásticas. En otros casos la ruptura se produce tras grandes alargamientos, que ponen de manifiesto una prolongada fluencia del material; las deformaciones transversales son grandes, con formación de cuellos alargados; este tipo de ruptura se denomina dúctil y es la característica del polietileno de baja densidad, por ejemplo.

Se admite, de conformidad con la teoría del volumen libre de Doolittle,⁵² que el comportamiento dúctil o frágil es consecuencia de la totalidad de la fracción del espacio vacío y de la mayor o menor presencia de cadenas laterales voluminosas y rígidas o de reticulaciones. Cuando resulte fácil el deslizamiento relativo de las moléculas, la ruptura podrá ser dúctil, si la tensión es paulatina y da tiempo a que se produzca dicho deslizamiento. En otro caso la fractura será frágil.

En la práctica industrial la falla dúctil es siempre preferible a la frágil, a igualdad de valor de la carga a la que se produce, pues absorbe mucha más energía, según se pone de manifiesto en la figura 93.

⁵² RAMOS Carpio M. A., Ingeniería de..., cit. p.59.

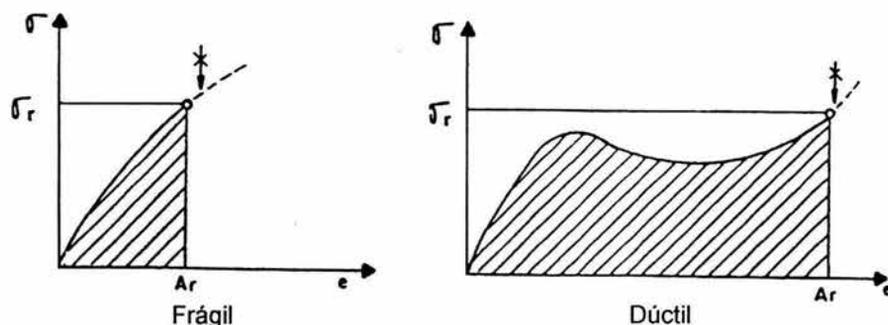


Figura 93. Tipos de fracturas; frágil y dúctil.

Sin embargo, para la misma temperatura, evolución e intensidad de tensión y para un mismo material, no siempre es repetitiva la ruptura dúctil. La presencia de aristas vivas en la superficie de la pieza (consecuencia de un diseño inadecuado) o de discontinuidades en la masa del material (porosidades, alta concentración y tamaño de cargas y pigmentos, zonas de cristalinidad muy superior, debidas a una defectuosa aplicación de las técnicas de transformación, etc.) y el efecto fragilizante de la luz y de los agentes químicos y atmosféricos, pueden modificar el comportamiento de un material en la ruptura, imposibilitando que ésta sea dúctil.

Por otra parte, la presencia en la masa polimérica de una fase relativamente independiente (injertos obtenidos por copolimerización) de un material de alta resiliencia como el polibutadieno, favorece la interrupción de las microgrietas características de la ruptura frágil, al absorber y redistribuir la energía concentrada, que es su causa inmediata.

Por ejemplo, debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero injertado (-80°C para el polibutadieno) este efecto amortiguador desaparece. Tal comportamiento es el que justifica la ruptura dúctil del terpolímero ABS frente a la fragilidad característica del poliácrolonitrilo, del poliestireno y de las resinas SAN, copolímero de estos dos últimos.

II.1.7. Fatiga.

Los polímeros pueden experimentar fallos por fatiga en condiciones de esfuerzos cíclicos. Del mismo modo que en los metales, la fatiga ocurre a esfuerzos pequeños comparados con el límite elástico. Los ensayos de fatiga de los polímeros no duran tanto como en los metales; sin embargo, la representación gráfica de los resultados obtenidos con ambos materiales tienen forma parecida.

La figura 94 muestra los resultados los ensayos de fatiga del nylon y del poli(metacrilato de metilo): esfuerzo frente al número de ciclos a la ruptura (en

escala logarítmica). Algunos polímeros presentan límite de fatiga (un nivel de esfuerzo por debajo del cual se presenta la falla independientemente del número de ciclos). Aparentemente, algunos polímeros no presentan límite de fatiga, pero esto se debe a que es muy baja respecto a la de los metales.

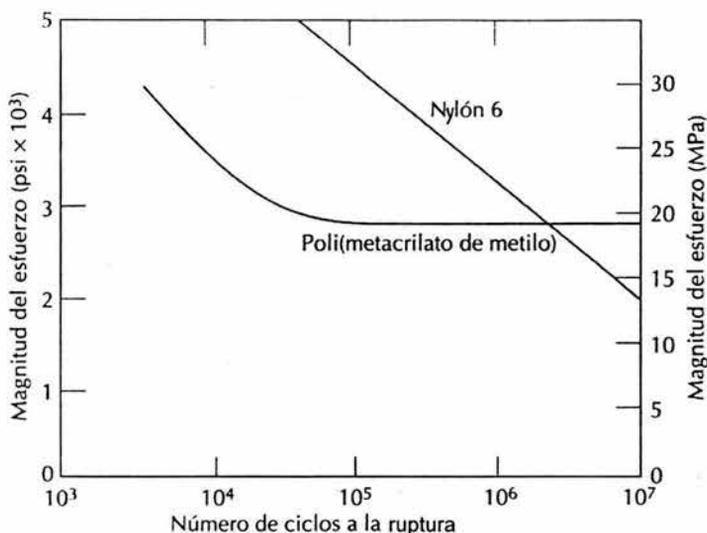


Figura 94. Curvas de fatiga (magnitud del esfuerzo frente al número de ciclos a la ruptura) para el nylon 6 y el poli(metacrilato de metilo).

II.1.8. Resistencia al impacto.

En algunas aplicaciones de los materiales poliméricos es de gran interés conocer el grado de resistencia al impacto de probetas entalladas. Estos valores se obtienen mediante ensayos Izod o Charpy. (según la manera de sujetar la pieza, que es rectangular con una entalladura estandarizada, como se muestra en la figura 95) para medir la energía absorbida en el impacto, que tiene lugar en el punto inferior de su carrera.⁵³

Como los metales, los polímeros presentan fractura dúctil o frágil cuando se someten al impacto de una carga, dependiendo de la temperatura, del tamaño de la probeta, de la velocidad de deformación y del modo de aplicar la carga, como se discutió en párrafos anteriores. Tanto los polímeros cristalinos como los amorfos son frágiles a baja temperatura y tienen relativamente poca resistencia al impacto.

⁵³ RAMOS Carpio M. A., Ingeniería de..., p. 61.

Las dimensiones y forma de la entalladura son fundamentales para comparar correctamente los valores de la resistencia al impacto, no sólo en términos absolutos, sino relativos. Así por ejemplo el PVC tiene mayor resistencia al impacto que la resina ABS con entalladuras redondeadas ($r = 2 \text{ mm}$), pero se verifica lo contrario con entalladuras afiladas ($r = 0,25 \text{ mm}$), como se puede comprobar en la figura 96.

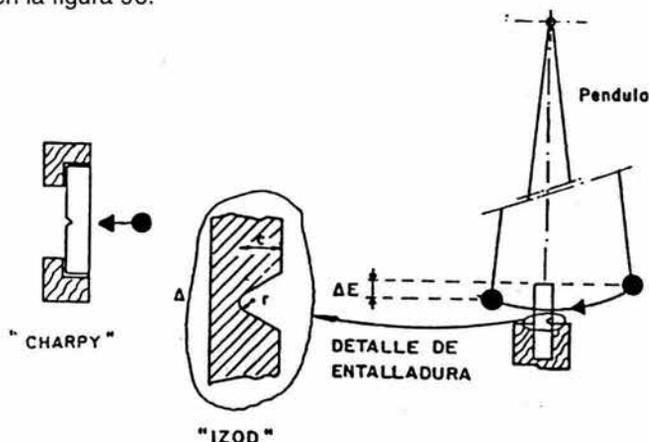


Figura 95. Ensayo de resistencia al impacto Charpy e Izod.

La resistencia al impacto, se incrementa considerablemente con la temperatura, debido a la tenacidad del material. Este fenómeno se pone de manifiesto en la figura 96 b), en la que se compara el comportamiento del PVC y del PMMA, con entalladuras redondeadas ($r = 2 \text{ mm}$) en ambas muestras.

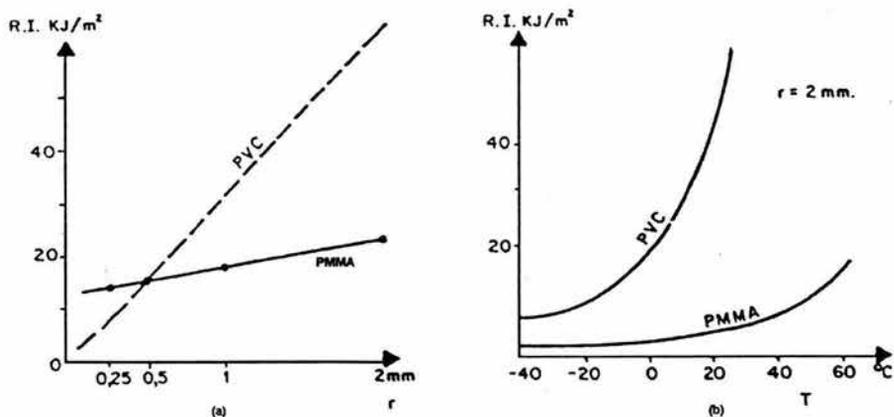


Figura 96. Pruebas comparativas de resistencia al impacto del cloruro de polivinilo y del acrilato de polimetilo.

En la industria se realizan ensayos de resistencia al impacto que intentan reproducir las circunstancias más desfavorables, que suelen producirse en el funcionamiento o utilización de las piezas y que no admiten cuantificación alguna excepto un cierto porcentaje de rupturas en una serie de ensayos suficientemente numerosos. Una característica particularmente interesante de los elastómeros es la resiliencia, definida como la relación entre la energía restituida y la suministrada al material en ensayos normalizados de impacto, en los que no se llega a la rotura (rebote de péndulo).

En la tabla 14 se dan los valores de algunas propiedades mecánicas correspondientes a varios materiales poliméricos. Los polímeros son, en muchos aspectos, mecánicamente distintos de los metales. Por ejemplo, el módulo elástico de los polímeros de alta elasticidad es del orden de 7 Mpa y el de los de baja densidad de 4×10^3 Mpa, mientras que en los metales los valores del módulo elástico son mayores y el intervalo de variación es menor: varía entre 48×10^3 a 410×10^3 Mpa. La resistencia máxima a la tracción de los polímeros es del orden de 100Mpa, mientras que la de algunas aleaciones metálicas es de 4100 Mpa. La elongación plástica de los metales raramente es superior al 100%, mientras que algunos polímeros de alta elasticidad pueden experimentar elongaciones del 1000%.

Material	Densidad		Módulo elástico Mpa x 10 ²		Resistencia a la tracción Mpa		Alargamiento a la ruptura %		Resistencia al impacto ft*lb/in	
Polietileno de baja densidad	0.917	0.932	1.7	2.8	8.3	31.7	100	650		
Polietileno de alta densidad	0.952	0.965	10.6	10.9	22	31	10	1200	0.4	4
Cloruro de polivinilo	1.3	1.58	24	41	41	52	40	80	0.4	22
Politetrafluoretileno	2.14	2.2	4	5.5	14	34	200	400	3	
Polipropileno	0.9	0.91	11	16	31	41	100	600	0.4	1.2
Poliestireno	1.04	1.05	23	33	36	52	1.2	25	0.35	0.45
Poli(metacrilato de metilo)	1.17	1.2	22	32	48	76	2	10	0.3	0.6
Fenol-formaldehído	1.24	1.32	28	48	34	62	1.5	2	0.24	4
Nylon 6,6	1.13	1.15	16	38	76	94	15	300	0.55	2.1
Polietileno Tereftalato PET	1.29	1.4	28	41	48	72	30	300	0.25	0.7
Policarbonato	1.2		24		60		110		16	

Tabla 14. Características mecánicas a temperatura ambiente de los polímeros más comunes.

II.1.9. Rozamiento y desgaste.

En el rozamiento no lubricado entre superficies sólidas, se suele admitir como una primera aproximación simplificada, que la fuerza que se opone al movimiento F es proporcional al esfuerzo normal N entre las dos superficies e independiente del área de contacto:

$$F = \mu N \quad \dots(22)$$

El valor del coeficiente de rozamiento, μ , depende de la naturaleza de las dos superficies, habiéndose comprobado sistemáticamente que el que corresponde a las condiciones límites previas a la iniciación del deslizamiento es siempre superior al que se verifica cuando ya hay movimiento, resultando, además, este último independiente de la velocidad relativa.

Se admite que el contacto entre los sólidos se establece principalmente en los resaltes de las superficies que, a nivel microscópico, son totalmente irregulares, apareciendo importantes esfuerzos de cortadura ya antes de iniciarse el movimiento y que pueden llegar a arrancar el material y/o deformarlo irreversible o elásticamente, según su naturaleza propicie un comportamiento frágil, dúctil o elástico. Iniciado el movimiento, las superficies en contacto sufren un Proceso de limado, reduciéndose las asperezas y los resaltes y disminuyendo la resultante de los esfuerzos de cortadura.

En los materiales cerámicos la ruptura de las crestas de las irregularidades superficiales es frágil; en los metales se producen fluencias plásticas, y en los materiales plásticos, cuando la temperatura es superior a la de transición vítrea, fluencias viscoelásticas (en otro caso fracturas frágiles, dependiendo de la dureza relativa de los dos materiales en contacto). En los elastómeros siempre se producen importantes deformaciones con recuperación elástica.

Tan diferentes comportamientos han obligado a generalizar la ley del rozamiento, que ahora se expresa mediante la ecuación:

$$F = KN^x \quad \dots(23)$$

resultando el coeficiente de rozamiento:

$$\mu = K^* N^{x-1} \quad \dots(24)$$

siendo:

- $x = 0,66$ para los elastómeros
- $x = 0,66 - 1$ para los plásticos
- $x = 0,85$ para el politetrafluoretileno
- $x = 1$ para la cerámica, madera, metales, etc.

La dependencia del valor de μ con la temperatura es muy importante por el carácter viscoelástico del fenómeno del rozamiento en los plásticos y, puesto que la disipación del calor está muy restringida en estos materiales, resulta inevitable que también dependa del valor de la velocidad relativa, puesto que el calor generado en el rozamiento y, en consecuencia, la temperatura local de las asperezas sometidas a tensiones cortantes depende del valor de dicha velocidad.

En definitiva, para cada plástico en rozamiento con otro material de referencia (por ejemplo, vidrio) existe una interdependencia coeficiente de rozamiento-velocidad de deslizamiento-temperatura ambiente, mucho más notable que la que se advierte en otros materiales, y que se puede representar gráficamente en curvas isotermas como las de la figura 97, en las que se comprueba que, a cada temperatura, el coeficiente de rozamiento presenta un máximo a una determinada velocidad y que este máximo se desplaza a mayores valores de la velocidad, cuando aumenta la temperatura.

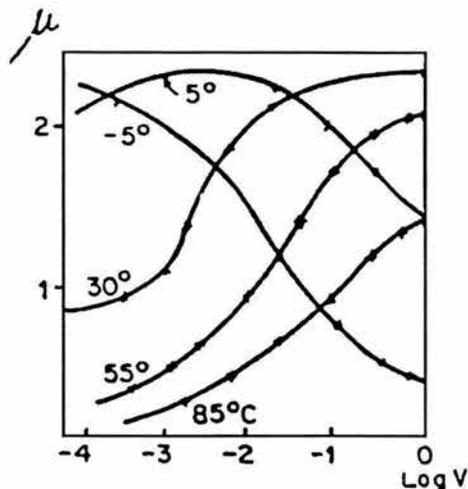


Figura 97. Variación del coeficiente de rozamiento al cambiar la temperatura y la velocidad de deslizamiento.

Grosch⁵⁴ ha demostrado el carácter viscoelástico del rozamiento en los plásticos y comprobado la aplicabilidad de la ecuación, obteniendo una única curva maestra como se muestra en la figura 98, a partir de las curvas de la figura 97, obteniéndose con la ecuación siguiente:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad \dots(24)$$

En la tabla 15 se recopilan los coeficientes típicos de rozamiento de los polímeros más usados, poniéndose de manifiesto la gran amplitud del margen de valores que se encuentran para un mismo material en función, tanto de sus propias características (grado de cristalinidad, densidad, etc.), como de las circunstancias del deslizamiento (dureza y aspereza de la superficie contigua, velocidad relativa, etc.).

⁵⁴ RAMOS Carpio M. A., Ingeniería de... cit. p. 63.

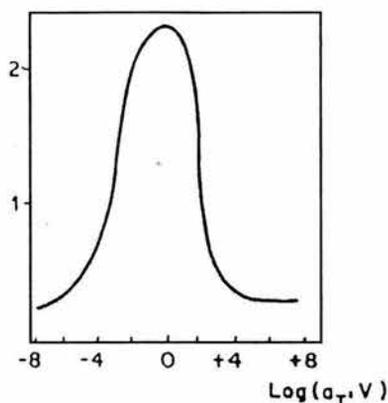


Figura 98. Curva obtenida por medio de la ecuación de Grosch.

Polímero	Acrónimo	Rango del coeficiente	
Politetrafluoretileno	PTFE	0.04	0.15
Polietileno de baja densidad	PEBD	0.30	0.80
Polietileno de alta densidad	PEAD	0.08	0.20
Polipropileno	PP	0.65	0.70
Poliestireno	PS	0.33	0.50
Metacrilato de polimetilo	PMMA	0.25	0.50
Polietileno tereftalato	PET	0.20	0.30
Poliamida 6.6	PA66	0.15	0.40
Cloruro de polivinilo	PVC	0.20	0.90
Cloruro de polivinilideno	PVDC	0.68	1.8
Fluoruro de polivinilideno	PVDF	0.10	0.30
Polibutadieno-estireno	SBR	0.50	3.00
Polibutadieno	BR	0.40	1.50
Caucho nitrilo	NBR	0.50	3.00

Tabla 15. Coeficientes de rozamiento de diferentes polímeros.

El PTFE y el PEAD tienen unos coeficientes de rozamiento extraordinariamente bajos (0.06-0.08), mientras el PEBD lo tiene muy superior (0.3). A elevadas velocidades y temperaturas el coeficiente de los dos primeros aumenta hasta 0.15-0.20 e, incluso, llega a 0.3, mientras el del PEBD alcanza valores de 0.8. Los elastómeros presentan coeficientes de rozamiento muy altos, considerándose que en ellos las fuerzas de adherencia tienen una extraordinaria importancia.

Evidentemente el rozamiento en los polímeros produce un desgaste que resulta indeseable en cuanto supone una pérdida de material afectando a sus dimensiones originales. Para reducir el rozamiento y el desgaste en piezas en las que ambos efectos deben minimizarse (como es el caso de los cojinetes, clavijas,

engranajes, etc.) se pueden adicionar al polímero ciertos materiales con muy pequeña resistencia a los esfuerzos cortantes y bajo coeficiente de rozamiento, en forma de polvo de granulometría relativamente gruesa, que reciben el nombre de lubricantes sólidos.

Los más usados en la actualidad son el grafito, el PTFE y el disulfuro de molibdeno. Los gránulos de estos materiales actúan como microrodillos que se interponen entre las superficies rozantes y disminuyen su rugosidad, facilitando así el deslizamiento entre ambas. Deben distinguirse estos lubricantes sólidos de los lubricantes externos que se utilizan normalmente en los procesos de transformación para reducir el rozamiento entre la masa del material polimérico fundido y las superficies metálicas de las máquinas y de los lubricantes internos o plastificantes a altas temperaturas que facilitan el reblandecimiento del material.

II.1.10. Dureza.

La resistencia relativa que opone un material a ser rayado o penetrado por efecto de una carga concentrada en una pequeña área de su superficie se denomina dureza o microdureza, según la cuantía del esfuerzo aplicado y las dimensiones de la huella obtenida.⁵⁵ Su valor se obtiene relacionando la dimensión de la huella (medida al cabo de cierto tiempo) con la intensidad y la duración de la carga aplicada, en igualdad de condiciones del elemento penetrador (aguja o bola, etc.) y otras circunstancias; por consiguiente, la dureza debe estar siempre referida a la norma y al tipo de durómetro o microdurómetro utilizados (norma HV, VICKERS; norma HK, KNOOP; SHORE A/D, etc.).

A diferencia de los metales, el carácter viscoso-elástico de los plásticos produce una rápida recuperación de la huella, cuanto más elevada sea la temperatura. Las características morfológicas, como el grado de cristalinidad y la orientación de los cristales, afectan a la medida de la dureza de un mismo material, estando estrechamente relacionada con sus restantes características mecánicas. Por esta razón y por la facilidad con que se realizan estos ensayos de carácter no destructivo, la dureza se utiliza en algunos casos, como en los cauchos y en algunas resinas duroplásticas, para caracterizar distintos grados de vulcanización, reticulación o curado.

El desgaste producido en los plásticos por abrasión de sólidos granulares, generalmente mucho más duros que aquellos, se reduce más fácilmente aumentando sus características elásticas que aumentando su dureza. Por eso, los elastómeros se utilizan sistemáticamente en la fabricación de protecciones antidesgaste en condiciones extremadamente duras y se mezclan con otros polímeros, formando las llamadas aleaciones, para mejorar su resistencia a la abrasión y, simultáneamente, su tenacidad.⁵⁶

⁵⁵ SEYMOUR B. Raimond, Introducción a la... cit. p. 137.

⁵⁶ RAMOS Carpio M. A. Cit. p 65.

Falta página

N° 110

La resistencia a la tensión suele ser baja, estando comprendidas la mayoría entre 4000 a 15000 psi (28 a 103 MPa). Sin embargo, con una alta cantidad de relleno con fibra de vidrio, la resistencia a tensión puede incrementarse hasta 30000 psi (207 MPa). Los plásticos termoestables con relleno de fibra de vidrio tienen mayor resistencia al impacto.

Los polímeros termoestables también tienen buenas resistencias dieléctricas, concepto que se analizará a continuación, con valores dentro del rango de 140 a 650 V/mil. Como todos los materiales plásticos, su temperatura máxima de uso está limitada. Tales temperaturas aparecen en la tabla 17 en el rango de 170 a 550°F (77 a 288 °C).

Material	Densidad g/cm ³	Resistencia a la tensión x 1000 psi	Resistencia al impacto izod, pie*lb/pulg	Rigidez dieléctrica, V/mil	Temperatura de utilización máxima (no la de carga)	
					°F	°C
Fenólico:						
Relleno de harina-madera	1,34-1,45	5-9	0,2-0,6	260-400	300-350	150-177
Relleno de mica	1,65-1,92	5,5-7	0,3-0,4	350-400	250-300	120-150
Relleno de vidrio	1,69-1,95	5-18	0,3-18	140-400	350-55C	177-288
Poliéster:						
Relleno de vidrio SMC	1,7-2,1	8-20	8-22	320-400	300-350	150-177
Relleno de vidrio BMC	1,7-2,3	4-10	15-16	300-420	300-350	150-177
Melamina:						
Relleno de celulosa	1,45-1,52	5-9	0,2-0,4	350-400	250	120
Relleno de lana	1,50-1,55	7-9	0,4-0,5	300-330	250	120
Relleno de vidrio	1,8-2,0	5-10	0,6-18	170-309	300-400	150-200
Urea, relleno de celulosa	1,47-1,52	5,5-13	0,2-0,4	300-400	170	77
Alquídica:						
Relleno de vidrio	2,12-2,15	4-9,5	0,6-10	350-45C	450	230
Relleno de mineral	1,50-2,30	3-9	0,3-0,5	350-450	300-450	150-230
Epoxi (bis A):						
Sin relleno	1,06-1,40	4-i3	0,2-1C	400-650	250-500	120-260
Relleno de mineral	1,6-2,0	5-15	0,3-0,4	300-400	300-500	150-260
Relleno de vidrio	1,7-2,0	10-30	...	300-400	300-500	150-260

Tabla 17. Algunas propiedades de plásticos termoestables seleccionados.

II.2. Propiedades eléctricas.

Los polímeros industriales en general son malos conductores eléctricos, por lo que se emplean masivamente en la industria eléctrica y electrónica como materiales aislantes. Las baquelitas (resinas fenólicas) sustituyeron con ventaja a las porcelanas y el vidrio en los aparatos de baja tensión hace ya muchos años; termoplásticos como el PVC y los PE, entre otros, se utilizan en la fabricación de cables eléctricos, llegando en la actualidad a tensiones de aplicación superiores a los 20 KV. (cables secos, sin aceite), y casi todas las carcasas de los equipos electrónicos (ordenadores, estufas, secadores, batidoras, etc.) se construyen en termoplásticos de magníficas propiedades mecánicas, además de eléctricas y de gran duración y resistencia al medio ambiente, como son, por ejemplo, las resinas ABS.

Evidentemente la principal desventaja de los materiales plásticos en estas aplicaciones está relacionada con la pérdida de características mecánicas y geométricas con la temperatura. Sin embargo ya se dispone de materiales que resisten sin problemas temperaturas relativamente elevadas (superiores a los 200 °C).

Las propiedades eléctricas de los polímeros industriales están determinadas, principalmente, por la naturaleza química del material (enlaces covalentes de mayor o menor polaridad) y son poco sensibles a la microestructura cristalina o amorfa del material, que afecta mucho más a las propiedades mecánicas. Su estudio se acomete mediante ensayos de comportamiento en campos eléctricos de distinta intensidad y frecuencia.

II.2.1. Resistividad.

Entre las propiedades eléctricas relacionadas con la resistencia eléctrica, se incluyen la resistencia de aislamiento, la resistividad volumétrica y la resistividad superficial. La resistencia específica tridimensional (o volumétrica) es una de las propiedades eléctricas más útiles.

La resistencia específica es una cantidad física que puede diferir más de 10^{23} en los materiales disponibles. Este intervalo de conductividad tan anormalmente amplio es básico para el extenso uso de la electricidad y de muchos aparatos eléctricos. Los materiales conductores como el cobre, tienen valores de resistencia específica alrededor de 10^6 ohm cm mientras que los buenos aislantes, como el politetrafluoretileno (PTFE) y el polietileno de baja densidad (PEBD), poseen valores de alrededor de 10^{17} ohm cm.

La resistencia específica se calcula a partir de la ecuación 25, en donde R en la resistencia en ohmios, a es el área en cm², t es el espesor en cm, y ρ es la resistencia específica

$$\rho = R \left(\frac{a}{l} \right) \quad \dots(25)$$

En campos alternos la resistividad y la conductividad tienen exactamente el mismo valor que en campos continuos, hasta valores muy altos de la frecuencia. Cuando el campo eléctrico supera los 100 KV/cm la conductividad aumenta con la intensidad del campo, llegándose a producir la descarga eléctrica por chispa o arco, que deteriora el material. La rigidez dieléctrica, expresada en V/cm designa los resultados de una prueba realizada según un procedimiento normalizado, en la que se provoca la perforación de un espesor del dieléctrico con una cierta diferencia de potencial, en unas determinadas condiciones (humedad, temperatura, forma de los electrodos, espesor del material, etc.). Evidentemente la capacidad de adsorción de agua que presentan los polímeros con grupos polares en sus macromoléculas, influye notablemente en su resistividad y en su rigidez dieléctrica.

Debido a su baja resistividad los plásticos se han utilizado tradicionalmente como aislantes en la industria eléctrica y en la electrónica. Sin embargo, en la actualidad se están desarrollando nuevos polímeros semiconductores, cuya particular estructura molecular les proporciona una gran movilidad electrónica. Estos plásticos están constituidos fundamentalmente por cadenas de átomos de carbono con dobles enlaces conjugados que entran en resonancia, solapándose sus orbitales a lo largo de la cadena macromolecular (como ocurre en los anillos bencénicos); de esta forma se originan anchas bandas de energía, en lugar de los orbitales específicos con niveles discretos de energía en los que quedan fijados los electrones de los polímeros aislantes. La presencia de determinadas impurezas (dopantes) altera la distribución electrónica, vaciando parcialmente las bandas energéticas con lo que se potencia considerablemente la conductividad del material.

Así resulta que algunos polímeros lineales derivados del poliacetileno y otros, cuyas cadenas principales son totalmente aromáticas (como el poliparafenileno y la polianilina), resultan casi tan buenos conductores como algunos metales a temperatura ambiente. Sin embargo todavía presentan algunos problemas en sus aplicaciones industriales (en baterías y circuitos impresos, por ejemplo) debido a que unos se oxidan muy fácilmente y no pueden estar en contacto con soluciones acuosas, mientras que los otros son excesivamente rígidos y frágiles y, por ser infusibles e insolubles, no se pueden procesar mediante las técnicas convencionales de transformación.

Independientemente de la resistencia que ofrecen los polímeros al paso de la corriente eléctrica a su través, es importante considerar su comportamiento al paso de la corriente por su superficie.

La presencia de iones extraños, incluso de humedad, puede hacer conductiva la superficie, de forma que el paso de la corriente eléctrica se produce

principalmente por ella. Este fenómeno puede caracterizarse mediante una cierta resistencia (resistividad superficial se le denomina para diferenciarla de la resistividad específica o volumétrica), medida en ohmios.

Para algunas aplicaciones una alta resistividad superficial ocasiona ciertos inconvenientes, debido a la presencia de cargas estáticas (electrones e iones), que aparecen cuando dos superficies se separan después de haber estado en contacto. Tal es el caso de los filmes que se adhieren fuertemente entre sí, dificultando su manipulación. Para evitar estos inconvenientes, en la fabricación del polímero se adicionan aditivos antiestáticos (agentes ionizables) que pueden emigrar desde la masa del polímero a su superficie, proporcionando, con la ayuda de la humedad atmosférica, una cierta conductividad superficial que elimina la presencia de las cargas estáticas.

II.2.2. Rigidez dieléctrica.

En un aislante perfecto en un campo eléctrico estático no hay flujo continuo de corriente, pero se produce el almacenamiento de energía en la muestra como resultado de la polarización dieléctrica. Así, el aislante actúa como una batería que almacena energía. En realidad, se produce un paso de corriente incluso para el mejor de los aislantes.

Las propiedades aislantes de los materiales desaparecen en campos fuertes. Esta resistencia, denominada rigidez dieléctrica (DS), es decir, el voltaje necesario para que se produzca fallo del material está inversamente relacionado con el espesor l del material, como se calcula por medio de la ecuación 26.

$$DS \propto l^{-0.4} \quad \dots(26)$$

El fallo del material puede ocurrir por debajo de la DS medida como consecuencia de la acumulación de energía debido a una disipación incorrecta de la corriente; esto conduce a el aumento de la temperatura y al fallo térmico del material. Cuando se produce el fallo tiene lugar el paso repentino de una corriente excesiva a través del material, que a menudo resulta con daños visibles del espécimen.

La rigidez dieléctrica (DS) es elevada para muchos polímeros aislantes pudiendo llegar hasta 10^3 MV/m. El límite superior de la DS de un material depende de la energía de ionización que se halla en el material. La descomposición intrínseca o eléctrica (fallo) se produce cuando los electrones se separan de sus núcleos respectivos; esto causa una ionización secundaria y un fallo acelerado. La DS se reduce cuando se somete la muestra a cargas mecánicas o cuando aumenta la temperatura. Normalmente la rigidez dieléctrica es una indicación de la resistencia eléctrica de un material aislante. La DS depende de las condiciones de ensayo.

II.2.3. Constante dieléctrica y factor de pérdida.

La influencia de un dieléctrico particular sobre la capacitancia de un condensador viene determinada por la constante dieléctrica también conocida por permitividad y/o capacidad inductiva específica y se define como la relación entre la capacidad de un condensador, empleando ese material como dieléctrico y la capacidad del mismo condensador sin dieléctrico, es decir, en vacío (o, para todos los efectos prácticos, en el aire).

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad \dots(27)$$

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad \dots(28)$$

$$C_0 = \frac{Q_0}{\Delta V} \quad \dots(29)$$

Supóngase un condensador sin dieléctrico. La diferencia de potencial ΔV origina una carga eléctrica Q , en los platillos. Al intercalar un dieléctrico cualquiera, manteniendo la diferencia de potencial, la carga en los platillos aumenta como consecuencia de la polarización del material intercalado.

El efecto de la polarización depende de la estructura de las moléculas. Las pequeñas y simétricas se polarizan, desplazándose el centro de gravedad de los electrones con respecto a los núcleos atómicos (polarización electrónica). Si las moléculas son asimétricas (polares), el centro de gravedad de sus cargas eléctricas no coincide, aunque no exista campo eléctrico. El efecto de la polarización, en este caso, consiste en un giro de las moléculas que se orientan en la dirección del campo eléctrico (polarización de orientación o dipolar).

Existe una diferencia fundamental entre ambos tipos de polarización: la primera es instantánea, por implicar el desplazamiento de electrones; la segunda, requiere tiempo, puesto que la molécula entera debe girar desplazándose con respecto a las que le rodean. Si el campo eléctrico es alterno la polarización dipolar se produce con un retraso de fase δ , denominado ángulo de pérdida, y si la frecuencia de cambio de dirección del campo eléctrico es muy grande, el efecto de la polarización disminuye. El desfase entre la tensión aplicada y la intensidad de corriente en un dieléctrico real será $\phi = 90 - \delta$.

Se denomina factor de disipación a $\text{tg } \delta$; factor de potencia a $\cos \phi = \text{sen } \delta$ y factor de pérdida al producto de la constante dieléctrica por el factor de disipación $\text{etg } \delta$. La variación de la constante dieléctrica y del factor de pérdida con la frecuencia, para un material dipolar constituido por moléculas pequeñas (metanol por ejemplo), puede verse en la figura 99, siendo característica la presencia de un «pico» en el diagrama del factor de pérdida.

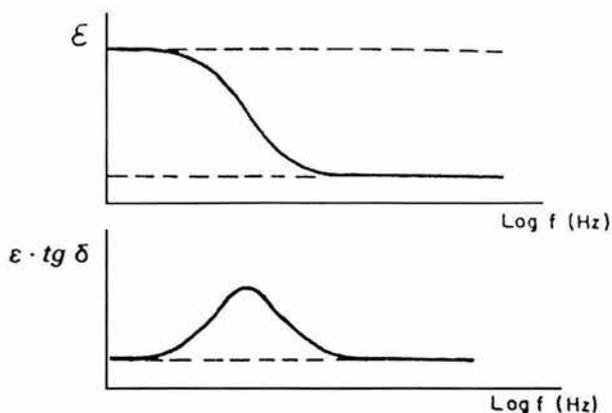


Figura 99. Diagrama de la variación de la constante eléctrica con la frecuencia para el metanol.

El efecto de la temperatura es importante, por disminuir la viscosidad interna del material, con lo que se facilita el movimiento de los dipolos cuando esta aumenta. En el caso del metanol sólido la constante dieléctrica es 3; en el punto de fusión 55, y para el metanol líquido se reduce a 35, ya que la mayor energía interna disponible origina un movimiento desordenado que tiende a destruir el efecto de la polarización.

En el caso de los materiales poliméricos apolares como el polietileno y el politetrafluoretileno la polarización es exclusivamente electrónica y, dado que esta es instantánea, la constante dieléctrica ϵ varía muy poco con la frecuencia; el factor de disipación $\text{tg } \delta$ es bajo y no aparecen picos de pérdidas.

En consecuencia los polímeros apolares resultan adecuados para su uso en dispositivos y elementos electrónicos de alta frecuencia. En los polímeros polares como el cloruro de polivinilo y acetato de polivinilo, el factor de disipación es generalmente más alto que en los apolares y suelen aparecer picos de pérdida a determinadas frecuencias, que pueden correlacionarse con las temperaturas de transición vítrea T_g y de fusión T_m .

El comportamiento de los polímeros polares es muy diferente según los grupos polares estén situados en las cadenas principales de las macromoléculas como en los policarbonatos, poliésteres saturados PET y PVC, por ejemplo, o en las cadenas laterales como el PVA y los poliácridatos. En el primer caso la movilidad de estos grupos está condicionada a la de la propia cadena, por lo que el efecto de la polarización es mucho menos acusado por debajo de la temperatura de transición vítrea, que por encima de ella.

El PVC es buen aislante a bajas frecuencias, pero en campos eléctricos de alta frecuencia se calienta en exceso y pueda alcanzar fácilmente la temperatura de reblandecimiento. Puede observarse en la figura 100 como el polietileno tereftalato (poliéster saturado), que tiene un amplio margen entre la temperatura de transición vítrea (70 °C) y la de fusión (255 °C), reblandeciéndose notablemente a partir de los 200 °C, presenta un pico del factor de potencia a una temperatura intermedia. La temperatura a la que se produce este pico y el factor de pérdida correspondiente aumenta con la frecuencia.

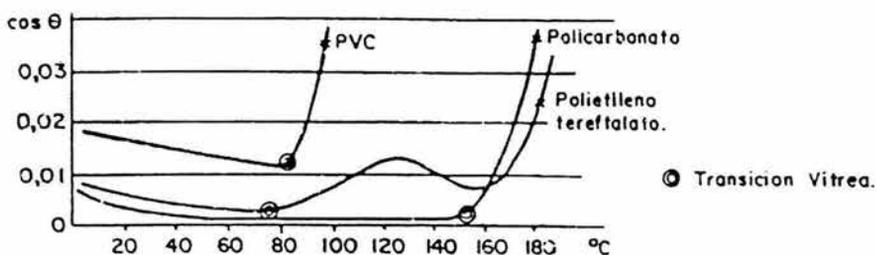


Figura 100. Gráfica en la que se muestra la variación del factor de potencia con la temperatura de algunos polímeros.

En el caso de moléculas poliméricas en las que los dipolos no están en las cadenas principales, su orientación resulta mucho más fácil, incluso a temperaturas inferiores a la de transición vítrea y, por lo tanto, no se producirá esa variación brusca en los valores de la constante dieléctrica y del factor de potencia que se pone de manifiesto para los que tienen los grupos polares en la cadena principal. En consecuencia no se utilizan como aislantes.

Finalmente se debe tener en cuenta que la capacidad de absorción de humedad de algunos polímeros (como las poliamidas, por ejemplo) influye en sus propiedades eléctricas por diversos motivos:

- La mayor conductividad eléctrica del agua origina una disminución en la resistividad del material.
- La acusada polaridad del agua y su pequeño tamaño molecular eleva notablemente los valores de la constante dieléctrica y de las pérdidas en el conjunto.
- El agua puede actuar como plastificante, aumentando la movilidad de las cadenas moleculares de algunos polímeros, por lo que se incrementa el valor del factor de pérdida propio del material.

En la tabla 18, se dan los valores de las propiedades eléctricas de diversos materiales poliméricos.

Polímero	Resistividad en volumen (Ωm)	Rigidez dieléctrica (kV/cm)	ϵ		$\cos \phi$	
			60 Hz	10^6 Hz	60 Hz	10^6 Hz
PTFE	$> 10^{20}$	180	2.1	2.1	< 0.0003	< 0.0003
Polietileno (BD)	10^{20}	180	2.3	2.3	< 0.0003	< 0.0003
Poliestireno	10^{20}	240	2.55	2.55	< 0.0003	< 0.0003
Polipropileno	$> 10^{19}$	320	2.15	2.15	0.0008	0.0004
PMMA	10^{16}	140	3.7	3.0	0.06	0.02
PVC	10^{17}	240	3.2	2.9	0.013	0.016
PVC (plastificado)	10^{15}	280	6.9	3.6	0.082	0.089
Poliamida 66 (Nylon)	10^{15}	145	4.0	3.4	0.014	0.04
Policarbonatos	10^{18}	160	3.17	2.96	0.0009	0.01
Fenólicas	10^{13}	100	5.0-9.0	5.0	0.08	0.04
Urea-formaldehído	10^{14}	120	4.0	4.5	0.04	0.03

Tabla 18. Propiedades eléctricas de algunos materiales poliméricos a 20 °C.

II.3. Propiedades ópticas.

Desde el punto de vista de su utilización, las propiedades ópticas más interesantes de los materiales plásticos son las relacionadas con su capacidad de transmitir la luz, tomar color y disponer de brillo, que proporcionan a los objetos fabricados una apariencia visual estética de alta calidad.

II.3.1. Transmisión y reflexión de la luz.

La transmisión de la luz a través de una placa plana de cualquier material depende de la intensidad de luz que se refleja R y de la que queda absorbida en su interior. La primera es función del ángulo de incidencia i y del índice de refracción:

$$n_D = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r} \quad \dots(30)$$

siendo r el ángulo de refracción, según queda expresado mediante la ecuación de Fresnel:

$$R = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\text{sen}^2(i-r)}{\text{sen}^2(i+r)} + \frac{\text{tg}^2(i-r)}{\text{tg}^2(i+r)} \right\} I_0 \quad \dots(31)$$

y para el caso de que la luz incida perpendicularmente a la superficie ($i = 0$)

$$R = \frac{(n_D - 1)^2}{(n_D + 1)^2} I_0 \quad \dots(32)$$

Como se comprueba en la tabla 19, el índice de refracción de los polímeros industriales es del orden de 1,5, por lo que, considerando una placa plana dispuesta en el aire perpendicularmente a la luz incidente, ya en su superficie se refleja un 4% del flujo de luz ($R = 0,04 I_0$).

Polímero		
PTFE	Politetrafluoretileno	1.45
PVDF	Polidifluoruro de vinilideno	1.42
CA	Acetato de celulosa	1.48-1.50
POM	Polioximetileno (acetil)	1.48
PMMA	Polimetilmetacrilato	1.49
PP	Polipropileno	1.49
PF	Resinas fenol-formaldehido	1.50-1.70
EP	Resinas epoxi	1.50-1.60
PEBD	Polietileno de baja densidad	1.51
PAN	Poliacrilonitrilo	1.52
NR	Caucho natural	1.52
PA	Poliamida (nylon)	1.59-1.55
PEAD	Polietileno de alta densidad	1.54
PVC	Policloruro de vinilo	1.54-1.55
UF	Resinas urea-formaldehido	1.54-1.56
CR	Policloropreno	1.55
PS	Poliestireno	1.59
PC	Policarbonato	1.59
PVDC	Policloruro de vinilideno	1.60-1.63

Tabla 19. Índice de refracción de algunos polímeros.

Si el polímero fuera isótropo, ópticamente homogéneo y no absorbiera la luz, el rayo incidente se transmitiría a través del polímero sin pérdida de intensidad, pero en la realidad se produce una cierta dispersión que desvía parte de la intensidad lumínica en otras direcciones, además de producirse una cierta absorción, a medida que aumenta la profundidad o espesor del material. Se define como factor de transmisión directa T de un material a la relación entre la intensidad del flujo lumínico no desviado y la del rayo incidente.

Para materiales incoloros y con poca dispersión, el valor de T disminuye exponencialmente con el espesor X, y por lo tanto

$$\log T = -\sigma X \quad \dots(33)$$

definiéndose σ como factor de dispersión, que suele medirse mediante ensayos en muestras de materiales de 1 mm de espesor.

Un material es transparente cuando resulta posible la percepción de objetos a través suyo. La transparencia puede expresarse cuantitativamente como la fracción de la intensidad luminosa que se transmite con una desviación inferior a 0.1° , cuando la luz incide perpendicularmente a la superficie.

Para que un material presente una alta transparencia es necesario que el índice de refracción del material sea constante en el recorrido de la luz. La presencia de esferulitas o zonas cristalinas, que presentan índices de refracción diferentes que el resto del material, debida a una diferencia de densidad, origina en su superficie un efecto de dispersión de la luz que produce turbidez. Por este motivo la máxima transparencia se encuentra en los polímeros amorfos, libres de cargas y otras impurezas, como sucede con el PMMA.

Los polímeros cristalinos pueden ser transparentes también, cuando las esferulitas son más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente, por lo que no se producen las interferencias que originan la turbidez. Esto sucede, por ejemplo, en películas de PEBD que han sido enfriados rápidamente en el curso de su fabricación. En el caso de objetos de gran espesor no es posible realizar el enfriamiento rápido de toda la masa, por lo que los cristallitos aumentarán de tamaño de tal forma que, inevitablemente, producirán interferencias al paso de la luz y los objetos no serán transparentes; a lo más serán translúcidos.

Si la diferencia de los índices de refracción de la fase amorfa y de la fase cristalina es pequeña, como ocurre en el PP, la presencia de esferulitas de gran tamaño es compatible con una cierta transparencia. La intensidad de la luz que atraviesa un material depende de la naturaleza del material y de su microestructura molecular.

En la tabla 20 se comparan valores típicos de los factores de dispersión, para diferentes polímeros usados en ingeniería, poniéndose de manifiesto las enormes diferencias en los valores del factor de transmisión directa T para muestras de espesor normalizado (1 mm).

	$T \%$	$\sigma \text{ (m}^{-1}\text{)}$
Poliamida 66	0	10000
PP	11	2150
PEBD	45	830
PVC	94	60
PMMA	99	1

Tabla 20. Propiedades ópticas de algunos polímeros.

En cualquier caso, la existencia de rugosidades en las superficies de los objetos origina una dispersión de la luz que reduce la transparencia. Esta rugosidad es debida, generalmente, al propio proceso de transformación o fabricación del objeto, y también afecta a su apariencia superficial. Si su superficie exterior es lisa, la mayor parte de la luz se reflejará directamente y el objeto aparecerá brillante; si es rugosa, la luz reflejada será dispersa y su aspecto será mate.

Recientemente se han detectado comportamientos ópticos no lineales en algunos polímeros transparentes que, estando iluminados intensamente por un haz luminoso, presentan un índice de refracción y de absorción muy distinto a cualquier otro haz luminoso que se haga incidir sobre su superficie en otras direcciones diferentes. Tal fenómeno, de carácter reversible, se justifica para los polímeros de características semiconductoras considerando que el primer haz luminoso excita los electrones no localizados por solapamiento de los orbitales a lo largo de la cadena macromolecular de modo que los haces que inciden posteriormente encuentran una estructura electrónica muy alterada, que no responde como lo haría en condiciones normales.

II.3.2. Absorción de la luz y color.

La absorción de la luz, o de cualquier otra radiación, es generalmente selectiva en los materiales plásticos. La energía electromagnética asociada a una determinada longitud de onda que se absorbe en un plástico se disipa aumentando el nivel energético de ciertos electrones localizados en determinados grupos atómicos. Este fenómeno produce dos efectos distintos: por una parte, el efecto del color y, por otra, el de la fotodegradación.

Los plásticos en estado puro son, generalmente, incoloros. Para proporcionar color, sin alterar apreciablemente su transparencia, se deben incorporar aditivos denominados tintes que absorban las radiaciones precisas del espectro visible, dejando pasar las demás. Es necesario que los tintes sean compatibles con el polímero y se disuelvan en su masa sin originar discontinuidades que produzcan la dispersión de las radiaciones no absorbidas para no reducir la transparencia.

Si lo que se pretende es proporcionar color y opacidad, los aditivos deben proporcionar la absorción de las correspondientes radiaciones del espectro visible y a la vez aumentar la reflexión y dispersión de la luz. Por ello su índice de refracción debe ser mucho mayor que el del polímero y su tamaño mayor que la longitud de onda de las radiaciones no absorbidas. Tales aditivos se denominan habitualmente pigmentos

Las partículas de los pigmentos, con un tamaño del orden de 1 μm , producen múltiples dispersiones de la luz que les llega, aumentando el factor dispersante σ , con lo que a poca distancia de la superficie el factor de transmisión directa T se anula prácticamente.

El uso simultáneo de tintes y de pigmentos blancos, como el carbonato cálcico y el dióxido de titanio, proporciona a los plásticos colores muy luminosos, pues los segundos no absorben ningún color, sino que producen un efecto dispersante, devolviendo la luz a la superficie. El alto índice de refracción de la variedad rutilo del TiO_2 , que es 2.76, le hace mucho más eficaz que el carbonato cálcico ($n_D = 1.63$). La eficacia en la dispersión está íntimamente unida al tamaño de la

partícula, aumentando cuando esta disminuye, pero no por debajo de la longitud de onda de la luz, pues entonces se pierde el efecto dispersante.

II.4. Propiedades térmicas.

El fenómeno de la transmisión de calor por conducción en los materiales no metálicos, en los que no existen electrones móviles, puede considerarse como la transmisión del movimiento vibratorio de unos átomos (o de unos iones) de mayor nivel energético a los contiguos; esta transmisión resulta mucho más fácil cuando su estructura es cristalina, estando dispuestos los átomos (o los iones, en su caso) más ordenadamente en el espacio, que en los materiales amorfos. La transmisión de la vibración térmica es mejor para los átomos unidos por enlaces covalentes que para los de diferentes moléculas, entre los que sólo existen relativamente débiles fuerzas de cohesión.

En la tabla 21, se relacionan los valores típicos de la conductividad térmica y del calor específico de algunos materiales poliméricos. A partir de estos valores y de la densidad puede obtenerse la difusividad térmica.

$$\alpha = k/C_p * \rho \quad \dots(34)$$

Polímero	Conductividad térmica k (Kal/h °C m)	Calor específico C _p (Kcal/kg. °C)
PEBD	0.30	0.45
PEAD	0.38	0.55
PP	0.21	0.46
PTFE	0.23	0.25
PVC (sin plastificar)	0.14	0.25
PS	0.14	0.29
PMMA	0.16	0.33
PA (nylon) 6	0.27	0.38
PA (nylon) 66	0.22	0.40
PET	0.12	0.24
PUR	0.27	0.42
CR	0.18	0.40
NR	0.16	0.46

Tabla 21. Propiedades térmicas de algunos plásticos.

Se admiten, en general los siguientes axiomas de aplicación a los polímeros industriales:

- Dentro de la relativa uniformidad de los valores que muestra la Tabla 21, los polímeros cristalinos (PE, PP y PTFE) cuentan con una mayor conductividad térmica que los amorfos (PVC, PS y PMMA), siendo mayor ésta en los que disponen de mayor grado de cristalinidad (PEAD en

comparación con el PEBD, concretamente).

- Los polímeros de estructura orientada presentan valores de la conductividad térmica mucho mayores en la dirección del estirado que en las otras, lo que se interpreta como una consecuencia de la alineación de las cadenas moleculares.
- En los polímeros amorfos y a igualdad de otras circunstancias, la conductividad térmica aumenta con el peso molecular promedio y disminuye con la concentración de plastificante.

No se ha visto una relación clara de dependencia de la conductividad con la temperatura. En algunos casos disminuye al aumentar ésta, pero en otros sucede lo contrario.

En la tabla 22, figuran los valores de la conductividad de los más usuales polímeros celulares o espumas, gasificados con aire, CO₂ y/o N₂. Puede verse que no siempre corresponde menor conductividad a menor densidad; de hecho es muy importante el tamaño de los poros, pues si estos son relativamente grandes, en su interior el mecanismo de la transmisión del calor puede ser más efectivo por convección que por conducción.

Polímeros celulares	Densidad (kg/m ³)	Conductividad term. k (Kcal/h °C.m)
PS	16	0,033
PS	25	0,030
PS	32	0,027
PE	38	0,040
PVC	35	0,024
PVC	45	0,030
PUR	16	0,034
PUR	32	0,020
PUR	64	0,021
PUB	96	0,037

Tabla 22. Conductividades térmicas de polímeros celulares.

Estos bajísimos valores de la conductividad térmica de las espumas las hace muy útiles como materiales aislantes. Puede reducirse aún más la conductividad utilizando hidrocarburos fluorados y/o clorados como agentes gasificantes (presentan valores de k 2,5 veces menores que el aire) pero, a largo plazo, el aire desplaza a estos gases por difusión, perdiendo características paulatinamente.

El calor específico de los polímeros está acotado entre 0,24 y 0,55 Kcal/ kg °C, con valores extremos para el PET y el PEAD, respectivamente.

Los plásticos cristalinos, que presentan una cierta fracción de su masa en forma de esferulitas o de simples cristalitas, necesitan un aporte de calor proporcional a dicha fracción para que se produzca el cambio de estado fusión-cristalización; los sólidos amorfos no cambian de estado, por lo que no requieren ningún aporte adicional al correspondiente al calor sensible. Sin embargo, en la práctica, aunque algunos polímeros se consideren a todos los efectos como completamente amorfos, tienen siempre un pequeño grado de cristalinidad, que varía según las circunstancias.

Esta característica diferencial entre los plásticos cristalinos y los amorfos da lugar a exigencias muy distintas de aporte de trabajo o calor, cuando se quiere fundir o reblandecer un material de una u otra clase, mucho mayores en el primer caso que en el segundo; lo mismo que de refrigeración, cuando se quiere solidificar el material previamente plastificado. A efectos comparativos considérese que para calentar y reblandecer un PEAD con calor latente de fusión (correspondiente a su grado de cristalinidad) de 50 Kcal/Kg, desde 20 °C hasta 220 °C, se necesitan $(220-20) \cdot 0,55 + 50 = 160$ Kcal/Kg, mientras que para el poliestireno sólo $(220-20) \cdot 0,29 = 58$ Kcal/Kg.

II.5. Permeabilidad a los gases y vapores.

La utilización de los plásticos en el envasado de productos que pueden deteriorarse en contacto con el oxígeno o el vapor de agua atmosféricas (como es el caso de los aceites vegetales que se enrancian si el envase no es suficientemente impermeable al oxígeno) y también de líquidos que deben mantener disueltos gran cantidad de gases (como las bebidas carbónicas) obligan a considerar el fenómeno de la permeabilidad de los gases y vapores a través de las películas de materiales plásticos, pues esta es la forma más generalizada de su empleo como envases.

En primer lugar debe recordarse que el coeficiente de permeabilidad P está relacionado con los de difusividad D y de solubilidad S mediante:

$$P = D \cdot S \quad \dots(35)$$

definiéndose el primero mediante el flujo másico Φ , por unidad de superficie, el espesor e y la diferencia de presión parcial del gas a ambos lados de la película:

$$\phi = \frac{P \cdot (p_1 - p_2)}{e} \quad \dots(36)$$

mientras que los otros dos mediante las leyes de Fick y de Henry, respectivamente, en términos de concentración (el subíndice i se refiere a la interfase gas-sólido):

$$\phi = \frac{-D(c_1 - c_2)}{e} \quad \dots(37)$$

$$c_i = S^* p_i \quad \dots(38)$$

Puede concluirse que la permeabilidad puede ser alta por serlo o bien la solubilidad o la difusividad. En ambos casos se exige una buena compatibilidad del gas o vapor con las moléculas del polímero. La difusión a través de las zonas amorfas es siempre mucho más fácil que a través de las cristalinas y, para un determinado material, tanto mayor es su densidad, tanto menor resulta la difusividad. En consecuencia y concretando para el polietileno, la permeabilidad será menor para las películas de mayor densidad y cristalinidad.

El oxígeno y el nitrógeno son muy poco solubles en todos los polímeros, mientras que el CO₂ y el vapor de agua lo son mucho más en los polímeros de naturaleza fuertemente polar.

Los poliuretanos, el poliestireno y el poliestireno de alto impacto, con todos los elastómeros a base de polibutadieno son malos como barreras para el oxígeno y el vapor de agua. (Especialmente malos para este último lo son el alcohol polivinílico y las celulosas tipo celofán).

Buenas barreras para gases y vapor de agua son, por ejemplo, las resinas ABS, los PVDC y PVDF (policloruro fluoruro de vinilideno), el PVC y el polietileno tereftalato. Las poliolefinas (PE, PP) y el politetrafluoretileno (PTFE) son buenas barreras para el vapor de agua, pero resultan relativamente muy permeables al oxígeno.

II.6. Estabilidad a altas temperaturas y comportamiento en el fuego.

Una limitación del uso de los materiales plásticos convencionales se debe principalmente a la pérdida de las características físicas que tiene lugar a temperaturas relativamente bajas, a veces muy por debajo de los 200 °C, para exposiciones de larga duración. A esas temperaturas ya es perceptible una cierta degradación química: las cadenas moleculares se fisionan, reduciéndose progresivamente el peso molecular; se separan moléculas sencillas originadas por condensación (HCl, por ejemplo, en el PVC) y otros residuos orgánicos volátiles; y en contacto con el aire se verifica una oxidación acelerada, que progresa según un mecanismo de peroxidación mediante radicales libres.

A partir de los 400°C la degradación de los polímeros orgánicos es muy rápida, con reacciones propias de pirólisis, originándose gran cantidad de residuos volátiles que, en presencia de oxígeno, arden con aspecto de llama. Simultáneamente sobre la superficie del material aparecen residuos carbonosos

tipo alquitrán, que arden difícilmente porque la autodifusión del oxígeno resulta muy limitada.

La combustión de los plásticos produce gran cantidad de humos y gases tóxicos, como el CO, HCN (cuando en su composición entra significativamente el nitrógeno), HCl e, incluso, el fosgeno (cuando arden polímeros a base de hidrocarburos clorados en determinadas circunstancias). Ello hace que los incendios en los que se queman estos materiales resulten extremadamente peligrosos.

Se denomina punto de ignición de un polímero a la temperatura a la que, en un ambiente rico en oxígeno (para que la difusión de éste en la fase gaseosa no resulte controlante), la combustión se mantiene indefinidamente. Eso sucede porque el aporte de calor generado en las múltiples reacciones de oxidación supera al que se consume en las reacciones endotérmicas de pirólisis junto con el que se pierde en el ambiente exterior. Su valor para cada material depende de su naturaleza y composición, pero, sobre todo, de las circunstancias en que se produce el fuego; por eso no es un parámetro significativo del comportamiento de estos materiales.

Mayor interés presenta la medida de la facilidad o dificultad que ofrece cada material al mantenimiento y propagación del fuego una vez producida la ignición, que es muy diferente según la naturaleza del material. Así el polietileno y el polipropileno, como hidrocarburos que son, arden y propagan el fuego muy fácilmente; por el contrario, el policloruro de vinilideno (PVDC), con un contenido en cloro del 72% en peso, se autoextingue en cuanto se retira la fuente de ignición.

Evidentemente el mantenimiento y propagación del fuego depende de la concentración de oxígeno presente en la atmósfera que rodea el material en combustión y se ha encontrado como parámetro más significativo del comportamiento de los plásticos en el fuego al valor mínimo de esa concentración que, en las circunstancias de un ensayo normalizado, mantiene la combustión de una varilla del material en cuestión situada en el eje de un cilindro vertical por cuyo extremo inferior se introduce una mezcla controlada de oxígeno y nitrógeno.

Dicha concentración mínima de oxígeno se denomina Índice de Oxígeno Crítico (COI). En la Tabla 23 se relacionan los COI de algunos de los materiales plásticos más comunes. Índices de oxígeno crítico inferiores a 0,21 (correspondiente a la composición del aire) denotan materiales con buena propagación del fuego. Por encima de 0,27 se consideran con características de autoextinción.

La adición de cargas minerales aumenta el COI del material pero, para que el efecto sea notable, la proporción del inerte debe ser muy alta. Así, por ejemplo, para un polietileno con el 50% en peso de óxido de aluminio, el COI resulta de 0.20, frente a 0.17 para el PE puro, y de 0.30 si la carga supone el 60% en peso, en vez del 50%.

Material	COI
POM	0.16
PMMA	0.17
PE	0.17
PP	0.17
PS	0.18
PC	0.27
PVC	0.47
PVDC	0.60
PTFE	0.95

Tabla 23. Índice de oxígeno crítico de algunos materiales plásticos.

Existen determinados productos que, presentes en mucho menores proporciones, interfieren las reacciones en cadena mediante radicales libres de la combustión; se les denomina aditivos retardadores de llama. Uno de los más usados en la actualidad es el hexabromociclodecano (HBCD), que al alcanzar altas temperaturas se descompone, dando radicales libres de bromo que estabilizan los radicales oxigenados, frenando así la reacción en cadena; su efecto inhibitor se potencia en presencia del óxido de antimonio. Así por ejemplo, la adición de un 3% de HBCD con un 2% de Sb_2O_3 al polipropileno aumenta el COI de 0.17 a 0.27, convirtiéndole en autoextinguible.

El mismo efecto de estabilización de radicales oxigenados que, aún a temperaturas mucho menores que las que tienen lugar en los fuegos, producen efectos importantes de degradación por oxidación, se consigue mediante compuestos del tipo triarquilfenol. Este y otros aditivos que actúan de modo similar reciben el nombre de antioxidantes térmicos.

II.7. Resistencia a los disolventes y reactivos químicos.

La utilización de los materiales plásticos en la fabricación de envases, recipientes e, incluso, maquinaria (bombas, ventiladores, agitadores, etc.) para el almacenamiento y manipulación de productos químicos presenta grandes ventajas sobre los metales, el vidrio y los materiales cerámicos: Inexistencia del fenómeno de corrosión, que tanto afecta a los metales, y mucho mejores características mecánicas que el vidrio y la cerámica, con unos costos competitivos.

Aún en el caso de que las solicitudes mecánicas a que debe estar sometida la pieza sean excesivas para los materiales plásticos (ejes, palas de agitadores, barriles para transporte marítimo, etc.), el empleo de estos en forma de recubrimientos de elementos metálicos, siempre que se consiga una buena adherencia entre ambos, suele ser una solución satisfactoria. El metal proporciona la resistencia mecánica y el plástico la química.

En general puede afirmarse que los grandes enemigos de los plásticos son los disolventes, por una parte, y los ácidos, las bases y los oxidantes fuertes, por otra. Los disolventes perjudican la consistencia del material, produciendo un hinchamiento (que corresponde a una solvatación) cuando no la misma disolución.

En ambos casos las propiedades físicas del polímero resultan gravemente afectadas. Los disolventes no polares (hidrocarburos fundamentalmente) perjudican especialmente a los polímeros de estructura parafínica y poco polares; mientras que los disolventes fuertemente polares (cetonas, amidas, etc.) dañan a los polímeros polares, siguiendo el principio de «semejante disuelve a semejante». Otro efecto perjudicial puede ser el de la extracción de los plastificantes presentes en el material que pierde así la flexibilidad inicial.

La resistencia a la solvatación y a la disolución es tanto mayor cuanto más elevado sea el peso molecular y el grado de entrecruzamiento del polímero. De hecho los polímeros reticulados no llegan a disolverse, pero sí pueden hincharse por solvatación con disolventes altamente compatibles. La elevación de la temperatura favorece la disolución y la solvatación.

El ataque químico supone una modificación de la composición molecular. Los ácidos y bases fuertes hidrolizan los grupos internos tipo ésteres o amidas. Los oxidantes provocan la oxidación y la fisión de las moléculas poliméricas. Es conocido el efecto perjudicial del ozono y del mismo oxígeno, sobre todo cuando el material polimérico está expuesto a la luz ultravioleta.

En presencia de tensiones el ataque químico es potenciado, originándose en el material pequeñas grietas, aún con productos que en otras condiciones serían inocuos, como, por ejemplo, algunos detergentes. Este fenómeno, de consecuencias catastróficas, es conocido como «Environmental Stress Cracking» (ESC) y equivale a la corrosión bajo tensión de los metales. En general se produce más en los materiales amorfos en estado vítreo que en los cristalinos, pero no existen criterios generales que sirvan para predecir el comportamiento de un determinado material en un determinado medio ambiental.

Para conocer la resistencia de un material polimérico a un determinado producto químico lo más seguro es recurrir a la experimentación directa, aunque las tablas de resistencia química a diferentes reactivos y a distintas concentraciones y temperaturas, que proporcionan los fabricantes y suministradores de estos materiales, suelen proporcionar una información fiable.

En la tabla 24, se indican los tipos de comportamiento (bueno, B; regular, R, y malo, M) de algunos plásticos más usuales, en distintos medios químicos, que sirven de referencia, y a temperatura ambiente.⁵⁹

⁵⁹ <http://www.goodfellow.com/csp/active/gfMaterialTables.csp?type=30&prop=CHE> (08 de Marzo de 2004)

MEDIO	PE PP	PTFE	PVC	PVDC	ABS	Poliéster clorado	Policar- bonato	Poliéster fibra vidrio	Epoxi fibra vidrio	Resina fenólica amianto
H ₂ SO ₄ 10%	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
H ₂ SO ₄ 50%	B	B	B	B	B	B	B	B/R	B	B
HCl 10%	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
HNO ₃ 10%	B	B	B	B	B/R	B	B	B/R	B/R	R/M
Ac. Acético 10%	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
NaOH 10%	B	B	B/R	R/M	B	B	B	R/M	B	M
NaOH 50%	B	B	R	R/M	B	B	B	M	B/R	M
NH ₄ OH	B	B	B	M	B	B	B	R/M	B	M
FeCl ₃	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
CuSO ₄	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
NH ₄ NO ₃	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B/R
H ₂ S (húmedo)	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Cl ₂ (húmedo)	M	B	B/R	M	B	B	B	M	M	B
SO ₂ (húmedo)	B	B	B	B/R	B	B	B	B	B	B
Gasolina	M	B	B	B	B	B	B	R	B	B
Benceno	M	B	M	R/M	M	R/M	RIM	B/R	B	B
Cl ₄ C	M	B	RM	R/M	M	R/M	M	B	B/R	B
Acetona	M	B	M	R/M	M	B/R	B/R	M	B/R	M
Alcoholes	M	B	B	B	B	B	B	B	B	B

Tabla 24. Comportamiento típico de algunos plásticos en medios químicos a baja temperatura (< 38 °C).

II.8. Aditivos de los polímeros.

La mayoría de las propiedades de los polímeros discutidos anteriormente son intrínsecas, es decir, son características esenciales del polímero específico. Algunas de estas propiedades se relacionan y se controlan con la estructura molecular. Sin embargo, muchas veces es necesario modificar las propiedades mecánicas, químicas y físicas en un grado mucho mayor que el permitido por la simple alteración de la estructura molecular fundamental. Por ello, sustancias alogenas denominadas aditivos, se introducen intencionalmente para modificar muchas de estas propiedades y para aumentar la unidad del polímero. Son aditivos típicos los rellenos, los plastificantes, los estabilizadores, los colorantes y los ignífugos.

II.8.1. Rellenos.

Los materiales de relleno se adicionan a los polímeros para incrementar las resistencias a la tracción, compresión y abrasión, tenacidad, estabilidad dimensional y térmica y otras propiedades. Como rellenos se utiliza aserrín, sílice,

arena, vidrio, arcilla, talco, caliza e incluso polímeros sintéticos, todos ellos finamente pulverizados. Los tamaños de las moléculas van de 10 nm a dimensiones macroscópicas. El costo del producto final disminuye porque estos materiales baratos sustituyen una parte del volumen de los polímeros más caros.⁶⁰

Las cargas y aditivos reforzantes, entre los que destacan las fibras de vidrio, proporcionan una mayor resistencia a la ruptura, tracción, desgarre e impacto. Sin embargo, cuando el material debe soldarse por fusión, el cordón de soldadura siempre resulta un punto débil: pues no es posible hacer llegar y orientar las fibras convenientemente, por dificultades de difusión, a través de la masa del polímero base.

La tenacidad se incrementa usualmente por inclusión de pequeñas partículas de goma en la masa de los polímeros frágiles (PS, SAN y PVC, por ejemplo) que absorben por sí mismas, o en la interfase, la energía del impacto; es el mismo efecto, a escala macroscópica, que el del polibutadieno injertado en las resinas ABS.

II.8.2. Plastificantes.⁶¹

De acuerdo con la definición de las normas ASTM (ASTM-D-883), un plastificante es un material que se incorpora a un plástico para facilitar su procesado y mejorar su flexibilidad o "distensibilidad". La adición de un plastificante puede hacer que disminuya la viscosidad en estado fundido, el módulo de elasticidad, y la temperatura de transición vítrea (T_g) de un plástico.

Así, el nitrato de celulosa (CN) producido por Schonbein en 1846 fue de uso limitado hasta que Parkes utilizó aceite de ricino como aditivo en 1865. En 1870 Hyatt utilizó alcanfor como plastificante para el CN. En 1910 se utilizó otro plastificante, el fosfato de tricresilo (TCP) como sustituto parcial del alcanfor y para reducir la inflamabilidad del celuloide.

En 1933 Waldo Semon patentó el uso de fosfato de tricresilo como plastificante para el PVC. Más tarde este plastificante fue sustituido por uno menos tóxico, el ftalato de di-2-etilhexilo (DOP), que es en la actualidad el plastificante más ampliamente utilizado. La producción mundial anual de plastificantes es de 3.2 millones de toneladas, siendo la de los EE.UU. superior al millón de toneladas. De hecho, los plastificantes son componentes principales de una serie de productos poliméricos. Por ejemplo, el vidrio de seguridad para automóviles está compuesto normalmente de polibutiral de vinilo y de un 30% de plastificante.

⁶⁰ WILLIAM D. Callister, Introducción a la ciencia... cit. p. 512.

⁶¹ SEYMOUR B. Raimond, Introducción a la química de los polímeros, p. 459.

El efecto de los plastificantes puede explicarse mediante las teorías de la lubricación, de gel y de volumen libre. La primera afirma que los plastificantes se comportan como lubricantes internos y que permiten que las cadenas de polímeros se deslicen entre sí. La teoría de gel, que se aplica a los polímeros amorfos, supone que un polímero como el PVC tiene muchas fuerzas de atracción intermoleculares que se debilitan en presencia de un plastificante como el DOP.

Puesto que los plastificantes son fundamentalmente disolventes no volátiles, la compatibilidad hace que sea necesario que la diferencia de parámetros de solubilidad del plastificante y del polímero ($\Delta\delta$) sea inferior a 1.8 H; tabla 25. Es interesante resaltar que δ para el PVC es 9.66 H y para el DOP es 8.85 H, de modo que, $\Delta\delta = 0.81$ H para este sistema de resina-plastificante de uso tan extendido. Cuando los plastificantes se hallan presentes en cantidades pequeñas, normalmente se comportan como antiplastificantes, es decir, aumentan la dureza y disminuyen el alargamiento de los polímeros.

Plastificante	Parámetro solubilidad (H)
Aceites de parafina	7.5
Ftalato de dioctilo	7.9
Ftalato de dibutoxietilo	8.0
Fosfato de tricresilo	8.4
Sebacato de dioctilo	8.6
Fosfato de trieno	8.6
Bifenilo clorato (Arochlor 1248)	8.8
Ftalato de dhexilo	8.9
Terfenilo hidrogenado (HB-40)	9.0
Sebacato de dibutilo	9.2
Ftalato de dibutilo	9.3
Ftalato de dipropilo	9.7
Ftalato de dietilo	10.0
Ftalato de dimetilo	10.7
Santicizer 8	11.9
Glicerol	16.5

Tabla 25. Parámetros de solubilidad de algunos plastificantes típicos.

Los plastificantes poco eficaces requieren un uso en cantidades relativamente grandes para superar la antiplastificación inicial. Por el contrario, los plastificantes buenos, como el DOP, cambian su comportamiento de antiplastificante a plastificante cuando se añaden al PVC en cantidades inferiores al 10%.

Muchos copolímeros, como el poli(acetato de vinilo-co-cloruro de vinilo) se plastifican internamente debido a la flexibilización ocasionada por el cambio de estructura de la cadena del polímero. Por el contrario, el DOP y el TCP se denominan plastificantes externos. La presencia de grupos voluminosos en la cadena del polímero aumenta el movimiento segmental. Por tanto, la flexibilidad se incrementará con el tamaño de los grupos pendientes. Sin embargo, los grupos voluminosos lineales de más de diez átomos de carbono reducen la flexibilidad debido a la cristalización de cadenas laterales cuando los grupos se hallan espaciados regularmente.

La conservación del plastificante todavía es un problema serio, especialmente durante períodos de uso largos. Por ejemplo, la mayoría de las baldosas de plástico se hacen más frágiles después de un uso prolongado, debido principalmente al desprendimiento del plastificante. Esta dificultad está siendo superada mediante una serie de métodos que incluyen el tratamiento superficial del producto dando lugar a superficies menos porosas y el uso de polímeros ramificados que pueden autoplastificarse. Al ser polímeros ellos mismos, los polímeros muy ramificados son de desprendimiento lento debido al enmarañamiento físico con la matriz del polímero.

II.8.3. Antioxidantes.

Los polímeros como el polipropileno (PP) no pueden utilizarse a la intemperie sin estabilizadores apropiados debido a la presencia de átomos de hidrógeno de desprendimiento fácil en los átomos de carbono terciario. En ausencia de estabilizadores, el PP al igual que muchos otros polímeros son atacados durante su procesado o su uso en el exterior debido a una reacción de degradación en cadena como se muestra en las ecuaciones siguientes; figura 101.

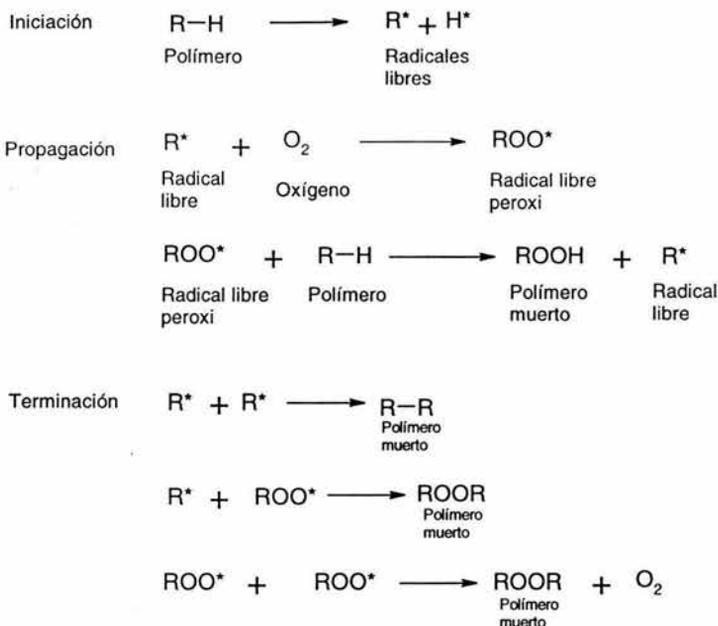


Figura 101. Reacción de degradación en cadena de materiales poliméricos como el polipropileno; R indica el grupo sustituyente.

La velocidad de las reacciones en cadena de radicales libres que se acaban de mostrar se ve acelerada en presencia de metales pesados como los iones de cobalto(II), como puede apreciarse en la figura 102.



Figura 102. Reacción de degradación con la presencia de iones de cobalto.

Por el contrario, la velocidad de la reacción en cadena de degradación disminuye en presencia de cantidades pequeñas de antioxidantes. Los primeros antioxidantes sintéticos fueron obtenidos independientemente por Cadwell y por Winkelman y Gray por condensación de aminas aromáticas con aldehídos alifáticos. Productos comerciales sin purificar como la fenil-β-naftilamina todavía se utilizan como antioxidantes para los neumáticos de caucho, a pesar de su toxicidad.

Muchos de los antioxidantes naturales son derivados del fenol y fenoles impedidos estéricamente, como el di-ter-butil-p-cresol. Como puede verse en la figura 103, el antioxidante se comporta como un agente de transferencia de cadena para producir un polímero muerto y un radical libre estable que no inicia la reacción de degradación en cadena. Sin embargo, el radical libre de fenoxi puede reaccionar con otros radicales libres para producir un derivado de la quinona.

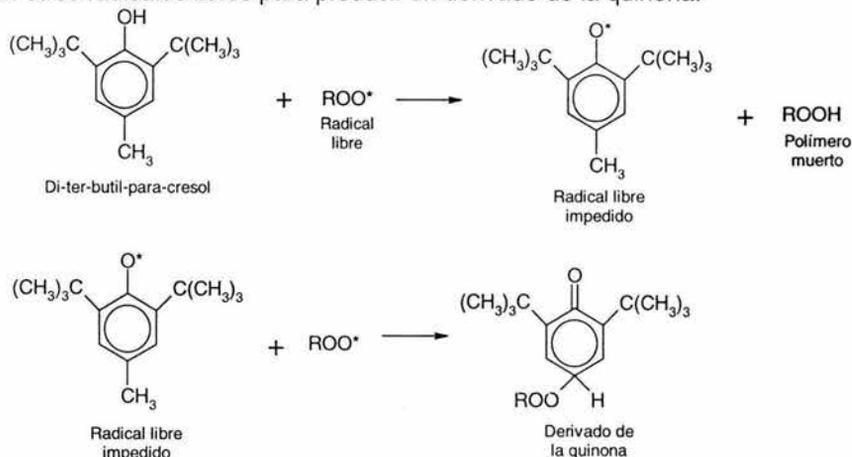


Figura 103. Reacción tipo éster que impide la degradación por la acción de un radical libre.

Dado que el negro de carbón dispone de muchos electrones libres, puede añadirse a polímeros como las poliolefinas para retrasar la degradación de radicales libres. Es costumbre añadir cantidades pequeñas de otros antioxidantes, como los tioles alifáticos o los disulfuros, para aumentar la estabilización por efecto sinérgico. Este último término se usa para referirse a la estabilización más eficaz que se obtiene con una mezcla de antioxidantes.

II.8.4. Estabilizadores térmicos.

Además de la degradación en cadena de radicales libres descrita para el caso de las olefinas, también existe otro tipo de degradación (dehidrohalogenación) que se presenta en los polímeros que contienen cloro como el PVC. Como puede apreciarse en la figura 104, al calentar PVC, éste pierde cloruro de hidrógeno para formar una estructura cromofórica conjugada de polieno. Puesto que los cloruros alílicos producidos son muy inestables, la degradación continúa en una reacción en cadena de tipo de cremallera abierta.

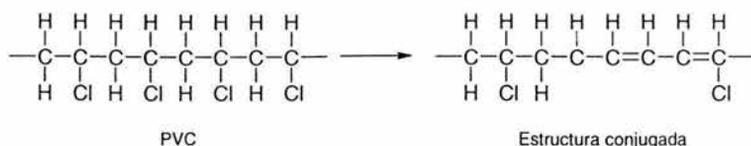


Figura 104. Dehidrohalogenación que produce como resultado una estructura conjugada.

Este tipo de degradación se acelera en presencia de sales de hierro, oxígeno y cloruro de hidrógeno. Las sales de plomo y bario absorben el cloruro de hidrógeno y se pueden utilizar como estabilizadores térmicos en algunas aplicaciones, como recubrimientos de cables.

Las mezclas de estearatos de calcio y magnesio son menos tóxicas. A pesar de su toxicidad, también se han utilizado alquil mercaptidas de estaño y derivados alquílicos de tioácidos de estaño. Las sales de dioctil estaño son menos tóxicas y producen películas de PVC transparentes.

II.8.5. Estabilizadores frente a luz ultravioleta.

Aunque una gran parte de la radiación solar de alta energía es absorbida por la atmósfera, una cierta parte de la radiación en el intervalo de 280 a 400 nm alcanza la superficie terrestre (ultravioleta). Puesto que la energía de esta radiación va de 72 a 100 kcal, es lo suficientemente elevada como para romper enlaces covalentes y ocasionar el amarilleo y fragilidad de los polímeros orgánicos.⁶²

El polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliésteres y polipropileno se degradan cuando se someten a longitudes de onda de 300, 310, 319, 325 y 370 nm, respectivamente. La energía de enlace necesaria para romper un enlace carbono-hidrógeno terciario en el propileno es de 90 kcal/mol, que corresponde a una longitud de onda de 318 nm.

Dado que el efecto de la luz ultravioleta en los polímeros sintéticos es parecido al efecto sobre la piel humana, no es sorprendente que estabilizadores de ultravioleta como el salicilato de fenilo se utilice desde hace años en las cremas bronceadoras como filtro solar.

Como se ilustra en 105, el salicilato de fenilo se reordena en presencia de una radiación de alta energía para formar 2,2'-dihidroxibenzofenona.⁶³ Este último producto al igual que otras 2-hidroxibenzofenonas se comporta como agente de transferencia de energía, es decir, absorbe energía para formar quelatos que liberan energía de longitud de onda superior por formación de derivados de la quinona.

⁶² Microsoft Co., Enciclopedia Encarta 2000.

⁶³ SEYMOUR B. Raimond, Introducción..., cit. p. 465.

Muchos de los estabilizadores de ultravioleta comerciales tienen grupos alcoxilo en el carbono 4 del grupo fenilo. Las 2-alcoxibenzofenonas y los que tienen grupos voluminosos en el carbono 6 no son de utilidad como estabilizadores. Como estabilizadores de ultravioleta se pueden citar además los benzotriazoles (como el 2-(2'-hidroxifenil) benzotriazol), los acrilonitrilos sustituidos, como el acrilato de etil-2-ciano-3,3'-difenilo; los complejos metálicos como el dibutilditiocarbamato de níquel; y pigmentos como el negro de carbón.

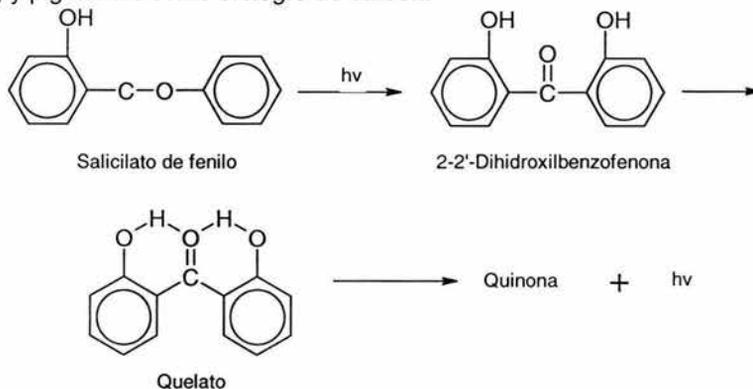


Figura 105. Reacción del salicilato de fenilo con la luz ultravioleta, en la cual se absorbe la energía formando quelatos.

Los complejos metálicos se comportan como agentes de transferencia de energía, eliminadores de radicales libres, y descomponen los hidroperóxidos. Los pigmentos absorben radiación ultravioleta y se comportan como agentes de pantalla.

II.8.6. Retardadores de llama.

Mientras que algunos polímeros como el PVC no se inflaman con facilidad, la mayoría de los polímeros orgánicos, como otros materiales carbonáceos, arden a temperaturas elevadas como las que se presentan en los incendios de edificios.

Las poliolefinas, el SBR, el EPDM y por supuesto la madera, mantienen la combustión cuando se inflaman bajo la acción de una llama. Además de arder, los termoplásticos como las fibras de poliéster se funden. Otros plásticos como el PVC, los poliuretanos, y las proteínas producen humos y gases tóxicos como CO, HCl y HCN al quemarse.

Dado que algunos polímeros se usan como materiales para tiendas de campaña, ropa y tejidos del hogar, es fundamental que tengan una buena resistencia de llama. La combustión es una reacción en cadena que puede iniciarse y propagarse

mediante radicales libres como el radical libre de hidroxilo.⁶⁴

Como se puede ver en la figura 106, los radicales de hidroxilo pueden producirse por reacción de oxígeno con radicales macroalquilo. Los radicales halógenos producidos por reacción de radicales hidroxilo con haluros, como HX, pueden servir de terminadores de la reacción.

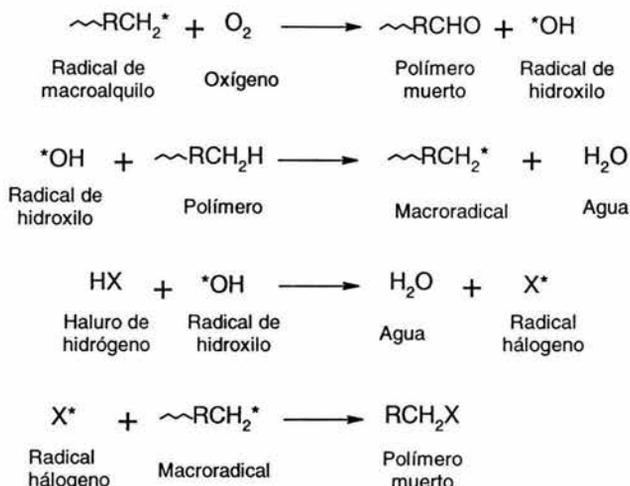


Figura 106. Reacciones en las cuales se produce o intervienen radicales hidroxilo.

II.8.6.1. Mecanismo de retardo de llama.

Dado que los radicales de halógenos y de fósforo se acoplan con radicales libres producidos en el proceso de combustión y terminan la reacción, muchos de los retardadores de llama son compuestos de halógenos o de fósforo. Estos compuestos pueden encontrarse como (a) aditivos, (b) retardadores externos, como el óxido de antimonio y los bromuros orgánicos, o (c) retardadores internos, como el anhídrido tetrabromoftálico que puede ser parte del polímero.

Para el proceso de combustión es necesario que exista oxígeno, combustible y alta temperatura. Por tanto, los polifluorocarbonos, fosfacenos y algunos materiales compuestos tienen propiedades de retardo de llama porque son malos combustibles. Rellenos como el trihidrato de alúmina (ATH) desprenden agua al calentarse y reducen la temperatura de combustión. Compuestos como el carbonato de sodio, que desprenden dióxido de carbono, aíslan los reactivos del oxígeno.

⁶⁴ SEYMOUR B. Raimond, Introducción..., cit. p. 466.

La carbonilla que se forma en algunos procesos de combustión, también aísla a los reactivos del oxígeno y retrasa la difusión de productos volátiles combustibles hacia el exterior. Los polímeros aromáticos tienden a formar carbonilla, y algunos compuestos de boro y fósforo catalizan la formación de carbonilla.

Los retardadores de llama sinérgicos, como las mezclas de trióxido de antimonio con un compuesto orgánico de bromo, son mucho más eficaces que los retardadores de llama aislados. Por tanto, mientras que un poliéster con un 11.5% de anhídrido tetrabromoftálico se quema sin formar carbonilla a elevadas temperaturas, cuando se añade un 5% de óxido de antimonio se observa la formación de carbonilla pero sin arder.⁶⁵

Puesto que la combustión depende de muchas variables, los ensayos de retardo de llama no pueden pronosticar la resistencia a las llamas en condiciones anormales. Así, todos los polímeros con propiedades de retardo de llama deberán ir acompañados de un aviso que afirme que los ensayos de retraso de llama no predicen el comportamiento del material en un fuego real. Los retardadores de llama, como muchos otros compuestos orgánicos, pueden ser tóxicos o producir gases tóxicos al quemarse. Consecuentemente, deberá tenerse mucho cuidado cuando se utilicen tejidos u otros polímeros tratados con retardadores de llama.

II.8.7. Colorantes.

El color es un fenómeno subjetivo cuyo valor estético se aprecia desde hace muchos siglos. Dado que depende de la fuente luminosa, del objeto y del observador, el color no puede medirse directamente. Los colorantes que proporcionan color a los polímeros pueden ser tintes solubles o pigmentos.

Algunos artículos de materiales poliméricos, como los neumáticos de caucho, son negros debido a la presencia de grandes proporciones de negro carbón como relleno. Otros muchos productos, entre los que se incluyen algunas pinturas, son blancos debido a la presencia de dióxido de titanio, que es el pigmento inorgánico de uso más extendido. La industria americana de los polímeros consume más de 50 000 toneladas anuales de colorantes.

Los pigmentos se clasifican en orgánicos e inorgánicos. Los primeros son más brillantes, ligeros y de menor tamaño de partícula que los colorantes inorgánicos más ampliamente usados y más opacos. Los óxidos de hierro u ocres, que se pueden encontrar en colores amarillos, rojos, negros, marrones y bronce, son los pigmentos más usados después del dióxido de titanio.

Otros pigmentos, como el cromato de plomo amarillo, el naranja de molibdato, el amarillo de cadmio y el cromato de zinc verde, son tóxicos. El cromato de zinc

⁶⁵ SEYMOUR B. Raimond, *Introducción...*, cit. p. 467.

verde es una mezcla de cromato de plomo amarillo y ferrocianuro de hierro(II) azul, o azul Prusia. El azul marino también es un pigmento de uso extendido.

El negro de carbón es el pigmento orgánico más utilizado, aunque los azules y verdes de ftalocianina se hallan disponibles en muchos tonos y se usan ampliamente. Otros pigmentos orgánicos que pueden citarse son: los colorantes azoicos, como los rojos de pirazolona, los amarillos de diarilida, el naranja de dianisidina y el naranja de toloilo; los colorantes derivados de la quinacridona, como el violeta, el magenta y el rojo de quinacridona; los perilenos rojos; colorantes ácidos y básicos, como el rojo de rodamina y el azul victoria; las antraquinonas, como el amarillo de flavantrono; las dioxacinas, como el violeta de carbazol; y las isindolinas, que se encuentran en rojo y amarillo.⁶⁶

II.8.8. Otros aditivos.

Entre los aditivos que no se han tratado previamente se hallan los agentes antiestáticos, espumantes, conservantes y de ayuda al procesado o lubricantes. La mayoría de los polímeros, excepto los ionómeros o materiales compuestos rellenos con metales, son aislantes eléctricos que se cargan electrostáticamente con facilidad durante su procesado o manejo posterior. Esta carga eléctrica, que resulta de un exceso o déficit de electrones puede contrarrestarse utilizando barras de ionización del aire durante el procesado o mediante la adición de agentes antiestáticos.

II.8.8.1. Antiestáticos.

Los agentes antiestáticos pueden reducir la carga actuando como lubricantes o proporcionando un camino conductor para la disipación de cargas. La mayor parte de los agentes antiestáticos son higroscópicos y hacen que se forme una película fina de agua sobre la superficie del polímero. Los agentes antiestáticos internos se mezclan con el polímero, mientras que los externos normalmente se rocían sobre la superficie del polímero. Como ejemplos de agentes antiestáticos pueden citarse, los compuestos de amonio cuaternarios, las hidroxialquilaminas, los fosfatos orgánicos, los derivados de los alcoholes polihídricos como el sorbitol y los ésteres de glicol de ácidos grasos.

II.8.8.2. Espumantes.

Los polímeros con estructura celular no sólo proporcionan aislamiento y resiliencia, sino que normalmente son más resistentes que los polímeros macizos en relación con su peso. Los polímeros líquidos pueden espumarse añadiendo líquidos de bajo punto de ebullición como el pentano o los fluorocarbonos,

⁶⁶ SEYMOUR B. Raimond, Introducción..., cit. p. 467

inyectando nitrógeno gaseoso comprimido, calentando mecánicamente y añadiendo agentes de espumado. Aunque se produce algo de dióxido de carbono cuando se fabrican poliuretanos en presencia de humedad, también se añaden propulsantes auxiliares a la mezcla de prepolímero.

Los agentes de espumado más utilizados son los compuestos que producen nitrógeno como la azobisformamida (ABFA). También se hallan disponibles otros tipos de espumantes que se descomponen a temperaturas diversas. Estos pueden utilizarse en la extrusión, el moldeo rotacional, el moldeo por inyección y el moldeo de lodo de los plastisoles. Los plastisoles son suspensiones de partículas de polímero en un plastificante líquido. Estos productos, como los plastisoles de PVC, se solidifican cuando la temperatura alcanza un punto en el que el plastificante penetra en las partículas del polímero.

II.8.8.3. Conservadores.

Aunque muchos de los polímeros sintéticos no modificados no son atacados por microorganismos, los plastificantes y otros aditivos, además de los productos de la celulosa, las proteínas, el almidón y las pinturas con base de grasa vegetal, se hallan sometidos a menudo a la degradación biológica. Los conservantes son fundamentales no sólo para evitar el ataque por parte de microorganismos, sino también para evitar el ataque del caucho y el PVC por parte de los roedores.

El PVC desarrolla manchas de color rosa como resultado de la difusión de los productos secundarios del ataque de microorganismos. Los carboxilatos de amonio cuaternario y los compuestos de tributilestaño son conservantes eficaces contra las manchas rosadas. Entre otros conservantes y biocidas pueden citarse los ésteres de ácido p-hidroxibenzoico, la N-(tridrometilio)-4-f tala mida, el bis(tri-n-butilestaño) y el bis(8-quinolinato) de cobre.

II.8.8.4. Agentes desmoldantes, antibloqueo y de deslizamiento.

Es importante que los polímeros no se peguen a la maquinaria de fabricación y procesado y que los objetos moldeados puedan extraerse del molde con facilidad. Los agentes de ayuda al procesado evitan este pegado y pueden disminuir la viscosidad. Entre estos se pueden citar los ácidos grasos etoxilados; los agentes de deslizamiento, como los ésteres de ácidos grasos modificados; los agentes antibloqueo, como el poli(alcohol vinílico); las siliconas; o los polifluorocarbonos o agentes desmoldantes como los estearatos metálicos.

II.9. Procesos de manufactura de los polímeros.

La tecnología de la transformación o procesado de polímeros tiene como finalidad obtener objetos y piezas de formas predeterminadas y estables, cuyo comportamiento sea adecuado a las aplicaciones a las que están destinados. Precisamente una de las ventajas de los materiales plásticos estriba en la gran facilidad y economía con que se obtienen los productos finales a partir de unas materias primas convenientemente preparadas, a las que se les han añadido los pigmentos, cargas y aditivos necesarios para cada aplicación.

Los polímeros termoplásticos suelen trabajarse previamente fundidos o reblandecidos por efecto simultáneo de la aplicación de calor presión y esfuerzos de corte. En general, los objetos y piezas de plástico se obtienen con su forma definitiva mediante un corto número de operaciones consecutivas con muy poco desperdicio de material. Sólo en casos excepcionales se recurre a un mecanizado, mediante máquinas-herramienta, a partir de prefabricados (placas, barras, tubos, etc.).

Una de las técnicas más utilizadas en la producción de piezas de plástico, es el moldeo por extrusión; para el proceso propuesto en esta tesis es de gran importancia este método de conformación, por tal motivo, se desea realizar un estudio más completo de este técnica en relación con los demás procesos de manufactura.

II.9.1. Mezcla y preparación de componentes.

La primera operación del procesado de los plásticos consiste en la mezcla y preparación de los componente del material que posteriormente se va a transformar mediante cualquiera de las técnicas que se discutirán más adelante. No sólo se trata de conseguir una buena mezcla o dispersión de los aditivos (sólidos o líquidos), plastificantes (líquidos generalmente), cargas minerales, etc; con la resina base y el material recuperado, previa y adecuadamente molido; se trata principalmente de asegurar una homogeneidad permanente del compuesto o "compound", para evitar segregaciones de sus componentes en su manipulación posterior; se trata también de conseguir un material que fluya bien en tolvas y conductos y que no mantenga absorbido ni ocluido aire, que luego originaría defectos en el proceso posterior.

En general, las resinas base utilizadas son sólidas (excepto las epóxicas, los poliuretanos y los poliésteres insaturados). Cuando se trata de líquidos, la homogenización se consigue sin dificultades mediante simple agitación. Si el producto es pastoso, como ocurre con el PVC con alta concentración de plastificante, los molinos o mezcladores de doble cilindro abiertos o internos, seguidos de un filtro continuo, de tipo extrusora de tornillo, constituyen el sistema más tradicional.

Si el compuesto a obtener es un sólido seco, tanto en forma de granza (que puede ser de alta concentración de aditivos y componentes no poliméricos, para luego mezclarla con granza de resina virgen, en cuyo caso recibe el nombre de mezcla madre), como de polvo, bien sea concentrado, o con la formulación adecuada a su utilización inmediata, la operación de mezclado y preparación de componentes requiere varias y sucesivas etapas, las primeras de las cuales se efectúan casi siempre en mezcladoras rápidas de eje vertical y paletas diseñadas convenientemente para producir un efecto de cizalla, con sistemas de calefacción y refrigeración paralelamente; figura 107. Estas máquinas trabajan casi siempre por cargas discontinuas y cuentan con dispositivos de dosificación muy precisos y un alto grado de automatización.

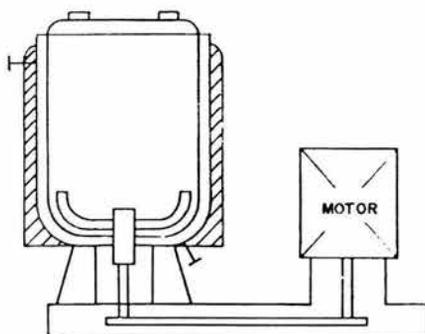


Figura 107. Representación esquemática de una mezcladora rápida.

Cuando el compuesto va a ser expedido en polvo, como el caso del PVC, la operación de la mezcladora rápida debe llevarse a cabo de modo que el producto final disponga de una densidad aparente, pues esta variable influye notablemente en la capacidad de las máquinas de transformación, especialmente de las extrusoras. En estas mezcladoras rápidas al elevarse la temperatura a unos 100°C , desaparece la humedad (también algún resto de monómero que hubiera podido quedar ocluido en la resina base) y se funden las ceras y algún otro aditivo, con lo que comienza a formarse un gel. En el caso del PVC, las partículas más finas se funden a 120°C , aproximadamente, hasta los 150°C (temperatura a la que todo el conjunto resultaría extremadamente blando y pastoso) en donde se aglomeran recubriendo a las más gruesas, evitándose así la existencia de polvo fino que resulta siempre molesto y perjudicial en su posterior manipulado sobre todo en las tolvas de las máquinas de transformación.

El calentamiento del material es debido en gran parte al esfuerzo de cizalla del rodete que gira a grandes velocidades. La etapa de enfriamiento se realiza a baja velocidad; este debe hacerse lo más rápidamente posible para no deteriorar la resina y mantener la eficacia de los aditivos. Aunque el diseño de estas mezcladoras rápidas suele permitir una limpieza fácil, cuando hay que preparar compuestos de diferentes colores, los pigmentos suelen mezclarse en otras

mezcladoras independientes más sencillas, dirigiéndose posteriormente a un silo homogeneizador, desde donde se saca el producto, o se expide a granel, o se transporta a las distintas máquinas que lo procesan.

En casos de alta capacidad de producción pueden disponerse dos mezcladoras rápidas en serie, una pequeña y muy rápida para el calentamiento, que descarga en otra mayor y más lenta donde se efectúa el enfriamiento, trabajando ambas en discontinuo. Para la preparación de mezclas madre y de pelets para uso directo, la descarga de la mezcladora rápida va directamente a la tolva de una extrusora, en cuyo cabezal se dispone de una cortadora mecánica o de chorro de agua a alta presión lo que además de su alta productividad, ofrece la ventaja de poder modificar con facilidad la forma de los gránulos, ajustando la temperatura del baño. Tras el consiguiente transporte hidráulico y tamizado, se lleva acabo el secado en el lecho fluido y se ensila.

Para los plásticos reforzados con fibras de vidrio, o de otros tipos, se han desarrollado unos sistemas especiales que reducen al mínimo la abrasión. Uno de los más usados, de operación en continuo, dispone de una malaxadora previa, como homogeneizadora, y tras el desgasificado, se adiciona la fibra a la entrada de la extrusora. El corte, transporte, cribado y secado son convencionales.

A continuación se describe una mezcla típica, utilizando un mezclador.

- Primero se añade el polímero al mezclador vacío, para calentarlo o para romper el "nervio" de un polímero gomoso.
- Si se usan varios polímeros, se mezclan en esta etapa hasta lograr una mezcla homogénea.
- Los aditivos se agregan gradualmente para mantener la coherencia del polímero. Así, los aditivos que se usan en pequeñas proporciones se agregarían primeramente para asegurar una buena dispersión y distribución en todo el polímero, figura 108. Luego se añaden los materiales voluminosos de relleno en dos etapas. Esto es para asegurar que se sigue la fase continua del polímero. Una vez que se pierde de la coherencia de la fase polimérica, por lo común, es imposible recuperarla. El resultado es una mezcla desmenuzada que se desecha normalmente.
- Se emplean diversos medios para determinar el punto final de una mezcla.

En algunos casos es posible simplemente regularizar las adiciones a través del tiempo y la duración total para mezclar. Otras técnicas son las de observar la corriente utilizada por el motor, la cual sube y cae conforme se hace la mezcla, o la de observar la temperatura misma de la mezcla y descargar la mezcla en un momento apropiado. En la figura 109 se ilustran algunos patrones típicos.

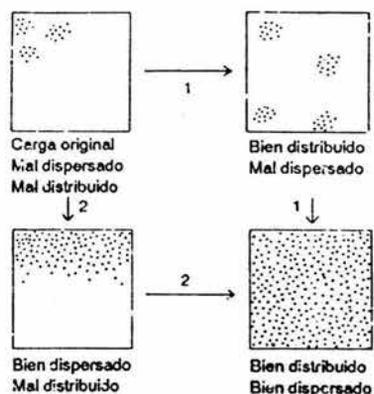
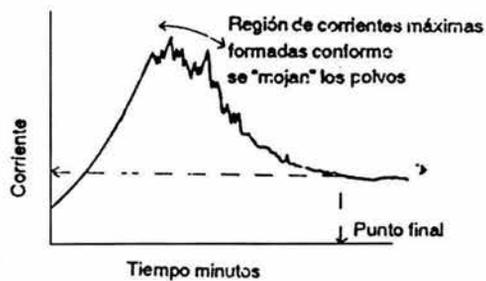
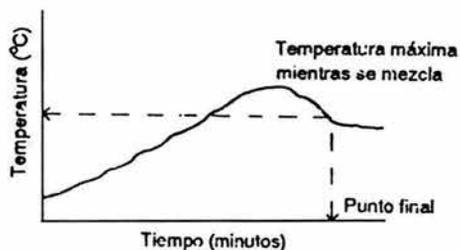


Figura 108. Procedimientos de elaboración de mezclas.



(a)



(b)

Figura 109. Posibles puntos finales en el mezclado; a) utilizando el consumo de corriente y b) utilizando la temperatura de la mezcla.

II.9.2. Extrusión.

La extrusión es un proceso por el cual el material termoplástico es forzado a fluir continuamente en estado fundido a través de una hilera o boquilla, al aplicarle presión y calor; a su salida el material ya conformado es recogido por un sistema de arrastre, con velocidad regulable, que le proporciona las dimensiones finales mientras se enfría y adquiere la consistencia necesaria. La extrusión se emplea normalmente para producir varillas, láminas, tubos, recubrimientos de cables, filmes, etc.⁶⁷

Las extrusoras constan de un cilindro en cuyo interior se aloja un husillo (en algunas extrusora usan dos husillos) que al girar recoge el material de la tolva de alimentación, le hace avanzar a lo largo del cilindro, le somete a esfuerzos de corte a la vez de comprimirlo y finalmente lo dosifica al dado. La alimentación del material puede ser en forma de gránulos, hojuelas o polvos con o sin la adición de aditivos líquidos.

II.9.2.1. Extrusora.

Con el fin de producir una extrusión satisfactoria es necesario aplicar calor a los gránulos para reblandecerlos y que resulten fundidos y con esto, sea posible que fluyan con la aplicación de presión. El material es transportado debido al movimiento relativo entre el husillo y el cilindro, figura 110. Por consiguiente el cilindro del husillo tiene las siguientes funciones:

- bombeo
- calentamiento
- mezclado
- presurizado

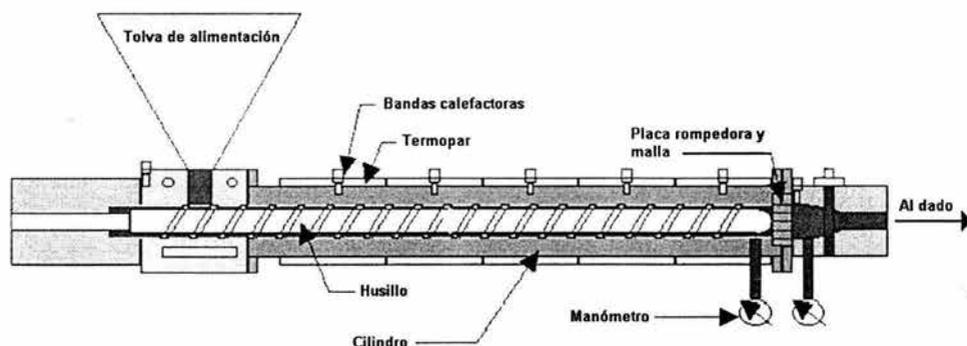


Figura 110. Esquema de una extrusora.

⁶⁷ RAMOS Carpio M. A., Ingeniería de..., cit. p. 88.

II.9.2.2. Funcionamiento de las extrusoras de husillo único.

Con el objeto de hacer cada función tan efectiva como sea posible en la práctica, el husillo se divide en tres zonas; figura 111.

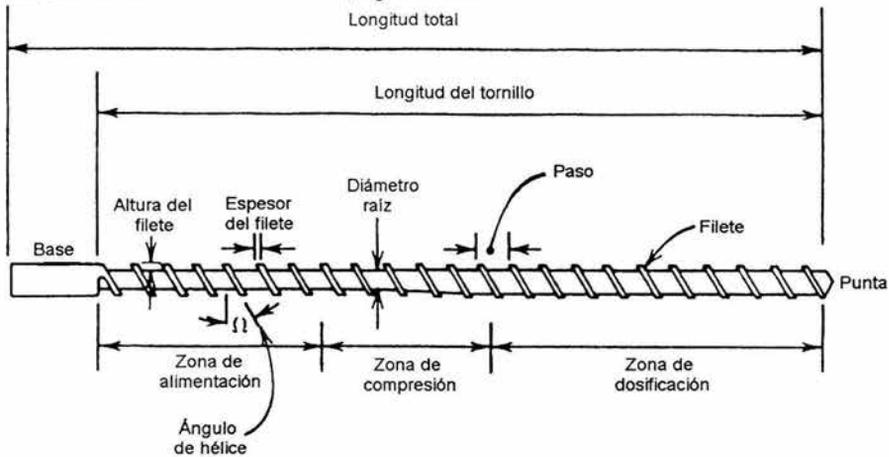


Figura 111. Nomenclatura del husillo.

La función de la zona de alimentación es acumular los gránulos de la tolva de alimentación y transportarlos por los canales del husillo. Al mismo tiempo los gránulos deben empezar a calentarse y compactarse al incrementar la presión conforme avanzan a la boquilla del husillo (dado final). Para el bombeo eficiente de los gránulos, no se debe permitir que permanezcan en los canales del husillo. Por consiguiente, el material, debe exhibir un alto grado de deslizamiento en la superficie del husillo y un bajo grado en el cilindro.

II.9.2.3. Alimentación.⁶⁸

En los primeros hilos o filetes de la zona de alimentación, las características de fricción de los gránulos afectan la capacidad de carga o de alimentación. La siguiente ecuación es muy utilizada para calcular la capacidad de alimentación del husillo.

$$Q_s = \pi^2 N h D_b (D_b - h) \left[\frac{\tan \phi^* \tan \theta_b}{\tan \phi + \tan \theta_b} \right] \frac{\bar{W}}{\bar{W} + c} \quad \dots(39)$$

Donde, Q_s = Capacidad volumétrica de transportación de sólidos

N = velocidad del husillo

⁶⁸ HERMAN F. Mark. Encyclopedia of polymer science and engineering, vol. 6 p. 573.

- D_b = diámetro interno del cilindro
- h = profundidad del canal de alimentación.
- ϕ = ángulo de avance de la cara externa del material incorporado.
- θ_b = ángulo de hélice del husillo formado con la pared del cilindro.
- e = espesor del filete.
- \bar{W} = amplitud media del canal.

Debido a que esta ecuación hace uso de varias simplificaciones y supuestos, en la práctica, resulta difícil poder aplicarla. La función tangente, figura 112, muestra que es relativamente fácil determinar gráficamente el índice volumétrico, considerando que no se desarrolla presión en la zona de alimentación y que el coeficiente de fricción entre el plástico sólido y la superficie de metal es conocido y que se mantiene constante.

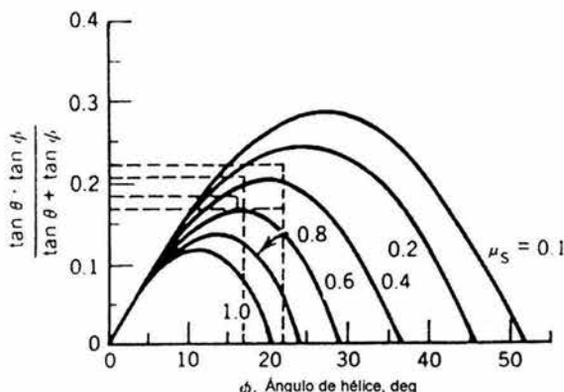


Figura 112. Gráfica de la función tangente de la capacidad volumétrica.

No obstante, los husillos fabricados para el más alto desempeño, generan presión rápidamente en la sección de alimentación y además, los coeficientes de fricción normalmente no permanecen constantes en esta zona. Estos cambios en la presión y en el coeficiente de fricción, aunados a la velocidad de desplazamiento, influyen en la razón volumétrica, Q , debido a que estas variaciones afectan al ángulo de avance del material incorporado ϕ . La siguiente ecuación describe este desplazamiento.

$$\begin{aligned} \cos \phi = & K \operatorname{sen} \theta + 2 \frac{h * f_s}{W_b * f_b} \operatorname{sen} \theta_b \left(K + \frac{\bar{D}}{D_b} \cot \theta \right) + \frac{W_s * f_s}{W_b * f_b} \operatorname{sen} \theta_b \left(K + \frac{D_s}{D_b} \cot \theta \right) \\ & + \frac{\bar{W} * h}{W_b * Z_b * f_b} \operatorname{sen} \theta \left(K + \frac{\bar{D}}{D_b} \cot \theta \right) \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned} \quad \dots(40)$$

Donde los subíndices b y s se refieren al cilindro (barrel) y al husillo (screw), respectivamente, W es la amplitud del canal, Z es la longitud del desarrollo del

canal; f es el coeficiente de fricción del polímero contra la superficie metálica, \bar{W} , \bar{D} y $\bar{\theta}$ son las dimensiones promedio del canal; P_1 y P_2 son las presiones de entrada y salida, respectivamente. En esta ecuación todos los componentes están relacionados con la presión generada debido a la configuración de la extrusora. K se calcula por medio de la ecuación 41.

$$K = \frac{\bar{D} \text{sen} \bar{\theta} + f_s \cos \bar{\theta}}{D_p \cos \theta + f_s \text{sen} \theta} \quad \dots(41)$$

en la práctica los cálculos de la capacidad de alimentación, derivados de las fuerzas de fricción, normalmente son aplicables a las primeras vueltas de los filetes después de la zona de alimentación del husillo.

El mecanismo de alimentación cambia la viscosidad de arrastre tan pronto como se alcanza el punto de salida donde la temperatura de la pared del cilindro excede la temperatura de fusión del polímero. De esta manera, el esfuerzo para mover el material al canal del husillo, es el esfuerzo generado en una delgada capa de material fundido en la pared del cilindro. La razón del flujo volumétrico debida a la viscosidad de arrastre obedece la siguiente ecuación.

$$Q_s = Xh \frac{D-h}{D} * \frac{\text{sen} \phi}{\text{sen}(\phi + \theta)} * \pi DN \quad \dots(42)$$

Donde X es ancho de la sección transversal del material incorporado en el canal; las otras variables ya se identificaron previamente.

En la práctica comercial, la sección de alimentación para muchos husillos han sido diseñados empíricamente. Para un husillo convencional con una longitud del tornillo de 24 hilos o filetes, la sección de alimentación es de alrededor de 5 a 8 vueltas con una profundidad del canal de tres o cuatro veces la profundidad de la sección de dosificación. Esta razón de compresión de 3 o 4:1 no es adecuada para todos los polímeros, pero es frecuentemente utilizada en la extrusión de poliolefinas, PVC plastificado, polímeros estireno, y muchos otros.

Para comprender mejor los requisitos comerciales para el diseño de la sección de alimentación, se empleo un husillo experimental con dos vueltas para medir el desempeño en la salida como función de la presión y de la velocidad del husillo. La validez de la ecuación (40) fue totalmente confirmada en la ausencia de presión generada y con una fricción de arrastre mínima en el centro del husillo. No obstante un ligero incremento de presión, como un 0.05% del valor de la presión generada en la punta del husillo, normalmente reduce la salida del material entre 1 a 3 comparado con el valor del incremento de la presión si este fuera cero.

Una alta presión incrementa el consumo de energía en la sección de alimentación y acelera la fundición del polímero. Cuando una sección de alimentación tiene filetes o hilos ligeramente más profundos de lo que se necesitan, el incremento en

el consumo de energía puede ser benéfico. No obstante, cuando la sección de alimentación esta más profundidad de la necesaria, se registrará un drástico incremento en la presión y un crecimiento local de la temperatura puede tomar lugar en la pared del cilindro con la posible degradación del polímero. En algunos casos esto puede incrementar el desgaste tanto del husillo como del cilindro.

II.9.2.4. Fusión.

La energía requerida para fundir polímeros en las extrusoras de husillo único, esta relacionada con la viscosidad y la transferencia de calor a través de la pared del cilindro. La sección de transición, figura 113, sirve para promover la fusión. La velocidad de fusión depende en gran medida de las propiedades físicas y reológicas del polímero; esta se incrementa al elevarse los valores de la densidad de la fusión, la conductividad térmica y de la viscosidad, pero disminuye, al incrementarse el calor específico o el calor de fusión.

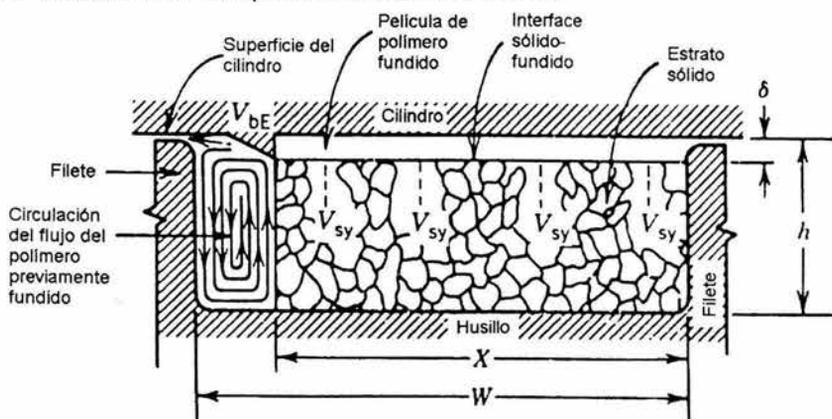


Figura 113. Sección de transición.

El diseño del husillo, por otra parte, influye en gran medida en la velocidad de fusión del polímero, ya que la configuración de este, propicia la mezcla entre el material fundido y el sólido. En muchos casos la fusión comienza desde la zona de alimentación y continua inclusive, dentro de la zona de dosificación. Cuando el material llega a la zona de compresión hay un incremento en el diámetro del centro del husillo. Esto repercute en la disminución del volumen del espacio encerrado por los filetes y la superficie del centro, en un giro completo del husillo.

La fusión de los gránulos ocurre en la zona de compresión. En esta zona la transición puede ser de dos tipos.⁶⁹

- Transición gradual, larga zona de compresión.
- Transición súbita, corta zona de compresión.

⁶⁹ www.balasainet.com/members/pcbolur/extrusion1.html , FEB-27-2004.

El husillo con transición súbita se emplea para plásticos con un estrecho rango de fusión tal como el nylon y husillos con transición gradual se emplean para materiales con un amplio rango de entre la temperatura de fusión y la de degradación.

Se han desarrollado modelos matemáticos para poder describir y predecir el comportamiento del polímero al ser fundido, a través del cilindro de extrusión. No obstante se han generado diferentes controversias relacionadas con las suposiciones que se establecen en dichos modelos. Desde el punto de vista comercial, la ingeniería de la extrusión de plásticos, no puede atender estrictamente a los cálculos teóricos de la fundición de polímeros basados en las propiedades reológicas del polímero.

Algunos programas de computo, pueden generar tabulaciones de las condiciones más importantes previsible, que pueden existir en varios puntos a lo largo del cilindro y del husillo. Cuando se introducen en el programa datos como la temperatura del cilindro, la velocidad del husillo, y las propiedades del polímero, se pueden realizar simulaciones que muestran rápidamente lo que se puede esperar al cambiar algunas variables del proceso.

El calor específico como función de la temperatura del polímero entre la alimentación y la salida junto con el calor de fusión para polímeros cristalinos, pueden ser muy útiles en la estimación de la energía requerida para el proceso. Es necesario que esta información se obtenga por cálculos teóricos y por la extrapolación de resultados prácticos, con el fin de obtener los mejores diseños y condiciones de operación.

II.9.2.5. Dosificación.

En la dosificación de una extrusora convencional de un solo husillo, la profundidad y la longitud de la zona de dosificación del husillo tienen la mayor importancia en la determinación de la salida por revolución del husillo, así como también la temperatura de fusión y la estabilidad del flujo. Matemáticamente la sección de dosificación puede ser considerada como bomba, con el propósito de calcular la salida y la sensibilidad a la salida de la presión en la punta del husillo.

La salida de la sección de alimentación puede ser estimada simplemente por la teoría del flujo de arrastre Q_d , ecuación 43 y un flujo de presión Q_p , ecuación 46; cuyas variables se identifican en la figura 114. El flujo para un polímero en la zona de dosificación se calcula como una combinación entre el flujo de arrastre, flujo de presión y un flujo de fuga que se sitúa sobre el espesor de los filetes (el cual puede ser ignorado).⁷⁰

⁷⁰ HERMAN F. Mark, Encyclopedia of..., cit. vol. 6 p. 576.

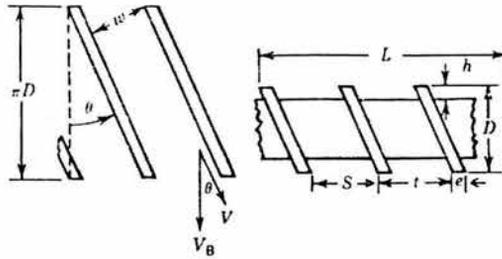


Figura 114. Nomenclatura del husillo.

Para obtener el flujo volumétrico de arrastre, se multiplica la velocidad media por el área de la sección transversal.

$$Q_D = \frac{\pi D N \cos \theta}{2} * h W \quad \dots(43)$$

Donde Q_D es el flujo de arrastre, D es el diámetro del husillo, θ el ángulo de hélice perpendicular al eje del husillo, h la profundidad del canal y W es el ancho del canal.

Por otra parte, la viscosidad determina la relación entre el flujo y el cambio de presión a través del canal. Aplicando la ecuación para un flujo Newtoniano a un canal rectangular y ajustando la viscosidad para la temperatura y el esfuerzo aplicado, se puede obtener una aproximación del flujo de presión.

$$Q_P = \frac{P}{K\mu} \quad \dots(44)$$

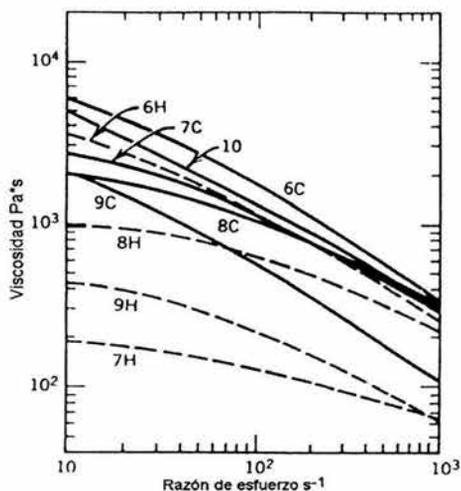
Donde Q_P es el flujo volumétrico de presión; P es la presión; μ la viscosidad y K es una constante que depende solamente de la configuración del canal. Para un canal rectangular,

$$K = \frac{12l}{Wh^3} \quad \dots(45)$$

donde l es la longitud del canal y las otras variables ya se han identificado anteriormente; para el caso de husillo, como $W = S \cos \theta$, y $Z = L/\sin \theta$, donde L es la longitud axial, entonces:

$$Q_P = \frac{Wh^3P}{12Z\mu} = \frac{h^3 S \sin \theta \cos \theta}{12} * \frac{P}{\mu L} \quad \dots(46)$$

En la práctica el flujo de presión, se puede aproximar, calculando un promedio de la viscosidad efectiva en la sección de dosificación (o subdividiéndola). Obteniendo la razón de esfuerzos $\pi DN/h$, y con la ayuda de una estimación de la temperatura de la fusión, se obtiene los valores de viscosidad aparente, a partir de la gráfica de la razón viscosidad-esfuerzo, figura 115.



Curvas	Polímero	Temperatura °C
6C, 6H	Polietileno	150, 240
7C, 7H	Polimetil metacrilato	230, 280
8C, 8H	Nylon 6,6	280, 296
9C, 9H	Poliestireno de alto impacto	204, 260
10	ABS	232

Figura 115. Gráfica de la razón viscosidad contra esfuerzo.

El efecto del flujo de presión en el perfil de velocidades de la fusión en el interior del canal, en la zona de dosificación, se ilustra en la figura 116. El valor de α , es la relación entre el flujo de presión y el de arrastre, a un valor de $\alpha = 1$, no existe flujo neto en el canal. En la practica esto solamente se puede dar cuando la resistencia del dado es alta en combinación con la baja viscosidad de la fusión y una excesiva profundidad o muy corta longitud de la zona de dosificación.

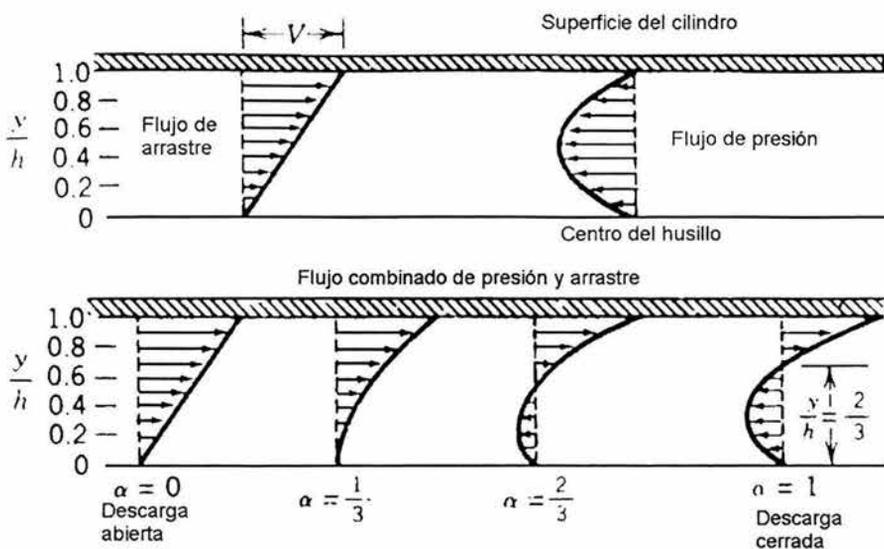


Figura 116. Perfiles de flujo en el interior del canal.

II.9.2.6. Potencia y energía necesaria.⁷¹

La energía que en teoría se necesita para calentar, fundir y bombear el polímero a través del dado, se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$P_T = m \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + mv\Delta P \quad \dots(47)$$

donde, P_T es la energía total aplicada al polímero; m es el flujo másico; T_1 , T_2 la temperatura de entrada y de salida del polímero; v es el volumen específico del polímero fundido; y ΔP es la presión de descarga del husillo. El término $mv\Delta P$ es la potencia requerida para conformar el producto a través del dado (usualmente este valor es menor al 5% del total); el término de la integral, es el área bajo la curva temperatura-calor específico acotada entre las temperaturas de entrada y de salida. Esto representa la energía termodinámica requerida para traer al polímero de la temperatura de alimentación a la temperatura de salida, ignorando la presurización. La energía aplicada a una tolva a 20 °C, está graficada como función de la temperatura de salida en la figura 117.

⁷¹ HERMAN F. Mark, Encyclopedia of..., cit. vol. 6 p. 582.

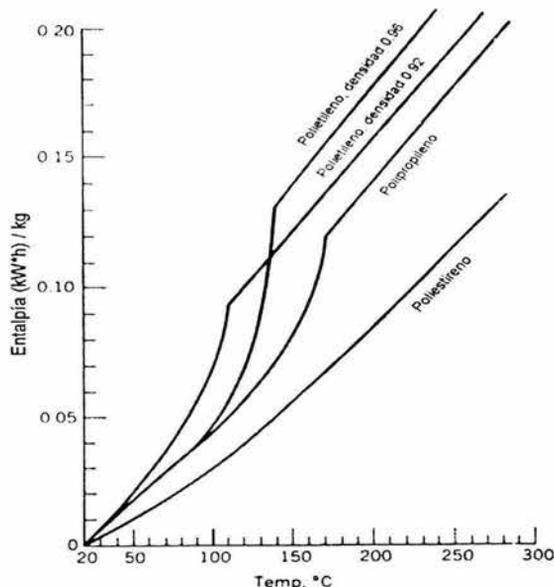


Figura 117. Curvas de entalpía de varios polímeros.

La eficiencia energética de una extrusora es P_T dividida por la potencia total aplicada. Puesto que los arrancadores de las extrusoras proveen 80% o más del total de la energía aplicada, la atención normalmente se dirige al cálculo de la salida por unidad de potencia empleada en el arrancador, algunas veces también conocida como potencia económica.

En las extrusoras de husillo único, el valor de esta potencia se encuentra entre 2.5 y 7.5 Kg/(kW·h). La potencia requerida para polímeros cristalinos es mayor que la necesaria para polímeros no cristalinos. Las condiciones operativas y el diseño del husillo, por otra parte, afectan de manera significativa el valor de la potencia económica, la cual puede calcularse fácilmente por medio de la corriente de arranque de los arrancadores de corriente directa.

En la figura 118, se muestra que con un análisis simple se pueden ilustrar las interacciones de varios parámetros que determinan las relaciones entre potencia y energía en la zona de dosificación. Los filetes del husillo se han ignorado, a excepción del efecto de flujo axial que estos provocan. Además el polímero ha sido considerado como compartido entre un cilindro en rotación y en reposo al mismo tiempo.

Trabajo = fuerza x distancia

$$\text{Potencia} = \frac{\text{trabajo}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{distancia}}{\text{tiempo}} \times \text{fuerza}$$

$$\text{Potencia} = \text{velocidad} \times \text{fuerza}$$

$$\text{Potencia} = \text{velocidad} \times \underbrace{\text{esfuerzo} \times \text{área}}$$

$$\text{Potencia} = \text{velocidad} \times \underbrace{\text{viscosidad} \times \text{esfuerzo} \times \text{área}}$$

$$\text{Potencia} = \pi DN \times \mu \times \frac{\pi DN}{h} \times \pi DL \times \left(\frac{h}{h}\right)$$

Ordenando:

$$\text{Potencia} = \pi DLh \times \left(\frac{\pi DN}{h}\right)^2 \times \mu$$

$$\text{Potencia} = \text{volumen} \times (\text{esfuerzo})^2 \times \text{viscosidad}$$

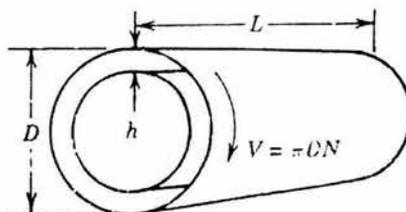


Figura 118. Relaciones entre la potencia y la energía. L = longitud axial, V = velocidad, D = diámetro y h = profundidad del canal.

Lo potencia se incrementa si así lo hace la longitud de la zona de dosificación, debido al incremento en el volumen, y con la disminución de la profundidad del canal, debido a que el cuadrado del esfuerzo crece tan rápido como el volumen disminuye. Muchos de los polímeros termoplásticos que son extruidos son pseudoplásticos cuya viscosidad aparente puede ser reducida sustancialmente con altas velocidades de rotación del husillo.

II.9.2.7. Diseño de husillos únicos.

El diseño del husillo es el corazón del proceso de extrusión, el cual, es deficiente si el diseño no es el adecuado para la aplicación específica. Los husillos para alto desempeño pueden clasificarse en tres categorías: husillos con sección de mezcladores localizados, husillos con sección de mezcla prolongada y husillos con barreras de control de la fusión.⁷²

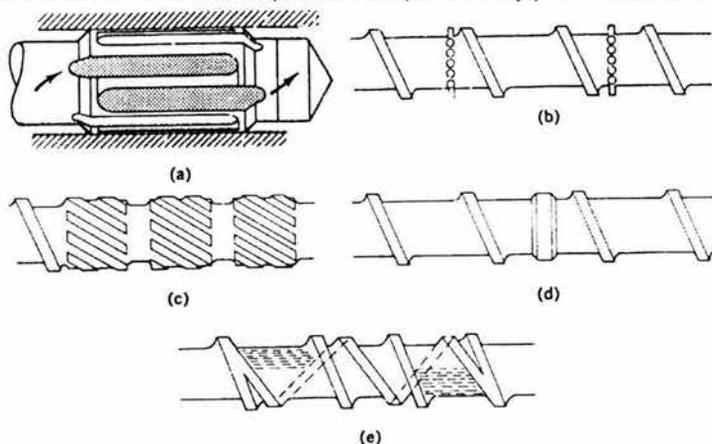
La mezcla en el proceso de extrusión es muy importante, debido a que una temperatura de fusión más homogénea acelera el proceso final de fundición al desintegrar los agregados sólidos. No obstante, regularmente, el material suministrado por la tolva de alimentación no es homogéneo, por lo que el husillo debe de estar diseñado para promover una mezcla intensiva.

La mezcla dispersiva reduce el tamaño de las partículas, sometiéndolas por lo menos al esfuerzo crítico. Este esfuerzo depende de las características de los

⁷² HERMAN F. Mark, Encyclopedia of..., cit. vol. 6 p. 587.

aglomerantes. Como el esfuerzo depende de la viscosidad aparente de la fundición, incrementar el esfuerzo es suficiente para propiciar la mezcla dispersiva.

La sección de mezcladores conocida como "union carbide" es un implemento de alta eficiencia para conseguir altos niveles de esfuerzo. Las características de este diseño, así como el de otros mezcladores localizados se muestran en la figura 119. En zonas de mezcladores union carbide, toda el material debe pasar por encima de angostas barreras que al estar en rotación reducen el volumen del material debido a los esfuerzos generados. Este diseño, también mejora las mezclas distributivas además de proveer temperaturas y presiones más uniformes.



a) Union carbide, b) Pernos mezcladores, c) filetes paralelos discontinuos, d) barrera de anillo y e) barrer espiral.

Figura 119. Secciones mezcladoras.

Las barreras de anillo y espirales, así como los pernos mezcladores, mostrados en la figura 119, cubren parcialmente la circunferencia del husillo. La barrera circular puede localizarse cerca de la parte final de la primera o segunda parte del husillo, para aplicar un efecto de válvula. Esta barrera es usada en ocasiones para controlar la velocidad del flujo de la primera parte de la descarga a la segunda parte, pero este, ofrece una limitada capacidad de mezcla.

Los anillos de pernos, se emplean solos o en series, mejoran moderadamente la mezcla y dan una gran versatilidad de operaciones. El tamaño, número y espacio entre los pernos se adapta fácilmente para varios polímeros. Los pernos son muy utilizados para equipar husillos ya manufacturados, con el propósito de mejorar su desempeño. Una barrera espiral impide que la alimentación en polvo, por ejemplo los compuestos de PVC, lleguen al área de descarga sin estar parcialmente fundidos. Son más efectivos estos diseños por lo que continuamente replazan a las barreras de anillos. Los mezcladores de filetes discontinuos paralelos

mostrados en la figura 119, han llegado a reemplazar en gran medida a las secciones de mezcladores union carbide.

Los husillos mostrados en la figura 120, están diseñados para desintegrar, y mezclar las partículas sólidas con el material fundido. El diseño de doble hélice es muy utilizado en los husillos de relativamente larga zona de dosificación. El diseño mostrado en la figura 120 a), es un husillo de filete de vuelta completa también conocido como ciclo de 360°.

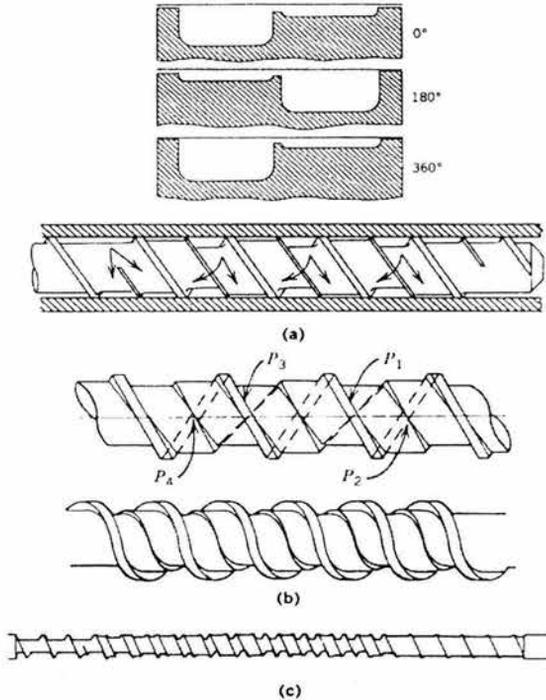


Figura 120. Secciones de mezclado prolongado.

Existen husillos de doble hélice con ciclos de 180° y 540°. Alternando los “picos” de la onda, cada canal obliga al polímero a atravesar los reductores del centro de las barreras o a comprimirse sobre los picos de las ondas. Con ciclos idénticos de hélice, el bombeo es proporcional a la velocidad del husillo, así como una profundidad constante en la zona de dosificación. La estabilidad de la presión, normalmente es excelente, incluso a grandes velocidades relativas del husillo.

El reciente desarrollo de los husillos de transferencia de energía, también emplean canales oscilantes a través del centro de las barreras reductoras. A diferencia de los husillos de doble hélice, las barreras reductoras cambian de un filete a otro. Sobre todo el conjunto, también llamado sección de transferencia de energía, no

existen filetes primarios contra secundario, pero el diseño sirve para incrementar la desintegración de los sólidos en la fundición.

Algunas barreras en los husillos, están diseñadas para prevenir la desintegración prematura de partículas sólidas del polímero, con lo cual se mejora el control y la velocidad de fusión. Dichas barreras, también conocidas como barreras de control de la fusión, están constituidas por secciones largas y continuas; debido a que la fundición toma lugar sobre varias vueltas de la hélice del husillo, especialmente para polímeros cristalinos con altas velocidades de rotación.

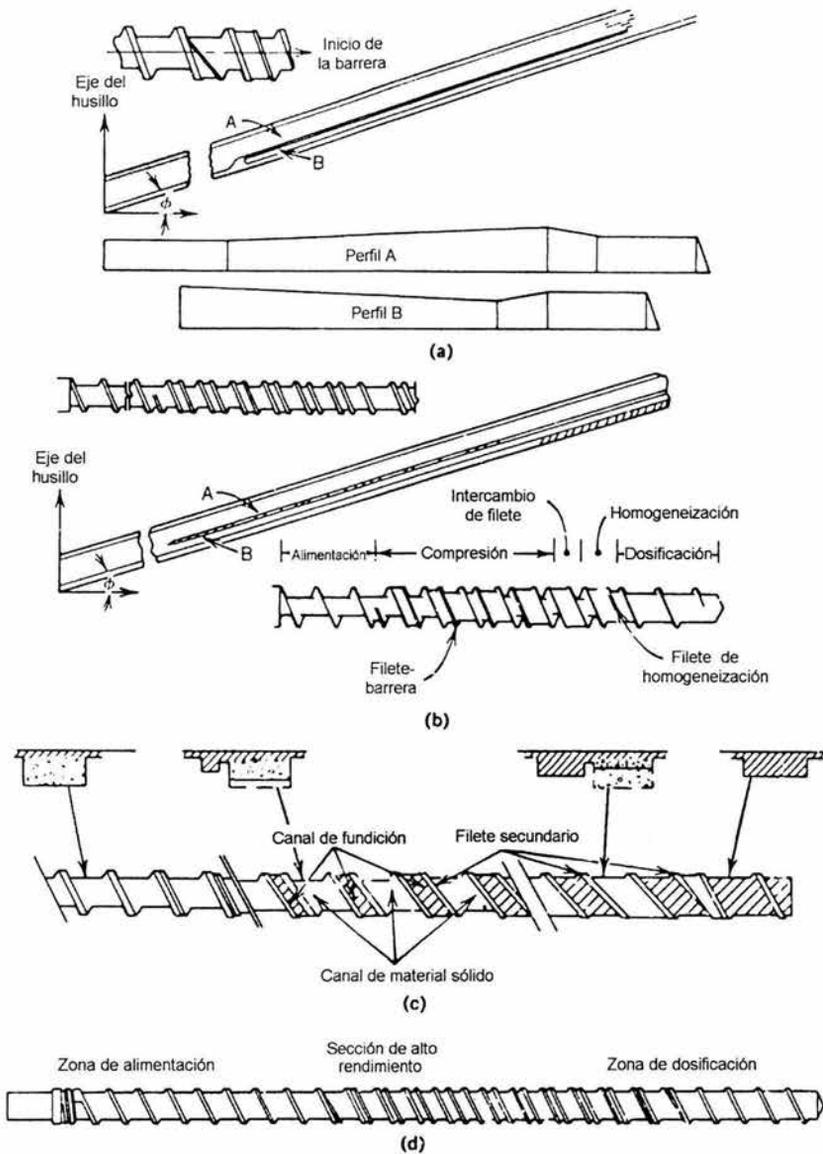
En la figura 121, se ilustran diferentes diseños de husillo, los cuales corresponden a modelos comerciales patentados; todos estos diseños poseen ventajas sobre las características de los husillos convencionales, no obstante, no existe un husillo que sea universal para todas las aplicaciones, así como tampoco se puede decir que entre estos diseños exista uno que sea superior a los demás.

Así por ejemplo, en el husillo Sterlex figura 121 d), la sección de transición convencional, es reemplazada por una larga zona de filetes dobles, en donde el filete secundario es un reductor con una inclinación mayor que el de los filetes primarios. De esta manera, el material sólido queda retenido en el ancho del canal, el cual se va reduciendo; y conforme gira el husillo, el material sólido se mezcla con el que ya se encuentra fundido.

En el diseño del husillo MC-3 se divide el canal primario para tener dentro de sí, un filete-barrera, paralelo al filete primario pero desplazado lo suficiente para asignar en las dos terceras partes del material sólido en el espacio del canal, y en la tercera parte restante, el material fundido. Conforme la fundición toma lugar, el material sólido se reduce progresivamente mientras que el canal incrementa su profundidad hasta que la profundidad de la parte sólida se vuelve despreciable. El reductor del filete-barrera secundario, mezcla la fundición con el material sólido mientras previene la desintegración del mismo.

El diseño VPB, figura 121 c) incorpora una barrera con inclinación variable, donde el ancho del canal para el material sólido permanece constante, el espacio en el canal de fundición se incrementa progresivamente con el giro del husillo.

El acero AISI 4140, es el más utilizado para maquinar los husillos. Para la mayoría de las operaciones de arduo servicio de extrusión, no se consideran adecuados los tratamientos superficiales de nitruración, por ejemplo; los filetes, normalmente son recubiertos con cobalto o níquel. Para condiciones abrasivas, se emplean aleaciones como el carburo de tungsteno. El claro radial que debe existir entre el cilindro y el husillo, debe ser aproximadamente de una milésima por encima del diámetro del husillo. Además, el husillo debe ser completamente recto para que pueda deslizarse dentro del cilindro y girar sin forzarse.



a) Husillo Waldron-Harting MC-3, b) Husillo BARR-2, donde A es el canal de sólidos y B es el de fundición, c) Husillo Goodrich KIM también llamado VPB, d) Husillo Sterlex.

Figura 121. Husillos con barras de control de fundición.

II.9.2.8. Diseño de husillos dobles.⁷³

En la figura 122, se muestran los tres tipos de husillos dobles comerciales: los husillos con engranados de giro contrario, giro idéntico; y los husillos no engranados, los cuales sólo están disponibles con giro contrario. Todos estos husillos son empleados en aplicaciones como la de mezcla de polímeros (compound) y para la extrusión de materiales que tienen una estabilidad térmica limitada, particularmente el PVC sin plastificante.

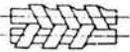
Unión de los usillos		Sistema	Giro contrario	Giro idéntico
Engranados	Completamente engranados	A lo largo y transversalmente cerrado	1 	2 Teóricamente no es posible
		Abierto a lo largo y cerrado transversalmente	3 Teóricamente no es posible	Husillos 4 
		Abierto a lo largo y abierto transversalmente	5 Teóricamente posible pero no llevado a la práctica	Conjunto de discos 6 
	Parcialmente engranados	Abierto a lo largo y cerrado transversalmente	7 	8 Teóricamente no es posible
		A lo largo y abierto transversalmente	9A 	10A 
			9B 	10B 
			11 	12 
		No engranados	No engranados	Abierto a lo largo y transversalmente

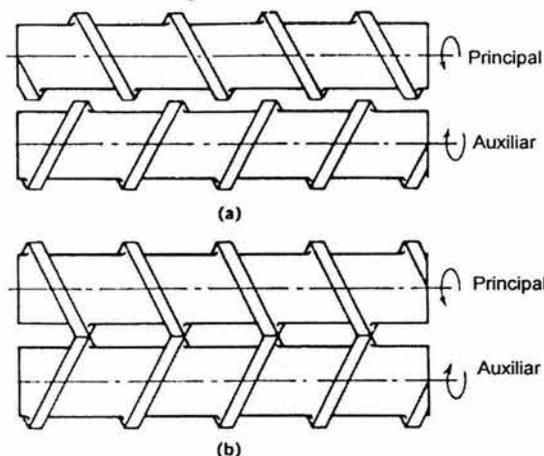
Figura 122. Diseño de husillos dobles.

En las extrusoras de husillos con giro contrario no engranados, los dos husillos tienen sus filetes con inclinaciones contrarias, con el fin de que el material sea bombeado en la misma dirección. Los filetes pueden tener un movimiento relativo sincrónico o de manera alternada, figura 123. los husillos se encuentran los más cerca posible, pero sin tocarse, frecuentemente se conocen como husillos CRT (giro contrario tangencial). Estos husillos pueden operar con un claro muy cerrado con el cilindro con excepción de la cima, en donde dos segmentos cilíndricos se unen.

En las extrusoras CRT, la fuga en la cima y la interacción de los filetes del husillo impulsan el cambio entre los canales del husillo. De esta manera, los gránulos de polímero sólido y fundido se mezclan en lugar de entrar por separado a la fundición; logrando con esto una mezcla distributiva. algunas extrusoras CRT

⁷³ HERMAN F. Mark, Encyclopedia of..., cit. vol. 6 p. 617.

operan a varios miles de revoluciones por minuto, cuya relación longitud diámetro es de alrededor de 40:1. estas extrusoras son muy usadas para la mezcla, combinación, relleno, deshidratación, secado, remoción de solventes y aislamiento de polímeros, tal como en la coagulación del látex.



a) Movimiento alternado y b) Movimiento sincrónico.

Figura 123. Husillos de giro contrario no engranados.

Con extrusoras de husillos engranados de giro contrario, las formulaciones de PVC sin plastificante, pueden fluir con temperaturas más bajas, comparadas con las necesarias en las extrusoras de husillo único. Muchas de las tuberías a presión en el mundo, atienden a estrictas regulaciones y normas, las cuales son fabricadas con PVC sin plastificante.

Para el giro de los husillos, los filetes normalmente tienen la misma pendiente, pero desplazados axialmente lo suficiente para evitar la interferencia entre ambos. Por otra parte, la inclinación de los filetes ambos husillos es opuesta, con el mismo ángulo de hélice, para todos los sistemas mostrados en la figura 122.

La rotación del husillo, normalmente es de afuera hacia la parte superior y de adentro hacia la parte inferior, esto se debe a que si el husillo girará de adentro hacia la parte superior, el material podría ser bombeado hacia la angosta abertura entre los husillos, lo que reduciría el volumen disponible para el material de alimentación. En la rotación contraria de los husillos, el material es transportado al área de compresión, donde comienza a calentarse, comprimirse y es transportado hacia la zona de fundición, como se ilustra en la figura 124.

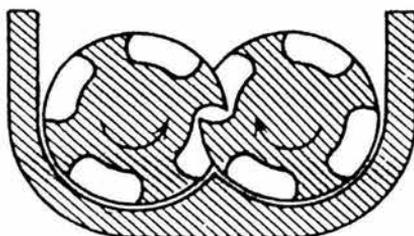


Figura 124. Entrada de alimentación de los husillos.

Al girar los husillos, se tendrán diferentes velocidades superficiales entre diámetro exterior e interior del husillo; como consecuencia de esta diferencia de velocidades, existe un efecto considerable de calandreo, el cual es conveniente para ciertas aplicaciones. No obstante, esta rotación genera presión entre las superficies externas del cilindro, lo que ocasiona desgaste en las zonas mostradas en la figura 125. para prevenir el desgaste, se han desarrollado aleaciones bimetalicas altamente resistentes que son empleadas en la fabricación de los cilindros de extrusión.

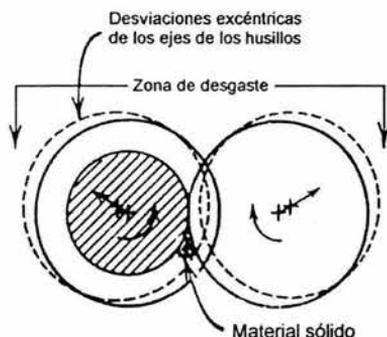


Figura 125. Molienda del material en la zona de compresión.

Para aplicaciones de mezcla de polímeros, las configuraciones del cilindro y de los husillos co-rotativos o de giro idéntico engranados, pueden ser arreglados en cualquier secuencia deseada para la alimentación, transporte, mezcla, presurización, ventilación y amase; figura 126. polímeros fundidos, pastas, hojuelas, polvos de baja densidad o materiales fibrosos, con transportados eficientemente por el engranado de los husillos.

El cilindro puede ser ensamblado en partes, cada una de las cuales, así mismo, puede ser calentada o enfriada individualmente. Discos de diferentes espesores pueden ser instalados en los husillos, con las mismas características de la sección transversal. El arreglo de estos discos provee una mezcla intensiva transversal, debida a los esfuerzos cortantes que varían en intensidad.

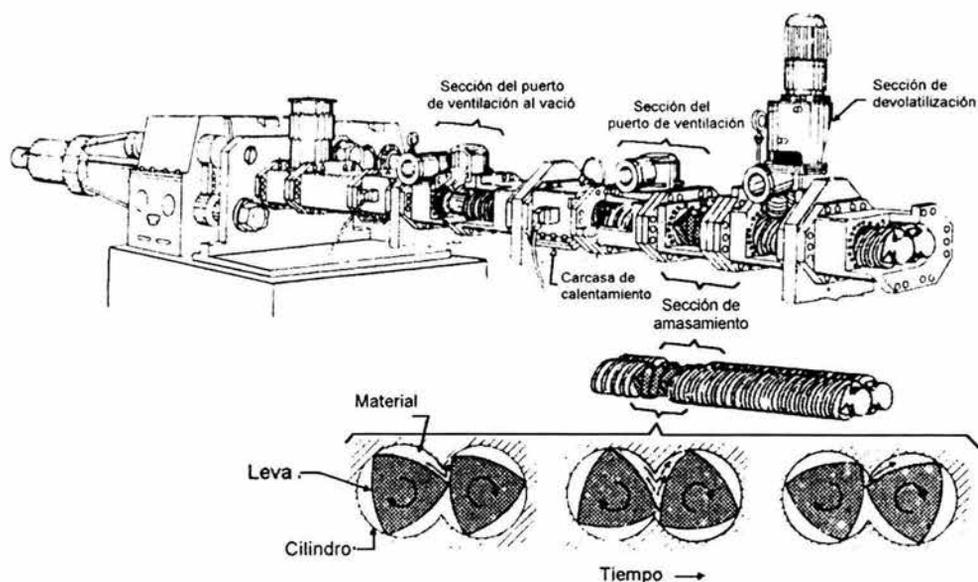


Figura 126. Extrusora co-rotativa.

Los elementos en rotación, transportan el material de alimentación hacia la parte inferior, donde es comprimido y posteriormente transportado por el otro husillo, figura 127. El material continúa moviéndose de un husillo a otro en una ruta en forma de ocho. Virtualmente, todo el material es transferido de un husillo al otro en cada revolución, lo que resulta en una completa renovación de las superficies.

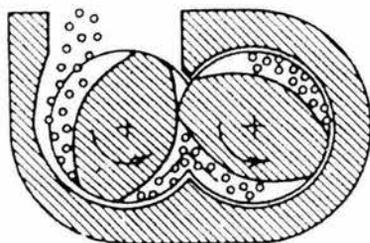


Figura 127. Entrada de la alimentación de los husillos co-rotativos.

II.9.2.9. Dados para extruir barras.

Cuando un polímero emerge de un dado, muchas de sus moléculas tendrán una orientación paralela al eje del orificio del dado. Cuando no existe restricción en la dirección de la extrusión, y se expande el acero del dado por el material extruido:

a este fenómeno se le conoce como hinchamiento del dado. Por esta razón a menos que la velocidad de arrastre sea grande, la extrusión tendrá una sección transversal mayor que la del orificio de dado.⁷⁴

- Bajo condiciones normales, el hinchamiento del dado puede ser reducido de las siguientes formas:
- Reducción de la velocidad de extrusión.
- Incremento de la temperatura de fusión (manteniendo la velocidad de extrusión constante).
- Incrementando la longitud del dado.
- Incrementando la velocidad de arrastre (la velocidad a la cual se mueve la banda transportadora).

Debido a que en el plato rompedor la presión en la fundición del lado del cilindro es mayor que la presión en el dado. A la salida del dado, la presión es nula; no obstante es importante tener una elevada presión en el dado con el fin de que la fundición se consolide después de haberse forzado a través del plato rompedor y antes de emerger del dado. Este objetivo se logra con el diseño de restricciones dentro del dado, figura 128; en consecuencia, la razón entre el diámetro del orificio del dado y el diámetro del cilindro, debe ser menor a $\frac{1}{2}$.

La restricción del flujo puede incrementarse si se incrementa la longitud del dado. Las barras pueden ser extruídas de diferentes polímeros termoplásticos, el nylon, por ejemplo, exhibe una baja viscosidad de la fusión en condiciones normales de operación, mientras que el PVC tiene una alta viscosidad.

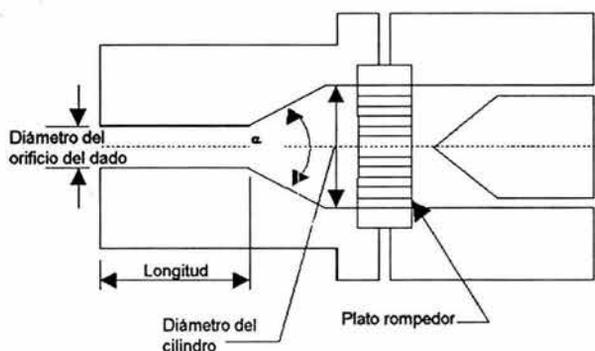


Figura 128. Dado para extruir barras.

⁷⁴ www.balasainet.com/members/pcbolor/extrusion1.html, FEB-27-2004.

II.9.2.10. Dados para extruir tubos.

Si ignoramos el hinchamiento del dado, el esquema de la figura 129, así como cualquier variación después de la extrusión, podemos decir que el diámetro externo del anillo del orificio del dado y el diámetro interno del tubo esta dado por el diámetro del mandril.

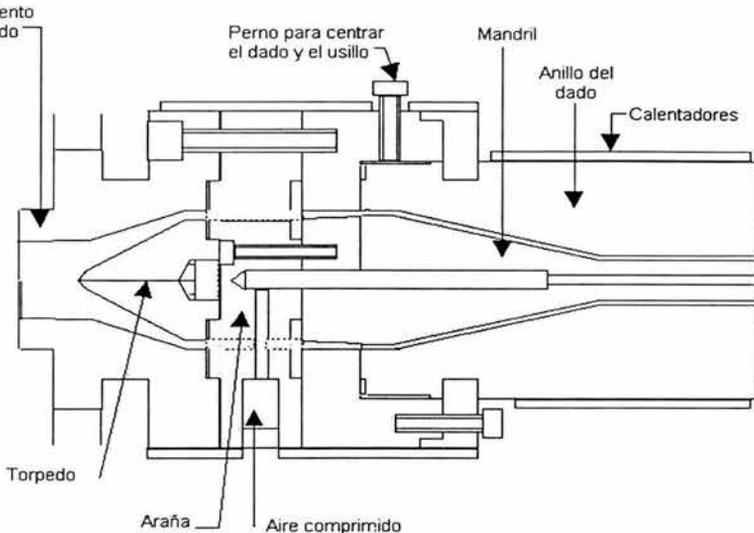


Figura 129. Dado para extruir tubos.

Con el fin de que el mandril y el anillo del dado sean concéntricos, los husillos están provistos con un sistema para ajustar la posición del mandril. Si no se alinearán correctamente los ejes del mandril y de anillo, existe un gran riesgo de que el producto final tenga una sección transversal excéntrica. Para sujetar el mandril en su posición, se emplea un dispositivo llamado "araña", cuyos miembros tienen una sección transversal que facilita el flujo del material.

Es muy común hacerle un barreno a una de las extremidades de la araña, con el fin de instalar una tubería de aire para transmitirlo a través del centro del mandril. Este suministro de aire comprimido, permite inflar el diámetro interno del tubo al tamaño del dado. Cuando esta técnica se utiliza, los siguientes factores de terminarán el diámetro interno del tubo:

- El diámetro del mandril en el punto que coincide con el diámetro del anillo del dado.
- El hinchamiento del dado.
- La velocidad de arrastre.

Para poder obtener una extrusión lisa y con cierto lustre, el del dado es calentado, normalmente por medio de algún tipo de resistencia unida a la superficie del dado

o del cabezal. Un dado frío puede causar que el polímero fundido se enfríe abruptamente, lo que ocasiona un bloqueo de la salida de la extrusión. Con un sobrecalentamiento se puede provocar problemas tales como la degradación; por todos estos motivos es muy importante controlar la temperatura del proceso.

II.9.3. Producción de láminas y películas.

El término lámina se refiere a los materiales con un espesor entre 0.5 mm hasta cerca de 12.5 mm y se usan para productos tales como cristales planos de ventanas y otros materiales. El término película se refiere a espesores por debajo de 0.5 mm. Todos los procesos de esta sección son continuos, operaciones de alta producción. Más de la mitad de las películas producidas se hacen de polietileno de baja densidad, polipropileno, cloruro de polivinilo, entre otros, materiales termoplásticos.

II.9.3.1. Extrusión de lámina y película con dado de rendija.⁷⁵

Las láminas y las películas se producen en varios espesores mediante extrusión convencional, usando un dado cuya abertura tiene la forma de una rendija delgada, figura 25. La rendija puede tener hasta 3 m de largo con un ancho cercano a 0.04 mm.

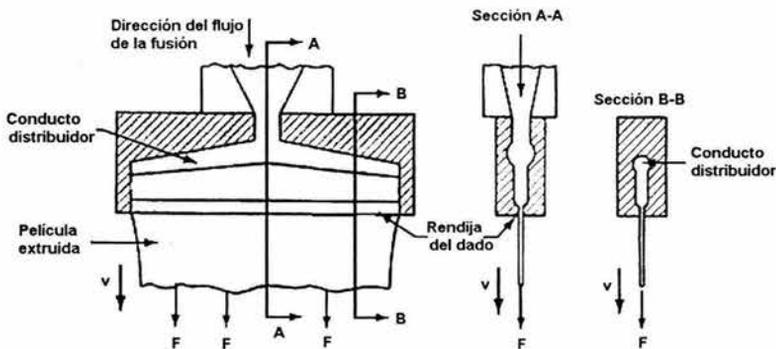


Figura 130. Dado de rendija.

La dificultad del método de extrusión es la uniformidad del espesor a lo ancho del material. Esto se debe al cambio drástico de forma que experimenta la fusión del polímero durante su paso a través del dado y a las variaciones de la temperatura y de la presión en el dado.

⁷⁵ <http://www.ucsc.cl/~kdt/materiales/A19/ayudantia19.htm>

Para alcanzar altas velocidades de producción es necesario incorporar métodos eficientes de enfriamiento y recolección de la película, esto se logra conduciendo la extrusión hacia un baño de temple, figura 26 (a), con agua o sobre rodillos refrigerados, figura 26 (b).

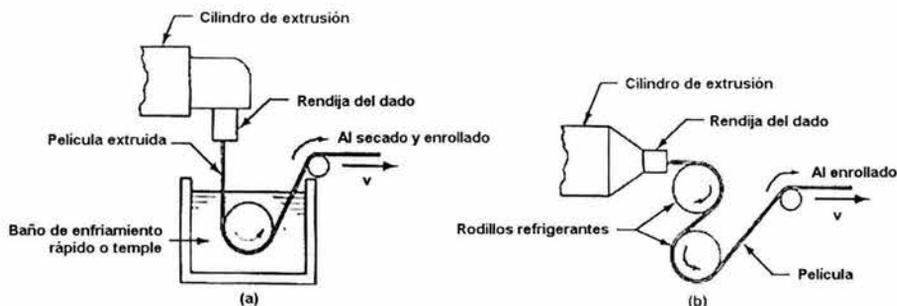


Figura 131. Sistemas de enfriamiento para producción de películas.

II.9.3.2. Proceso de extrusión de película soplada.

Este proceso es ampliamente utilizado para producir películas delgadas de polietileno para empaque. Su complejidad combina la extrusión y el soplado para producir un tubo de película delgada; figura 27.

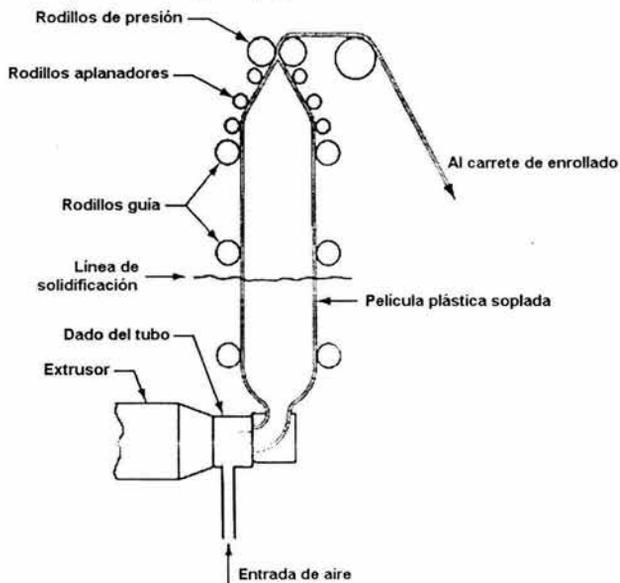


Figura 132. Proceso de extrusión de película soplada.

El proceso empieza con la extrusión de un tubo que se estira inmediatamente hacia arriba, y aun fundido, se expande simultáneamente su tamaño por inyección de aire a través del mandril del dado. Una línea del nivel de penetración de una temperatura más baja, marca la posición donde ocurre la solidificación del polímero a lo largo de la burbuja que se mueve para arriba. La presión de aire dentro de la burbuja tiene que ser constante para mantener uniforme el espesor de la película y el diámetro del tubo. Los rodillos de presión, que aprietan otra vez el tubo antes de que se haya enfriado, mantienen el aire dentro del tubo.

II.9.3.3. Calandrado.

Es un proceso para producir hojas y películas de hule o termoplásticos ahulados como el PVC plastificado. En el proceso se pasa el material inicial a través de una serie de rodillos, figura 28, que trabajan el material y reducen su espesor al calibre deseado.

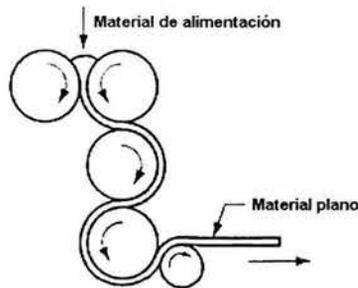


Figura 133. Rodillos de calandrado.

El equipo es costoso, pero las velocidades de producción son elevadas. Se requiere un estricto control sobre las temperaturas de los rodillos, presiones y velocidades de rotación. El proceso es notable por su buen acabado superficial y alta precisión de calibración en la película. Los productos plásticos hechos por el proceso de calandrado incluyen cubiertas de PVC para pisos, cortinas para baños, manteles de vinilo, etc.

II.9.4. Producción de filamentos y fibras.⁷⁶

La aplicación mas importante de las fibras y filamentos son los textiles. Se puede definir una fibra como una hebra larga de material, cuya longitud es por lo menos 100 veces mayor que el ancho de su sección transversal.

⁷⁶ KENNETH G. Budinski, Engineering ..., cit, Pág. 79

Las fibras pueden ser naturales o sintéticas. Las fibras sintéticas son el poliéster, nylon, los acrílicos y el rayón. La fibra natural más usada es el algodón. En la producción de fibras sintéticas se usa el término hilandería el cual se refiere a los procesos de extrusión de polímeros fundidos a través de una hilera, figura 29, (un dado con múltiples perforaciones pequeñas) para hacer filamentos, los cuales se estiran y se enrollan en una bobina. Dependiendo del polímero encontramos:

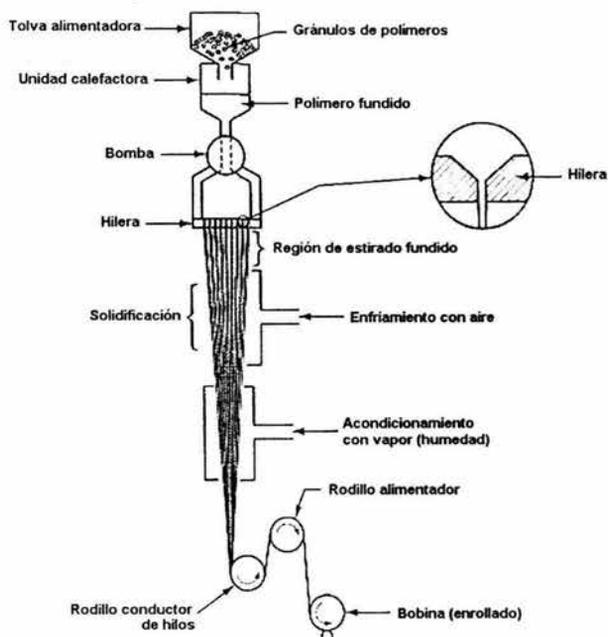


Figura 134. Proceso de producción de fibras.

Hilado fundido: Se usa cuando el polímero inicial se puede procesar mediante calentamiento, fusión y bombeo a través de la hilera, a manera de extrusión convencional. Los filamentos que emanan del dado se estiran y se enfrían simultáneamente al aire, antes de colectarse y devanarse en una bobina. Mientras el polímero aún está fundido ocurre un alargamiento y adelgazamiento significativo de los filamentos. Generalmente se usa el poliéster y el nylon, siendo el más importante de los procesos de fibras sintéticas.

Hilado de secado: El polímero inicial es una solución cuyo solvente puede separarse por evaporación. La extrusión se jala a través de una cámara caliente que remueve el solvente, por lo demás, la secuencia es similar a la previa. Las fibras de acetato de celulosa y de acrílico se producen mediante este proceso.

Hilado húmedo: El polímero es una solución, donde el solvente no es volátil. Para separar el polímero, la extrusión debe pasar a través de un líquido químico que coagula o precipita el polímero en la forma de hilos, los cuales se colectan en bobinas. Este método se usa para producir rayón.

Los filamentos producidos por cualquiera de los tres procesos se sujetan posteriormente a un estirado en frío para alinear la estructura en la dirección del eje del filamento.

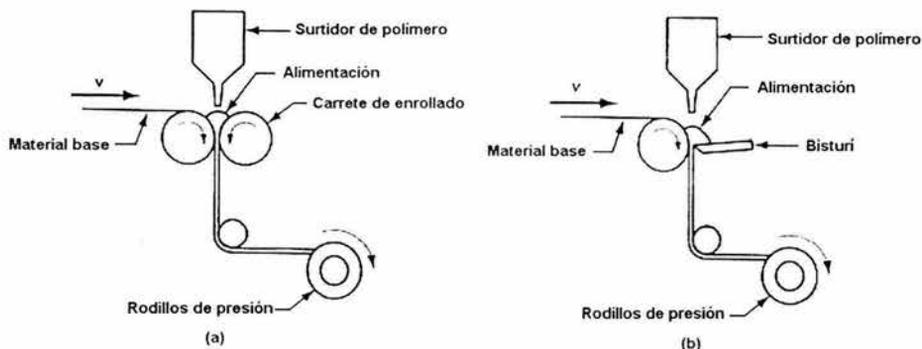
II.9.5. Proceso de recubrimiento.⁷⁷

El recubrimiento de plásticos involucra la aplicación de una capa de un polímero sobre el material de sustrato. Se distinguen 3 categorías:

Recubrimiento de alambres y cables: Es básicamente un proceso de extrusión.

Recubrimiento planar, figura 30; se usa para recubrir telas, papel, cartón y hojas metálicas. En muchos casos el recubrimiento es solamente de 0.01 a 0.05 mm de grueso.

Recubrimiento de contorno: para objetos tridimensionales se puede realizar por inmersión o por aspersion. La inmersión implica sumergir el objeto en un baño apropiado de fusión o solución de polímero, aplicando enseguida un enfriamiento o secado. La aspersion es un método alternativo para aplicar un recubrimiento de polímero a un objeto sólido, como pintura con pistola de atomizador.



- a) El método de rodillos, en el cuál, el recubrimiento del material de polímero se comprime contra el sustrato por medio de rodillos opuestos. b) En el método bisturí, en donde, un borde afilado controla la cantidad de fusión de polímero que se aplica sobre el sustrato. En ambos casos, el material de recubrimiento se alimenta ya sea por un proceso de extrusión con dado de rendija o por calandrado.

Figura 135. Técnicas de recubrimiento planar.

⁷⁷ <http://www.ucsc.cl/~kdt/materiales/A19/ayudantia19.htm>

II.9.6 Moldeo por inyección

El moldeo por inyección⁷⁸ es uno de los procedimientos más importantes de fabricación de termoplásticos. Las máquinas modernas de moldeo por inyección utilizan un mecanismo de tornillo alternativo para fundir el plástico e inyectarlo dentro del molde, figura 31. Las máquinas antiguas de moldeo por inyección utilizaban un pistón para inyectar la fundición. Una de las principales ventajas del método de tornillo alternativo frente al tipo de pistón es que el tornillo impulsor entrega una fundición más homogénea para la inyección.

En el proceso de moldeo por inyección, los gránulos de plástico contenidos en una tolva caen, a través de una apertura en el cilindro de inyección, sobre la superficie de un tornillo rotatorio impulsor, el cual transporta aquellos hacia la parte anterior al molde figura 32 a). La rotación del tornillo fuerza a los gránulos contra las paredes calientes del cilindro, obligándoles a que se fundan debido al calor de compresión, al de fricción y al calor de las paredes del cilindro, figura 32 b).

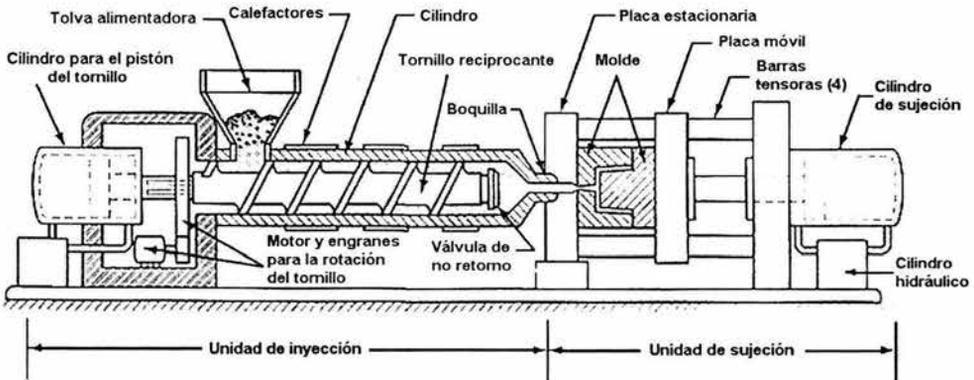


Figura 136. Componentes de la máquina de moldeo por inyección.

Cuando en el molde, al final del tornillo, se encuentra suficiente cantidad de material fundido, el tornillo se detiene y por un movimiento de pistón inyecta un chorro de plástico fundido a través del sistema de bebedero de colada en las cavidades de un molde cerrado, figura 32 c). El eje del tornillo mantiene la presión sobre el material plástico que se encuentra dentro del molde durante un corto periodo de tiempo para permitirle convertirse en sólido y luego se retira. El molde está refrigerado por agua para enfriar rápidamente la parte plástica. Finalmente, el molde está abierto y la pieza es retirada del molde con aire o con expulsores de resorte, figura 32 d), Luego se cierra el molde y se prepara para otro ciclo.

⁷⁸ GROOVER P. Mikell, Fundamentos de manufactura moderna p.315.

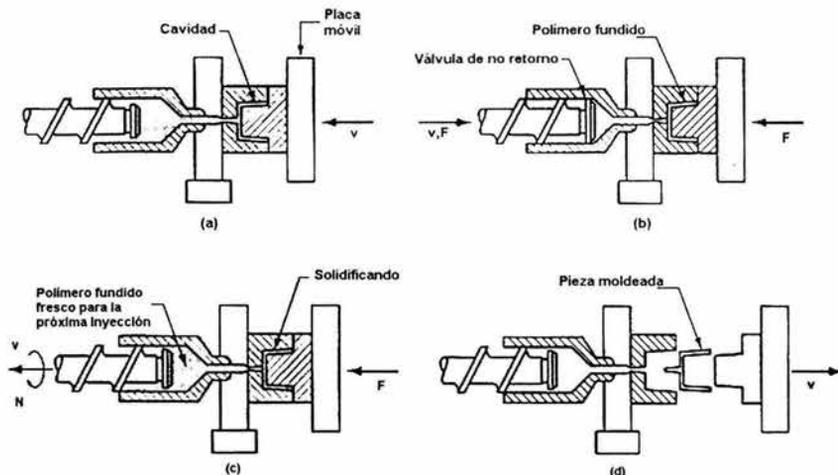


Figura 137. Ciclo de inyección de polímeros.

II.9.6.1. Moldes empleados en la inyección de polímeros.

Los moldes de dos placas son los más comunes en el moldeo por inyección. Este molde, consta de dos mitades sujetas a dos palcas de la unidad de sujeción de la máquina. Cuando la sujeción se abre, las dos mitades del molde se abren como se muestra en la figura 33 b). Los moldes pueden contener una sola cavidad o múltiples cavidades para producir más de una pieza en cada ciclo. Las superficies de separación son las partes donde se abre el molde para remover la pieza.

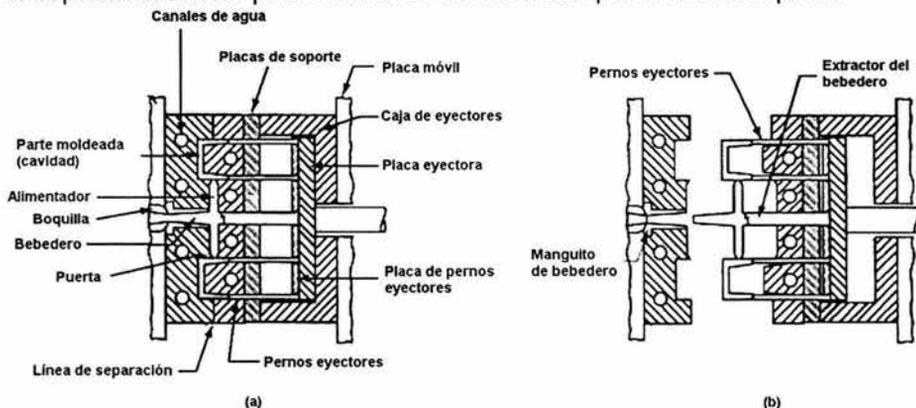


Figura 138. Molde de dos placas.

El molde debe tener un canal de distribución por donde fluye el polímero fundido, de la boquilla del cilindro a la cavidad del molde. Este canal distribuidor contiene

un surtidor o vertedero que conduce el plástico de la boquilla al molde, canales de alimentación los cuales conducen del surtidor a la cavidad y puertas que restringen el flujo del plástico a la cavidad.

Se necesita un sistema de eyección para expulsar de las cavidades las partes moldeadas al final del ciclo. Los pernos eyectores o de expulsión, cumplen esa función. La cavidad se divide entre las dos mitades del molde, de manera que la contracción natural del molde haga que la parte se pegue a la móvil. Cuando se abre el molde los pernos eyectores empujan la pieza fuera de la cavidad.

Se requiere un sistema de enfriado para el molde, este consiste en una bomba externa conectada a los pasajes de circulación de agua a través del molde para remover el calor del plástico caliente. También se debe evacuar el aire de la cavidad del molde al entrar el polímero. A través de los claros de los pequeños pernos eyectores del molde pasa una gran cantidad de aire.

II.9.6.2. Otros Tipos de moldes.

Una alternativa es el molde de tres placas, figura 34. Este diseño de molde posee algunas ventajas; por ejemplo, flujo del plástico fundido pasa a través de una puerta localizada en la base de la parte en forma de copa, y no a un lado. Esto permite una distribución más homogénea de la fusión en los lados de la copa. El plástico fluye alrededor del corazón y se junta en el lado opuesto, creando posiblemente una debilidad en la línea de unión.

El molde de tres partes permite una operación más automatizada en la maquina de moldeo. Al abrir el molde se divide en tres partes con dos aberturas entre ellas. Esto fuerza la separación de las partes del canal alimentador, las cuales caen por gravedad en diferentes recipientes debajo del molde.

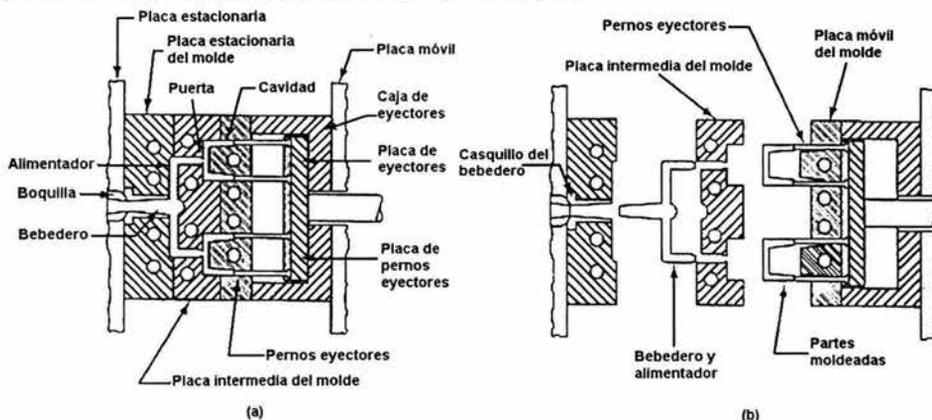


Figura 139. Molde de tres partes.

II.9.7. Moldeo por compresión.⁷⁹

Muchas resinas termoestables tales como fenol-formaldehído, son conformadas como sólidos por procesos de moldeoado por compresión. En el moldeoado por compresión, figura 35 a), se coloca una cantidad fija de compuesto de moldeo llamada *carga* en el fondo de un molde caliente. Después, se unen las mitades del molde para comprimir la carga y forzarla a tomar la forma de la cavidad, se calienta la carga a través del molde para que polimerice y cure el material, transformándose en una pieza sólida, figura 35 b).

Finalmente, se abre el molde y se retira la parte de la cavidad, figura 35 c). La carga inicial del compuesto de moldeo puede estar en forma de polvos, pelets, liquido o partes preformadas. La cantidad de polímero debe controlarse con toda precisión para obtener consistencia uniforme en el producto. Se ha vuelto una practica común precalentar la carga antes de colocarla en el molde.

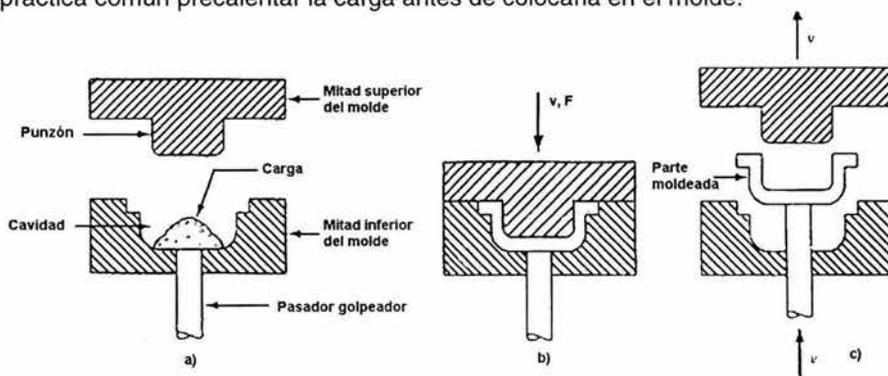


Figura 140. Moldeo por compresión.

II.9.8. Moldeo por transferencia.⁸⁰

El moldeo por transferencia se emplea también para moldear polímeros termoestables como fenoles, ureas, melaminas entre otros, El moldeo por transferencia difiere del moldeo por compresión en cómo se introduce el material en la cavidad del molde.

En este proceso, se carga un termoestable en una cámara inmediata a la cavidad del molde, donde se calienta; se aplica entonces presión para forzar al polímero suavizado a fluir dentro del molde caliente. Las variantes de este proceso son:

⁷⁹ WILLIAM, F. Smith Fundamentos de ...,cit. p.371.

⁸⁰ GROOVER P. Mikell, Fundamentos de man.... cit. p. 340.

- a) moldeo con recipiente de transferencia, en el cual la carga se inyecta de un recipiente a través de un canal vertical en la cavidad; figura 36 a).
- b) Moldeo con un embolo de transferencia, en el cual se inyecta la carga en la cavidad del molde por medio de un embolo desde un deposito que se calienta a través de los canales laterales; figura 36 b).

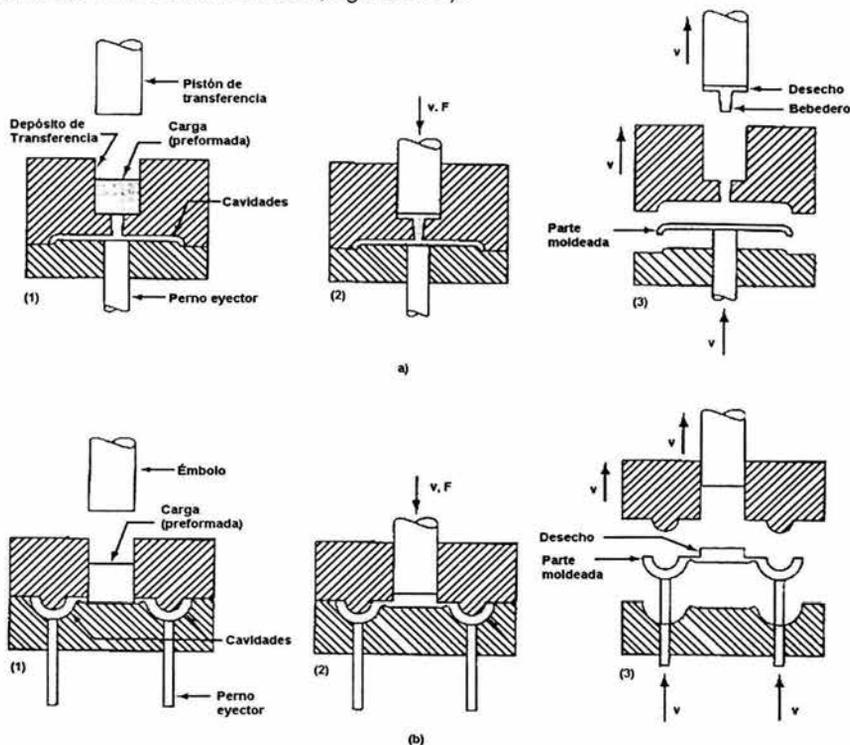


Figura 141. Moldeo por transferencia.

II.9.9. Moldeo por soplado.⁸¹

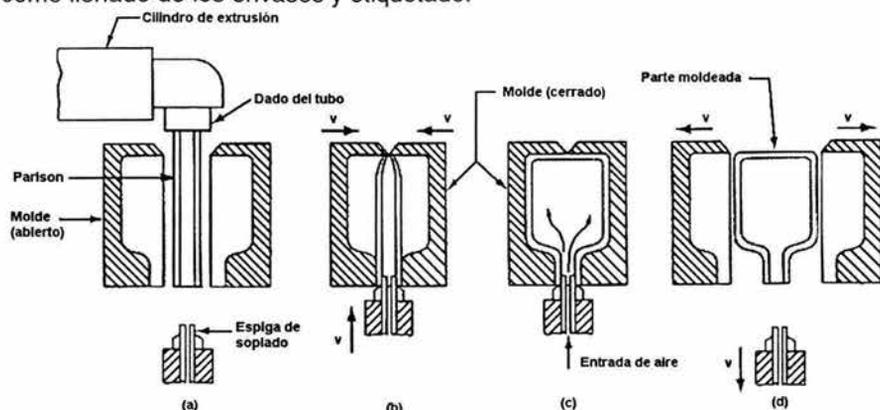
Es un proceso que usa presión de aire para hacer formas huecas inflando plástico suave dentro de una cavidad de un molde. Es un proceso industrial importante para hacer partes de plástico huecas de una sola pieza con paredes delgadas, tales como botellas y envases. El moldeo por soplado se realiza en dos pasos:

- Fabricación de un tubo inicial de plástico fundido.
- Soplado del tubo a la forma final deseada.

⁸¹ <http://www.ucsc.cl/~kdt/materiales/A19/ayudantia19.htm>

II.9.9.1. Moldeo por extrusión y soplado.

Esta variante del moldeo por soplado funciona de acuerdo a la figura 37. La secuencia esta automatizada y usualmente integrada con operaciones posteriores como llenado de los envases y etiquetado.



- Extrusión del tubo inicial de plástico fundido.
- Cuando se cierran las dos mitades del molde, el tubo inicial se comprime en la parte superior y se sella en la parte inferior alrededor de una espiga de soplado.
- El tubo se sopla y toma la forma de la cavidad del molde.
- Se abre el molde para retirar la parte solidificada.

Figura 142. Moldeo por extrusión y soplado.

II.9.9.2. Moldeo por inyección y soplado.

En este proceso el tubo inicial se moldea por inyección en lugar de extrusión teniendo una velocidad de producción más baja.

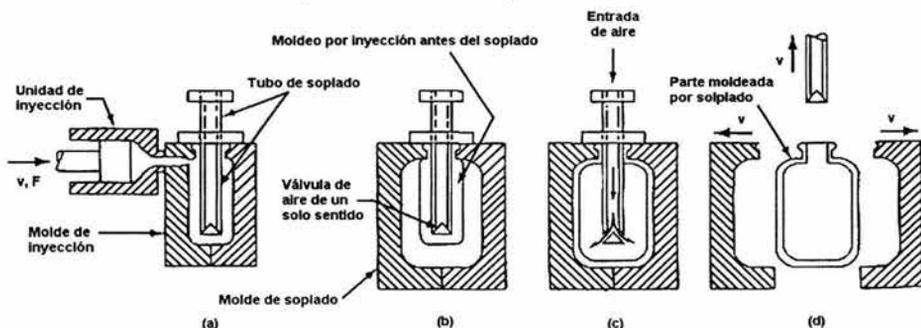


Figura 143. Moldeo por inyección y soplado.

Una variante del moldeo de inyección y soplado es el "moldeo por extrusión y soplado", el tubo se extiende hacia abajo dentro del tubo moldeado por inyección, el plástico suave se alarga y se crea un esfuerzo más favorable en el polímero. La estructura resultante es más rígida, con mayor transparencia y mayor resistencia al impacto. El material más usado es el PET, que es el polietileno tereftalato, un poliéster que tiene una permeabilidad muy baja.

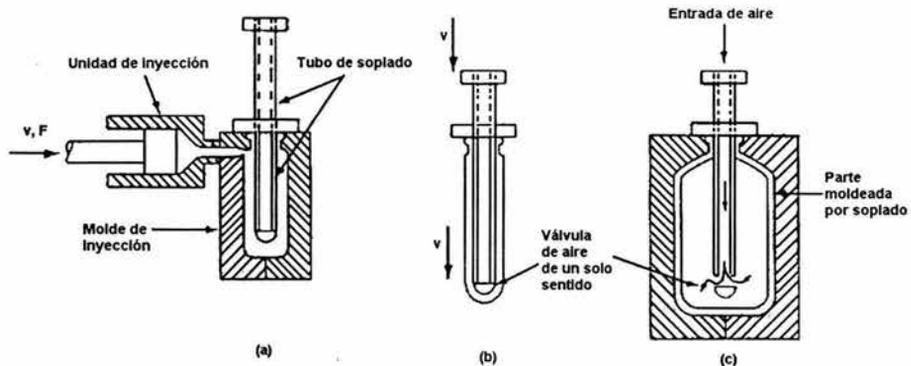


Figura 144. Variante del moldeo por extrusión y soplado.

II.9.10. Moldeo rotacional.⁸²

El moldeo rotacional usa la gravedad dentro de un molde giratorio para hacer formas huecas. El proceso, también se llama rotomodelo, se usa principalmente para polímeros termoplásticos, aunque las aplicaciones para los termoestables y elastómeros son muy comunes. El rotomodelo se adapta mejor para formas externas más complejas, partes más grandes y cantidades de producción más bajas.

El proceso consiste en los siguientes pasos:

Se introduce una cantidad predeterminada de polvo de polímero en la cavidad de un molde hendido, figura 40 (a). El molde se calienta y gira simultáneamente sobre los ejes perpendiculares, figura 40 (b); de manera que el polvo choca contra todas las superficies internas del molde y forma gradualmente una capa fundida de espesor uniforme. Mientras esta girando todavía, el molde se enfría de manera que la capa de plástico se solidifica, figura 40 (c). Se abre el molde y se retira la pieza.

⁸² GROOVER P. Mikell, Fundamentos de man..., cit, Pág. 345.

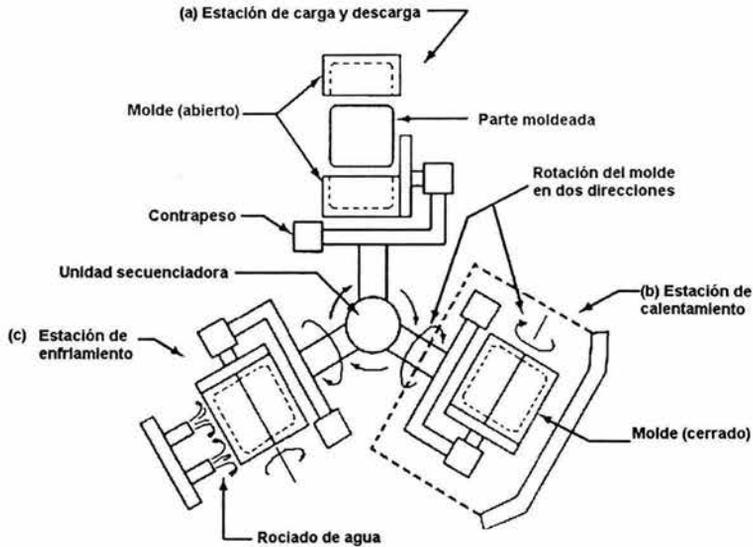


Figura 145. Moldeo rotacional.

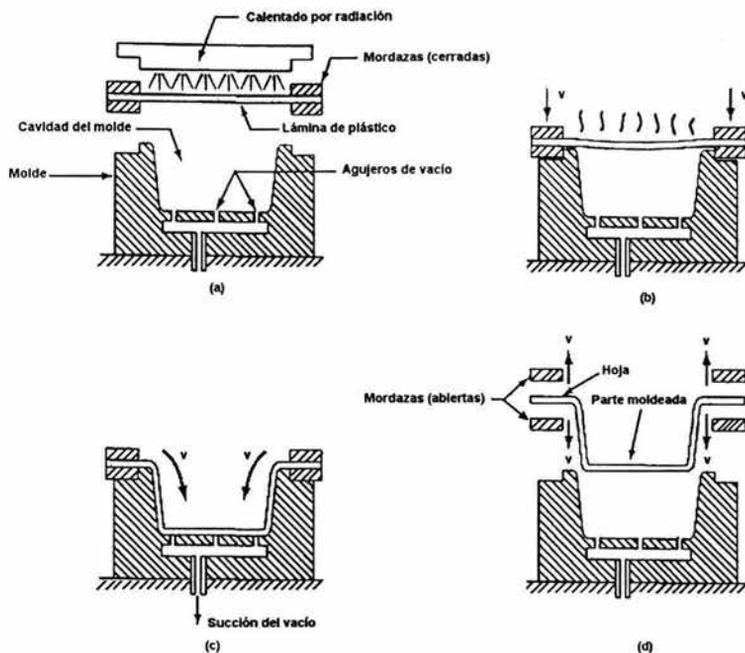
II.9.11. Termoformado.

Es un proceso en el cual se usa una lamina plana de material termoplástico para darle la forma deseada. El proceso se usa ampliamente en el empaque de productos de consumo y para fabricar grandes artículos como tinas de baño, revestimientos de refrigeradores, etc.

El Termoformado consta de dos pasos principales: calentamiento y formado. La duración del ciclo de calentamiento necesita ser suficiente para ablandar la lámina, dependiendo del polímero, su espesor y su color. Los métodos de formado pueden clasificarse en:

II.9.11.1. Termoformado al vacío.

Se usa presión negativa para adherir la lámina precalentada dentro de la cavidad del molde; figura 41.



- Se suaviza una lámina plana de plástico por calentamiento.
- Se coloca sobre la cavidad de un molde cóncavo.
- El vacío atrae la lámina hacia la cavidad.
- El plástico se endurece al contacto con la superficie fría del molde, la parte se retira y luego se recorta de la hoja .

Figura 146. Termoformado al vacío.

II.9.11.2. Termoformado a presión.

Una alternativa del formado al vacío involucra presión positiva para forzar al plástico caliente dentro de la cavidad del molde. Esto se llama Termoformado a presión o formado soplado, figura 42, su ventaja sobre el formado al vacío radica en que se pueden desarrollar presiones más altas. El proceso es similar al anterior, la diferencia es que la lámina se presiona desde arriba hacia la cavidad del molde.

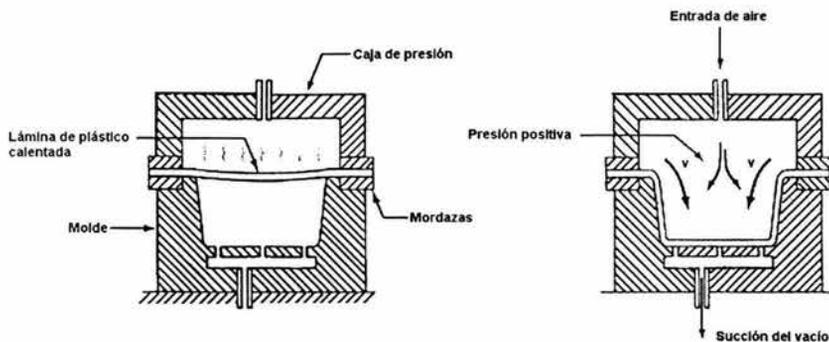
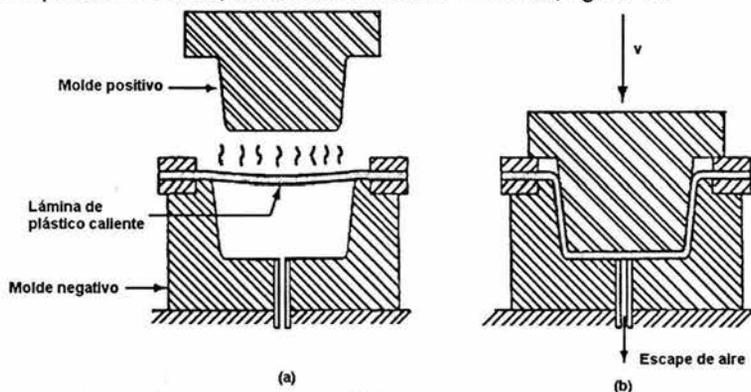


Figura 147. Termoformado a presión.

II.9.11.3. Termoformado mecánico.

Este proceso usa un par de moldes (positivo o negativo) que se aplican contra la lámina de plástico caliente, forzándola a asumir su forma; figura 43.



- a) La lámina caliente de plástico se coloca sobre el molde negativo.
 b) Se cierra el molde para conformar la lámina.

Figura 148. Termoformado mecánico.

III. Diseño del proceso.

La propuesta fundamental de este trabajo es diseñar el proceso productivo para fabricar madera plástica a partir del reciclaje de botellas de polietileno tereftalato PET, cuya popularidad como envase de bebida se ha visto incrementado en los últimos años tal como lo indican estadísticas del consumo per capita tanto en México como en el resto del mundo.

Para ello definiremos las características fundamentales del polietileno tereftalato y las propiedades que debe tener la madera plástica, la cual ya existe en países como Estados Unidos, Alemania, Francia, Taiwán, entre otros.

Desafortunadamente México ha comenzado tarde su carrera hacia la industrialización y por ello materiales que en un tiempo se volvieron promesa de comodidad y desarrollo, ahora nos están inundando debido a que no tenemos la tecnología necesaria para hacer un uso adecuado de ellos, una vez que han cumplido con su función inicial.

Así, se encontró que la tecnología requerida para este tipo de empresa, se encuentra desarrollada en Europa y en los Estados Unidos, lo que afecta directamente en el costo de las máquinas necesarias, aunque con una elevada producción anual se pueden amortizar los costos de importación de tecnología en menos tiempo.

De esta manera, se presenta adicionalmente al proceso productivo, el estudio económico, cuya misión principal es la de dar a conocer los recursos necesarios para implementar este tipo de industria en la Ciudad de México, objetivo y mercado para este producto.

III.1. Polietileno tereftalato.

El descubrimiento del polietileno tereftalato, mejor conocido como PET, fue patentado como un polímero para fibra por J. R. Whinfield y J. T. Dickinson en 1941.⁸³ La producción comercial de fibra de poliéster comenzó en 1955; desde entonces, el PET ha presentado un continuo desarrollo tecnológico hasta lograr un alto nivel de sofisticación basado en el espectacular crecimiento del producto a nivel mundial y la diversificación de sus posibilidades.

A partir de 1976, se le usa para la fabricación de envases ligeros, transparentes y resistentes principalmente para bebidas. Sin embargo, el PET ha tenido un desarrollo extraordinario para empaques. En México, se comenzó a utilizar para este fin a mediados de la década de los ochenta.

⁸³ www.aprepet.org.mx

La manera más fácil de saber si un envase está fabricado con resina PET, es buscar en el fondo un símbolo de un triángulo formado por flechas con el número "1" en el centro y bajo este, las siglas "PET" o "PETE" (en inglés) figura 149. Este símbolo se forma en el proceso de fabricación y algunas veces se imprime en la etiqueta.



Figura 149. Símbolo con el que se identifica los productos elaborados con polietileno tereftalato.

El principal uso para la resina PET se ubica en la fabricación de envases. La resina se presenta en forma de cilindritos o chips, los cuales secos se funden e inyectan a presión en máquinas de cavidades múltiples (16, 32, 64, etc.), de las que salen las preformas (recipientes aún no inflados que solo presentan la boca del envase en forma definitiva).

Después, las preformas son sometidas a un proceso de calentamiento preciso y gradual para ser metidas en un molde. Allí se les estira por medio de una varilla o pistón hasta el tamaño definitivo del envase y entonces se les infla con aire a presión limpio hasta que toman la forma del molde. Gracias a este proceso, las moléculas se acomodan en forma de red. Esta disposición permite al material propiedades de elevada resistencia mecánica así como baja permeabilidad a gases y vapores.

Los envases obtenidos son ligeros, transparentes, brillantes y con alta resistencia a impactos. Tienen cierre hermético, no alteran las propiedades del contenido y no son tóxicos. Debido a estas propiedades, el PET ha desplazado a otros materiales y tiene una demanda creciente en todo el mundo.

El PET se fabrica a partir de dos materias primas derivadas del petróleo: etileno y paraxileno. Los derivados de estos compuestos (respectivamente, etilen glicol y ácido tereftálico) son puestos a reaccionar a temperatura y presión elevadas para obtener la resina PET en estado amorfo. La resina se cristaliza y polimeriza para incrementar su peso molecular y su viscosidad. El resultado es la resina que se usa para fabricar envases.

En términos químicos, el camino más simple para la obtención del PET es la reacción directa (esterificación) del ácido tereftálico con el etilen glicol, formando un "monómero" (bis-B-hidroxietil tereftalato), el cual se somete a una policondensación para obtener un polímero de cadena larga que contiene cerca de 100 unidades repetitivas.⁸⁴

⁸⁴ www.petcore.org

Mientras que la reacción de esterificación tiene lugar, con la eliminación del agua como subproducto, la fase de policondensación que se efectúa en condiciones de alto vacío, libera una molécula de glicol cada vez que la cadena se alarga por unidad repetida; figura 150. Conforme la cadena va alargándose, existe un aumento en el peso molecular, el cual va acompañado por un aumento en la viscosidad de la masa y otras ventajas asociadas proporcionando así una mayor resistencia mecánica.



como alternativa:



Finalmente:

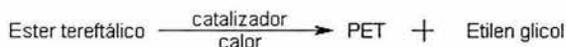


Figura 150. Reacciones para obtener polietileno tereftalato.

La calidad final de un polímero sintético depende en gran parte de la calidad de su monómero y dado que no es práctico purificar el monómero de tereftalato, la pureza química de su inmediato precursor es de gran importancia. En este contexto, el etilenglicol no presenta problema, pero el ácido tereftálico, al ser un sólido, limita la elección de la tecnología de purificación.

No obstante, una vez resuelto este problema, ya que el ácido tereftálico de gran pureza se convierte en un producto comercial, la necesidad inicial de utilizar dimetiltereftalato puede evitarse, por lo que las fases del proceso quedan simplificadas.

Una vez que la longitud de cadena es suficientemente larga, el PET se extruye a través de un dado de múltiples orificios para obtener un espagueti que se enfría en agua y una vez semisólido es cortado en peletizador obteniendo así el granulado que presenta las siguientes características:

- Es amorfo.
- Posee un alto contenido de acetaldehído.
- Presenta un bajo peso molecular.

Estas características limitan el uso del PET en la fabricación de botellas, por lo que se hace necesario pasar el granulado por otro proceso conocido como polimerización en fase sólida; figura 151. Durante este proceso, el granulado se

calienta en una atmósfera inerte permitiendo que se mejoren estas tres propiedades simultáneamente, lo cual permite una mayor facilidad y eficiencia del secado y moldeo de la preforma o bien durante la producción y la calidad de la botella misma.

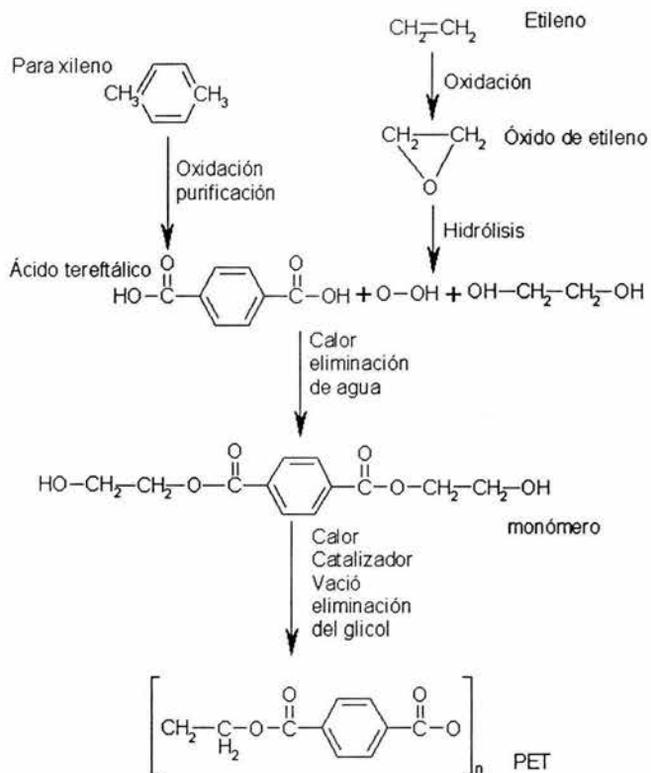


Figura 151. Reacción de polimerización de fase sólida.

III.1.1. Características.

El punto de fusión del PET es de 255 a 265 °C, esta variación se debe a la reducción en la cristalinidad, causada por impurezas químicas en el polímero. Una impureza inevitable en la producción del PET, es dietilenglicol, el cual se forma como un subproducto durante la polimerización y actúa como un co-monomero en etapas posteriores de la policondensación, el etilenglicol incorporado en el PET reduce el punto de fusión del polímero, así como el grado de cristalinidad.

III.1.1.1. Composición química.

El polietileno tereftalato, es un homopolíéster condensado a partir del dimetil tereftalato y del glicol de etileno, y cuya unidad repetitiva se muestra en la figura 152.

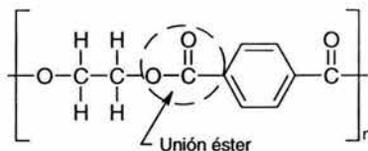


Figura 152. Estructura química repetitiva del polietileno tereftalato.

Las resinas modificadas de PET, permiten, una relativa baja temperatura en el molde, entre 90 y 100 °C. Para mejorar la velocidad de cristalización, se han empleado agentes de nucleación tales como el estearato de zinc y de sodio, óxido de magnesio, benzonato de calcio; así como plastificantes como los esteres oligoméricos. Con todas estas mejoras, las resinas PET, han logrado gran aceptación en aplicaciones en, eléctricas, electrónicas y en autopartes.

III.1.1.2. Estructura cristalina.

La estructura cristalina del PET, posee una celda unitaria triclinica, la cual ha sido determinada por medio de la difracción de rayos x. Los parámetros de red, se muestran en la tabla 26.

Parámetro	Unidades	
a	nm	0.448 ± 0.004
b	nm	0.589 ± 0.004
c	nm	1.071 ± 0.004
α	°	99.80 ± 0.30
β	°	117.60 ± 0.70
γ	°	111.50 ± 0.30
V	nm ³	0.2123 ± 0.0035
Densidad de la celda	gr/cm ³	1.501
Número de cadenas		1
Número de monómeros		1

Tabla 26. Parámetros de red para el polietileno tereftalato.

III.1.1.3. Transiciones térmicas.

El calor de fusión del PET, es de 166 J/gr; la gravedad específica para el PET amorfo, es de 1.33 y tiene un valor de 1.39 para fibras de alta cristalinidad. Por otra parte, la temperatura de transición vítrea, T_g, de los resinas PET disponibles

comercialmente, varían en un rango que va desde 67 a 140 °C, este valor cambia, debido a que depende de la pureza del polímero.

III.1.1.4. Peso molecular.

El PET con un peso molecular promedio de 35000, se emplea en la fabricación de películas, así como para fibras textiles. Sin embargo, este peso molecular no es adecuado para el moldeo por inyección, debido a que las partes moldeadas resultan ser débiles. Las piezas inyectadas con PET de un peso molecular de 80000, resultan con una mejor resistencia al impacto. El refuerzo mediante fibra de vidrio, permite el uso de PET de bajo peso molecular, sin perder resistencia al impacto.

La viscosidad intrínseca del PET, en una solución de tetracloreto en proporciones de 0.45 a 1.2 dL/g, dependiendo del uso; la ecuación de Mark-Houwink entre el promedio del peso molecular y la viscosidad intrínseca en este solvente a 25 °C para el PET es de: $[\eta] = 3.72 \times 10^{-4} Mn^{0.73}$.

Productos comerciales fabricados con PET, poseen viscosidades intrínsecas que varían desde 0.45 dL/g para ciertas películas y fibras, hasta 0.9 dL/g para piezas moldeadas por soplado, por ejemplo, botellas para refrescos; cuyos pesos moleculares son de 15000 y de 45000, respectivamente.

El PET fundido, bajo esfuerzos cortantes de 10^5 Pa, tiene un comportamiento de líquido Newtoniano. La relación entre la viscosidad de fundición MV (melt viscosity) es de: $MV = 1.77 \times 10^{-10} Mn^{3.5}$. Con esfuerzos de corte mayores a 105 Pa, el PET ofrece una menor resistencia, con lo que la viscosidad a 380 °C, depende del esfuerzo aplicado: $MV = 7.0 \times 10^{-5} Mn^{2.47}$

Con esfuerzos cortantes superiores a 10^5 Pa, el PET muestra una reducción en su resistencia y su viscosidad a 380 °C depende de la velocidad de deformación:

$$MV = 7.0 \times 10^{-5} Mn^{2.47} \gamma^{-0.29}$$

La energía de activación para el flujo es de 55.6 kJ/mol.

III.1.1.5. Grado de cristalinidad.

El grado de cristalinidad y la cristalización son propiedades muy importantes en el PET; en ausencia de agentes de nucleación y plastificantes, el PET cristaliza lentamente y en consecuencia es el más apto en aplicaciones donde la cristalinidad y la resistencia pueden incrementarse por medio de orientación, como por ejemplo fibras y películas orientadas biaxialmente, así como para botellas de refresco, producidas con técnicas de inyección y soplado, en las cuales, se obtiene un alto grado de orientación en la pieza final.

El grado de cristalización del pet depende del peso molecular del polímero tal como se muestra en la tabla 27, en la cual se compara la cristalización en diferentes intervalos de tiempo para varios pesos moleculares.

Peso molecular [mol]	Tiempo de cristalización [min]
11 200	3.50
13 600	9.00
14 000	15.00
15 200	17.50
15 800	18.50

Tabla 27. Efecto del peso molecular en el grado de cristalinidad.

Para la inyección de resinas de PET, es necesario que se tengan rápidas velocidades de cristalización a bajas temperaturas del molde para poder obtener piezas de alto grado de cristalinidad. Por otra parte el tamaño de los cristales y las esferulitas deben de ser relativamente pequeños de modo que se conserve una alta resistencia al impacto.

Cuando resinas de PET sin agentes de nucleación son moldeados dentro de moldes fríos, estas piezas se enfrían rápidamente por lo que obtienen poca cristalinidad. La temperatura de estas piezas amorfas es limitada a una Tg de 69 °C. Posteriormente, al calentar por encima de Tg, las piezas cristalizan formando grandes cristales y esferulitas, con lo que resultan piezas débiles con muy pobre resistencia al impacto.

Si el PET es moldeado dentro de moldes calientes (~150 °C) en un ciclo de moldeo lo suficientemente lento, el polímero se enfriará lentamente y cristalizará. La pieza cristalina tendrá una elevada temperatura de transición, dureza y rigidez, pero la resistencia al impacto se ve reducida debido al tamaño de los cristales. Estas piezas son opacas y blanquecinas.

La incorporación de agentes de nucleación entre 0.1-1.0%, provoca que el PET cristalice rápidamente, en combinación con ciclos rápidos y bajas temperaturas del molde. Además los cristales y esferulitas son pequeños, lo que genera una elevada resistencia al impacto. Los agentes de nucleación para el PET incluyen grafito, talco, óxido de magnesio, benzonato de calcio, silicato de calcio, estearato de sodio, estearato de zinc, ácido p-hidroxibenzoico, y otras sales del grupo II de la tabla periódica. Las propiedades típicas de fibras de PET sin refuerzo se muestran en la tabla 28.

Propiedades	Prueba	Concentración de fibra de vidrio %			
		0	30	45	55
Físicas					
Gravedad específica	D792	1.37	1.56	1.69	1.81
Absorción de agua a 23 °C	D570				
Después de 24 horas		0.08	0.05	0.04	0.04
En equilibrio		0.60	0.45	0.45	
Dureza Rockwell	D785	M106	M100	M100	R121
Coeficiente de fricción	D1894				
Contra si mismo			0.28	0.17	
Contra metales			0.17	0.20	
Mecánicas					
Resistencia a la tensión MPa	D638	53	158	193	200
Elongación en tensión %		300	3	2	1.4
Resistencia a la flexión MPa	D790	114	234	283	310
Resistencia a la compresión MPa	D965	128	172	179	197
Esfuerzo cortante MPa	D732	59	79	86	
Módulo de flexión MPa	D790	2.830	8.960	13.800	
Resistencia al impacto Izod J/m	D256				
Con muesca					
A 23 °C		43	101	128	128
A -40 °C		32	96	123	
Sin muesca					
A 23 °C		No se rompe	370	370	
A -40 °C		No se rompe	370	370	
Límite a la fatiga 10 ⁷ ciclos MPa	D671	24	48	58	
Térmicas y flameabilidad					
Temperatura de transición °C	D648				
A 0.46 MPa		115	250	250	250
A 1.82 MPa		85	225	226	229
Coeficiente de expansión lineal x10 ⁻⁹ /°C	D696	7.2	2.9	2.3	
Conductividad térmica W/(m*K)	C177		0.29	0.31	
Índice de oxígeno %	D2863	21	20	20	20
Flameabilidad cm/min	D635		1.8		
Eléctricas					
Resistividad ohm*cm x 10 ¹⁶	D257	3.5	0.1	0.1	0.1
Resistencia dieléctrica kV/mm	D149	23.6	29.6	29.6	
Constante dieléctrica	D150				
100 Hz			3.6	4.0	
10 ⁶ Hz		3.4	3.50	3.9	
Factor de disipación	D150				
100 Hz			0.005	0.005	0.005
10 ⁶ Hz		0.02	0.012	0.012	0.012

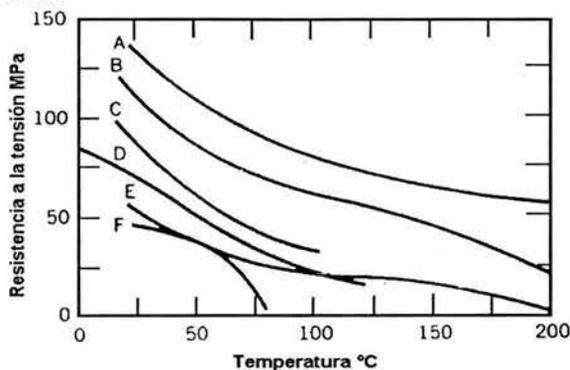
Tabla 28. Principales propiedades del PET.

III.1.1.6. Propiedades mecánicas.

Las figuras 153 y 154 muestran el efecto de la temperatura en la resistencia a la tensión y el módulo de flexión del PET y del PBT. La resistencia a la tensión y el módulo de flexión decrecen al incrementarse la temperatura, no obstante, se

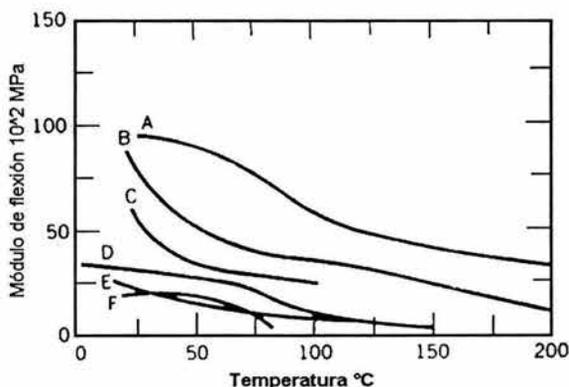
conserva suficiente resistencia y rigidez que permiten el uso de estos materiales en cierto número de aplicaciones en la cuales se requiere la exposición a elevadas temperaturas. A muy elevadas temperaturas (por encima de 250 °C) estos materiales se degradan.

El PET sin aditivos esta clasificado como un material de lenta combustión según las normas de ASTM D635 en la prueba de incendio horizontal. La selección adecuada de retardadores de flama permite el uso de estos plásticos en las aplicaciones más demandantes en las que se requieren características tales como las de auto extinción.



- A. PET con 30% de fibra de vidrio. D. PET sin reforzamiento.
 B. PBT con 30% de fibra de vidrio. E. PBT sin reforzamiento.
 C. PBT con 20% de fibra de vidrio. F. PCTI sin reforzamiento.

Figura 153. Efecto de la temperatura en la resistencia a la tensión.



- A. PET con 30% de fibra de vidrio. D. PET sin reforzamiento.
 B. PBT con 30% de fibra de vidrio. E. PBT sin reforzamiento.
 C. PBT con 20% de fibra de vidrio. F. PCTI sin reforzamiento.

Figura 154. Efecto de la temperatura en el módulo de flexión.

El PET y el PBT, exhiben un excelente desempeño bajo cargas dinámicas y estáticas. En pruebas de fatiga, estos polímeros resisten una excesiva deformación y falla por largos periodos de tiempo. Estos materiales también retienen la estabilidad dimensional a elevadas temperaturas. La superficie de piezas moldeadas de PET es lustrosa, con cierta dureza y resistente a la abrasión con bajos coeficientes de fricción.

La superficie muestra un ligero efecto de la abrasión con otros materiales o por el contacto con solventes, esto si no cuenta con recubrimientos o lubricantes. Las piezas formadas de PET tienen un bajo nivel de absorción de humedad lo que permite a estos materiales mantener una excelente estabilidad dimensional en temperaturas extremas así como alta humedad.

III.1.1.7. Resistencia química.

El PET cristalino, es estable a un gran número de químicos. Este polímero es resistente al agua, ácidos débiles y bases, acetona, alcoholes, glicoles, éter e hidrocarburos alifáticos. Estas resinas también son resistentes a la gasolina, aceite de motor y transmisión y líquido de frenos hasta temperaturas de 60 °C. No es recomendable el uso de bases fuertes a cualquier temperatura o en fase líquida por encima de 50 °C.

Algunos solventes pueden disolver a los poliésteres termoplásticos a temperatura ambiente o temperaturas superiores, solventes tales como el hexafluoruro-2-propanol, hexafluoracetona y el ácido trifluoracético, son peligrosos por su toxicidad. La mezcla de solventes se emplea comúnmente para obtener soluciones viscosas, en las que se emplean proporciones de 60:40 de fenol-sym-tetraclorotano.⁸⁵

III.1.1.8. Propiedades eléctricas.

Los poliésteres termoplásticos muestran buenas propiedades como aislantes eléctricos, los cuales son esencialmente independientes de la temperatura y de la humedad. Estas resinas han encontrado una considerable cantidad de usos en aplicaciones eléctricas debido a su excelente equilibrio entre procesabilidad y propiedades físicas, combinados con buenas resistencias dieléctricas y de arco eléctrico.

Las resinas de PET han alcanzado la aprobación en sistemas de aislamiento eléctrico de clase H (180 °C). Algunos valores de resistencia dieléctrica se encuentran entre los rangos de 14-25 kV/mm; constante dieléctrica entre 3.1-3.8; resistividad volumétrica de $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ y un factor de disipación de 0.001.

⁸⁵ <http://www.goodfellow.com/csp/active/gfMaterialInfo.csp?MATID=ES30>

III.1.1.9. Exposición a la intemperie.

En general, los poliésteres, son resinas que tienen limitada su resistencia a la intemperie, la cual puede volverse aceptable con la adición de estabilizadores. La figura 155, muestra la caída de la resistencia al impacto del PBT como función del tiempo de exposición a rayos ultravioleta sobre dos probetas una de las cuales es de color negro y mientras la otra es incolora. Se recomienda el uso de productos con pigmentos, particularmente de negro, para mejorar la estabilidad a la intemperie. La degradación por los rayos ultravioleta, puede prevenirse mediante el uso de agentes de filtro, absorción y mitigantes.

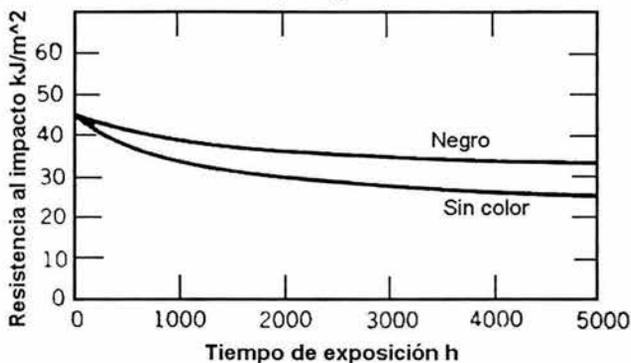


Figura 155. Efecto de la exposición a rayos ultravioleta en la resistencia al impacto del PBT.

III.1.2. Manufactura.

Una de las características más importantes de los poliésteres es su capacidad de ser procesados de manera sencilla para producir una gran variedad de partes moldeadas, perfiles, hojas, láminas, filamentos y fibras.

III.1.2.1. Moldeo por inyección.

El PET sin modificantes no es muy aceptado en el moldeo por inyección debido a que cristaliza muy lentamente y necesita una temperatura del molde de 130 a 140 °C. Un cierto número de resinas de PET con modificantes de propiedades, que cristalizan rápidamente, son procesadas a temperaturas en el molde de 100 °C.

Antes de ser procesado cualquier tipo de resina poliéster, el secado es muy importante para prevenir la hidrólisis durante el proceso, la cual puede provocar la pérdida de peso molecular así como la disminución en las propiedades mecánicas. Las resinas de PET que se obtienen comercialmente, pueden tener un contenido de humedad superior a los 400 ppm.

Durante el proceso, la hidrólisis puede ocurrir con un nivel de humedad por encima de los 200 ppm. Por consiguiente, siempre se recomienda secar la resina hasta obtener un nivel de humedad menor a los 200 ppm y mantenerlo sin cambio. Las condiciones usuales para el secado del PET son de 3-5 horas y de 135-150 °C.

En la inyección de resinas termoplásticas, se recomienda que la temperatura del cilindro se mantenga en su nivel más bajo para prevenir la degradación de la fundición, la cual ocurre a 240 °C para el PBT y a 290°C para el PET. La máquina de inyección debe estar dimensionada de tal manera que el volumen inyectado no exceda entre el 80 y el 85% de la capacidad del cilindro. Las máquinas convencionales para el moldeo por inyección para aplicaciones en general, poseen usillos con una relación longitud-diámetro de 18-24:1.

Las características más recomendadas para el proceso de inyección se muestran en la tabla 29. Los factores clave que afectan el proceso son el nivel contenido de humedad durante el proceso de fundición, la temperatura del molde, el espesor de las paredes, la interacción del espesor de la pared con la temperatura del molde. Esto no significa que son las únicas variables más importantes, pero si son las más críticas para poder establecer las mejores condiciones de moldeo así como calidad en la pieza final.

Tipo de resina	Sin modificar	Reforzada con 15-55% peso	Con resistencia al impacto modificada con 30-35%
Rango de temperaturas de fundición [°C]	260 - 270	270-310	275-300
Presión de inyección [Mpa]	48	55	55
Velocidad de inyección	Media-rápida	Media-rápida	rápida
Temperatura del molde [°C]	82-120	82-120	85-120
Tiempo mínimo [s]	40-60	15-18	15-18

Tabla 29. Condiciones recomendadas para el moldeo por inyección del polietileno tereftalato PET.

Se debe prestar mucha atención en las temperaturas del proceso del moldeo por inyección. La meta principal que debe ser alcanzada, debe ser que el tiempo de residencia de la fundición en el cilindro sea el mínimo posible. Esto significa que la relación entre la capacidad del cilindro y el peso de la pieza no debe exceder 2:1. También se recomienda monitorear continuamente la temperatura de la fundición conforme está sale de la boquilla de dosificación.

Los principales grados de PET, están reforzados con combinaciones de fibra de vidrio y minerales. Dentro de estos tipos de resinas, existen grados con resistencia al impacto modificada, retardantes de flama así como otros tipos especiales. La temperatura de fundición generalmente oscila entre 260 – 270 °C, en el caso de los retardantes de flama se incrementa este valor hasta un límite de 295 °C.

Tanto para el PET como el PBT, la presión de inyección y de sujeción, deben de ser elevadas. Se pueden lograr buenos resultados con presiones de 10-60 Mpa y velocidades del usillo de 40-70 rpm. Como resultado de la alta cristalinidad del PET, el encogimiento de la pieza moldeada es muy grande. Los grados que poseen refuerzos de fibras, presentan encogimiento anisotrópico con lo que resultan piezas deformes.

La temperatura del molde afecta la traslucidez de la pieza moldeada, ocasionada por la diferencia de cristalinidad. Al incrementar la temperatura del molde, el color de las piezas puede tomarse pálido debido a la baja cristalinidad. Por esta razón se recomienda que la temperatura del molde sea de 80 a 120°C para el PET.

III.1.2.2. Moldeo por extrusión.

Los poliésteres son fácilmente extruibles en varias configuraciones, por ejemplo, películas, hojas, tubos, perfiles y monofilamentos. La extrusión más satisfactoria puede lograrse con extrusoras que sean capaces de calentar la fundición hasta 250-300 °C y con relaciones longitud-díametro de 20:1 a 24:1. estas resinas deben de ser secadas antes de entrar al proceso de extrusión, así como en el moldeo por inyección. La temperatura sugerida de la fundición es de 260-275 °C.

Los poliésteres fundidos deben de ser alojados cerca del borde del dado a fin de conservar las características deseadas. Es una buena practica diseñar dados que minimicen la contracción de la fundición la cual, si es muy severa, puede causar problemas de degradación y de calidad. El peso molecular necesario en las resinas depende de la aplicación en la que será empleada. Usualmente, los polímeros con bajo peso molecular, son adecuados para fibras textiles; PET de $[\eta]$ 0.6-0.7 dL/g. PET de alto peso molecular con un $[\eta]$ 1.0 dL/g y superiores, se emplean para elaborar fibras que requieran cierta rigidez.

III.1.2.3. Moldeo por soplado.

Este proceso se ha convertido en el más importante para la elaboración de botellas, principalmente de PET de PCTI. Existen tres diferentes tipos de moldeo por soplado: moldeo por extrusión y soplado, moldeo por inyección y soplado y moldeo por recalentamiento-expansión y soplado. La ultima técnica es muy empleada en el PET de grado botella debido a su gran número de ventajas. Este proceso provee al a botella, una gran resistencia debido a la orientación biaxial del polímero. La orientación molecular incrementa la transparencia, mejora la resistencia al impacto, otorga características de barrera a gas, vapor y agua.

En el moldeo por recalentamiento-expansión, se puede realizar en procesos en línea o de dos etapas. En el segundo tipo, una preforma se elabora en una operación por separado de moldeo por inyección. Esta preforma es recalentada y

sometida a una temperatura entre la de transición vítrea y la del punto de fusión, y después es colocada en una máquina de moldeo por soplado. Un vástago se introduce dentro de la preforma para estirarla y orientarla axialmente así como centrarla en el molde de la botella.

Se inyecta aire a alta presión para presionar la preforma contra las paredes del molde, como consecuencia se obtiene orientación radial. Se pueden alcanzar índices de 10 000 botellas por hora con moldes de varias cavidades. En el caso de los procesos en línea, la preforma es dirigida directamente al cabezal de soplado. La degradación durante la polimerización y la manufactura provocan la formación de acetaldehído.

Un proceso llamado moldeo por compresión-orientación y soplado es reconocido por reducir el contenido de acetaldehído, incrementando el control en el espesor de la pared y reduciendo costos de producción. La resina es inyectada dentro del molde a baja temperatura y presión. Se inserta un corazón que comprime la resina y provoca que está fluya y llene la cavidad del molde. Esta condición moderada de moldeo reduce el contenido de acetaldehído en un 50% debido a que se reduce la degradación térmica del PET.

III.1.2.4. Manufactura de filamentos, películas y hojas.

Una de las aplicaciones más utilizadas de los poliésteres termoplásticos es la extrusión de monofilamentos, como por ejemplo hilos y cordones. Las películas son extensamente empleadas en el embalaje así como en la industria fotográfica. Estos mercados han sido dominados principalmente por el PET, pero el PBT y copolímeros del PET también han sido utilizados satisfactoriamente. Las películas pueden ser elaboradas como una sola capa o pueden ser extruídas junto con otros polímeros dentro de láminas multicapa, algunas veces son hasta 100 de estas.

Debido a la lenta velocidad de cristalización del PET, este puede ser templado con aire, agua fría o con rodillos fríos para obtener hojas transparentes con espesores de 0.01-0.125 mm. La orientación biaxial y la cristalización del PET película es el proceso más importante para hacer más rígidas las hojas y películas de PET.

III.1.2.5. Teoría sobre el secado de pet.

Un requisito esencial para el proceso de la resina de polietilenteraftalato (PET), es el control cuidadoso del secado del material. El PET, en forma sólida, absorbe humedad del medio ambiente (semejante a un desecante). Así, durante el almacenaje, la resina absorberá humedad hasta alcanzar el equilibrio. Este valor puede ser tan alto como 0.6% en peso, dependiendo de las condiciones del lugar donde sea almacenado.

En la práctica, la resina no absorbe niveles de humedad mayores a 0.2% en peso si se mantiene en un lugar cubierto y durante periodos cortos de tiempo. Sin embargo, para fabricar un buen producto de PET, se requiere reducir la humedad a menos de 0.004% (40 partes por millón) antes de inyectar el material. La razón para esto, es que a temperaturas superiores al punto de fusión, el agua presente hidroliza rápidamente al polímero, reduciendo sus peso molecular así como sus propiedades características.

La hidrólisis puede ocurrir en el sólido desde temperaturas tan bajas como 150°C, aunque a poca velocidad. A medida que la temperatura se incrementa, la velocidad de hidrólisis también aumenta como se muestra en la figura 156. Existe, sin embargo, un límite de temperatura máxima de secado sin causar una caída excesiva de viscosidad intrínseca (V.I.). En la práctica, desde el punto de vista económico y de eficiencia, las mejores condiciones de secado se alcanzan entre 165°C y 170°C.

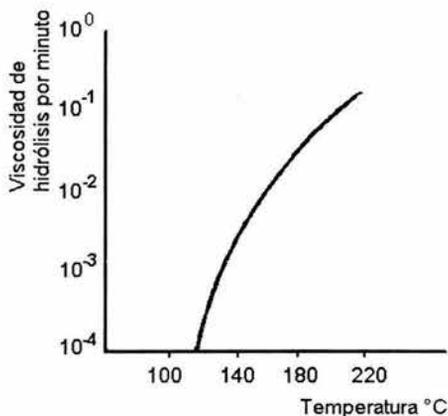


Figura 156. Velocidad de hidrólisis al incrementarse la temperatura.

III.1.2.6. Equipo de secado.

El análisis hasta aquí efectuado sobre el secado de PET nos lleva a requerir de un equipo capaz de generar un gas (aire o nitrógeno) con un bajo punto de rocío, con control de temperatura utilizando un proceso mecánico que garantice una variación mínima de temperatura entre el granulado individual y el contacto efectivo gas/sólido. La selección puede ser entre una operación batch o en continuo.

Los secadores de proceso continuo tipo columna con movimiento vertical, son usados por algunas compañías, obteniendo buenos resultados en la operación así como en el costo. Los puntos esenciales en la selección de este tipo de secador

son asegurar un buen flujo del polímero, distribución uniforme del gas a través del polímero y obtener un gradiente mínimo de temperatura entre la longitud y radio de la columna. Debido a que la resina está ya cristalizada, no se requiere de un precristalizador antes del secado tal como se requiere con el polímero amorfo.

III.1.2.7. Requerimientos claves e implicaciones prácticas.

- Temperatura correcta de secado. La temperatura del chip deberá estar entre 150°C y 160°C.
- Temperatura correcta del aire de secado. Este no debe exceder de 180°C, medido a la entrada del aire del secador.
- Punto de rocío correcto del aire de secado. Este no deberá ser mayor de -30°C., siendo recomendable en la práctica valores menores o iguales a -40°C., medido a la entrada del secador.
- Adecuado flujo de aire de secado a través del chip. Muchos secadores operan con flujos de aire de 1pie³/ min. Para 1 lb/hr. De chip inyectado como requerimiento mínimo. Obviamente el flujo de aire debe tener la temperatura y punto de rocío adecuados.
- Tiempo de residencia del chip (tiempo de secado). Se recomienda que el tiempo de residencia para la resina PET no sea menor a 4 horas, siendo común trabajar entre 6 y 8 horas. El tiempo de secado teórico, puede ser calculado dividiendo la capacidad del secador (Kg) entre la productividad de la máquina (Kg/hr).

III.1.2.8. Incorporación de aditivos.

La compatibilidad de los poliésteres termoplásticos con fibras, aditivos, modificantes es la principal razón por la que se ha expandido el empleo de estas resinas en el mercado. Muchos minerales son empleados como fibras reforzantes, incluyendo fibra de vidrio, carbonato de calcio, talco, sílice, mica, fibras de sulfato de calcio carbono en fibra y polvo así como trihidrato de aluminio.

Otros aditivos incluyen fibras de aramidas, fibras y hojuelas de metal, retardadores de llama orgánicos e inorgánicos, modificadores de resistencia al impacto, agentes antiestáticos, estabilizadores ultravioleta, lubricantes internos, colorantes, pigmentos así como agentes para espumado.

III.1.2.9. Reforzamiento por fibras.

La fibra de vidrio es el principal aditivo que se le incorpora a los poliésteres termoplásticos para incrementar sus propiedades físicas. Existen pelets de PET y de PBT disponibles en el mercado que están reforzados con fibra de vidrio. La longitud promedio de las fibras es de entre 35–50 mm. La concentración más común es de 35% del peso, pero también es posible encontrar grados de resinas con concentraciones hasta de 55%. La tabla 28 muestra que la resistencia, el módulo, la temperatura de transición y la resistencia a la fatiga, se incrementan notablemente al incrementar la concentración de fibra de vidrio.

La fibra de vidrio proporciona un significativo incremento en la resistencia y el módulo a elevadas temperaturas. Los poliésteres termoplásticos, disponibles con refuerzo de fibra de vidrio, se pueden conseguir con modificantes como retardadores de llama y modificantes de resistencia al impacto, además de aditivos minerales.

III.1.2.10. Rellenos.

Rellenos minerales tales como el talco, arcillas y mica, se pueden incorporar a los poliésteres para mejorar sus propiedades eléctricas, minimizar la flexión y mejorar el módulo y la temperatura de transición bajo la aplicación de carga. El incremento de estas propiedades que se puede obtener por la concentración de relleno, no es tan grande como en el caso del reforzamiento por fibras.

Normalmente los rellenos minerales están finamente divididos en partículas cuyo tamaño es de aproximadamente 1 μm ; de esta forma es obligatorio el uso de sistemas especiales de manejo de materiales para obtener buenas condiciones de manufactura. Muchos de estos rellenos, son abrasivos lo que implica que los equipos mezcladores deban de tener un tratamiento de endurecimiento superficial adecuado.

Estos rellenos se emplean generalmente cuando se desea obtener una buena estabilidad dimensional así como rigidez en las piezas y cuando se requiere incrementar ligeramente la temperatura de transición.

III.1.2.11. Retardadores de llama.

Los poliésteres pueden tener retardo de llama al incorporarles compuestos aromáticos halogenados, en particular derivados del bromo en combinación con óxido de antimonio. Los compuestos más comunes están basados en el copolicarbonato de tetrabromobisfenol A y en el éter decabromodifenil.

Otros compuestos de bromo y óxido de antimonio generalmente contienen proporciones de 4 al 16% de bromo y del 1 al 5% de Antimonio. Derivados

alifáticos halogenados no son térmicamente estables y no se emplean en los polímeros debido a las relativamente altas temperaturas de proceso que se requieren.

III.1.2.12. Colorantes.

Los poliésteres se pueden colorear fácilmente con una gran variedad de colorantes disponibles en el mercado. Los colorantes más comunes para los poliésteres incluyen, ftalocianinas, mezclas de óxidos de metales, óxidos de hierro y cadmio, dióxido de titanio, y algunos colorantes orgánicos tales como el indanthrone y la isoindolina.

Una de las técnicas para producir envases de PET con color, es utilizando "Master Batch", el cual consiste en pelets de PET con alta concentración de pigmento previamente incorporado, existe también pigmento líquido y en microesferas. Las microesferas básicamente son burbujas de un polímero que funde alrededor de 80°C y que contiene en su interior una cierta cantidad de pigmento en polvo, que por contacto directo con la resina que baja del secador rompe la burbuja, permitiendo que el pigmento se libere y se mezcle en la garganta del extrusor con el PET.

Los concentrados de color se encuentran en el mercado en una amplia gama de colores y son adicionados al PET natural en una relación establecida por el fabricante, que determina la intensidad del concentrado e indica la cantidad de resina natural que deben ser mezclados con el concentrado para alcanzar el color deseado. La unión del material se puede efectuar en 2 formas:

- Preparando la mezcla mecánicamente por agitación en algún recipiente giratorio o algún otro sistema y vertiendo posteriormente la mezcla a la tolva de secado, integrada al equipo para PET que utilice el usuario. Esta unión se utiliza únicamente en el caso del Master Batch.
- Otra forma de colorear la resina es introduciendo una cantidad constante de concentrado de color (Master Batch), microesferas o pigmento líquido a la garganta del cilindro de la unidad de inyección, uniéndose al flujo principal de resina natural, efectuándose la mezcla antes de la inyección dentro del cilindro. La mezcla opera en forma continua, aunque para poder controlar el flujo de pigmento adicionado se emplean dosificadores para el Master Batch y microesferas y una bomba dosificadora para el pigmento líquido. Estos equipos se encuentran sincronizados con el husillo de inyección.

Los equipos pueden ser regulados para dar una cantidad constante de pigmento en la relación de la mezcla deseada. Cambios en el color se pueden obtener rápidamente, removiendo los dosificadores de la tolva de secado. La principal ventaja de estos sistemas es el fácil manejo del material.

III.1.2.13. Estabilizadores.

Algunos de los estabilizadores que se utilizan en los poliésteres son los hidróxibenzotriazoles para la resistencia a los rayos ultravioleta; fenoles estéricamente aislados para la estabilidad térmico-oxidativa; y bis-epoxidos, ácido alquileo bis-fati, y carbodiimidas para la estabilidad química e hidrólisis. Sin la presencia de estabilizadores, los poliésteres pueden perder desde un 25 a un 50% de sus propiedades después de cinco años de exposición a la intemperie; por otro lado al incorporar estos estabilizadores, se puede garantizar hasta un 90% de las propiedades en el mismo lapso de tiempo.

III.1.3. Reciclaje.

El creciente costo de los poliésteres termoplásticos y sus amplias aplicaciones de consumo han situado un gran énfasis en el reciclaje de material desechado y la recuperación de resinas ya utilizadas. El reciclado es el reproceso de los materiales, en este caso del PET, para acondicionarlos con el propósito de integrarlos nuevamente a un ciclo productivo como materia prima.

Hay tres maneras de aprovechar los envases de PET una vez que terminó su vida útil: someterlos a un reciclado mecánico, a un reciclado químico, o a un reciclado energético empleándolos como fuente de energía.⁸⁶ El ciclo de vida se muestra en el diagrama de la figura 157.

⁸⁶ www.aprepet.org/index.htm



Figura 157. Ciclo de vida del PET.

III.1.3.1. Reciclado mecánico.

Es el proceso de reciclado más utilizado, el cual consiste en varias etapas de separación, limpieza y molido como se muestra en la figura 158. El grado de pureza del material recuperado es de mucha importancia dentro del proceso de reciclaje. Ya que pequeñas cantidades de PVC pueden causar la degradación del material y, durante el proceso, pueden dañar el equipo. El nivel máximo aceptable de PVC en el PET es de 0.25%. Actualmente se cuenta con sofisticados equipos automáticos que permiten la separación del PET de otros plásticos.

Aunque el término "pureza" depende de requisitos específicos, la contaminación se puede dividir en tres categorías principales: contaminación física a nivel microscópico, contaminación física a nivel microscópica y contaminación química.

La contaminación física macroscópica del PET comprende impurezas fáciles de retirar, por ejemplo, fragmentos de vidrio, piedras, arena, papel, pegamentos, residuos de productos y otros plásticos como el PVC y el PE. Por otra parte, la tierra incrustada causada por la abrasión o el molido (debido al embalaje, transporte o la manipulación en malas condiciones de almacenaje) es difícil de

desalojar y se requiere de minuciosos procesos de filtración para asegurar su extracción.

La contaminación a nivel microscópica es más difícil de remover, especialmente en uniones (como los pegamentos) o incrustaciones por abrasión o impacto. Tales impurezas crean sitios débiles que provocan problemas durante el procesamiento, por ejemplo, rupturas excesivas en los filamentos. La consecuencia es la pérdida de calidad y disminución de la productividad.

La contaminación química ocurre por la absorción de aceites usados en las formulaciones de los productos envasados. Esta contaminación puede deberse también a que los envases sean empleados para contener diferentes sustancias de las que se habían contemplado originalmente.

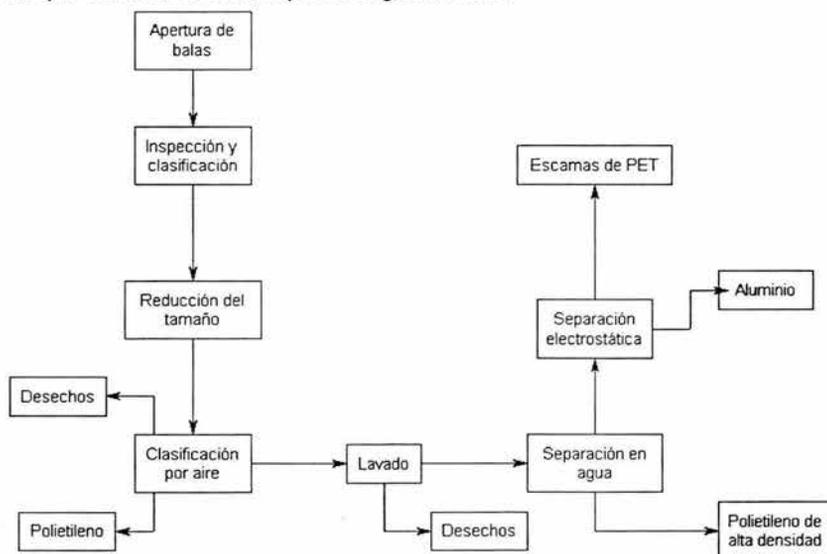


Figura 158. Proceso del reciclaje mecánico.

III.1.3.2. Reciclado químico.

El reciclaje químico es otro método para recuperar desechos de post-consumo. No obstante el costo del equipo necesario es muy elevado, por lo que se requieren altos volúmenes de producción para que sea económicamente rentable.

Las técnicas existentes de reciclaje químico son: la glicólisis, metanólisis, hidrólisis y saponificación, que a continuación se describen. La selección del método adecuado depende de la calidad que se desee obtener del material recuperado. Por ejemplo, la glicólisis y la metanólisis son incapaces de remover los colorantes

incorporados al PET durante su proceso original; por lo que se requiere de una purificación adicional.

a) Glicólisis.

El PET se hace reaccionar con un exceso de etilen glicol. Esto regresa la reacción de polimerización para obtener bishidroxietilentereftalato (BHET) y polímeros de cadenas cortas con muy pocas unidades repetitivas. Después el BHET es purificado a través de filtración, para remover las impurezas físicas y posteriormente es tratado con carbono para remover impurezas químicas.

b) Metanólisis.

El PET es procesado junto con metanol a 200 °C; esto conduce a una depolimerización de la molécula. Los productos así obtenidos son el dimetil tereftalato (DMT) y el etilen glicol (EG). El DMT es purificado a través de destilación y cristalización para obtener una alta calidad, este compuesto puede ser empleado para hacer nuevo PET. Una vez refinado, el etilen glicol puede ser usado en muchas aplicaciones como anticongelante o en la producción de PET.

c) Hidrólisis.

El PET es hidrolizado por medio de un tratamiento con agua y un ácido o sosa cáustica para producir ácido tereftálico (TA) y etilen glicol. Después se requiere de una purificación para su reutilización.

d) Saponificación.

El PET es hidrolizado por medio de un tratamiento alcali. Actualmente existen dos procesos que ha sido desarrollados comercialmente, el "Recopet" de Francia y el "Unpet" de Estados Unidos. El Recopet es un proceso de múltiples etapas en las cuales las escamas de PET son saponificadas y filtradas. Se extraen los colorantes por precipitación y finalmente se obtienen sulfato de sodio y etilen glicol. El proceso Unpet, produce EG y disodio tereftalato. Estos son calentados para que se evapore el EG y reducir las impurezas orgánicas a dióxido de carbono y agua. El disodio tereftalato se obtiene por filtración de un medio acuoso.

III.1.3.3. Reciclado energético.

En cuanto al uso del PET como combustible alternativo, los envases pueden emplearse para generar energía ya que este material tiene un poder calorífico de 6.3 Kcal/Kg, y puede realizar una combustión eficiente. Esto es posible ya que durante su fabricación no se emplean aditivos ni modificadores, lo cual permite que las emisiones de la combustión no sean tóxicas, obteniéndose tan sólo bióxido de carbono y vapor de agua.

En México los principales usos del PET reciclado se destinan a los siguientes mercados:

USOS	Fibra Poliester	Fleje	Otros	Exportación	Total
PORCENTAJE (%)	16.7	1.5	0.7	81.1	1000
TONS	11,500	1,000	500	13,000	69,000

Tabla 30. Usos principales del PET de reciclaje en México.

En otros países se han desarrollado usos adicionales del PET reciclado como son: la lámina para termoformado, la madera plástica, los aditivos o soportes de pavimentación, la fabricación de botellas nuevas multicapa. Al igual, se puede usar como combustible para la generación de energía y como materia prima para la producción de PET virgen.

III.2. Madera plástica.

El consumo responsable es uno de los aspectos trascendentales que contribuyen en gran medida al paradigma del Desarrollo Sustentable, impulsado actualmente por una gran cantidad de Organismos Internacionales, sobresaliendo en esto el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Para que exista una tendencia global hacia el modelo propuesto de Desarrollo Sustentable, es necesario que en el mismo participe toda la cadena producción-consumo, es decir que involucre todo el conjunto de la sociedad.⁸⁷

Lo anterior entonces debe iniciar desde la extracción misma de las materias primas, los procesos intermedios, la máxima incorporación posible de materiales reciclados en el producto final y la necesaria minimización de residuos industriales, comerciales y domiciliarios. Utilizando otros términos, en la medida en que menos residuos se generen, es porque ha sido mas eficiente el aprovechamiento de la materia y la energía, por lo tanto, mas perdurables los recursos del planeta y el equilibrio ambiental. Una clara evidencia de que las cosas no se están dando es que entre las décadas de los 60 y los 90 se duplicó la generación de residuos sólidos por persona, de 500 gr./percapita/día a 1000 gr./percapita/día; cifra cuatro veces mayor en los países desarrollados, llegando a los 4 kilogramos percapita/día.⁸⁸

Entre los desechos sólidos, los plásticos ocupan un lugar importante porque a pesar de representar solo un 10% en peso, pueden llegar a representar hasta un 30% en volumen. Si tenemos en cuenta que basura es un residuo colocado en un lugar equivocado, el comienzo del reciclado esta en la separación desde el origen y en la recolección diferenciada en el ámbito municipal, dada la responsabilidad que le cabe a los municipios de dar una adecuada disposición de los residuos

⁸⁷ <http://www.arpet.org/main/reciclad.htm>

⁸⁸ CORTINAS De Nava, Crsitina, Intercambio de materiales subproductos y residuos con fines de reúso o reciclaje., Agua y desarrollo sustentable, Secretaría de Ecología del Gobierno del Estado de México.

urbanos. Las técnicas de reciclado en la actualidad son fundamentalmente tres: reciclado mecánico, reciclado químico y el aprovechamiento energético.

Tanto el PET apto para reciclar, como el conjunto de otros plásticos que no contaminan mas que por su efecto visual, pueden ser enfiadados y utilizados para relleno de zonas bajas de caminos rurales, o bien constituir el volumen de algunas obras de ingeniería. En este sentido hay que recalcar que la separación domiciliaria de los residuos es muy importante para contar con futuras materias primas limpias, de manera de lograr mejores precios de venta por parte de la comunidad, eliminando los subsidios para la disposición final de dichos residuos.

En consecuencia se evita el daño ambiental, son menores los costos de enterramiento y menores las tierras destinadas al basurero. Los beneficiarios directos de la separación en el origen y la recolección diferenciada terminan siendo los contribuyentes de la comunidad al permitir una mejor distribución del erario publico. Los beneficios de la recolección diferenciada y el reciclado deben entenderse en términos de una mejor calidad de vida de los habitantes, de la minimización de los daños ambientales, en mejores condiciones de trabajo de los recolectores y de los empleados de la Planta de Recuperación, disminución de enfermedades infectocontagiosas o derivadas de residuos peligrosos.⁸⁹

El reciclaje de plásticos ha sabido posicionarse como una solución a gran escala. En la Unión Europea la industria del reciclaje genera mas de dos millones de empleos, y en los Estados Unidos es un sector de la economía que emplea mas personas que la industria del carbón. El crecimiento en el numero de empresas de los Estados Unidos que trabajan en el reciclaje de desechos plásticos de 300 a 1.700 empresas en una década (hasta 1996), genero 52.000 nuevos empleos y fueron definidos 1.400 productos fabricados a partir de este material, siendo este un claro ejemplo de la magnitud de esta solución.

Existe un creciente numero de industrias que aprovechan estas materias primas secundarias para transformarlas en nuevos productos, como es el caso de la producción de madera plástica, actividad que era prácticamente inexistente hace menos de tres lustros. La valoración de estos residuos y la extensión de la vida útil de los sitios para disposición final, hace que el reciclado encuentre cada vez mas eco en la sociedad y sus instituciones, generando así la conciencia colectiva del control sobre la gestión de residuos, que es sin duda la industria destacada del actual milenio que comenzó.

III.2.1. Características generales.

La madera plástica es un material con características físicas muy similares a las de la madera natural, resultado del reciclaje de plásticos de desecho industrial, domiciliario y comercial. Esta compuesta básicamente de una mezcla hecha con

⁸⁹ <http://www.repamar.org/noticias.php>

las poliolefinas (polietileno tereftalato, polipropileno, polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad y algunos aditivos); la tabla 30, se especifican las propiedades básicas.

La madera plástica, es un material idóneo para todas aquellas aplicaciones en exteriores, pues es resistente a la intemperie, a la humedad y al contacto con el suelo. Es ideal para fabricar: casas para mascotas, mesas para picnic, bancas para parques, estibas, vallas urbanas y vallas rurales, pisos para cuartos fríos, revestimiento de canales y caminos, canoas para saladeros y comederos para el ganado, jardineras, formaletas para la industria de la construcción, camas, camarotes, mesas de trabajo, mesones para laboratorios químicos, gaveras para fundir panela, pisos para camiones, carrocerías para camiones y camionetas, etc.⁹⁰

Especificaciones	Madera Plástica
Densidad	0.90 g / cm ³
Índice de Fluidéz	0.3 g / 10 min.
Resistencia a la tensión en el punto de deformación	250 Kg / cm ²
Alargamiento	800 %
Módulo de Flexión	1000 Kg / cm ²
Resistencia al Impacto	20 Kg / cm ²
Dureza	65 Shore D
Temperatura de Ablandamiento	124 grados Centígrados
Temperatura de Fragilidad	-70 grados centígrados
Elevada Resistencia de la Forma al Calor	si
Resistencia a la Tracción y al Choque	si
Excelente Dureza Superficial	si
Sin Tendencia a la Corrosión por Tensiones	si
Sin Absorción al Agua	si
Estabilidad Frente a Productos Químicos	Ácidos o Álcalis Débiles
Condicionamiento Estable Frente a:	Alcohol, Esteres, Cetonas, Aceites y Grasas
Inestabilidad Frente a:	Ácidos Concentrados, Hidrocarburos Clorados, Benzol, Bencina, Carburantes, etc.
Conductibilidad Térmica	0.26 Kcal / mh grados centígrados
Calor Específico	0.46 Kcal / Kg grados centígrados
Contracción (Dependiendo de la Fluidéz Obtenida)	1.2 - 3.0 %
Excelente resistencia a los rayos ultravioletas (UV)	si

Tabla 31. Especificaciones de la madera plástica.

La madera plástica es un producto 100 por ciento reciclado y reciclable, resultado de la recuperación y posterior reciclaje de plásticos de desecho que tanto deslucen el medio ambiente, ayuda a salvar árboles, a reducir la demanda por materias primas vírgenes y energía y la contaminación que conlleva su utilización,

⁹⁰ www.maderaplasticarexco.8m.com/about.html

además de reducir la demanda de mayores sitios para vertederos. La madera plástica se trabaja de manera similar a como se hace con la madera natural; puede cortarse con serrucho, segueta, sierra eléctrica, se deja tornearse, se deja cepillar, cantar, perforar, atornillar y espigar, todo esto con las mismas herramientas con que se trabaja la madera natural.⁹¹

La madera plástica no es pintada sino que el color queda definido desde la producción misma de la madera, es libre de mantenimiento y no necesita ser pintada. La madera plástica es un material que si se moja no se humedece y tampoco absorbe humedad como ocurre con la madera natural. Los productos fabricados con madera plástica son inalterables, de larga duración, libres de mantenimiento y resistentes, lo que los hace ideales para utilizaciones en exteriores, en ambientes húmedos, zonas costeras, etc.⁹²

III.2.2. Diferencias con la madera natural.

Es estéril, es a prueba de putrefacción, aislante, a prueba de agua, no se ve afectada por productos químicos, fácil de lavar y desinfectar, es resistente a: mordeduras de animales, insectos, hongos, está libre de astillas, tiene alta resistencia a golpes, fracturas y abrasión.

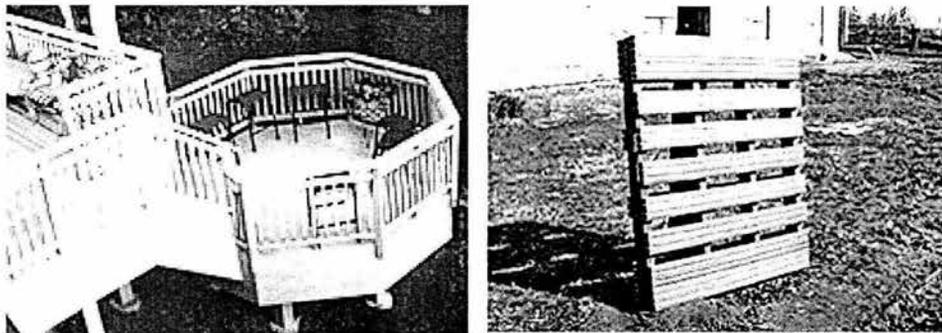


Figura 159. Ejemplos de aplicación de la madera plástica.

III.3. Estudio técnico.

Los objetivos de realizar un estudio técnico, son los de verificar la posibilidad técnica de fabricación del producto que se pretende comercializar. Por otro lado, sirve para analizar y determinar el tamaño, la localización, los equipos, la organización y las instalaciones requeridas para tal proyecto.

⁹¹ <http://www.newplastic.com.mx/ventajas.html>

⁹² epamex S. A. de C. V.

De esta manera, el estudio técnico para cualquier proyecto contempla los siguientes elementos: Análisis y determinación de la localización óptima del proyecto, determinación del tamaño óptimo del proyecto, análisis de la disponibilidad de suministros e insumos, Identificación y descripción del proceso y finalmente la determinación de la organización humana y jurídica que se requiere para la operación correcta del proyecto.

Pero para poder ubicar en un espacio y tiempo adecuados el presente proyecto, se han establecido parámetros correspondientes a las variables que se tienen en México. Estas variables contemplan en primer lugar las posibilidades de incursión en la industria maderera, en respuesta a dos preocupaciones nacionales, una de ellas la explotación de los recursos naturales y la segunda de ellas la disposición de los residuos sólidos municipales. Enfocando la atención en el problema de la demanda de recursos maderables, se presenta la siguiente información que sirve como sustento a la propuesta planteada de la madera plástica como sustituto de la madera natural.

La República Mexicana cuenta con una superficie forestal total de 141.74 millones de ha; de las cuales se calcula que la superficie arbolada con potencial para la producción maderable comercial es de 21.6 millones de ha, de las cuales 10.8 pertenecen a bosques de coníferas y latifoliadas, 6.6 a selvas altas y medianas y 4.2 a latifoliadas de clima templado. El incremento total anual estimado en bosques de coníferas es de 24.9 millones de m³, de ellos 33.4 % corresponde a bosque de coníferas cerrados y 25.8 % a bosques de coníferas abiertos.

El incremento restante, que asciende a 10.2 millones de m³ (40.8 %), tiene su origen en bosques mezclados de coníferas y latifoliadas (SARH-SSF, 1994). Mientras que se ha venido reduciendo la superficie forestal en México, la demanda de productos forestales se ha incrementado; las estadísticas muestran que entre 1970 y 1997, el consumo nacional de productos de madera aumentó 68 %.⁹³

Se estima que para el año 2010 el consumo de madera tendrá un incremento del 2%, con lo que se requerirán 20.5 millones de metros cúbicos para satisfacer el consumo nacional de productos maderables industriales. En México, los bosques de coníferas y latifoliadas ocupan el 15.44% del territorio nacional, dichos bosques representan el 65.31% de las existencias volumétricas (m³ rollo) del país.⁹⁴

III.3.1. Determinación del tamaño óptimo de la planta.

Ésta es una determinación clave en el diseño de la planta; existen algunos factores que limitan su tamaño. A continuación se analizan los principales motivos para limitar la capacidad instalada de la planta:

⁹³ SEMARNAT, 1997, Anuario estadístico de la producción forestal, México, 144 p.

⁹⁴ SEMARNAT, Anuario Estadístico de la Producción Forestal 1997, 1998, 1999, y 2000, México, 2001.

III.3.1.1. La capacidad instalada y la demanda potencial insatisfecha.

Un primer factor que definitivamente puede limitar la instalación de gran capacidad de la planta productiva, es la demanda potencial insatisfecha. De acuerdo con las cifras obtenidas en el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, (INEGI), la demanda de recursos maderables en el periodo de 1986 a 2001 se muestra en la tabla 32.

Como se puede observar en la tabla 32, el incremento en la demanda de madera, ha seguido creciendo hasta el año de 2001. Cabe aclarar, que estas cifras corresponden al volumen anual autorizado; esto quiere decir que el gobierno reduce la cantidad de permisos para extraer madera, y según cifras preliminares ha mantenido esta restricción.

Año	Metros cúbicos
1986	8 958 542
1987	9 790 839
1988	9 314 384
1989	8 888 276
1990	8 157 204
1991	7 688 515
1992	7 682 061
1993	6 345 632
1994	6 406 750
1995	6 302 417
1996	6 843 786
1997	7 711 809
1998	8 330 982
1999	8 496 726
2000	9 429 800
2001	9 750 518

Tabla 32. Producción forestal, 1986 – 2001.

Tal como se muestra en la gráfica de la figura 160; en la cual la recta que corresponde a la regresión lineal del consumo respecto al tiempo, muestra que el consumo seguirá incrementándose, tal como corroboran los datos de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) a cerca del volumen total extraído en comparación con el volumen autorizado, tabla 33 y figura 161.

Año	Metros cúbicos
1997	11296045
1998	9641719
1999	8517610
2000	7024237

Tabla 33. Volumen autorizado de extracción.

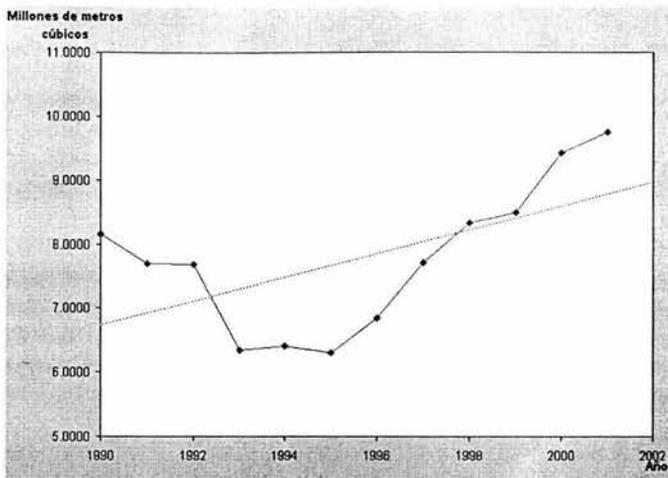


Figura 160. Regresión lineal del consumo de madera anual de 1990-2001.

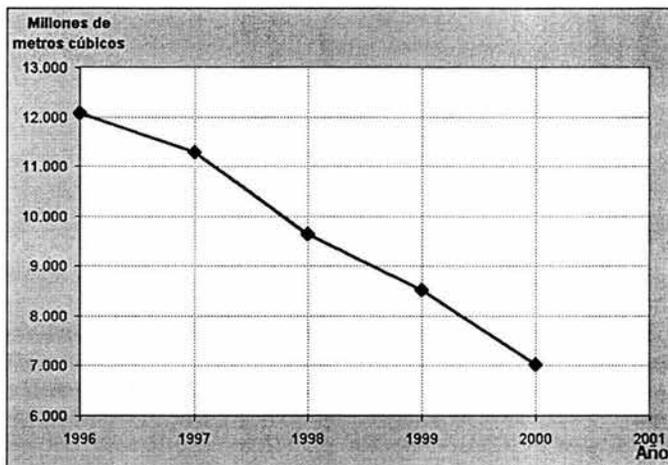


Figura 161. Volumen autorizado de extracción entre 1996 y 2000.⁹⁵

En la figura 162 se muestra el desarrollo histórico de la demanda en el nivel nacional. El periodo histórico presentó un déficit promedio anual de crecimiento de 75% comparado con el volumen total autorizado a partir del año 2000; dato que indica que la necesidad del producto no fue satisfecha. En una parte de este déficit se pretende ingresar.

⁹⁵http://carpetas.semamat.gob.mx/estadisticas_2000/compendio_2000/03dim_ambiental/03_05_Forestales/index.shtml 13-07-04

El futuro inversionista debe considerar varias cuestiones. Primero, que es más fácil para cualquiera de los productores ya establecidos, cubrir la demanda de recursos, que para algún productor nuevo. Esto es verdad en cierto sentido, sin embargo, la demanda potencial existe. Segundo, todos los análisis estadísticos tienen cierto grado de error, lo cual no significa que la demanda potencial del mercado será exactamente lo pronosticado. El consumidor actual o potencial preferirá un nuevo producto siempre que le ofrezca alguna ventaja.⁹⁶

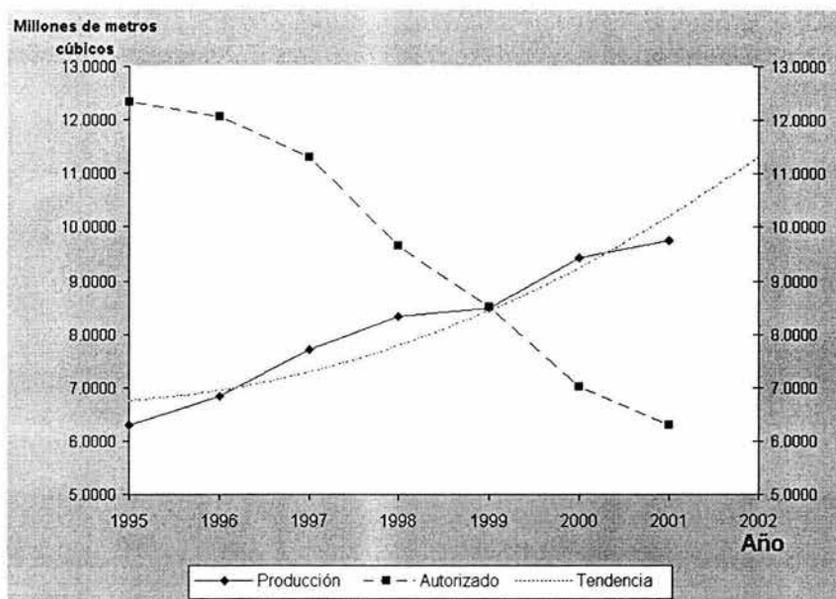


Figura 162. Comparación entre el volumen producido y el volumen autorizado entre 1995 y 2001.

La planeación estratégica sugiere detectar las posibles debilidades o problemas de los fabricantes actuales, pero debido a que en este caso se trata de un producto completamente nuevo, la única referencia que se puede obtener es basándose en la experiencia internacional en este tipo de industria, la cual lleva varios años desarrollándose en Europa, Asia y Estados Unidos.

De forma que el nuevo productor no cometa los mismos errores y pueda entrar al mercado. Otro factor que es muy conveniente analizar es el precio de venta; el consumidor preferirá comprar el producto de menor precio, siempre que la calidad y la cantidad del nuevo producto sean al menos iguales a las de los que actualmente se le ofrecen.

⁹⁶ BACA Urbina, Evaluación de proyectos. 3ª ed. p. 86

Otro factor de introducción al mercado para nuevos productores, es que ofrezcan realmente un producto nuevo, y este estudio pretende introducir una madera que sea capaz de superar las expectativas estructurales del usuario, además de brindarle una larga duración conservando sus propiedades físicas por mayor tiempo.

Con todo lo mencionado se quiere decir que la demanda potencial insatisfecha, aunque no sea muy elevada en cantidad, siempre será susceptible de incrementarse; también es posible sustituir los gustos y preferencias de los actuales consumidores por el producto nuevo, siempre que se utilice la estrategia adecuada, ya sea de precio o de publicidad. La capacidad instalada no dependerá necesariamente de la demanda potencial insatisfecha, sino de otros factores que se analizan a continuación.

III.3.1.2. Método de escalonación.

Una forma más detallada para determinar la capacidad óptima de producción es considerar la capacidad de los equipos disponibles en el mercado y con esto analizar las ventajas de trabajar con cierto número de turnos de trabajo y horas extra.

En primer lugar, se debe considerar que se tienen dos alternativas del proceso de producción, en una de las cuales, se pueden procesar los materiales de manera que se obtienen pelets del compuesto para fabricar madera plástica, por lo cual es necesario someterlos a un proceso de limpieza, lavado y mezcla; para esto se requiera de cintas transportadoras, máquinas lavadoras secadoras y mezcladores.

Por otra parte, se cuenta con la posibilidad de extruir directamente el compuesto para obtener la madera plástica, con lo que se prescindiría de elementos de peletización y mezclado con lo que los requisitos necesarios serían: una tolva, equipo de deshumidificación y caragadores de material.

Considerando la capacidad de producción horaria de la máquina de la vado REGMAC, tabla 34, y contemplando un turno de trabajo durante los primeros años de operación del proyecto, se puede establecer el siguiente programa de producción.

diámetro	Potencia	Capacidad	Consumo	Capacidad de producción mensual
1000 mm	100 HP	500-700 Kg/h	100 KW/h	140 TON/mes

Tabla 34. Especificaciones de la máquina de lavado REGMAC.

Pero debido a que la extrusora tiene una capacidad de producción horaria de 300 Kg/h, la producción mensual de madera plástica se encontrará en niveles de 70 toneladas, considerando:

- Cantidad de empleados: 24, 15 directos y 9 indirectos.
- Horas diarias de trabajo: 12.
- Días a la semana laborables: 6
- Días al año de labores: 288

III.3.2. Localización óptima del proyecto.

Una de las primeras limitantes de la localización de la planta es la disponibilidad de materia prima. Para fabricar la madera plástica, se pretende emplear las botellas de polietileno tereftalato (PET) como materia principal, de manera que un primer condicionante es ubicar la planta en una zona cercana a algún centro de acopio o bien de algún depósito.

En los límites del Distrito Federal con el Estado de México existe una planta industrializadora de desechos sólidos, la cual realiza la separación de basura y comercializa pacas de botellas de PET a diferentes destinos. Considerando esta situación, se contemplan tres posibles localidades en las cuales se pueda instalar una empresa de este tipo. La primera de ellas en la delegación Venustiano Carranza, la segunda en la delegación Gustavo A Madero y la tercera en el municipio de Ecatepec, en el Estado de México. A continuación se muestran algunos datos relacionados con cada zona, los cuales servirán de apoyo en la microlocalización de la planta.

A) Delegación Gustavo A. Madero.

La Delegación Gustavo A. Madero se ubica en el extremo noreste del Distrito Federal; ocupa una posición estratégica con respecto a varios municipios conurbanos del Estado de México (Tlalnepantla, Tultitlán, Ecatepec y Nezahualcóyotl); ya que se encuentra limitada por importantes arterias que conectan la zona central con la zona norte del área metropolitana, tales como son: Insurgentes Norte, que se prolonga hasta la carretera a Pachuca, el Eje 3 Oriente (Avenida Eduardo Molina), el Eje 5 Norte (Calzada San Juan de Aragón); que conecta con la Avenida Hank González o Avenida Central; en la zona poniente de la delegación se ubican la Calzada Vallejo y el Eje Central (Avenida de los Cien Metros).

Los límites de la delegación Gustavo A. Madero colindan, al norte con los municipios de Tlalnepantla, Tultitlán, Coacalco y Ecatepec; en varios tramos el cruce del río de los Remedios constituye el límite físico más evidente y en otras es el Periférico Norte; al sur: colinda con las delegaciones Cuauhtémoc y Venustiano Carranza.

Respecto al uso de suelo, del cual se tiene especial interés es el mixto, que corresponde a la mayoría de las colonias y abarcan el 36% del territorio. Este uso es característico de las colonias de nivel medio y bajo, en donde se genera la mezcla de comercio, servicios básicos e incluso industria vecina, como son

pequeños talleres y bodegas; todo esto como parte de la dinámica de las colonias y de las características socioeconómicas propias de sus habitantes.

En estas zonas se observan dos categorías:

- Mixto de vivienda y comercio. Este uso consiste en la mezcla de vivienda unifamiliar o plurifamiliar con locales comerciales y de servicios en planta baja, generalmente de nivel básico. Se considera que esta categoría caracteriza a las colonias de la zona oriente de la delegación (Aragón) y del extremo norte (Cuauhtepc), así como de las colonias de nivel medio alto como: Industrial, Lindavista y Montevideo.
- Mixto de vivienda, comercio, servicios e industria. En esta categoría se observa una mezcla más intensa de vivienda, comercio, servicios, oficinas e industria vecina (bodegas y talleres). Es característico de las colonias que se ubican al sur-centro de la delegación, como: Faja de Oro, Gertrudis Sánchez, Vallejo, Mártires de Río Blanco, La Joya, Capultitlán y Guadalupe Victoria, así como de la zona norponiente, Vallejo y Progreso Nacional.

Respecto al uso de suelo de la categoría industrial, existen varios polígonos industriales. Este uso representaba el 6% del área total de la delegación. Estos polígonos se ubican en las siguientes colonias: San Juan de Aragón, Bondonito, D.M. Nacional, Industrial Vallejo, Nueva Industrial Vallejo, 7 de Noviembre, Salvador Díaz Mirón y Guadalupe Ticomán.

B) Delegación Venustiano Carranza.

La delegación Venustiano Carranza se localiza al noreste del Distrito Federal, colinda al norte con la demarcación Gustavo A. Madero; al este con el municipio de Nezahualcóyotl, Estado de México; al oeste con la delegación Cuauhtémoc y al sur con Iztacalco. La superficie de la delegación Venustiano Carranza representa el 2.2% del total del territorio del Distrito Federal; de las 3 342 hectáreas que la integran, 3 239 son de suelo urbano y 103 de conservación. Sobresale que el área urbana se ha destinado, por lo menos el 42.7% para uso de suelo mixto –en que se mezclan viviendas con industria, comercio y servicios- y el 21.8% para uso habitacional.

Respecto a la infraestructura vial, esta demarcación se encuentra rodeada por vías de acceso rápidas y controladas como el Circuito Interior, al norte, y el Viaducto Miguel Alemán, al sur; también la atraviesan siete ejes viales, cuatro en dirección oriente-poniente: Canal del norte, Granaditas, Fray Servando Teresa de Mier y Avenida del Taller; y tres en dirección norte-sur; anillo de circunvalación Francisco Morazán, así como Francisco del Paso y Troncoso. Sumado a estas vías se encuentran otras como la calzada Ignacio Zaragoza, la Avenida Oceanía y el Bulevar Puerto Aéreo.

C) Ecatepec de Morelos.

El municipio de Ecatepec tiene una superficie de 155.492 Km²; y está integrado en la región económica II, con cede en Zumpango. Se ubica al noreste del valle de México y al oriente del Estado de México. Colinda con coacalco, Tecamac, Tlalnepantla, Distrito Federal y Nezahuálcoyotl.

Las vialidades medulares de Ecatepec son Vía Morelos, José López Portillo, avenidas Central, R-1 (Vía López Mateos), Revolución y bulevar Pirámides, otras vialidades importantes son la autopista de cuota México-Pachuca, las carreteras federales a Las Pirámides y a Texcoco. Estas vías corresponden a la vialidad primaria del municipio y conectan a Ecatepec con los municipios vecinos, con el Distrito Federal y con otras entidades federativas.

La zona urbana tiene una superficie de 8 612 hectáreas que representan el 55.38% del total, dentro de este terreno se encuentra la reserva para crecimiento urbano, el área industrial (incluye el área comercial y de servicios) y las áreas verdes.

III.3.2.1. Método cualitativo por puntos ponderados.

Para realizar este método se requiere mencionar determinados factores, que benefician o perjudican la ubicación de la planta en esa localidad, y asignarles un valor. Los factores seleccionados y los valores asignados se muestran en la tabla 35.

Factor	valor
1. Cercanía de los principales centros de consumo	0.25
2. Disponibilidad de materia prima	0.10
3. Infraestructura industrial	0.30
4. Nivel escolar de la mano de obra	0.20
5. Estímulos fiscales	0.15

Tabla 35. Valoración de factores.

La materia prima tiene la menor ponderación porque se encuentra disponible en las tres localidades. Las calificaciones se asignan con base en los datos generales mostrados anteriormente. A continuación se muestra la calificación ponderada, véase tabla 36.

Factor	Peso	Calificación			Calificación ponderada		
		V. C.	G. A. M.	ECA.	V. C.	G. A. M.	ECA.
1	0.25	8	9	9	2.0	2.25	2.25
2	0.10	9	9	9	0.9	0.9	0.9
3	0.30	8	10	7	2.4	3.0	2.1
4	0.20	8	10	8	1.6	2.0	1.6
5	0.15	10	10	10	1.5	1.5	1.5
Total	1.00				8.4	9.65	8.35

Tabla 36. Calificaciones ponderadas para las tres localidades.

Nota: La calificación de 10 se asigna si la satisfacción de un factor es total y disminuye proporcionalmente con base en este criterio.

De la tabla anterior resulta que, debido a que la delegación Gustavo A. Madero presenta la mayor calificación ponderada, es la seleccionada para instalar la planta. Sin embargo, se ha mencionado que en esta delegación, existen 7 polígonos industriales distribuidos en varias zonas, de forma que ahora es necesario determinar la ubicación precisa.

El 30% de la industria de la delegación se concentra en las colonias Granjas Modernas, Ampliación San Juan de Aragón y Santa Coleta, mientras que el resto se ubican en las inmediaciones de la colonia Industrial Vallejo. Si se toman en cuenta las distancias del recorrido desde la Planta Industrializadora de Desechos de la Ciudad de México, entonces será necesario ubicar la planta en la colonia Granjas modernas cuyo uso de suelo corresponde al industrial,⁹⁷ figura 163.

⁹⁷ Programa delegacional de desarrollo urbano 1997.

III.3.3. Ingeniería del proyecto.

El objetivo general del estudio de ingeniería del proyecto, es resolver todo lo concerniente a la instalación y el funcionamiento de la planta. Desde la descripción del proceso, adquisición de equipo y maquinaria, se determina la distribución óptima de la planta, hasta definir la estructura de organización y jurídica que habrá de tener la planta productiva.

III.3.3.1. Proceso de producción.

El proceso de producción es el procedimiento técnico que se utiliza en el proyecto para obtener los bienes y servicios a partir de insumos, y se identifica como la transformación de una serie de insumos para convertirlos en productos mediante determinada función de producción. A continuación se dará la descripción del proceso.

III.3.3.2. Recepción de materia prima.

Los productos se transportan a la planta en embalajes adecuados que eviten su deterioro en cualquier sentido. El material se pesa al llegar a la planta para efectos de control de inventarios. Se efectúa una inspección visual de su calidad e inmediatamente después se pasa al almacén respectivo.

Cabe mencionar que se pueden evaluar dos alternativas en una de las cuales se adquiera la materia prima en bruto, es decir comprar las botellas de desecho directamente de la planta industrializadora de basura; por otro lado, se tiene la alternativa de comprar el material ya procesado por alguna otra compañía, las cuales entregan el material limpio en forma de hojuela con o sin restos de etiquetas.

En cualquiera de ambos casos la recepción de la materia prima seguirá el mismo procedimiento.

III.3.3.3. Pesado y selección.

Aquí se inicia propiamente el proceso productivo ya que este pesado se refiere a la cantidad que se procesará en un lote de producción. No se olvide considerar las mermas propias del proceso al pesar la cantidad inicial de materia prima para el lote. La selección se realiza en forma visual y manual, separando aquellas impurezas contenidas en el embalaje.

III.3.3.4. Lavado de la materia prima.

La materia prima seleccionada se transporta por la misma banda, hasta la máquina de lavado REGMAC, la cual realiza un lavado a fricción el cual es conocido por su eficiencia para remover papel, pegamento y otros contaminantes. El aspecto más sobresaliente de esta tecnología, es que logra producir escamas extremadamente limpias sin necesidad de utilizar agua caliente o productos químicos normalmente utilizados para remover etiquetas aplicadas con pegamentos.

III.3.3.5. Deshumidificado.

Al concluir el proceso de lavado, la materia prima se destina a los equipos de deshumidificadores. El propósito de este procedimientos es liberar la humedad contenida entre las hojuelas de PET resultantes del proceso de lavado. Este proceso es semiautomático en el cual se debe pesar el material para prepara la carga del deshumidificador y programar el tiempo de operación. 150°C y 4 horas de permanencia.

III.3.3.6. Mezclado.

En esta etapa se mezclan el PET, los aditivos y el colorante en el mezclador con el fin de obtener una mezcla intensiva. Las cantidades que se manejan están en función de la capacidad del mezclador o de la tolva.

III.3.3.7. Pelletizado.

Una vez mezclados los componentes, estos son transportados a la máquina peletizadora la cual se encargará de estregar pelets de PET con la combinación adecuada de los aditivos y colorante adecuados. Esto se hace para tener un material más uniforme en cuanto a sus propiedades mecánicas se refiere. Una vez más la capacidad de esta máquina regirá el volumen y tiempo.

III.3.3.8. Almacenado.

La materia prima nueva surgida del peletizador ha de ser vertida en bultos, y transportarse al almacén de materia prima final.

III.3.3.9. Deshumidificado.

Antes de poder realizar la extrusión para obtener la madera plástica, es necesario deshumidificar los pelets, ya que el PET adsorben mucha humedad del ambiente

hasta un 0.6% de su peso. Para garantizar un producto de máxima calidad es necesario realizar este procedimiento.

III.3.3.10. Alimentación.

Después de haberse deshumidificado el material, este ha de ser conducido por el alimentador a la tolva de alimentación de la extrusora. Este paso debe ser semiautomático, ya que se debe contar con el material listo para cada lote de madera plástica.

III.3.3.11. Extrusión.

La extrusora debe ser supervisada constantemente con el fin de mantener la temperatura adecuada, así como la presión, fluidez del material y otras variables inherentes al proceso. A la salida del dado debe estar acoplado el sistema de arrastre, el cual tiene la función de generar un perfil de dimensiones constantes.

III.3.3.12. Almacenaje.

Una vez que la extrusora ha completado su ciclo de extrusión para la carga suministrada, el material, es decir, la madera plástica debe ser transportada al almacén de producto terminado. Este debe pesarse y estibarse en plataformas adecuadas para poder ser manejadas en operaciones de carga del sistema de distribución.

III.3.4. Diagrama de flujo.

Ya que se ha descrito con palabras la manera en que se desarrolla el proceso productivo, viene una segunda etapa en la que de forma integral, se analice el proceso o la tecnología. La utilidad de este análisis es básicamente que cumple dos objetivos: facilitar la distribución de la planta aprovechando el espacio disponible en forma óptima, lo cual, a su vez, optimiza la operación de la planta mejorando los tiempos y movimientos de los hombres y las máquinas.

Para representar y analizar el proceso productivo, existen varios métodos. Uno de ellos, es el diagrama de flujo, el cual se muestra en la figura 164. este tipo de esquema emplea una simbología internacionalmente aceptada para representar las operaciones efectuadas.

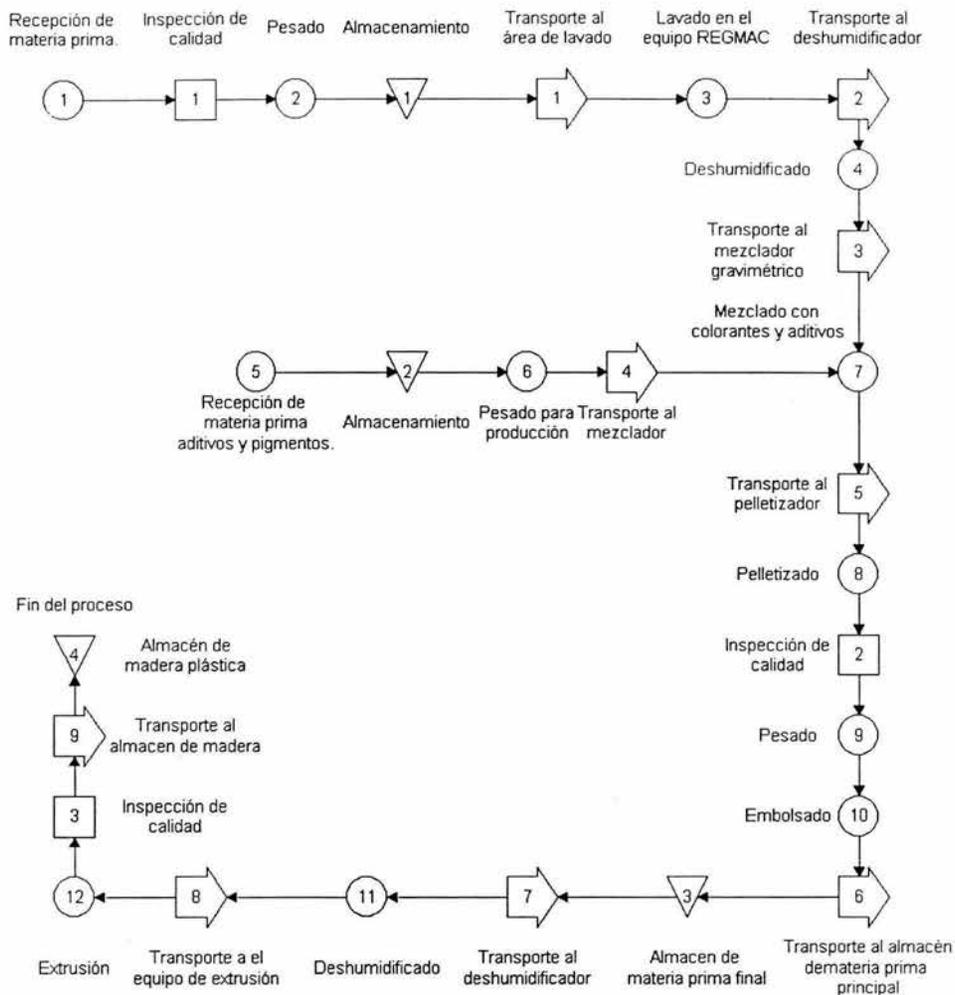


Figura 164. Diagrama de flujo del proceso productivo.

III.3.5. Adquisición de equipo y maquinaria.

Cuando llega el momento de decidir sobre la compra de equipo y maquinaria, se deben tomar en cuenta una serie de factores que afectan directamente la elección. La mayoría de la información que es necesario recabar será útil en la comparación de varios equipos y también es la base para realizar una serie de cálculos y determinaciones posteriores; las características fundamentales se engloban en las tablas 37 y 38.

Distribuidor	Dirección	Tipo de maquinaria	Capacidad	Marca
REG - MAC s.r.l.	21057 Olgiate Olona (VA) - Italy	Equipo de lavado	500 – 700 Kg/h	REGMAC
Distribuidora LUBE	Av. Canal de Tezontle No. 57 A Paseo de Churubusco 09030 México, D.F.	Deshumidificador	300 dm ³	Sosa
Distribuidora LUBE	Av. Canal de Tezontle No. 57 A Paseo de Churubusco 09030 México, D.F.	Mezclador	650 Kg/h	MAGUIRRE
Distribuidora LUBE	Av. Canal de Tezontle	Cargador de material		Sosa
Distribuidora LUBE	Av. Canal de Tezontle No. 57 A Paseo de Churubusco 09030 México, D.F.	Pelletizador	110 Kg/h	Sosa
Comercializadora Delva	Cto. Circunvalación Pte 8A, Cd. Satellite, Naucalpan, Edo. Méx	Extrusora de doble husillo	300 Kg/h	NOVET
Otto Wolff de Venezuela C. A.	otto4@hotmail.com Tel.: 00582129458511	Montacargas	4000 Libras	Clark
Comercializadora Delva	Cto. Circunvalación Pte 8A, Cd. Satellite, Naucalpan, Edo. Méx	Grupo de dosificación de 7 zonas		NOVET
Comercializadora Delva	Cto. Circunvalación Pte 8A, Cd. Satellite, Naucalpan, Edo. Méx	Dosificador de alimentación		DOSES
Comercializadora Delva	Cto. Circunvalación Pte 8A, Cd. Satellite, Naucalpan, Edo. Méx	Medidor de presión y temperatura		DIN/PM
Comercializadora Delva	Cto. Circunvalación Pte 8A, Cd. Satellite, Naucalpan, Edo. Méx	Cuadro de termoregulación		QUADRO-R
Comercializadora Delva	Cto. Circunvalación Pte 8A, Cd. Satellite, Naucalpan, Edo. Méx	Soporte para equipo de calibración o enfriamiento		NEREG4M
Comercializadora Delva	Cto. Circunvalación Pte 8A, Cd. Satellite, Naucalpan, Edo. Méx	Grupo de arrastre y corte		TM150
Comercializadora Delva	Cto. Circunvalación Pte 8A, Cd. Satellite, Naucalpan, Edo. Méx	Programador	9 programas de la longitud de corte	MITRO/S
Comercializadora Delva	Cto. Circunvalación Pte 8A, Cd. Satellite, Naucalpan, Edo. Méx	Descargador	350mm de ancho en el perfil	SCAVE/B6

Tabla 37. Abastecimiento de equipo y maquinaria.

Máquina o equipo	Área ocupada	Componentes	Características
Equipo de lavado	4x3x3	Unidades de separación, lavado, secado y transporte	120 KW/h, Carga por ciclo: 80-100 Kg
Deshudificador	3x3.5		0.5 KW
Mezclador	3x4		1.0 KW
Pelletizador	10x4	Subextrusora, tina de enfriamiento, cortadora de pelets, silo.	15 KW
Extrusora	7x7	Equipo de desgasificación, cortadora automática, cambia filtro hidráulico, traccionador o jalador	Usillo doble, 90 mm de diámetro, L/D: 25:1
Montacargas	1.5x1.0		Motor a gas, desplazador lateral de carga

Tabla 38. Características de producción de la maquinaria.

III.3.6. Distribución de la planta.

La distribución de una planta debe integrar numerosas variables interdependientes. Una buena distribución reduce al mínimo posible los costos no productivos, como el manejo de materiales y el almacenamiento, mientras que permite aprovechar al máximo la eficiencia de los trabajadores. Se pueden manejar dos tipos de distribuciones, distribución del proceso y distribución por producto. El objetivo de cada una de las distribuciones es :

- a) Distribución del proceso. Reducir al mínimo posible el costo del manejo de materiales, ajustando el tamaño y modificando la localización de los departamentos de acuerdo con el volumen y la cantidad de flujo de los productos.
- b) Distribución por producto. Aprovechar al máximo la efectividad del trabajador agrupando el trabajo secuencial en módulos de trabajo que producen una alta utilización de la mano de obra y del equipo, con un mínimo tiempo ocioso.

El método para realizar la distribución del proceso será el SLP, (systematic layout planning).

III.3.6.1. Diagrama de recorrido y SLP.

El método SLP (systematic layout planning), utiliza una técnica poco cuantitativa al proponer distribuciones con base en la conveniencia de cercanía entre los departamentos. Emplea la simbología internacional mostrada en la figura 165.

III.3.6.2. Cálculo de las áreas de la planta.

Ya que se ha logrado llegar a una proposición de la distribución ideal de la planta, se procede a calcular las áreas de cada proceso o sección de la planta, para plasmar ambas cosas en el plano definitivo. Para establecer la distribución de la planta se consideraron los datos de la tabla 39, la cual contempla los diferentes puntos del proceso y de las necesidades de espacio que estas requieren. En la figura 168, se muestra la distribución final.

Código	Descripción	Área ocupada
01	Recepción de materia prima A	55
02	Almacén A (escamas)	90
03	Lavado	20
04	Deshumidificado A	10
05	Mezclado	12
06	Peletizado	25
07	Embolsado	10
08	Almacén B (pelets, aditivos y colorantes)	65
09	Deshumidificado B	10
10	Extrusión	45
11	Almacén C (Stock)	75
12	Mantenimiento	10
	Total	427 m ²

Tabla 39. Área ocupada por los diferentes procesos.

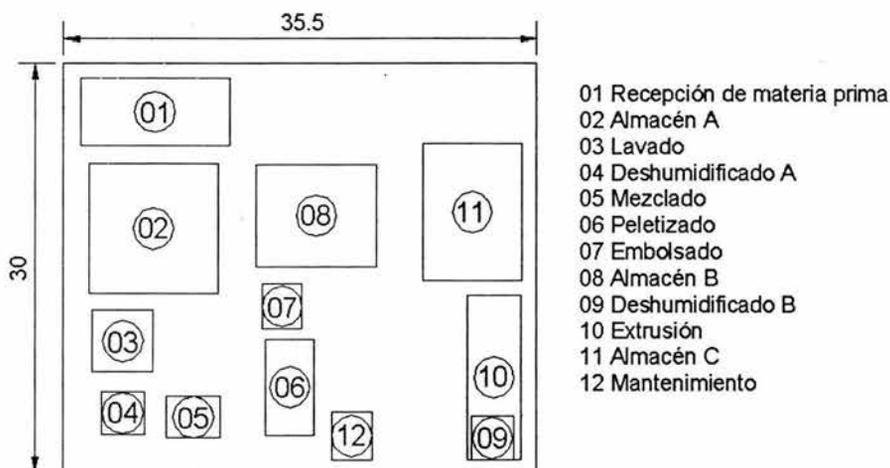


Figura 168. Distribución de la planta.

Como proyección, se ha contemplado la adquisición de otra máquina de extrusión, así como el uso del espacio vertical en los casos del deshumidificado B y del

almacén A y B; de igual manera se considera al área de mantenimiento "flotante", es decir que se puede reubicar a cualquier otro punto del terreno.

III.3.7. Organización del recurso humano y organigrama general de la empresa.

Se mencionó desde el principio que el objetivo de este proyecto es diseñar una empresa. La característica principal de una empresa de este tipo es que cuenta con poco personal. Algunos puestos que aparecen en el organigrama son multifuncionales, es decir, una sola persona los ejerce; por ejemplo, el gerente general tendrá que desempeñar la función de dirigir la empresa, salir a vender el producto, probablemente realizar algunos cobros, etcétera.

Otras funciones, como la contabilidad, será más recomendable que se realicen por medio de interno, esto es, será preferible contratar a un contador propio para que haga este trabajo. Lo anterior será mucho más recomendable, dado que la empresa manejará un volumen considerable, por lo que sus finanzas son un poco complicadas de manejar.

A continuación se menciona el personal total a contratar. El personal administrativo está constituido por tres gerencias:

- Gerencia general.
- Gerencia de producción.
- Gerencia de mercadotecnia.

Se contará con tres secretarías que apoyarán las necesidades de las tres gerencias. Por otro lado, se tiene al personal técnico y de apoyo administrativo, para lo que se contará con:

- Cuatro técnicos de mantenimiento.
- Cuatro almacenistas.
- Un vendedor.
- Dos personas encargadas de la limpieza de la planta.
- Un vigilante.

Ya se había calculado que se requieren de dieciséis obreros para realizar todas las labores de producción. Las funciones de contabilidad, y de control de calidad, las realizarán departamentos independientes de la planta de producción. Con estos datos se construye el organigrama mostrado en la figura 169.

Se está proponiendo al personal mínimo para que funcione adecuadamente la planta. Si la demanda del producto llega a incrementarse, lo que sería deseable, el gerente de ventas tendrá la obligación de expandir el mercado, así como el gerente de producción tendrá la función de planear adecuadamente el aumento de los turnos de trabajo y de la capacidad instalada de la empresa.

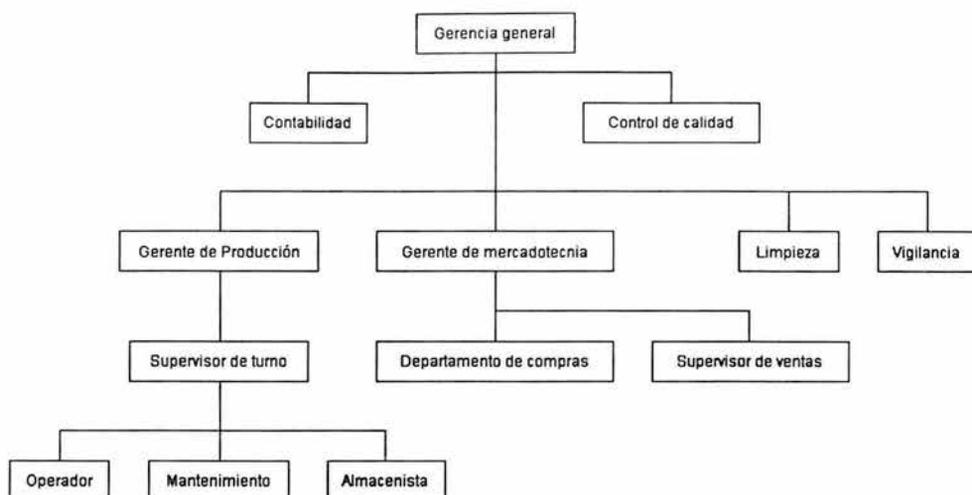


Figura 169. Organigrama general de la empresa.

III.3.8. Marco legal de la empresa y factores relevantes.

La empresa no tiene impedimentos legales para ser instalada y funcionar adecuadamente; no es una industria contaminante ni gran consumidora de recursos escasos como el agua. El único aspecto le que debe tener presente es que, dado que es una empresa productora de material para fabricación de muebles y otros, debe sujetarse estrictamente a las normas exigidas por la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.

Las normas que rigen la producción de madera plástica, no están estipuladas de manera concreta en la Secretaría de Normas, pero como un mínimo de calidad, se pueden establecer como parámetro las existentes para la industria plástica, así como para productos de madera, las cuales se enumeran en la tabla 40.

Estas normas contienen todo lo referente a definiciones del producto, clasificación y denominación, disposiciones sanitarias, especificaciones, muestreo, métodos de prueba, etiquetado y marcado, envase, embalaje y almacenamiento. La violación de cualquiera de ellas provocaría problemas para la empresa.

NMX-E-004-1990	Industria del plástico densidad relativa y absoluta
NMX-E-057-1978	Siglas y abreviaturas de términos relacionados con los plásticos
NMX-E-060-1978	Terminología de plásticos
NMX-E-77-1979	Plásticos-brillo superficial-
NMX-E-082-SCFI-2002	Industria del plástico - resistencia a la tensión de materiales plásticos -
NMX-E-083-1979	Plásticos - determinación de resistencia a la compresión
NMX-E-088-1979	Plásticos - determinación de la resistencia a la flexión
NMX-E-090-1979	Plásticos - determinación a la resistencia al impacto
NMX-E-091-1979	Plásticos - determinación de la deformación por el calor
NMX-E-097-1980	Plásticos - características de acondicionamiento
NMX-E-98-1980	Plásticos – películas - determinación gravimétrica del espesor
NMX-E-163-1985	Plásticos - resistencia al intemperismo de laminado plásticos-
NMX-E-183-1990	Industria del plástico - resistencia a la flexión
NMX-E-201-1993-SCFI	Industria del plástico - absorción de agua por plásticos -
NMX-E-232-SCFI-1999	Industria del plástico - reciclado de plásticos - simbología para la identificación del material constitutivo de artículos de plástico - nomenclatura
NMX-EE-136-1982	Envase y embalaje.- plástico.- terminología
NMX-P-064-1986	Industria del vidrio - fibra de vidrio - laminas de plástico con refuerzo de fibra de vidrio"
NMX-EE-072-1979	Envase y embalaje- de madera. terminología
NMX-EE-095-1980	Envase y embalaje.- madera.- determinación de los defectos en maderas aserradas y cepilladas
NMX-EE-103-1981	Envase y embalaje.- madera.- determinación de humedad
NMX-EE-115-1981	Envase y embalaje.- madera.- método de prueba a la compresión
NMX-EE-117-1981	Envase y embalaje.- determinación del peso específico aparente en maderas
NMX-EE-122-1981	Envase y embalaje. - madera. - determinación de la resistencia a la compresión en dirección paralela al grano
NMX-EE-128-1981	Envase y embalaje.- madera.- determinación de la resistencia a la extracción de clavos
NMX-EE-137-1982	Envase y embalaje.- madera.- determinación de la flexión estática
NMX-EE-145-1982	Envase y embalaje - madera - plataformas para el transporte de maquinaria y objetos pesados especificaciones
NMX-EE-163-1984	Envase y embalaje- madera- esfuerzo cortante paralelo al grano-
NOM-EE -164-1983	Envase y embalaje –madera-tensión perpendicular al grano-
NMX-EE-165-1984	Envase y embalaje- madera- dureza
NMX-EE-166-1984	Envase y embalaje- madera- rajadura
NMX-EE-167-1983	Envase y embalaje - madera - contracción - lineal
NMX-EE-170-1984	Envase y embalaje- madera- resistencia al impacto-
NMX-EE-170-1984	Envase y embalaje- madera - resistencia a la abrasión-
NMX-R-034-1976	Tableros contrachapados (triplay) de maderas finas (cedro y caoba) y dufas tropicales

Tabla 40. Listado de normas mexicanas aplicables a la industria del plástico y al de la madera.

III.4. Estudio económico.

La parte del análisis económico pretende determinar cual es el monto de los recursos económicos necesarios para la realización del proyecto, cuál será el costo total de la operación de la planta, contemplando las funciones de producción, administración y ventas, así como otra serie de indicadores que servirán como base para la parte final y definitiva del proyecto, que es la evaluación económica.

III.4.1. Costos de producción.

La planta productora de madera plástica está planeada, hasta ahora, para laborar un solo turno de trabajo, por lo que queda abierta la posibilidad de que funcione hasta por dos e incluso tres turnos diarios. Tomando en cuenta que la marca y el producto (la madera plástica) son relativamente nuevos, se planea en primera instancia laborar un turno durante los tres primeros años, y elevar la jornada a dos turnos de trabajo los últimos dos años del horizonte de análisis, con la adquisición de un segundo equipo de extrusión, tal y como se muestra en la tabla 41:

Periodo anual	Producción anual (ton)	Aprovechamiento de la capacidad
1	840	50%
2	840	50%
3	840	50%
4	1 176	70%
5	1 680	95%

Tabla 41. Aprovechamiento de la capacidad instalada a través de los años.

III.4.1.1. Presupuesto del costo de producción.

Con el propósito de anticipar los resultados económicos que produciría el proyecto, se ha calculado el costo de producción que estaría vigente durante los cinco primeros años. En la tabla 42, se muestra el costo de producción que previsiblemente regiría en estos primeros cinco años de operación de la planta, de acuerdo con el programa de producción que se presenta en esta misma sección.

En este cálculo se ha considerado una tas promedio de inflación de 6% anual, y en el caso de la mano de obra directa e indirecta, una tasa promedio de inflación de 3% anual.

Concepto	0	1	2	3	4	5
Volumen de producción	840	840	840	840	1,176	1,680
Materia prima	3,662,400	3,882,144	4,115,073	4,361,977	6,473,174	9,802,235
Otros materiales	3,822,000	4,051,320	4,294,399	4,552,063	6,755,262	10,229,396
Electricidad	386,312	409,491	434,060	460,104	682,794	1,033,945
Agua	42,408	44,952	47,650	50,509	53,539	56,751
Empaques y envases	6,006	6,366	6,748	7,153	10,615	16,075
Mano de obra directa	642,000	661,260	681,098	701,531	722,577	744,254
Costos directos	8,561,126	9,055,533	9,579,028	10,133,336	14,697,960	21,882,656
Depreciación y amortización	1,093,711	1,159,334	1,228,894	1,302,627	1,380,785	1,463,632
Mantenimiento	124,287	131,744	139,649	148,028	156,909	166,324
Seguros e impuestos de la planta	225,583	239,118	253,465	268,673	284,793	301,881
Mano de indirecta	402,000	414,060	426,482	439,276	452,455	466,028
Rentas	45,117	47,824	50,693	53,735	56,959	60,376
Costos indirectos	1,890,697	1,992,079	2,099,182	2,212,339	2,331,901	2,458,241
Costos de producción	10,451,823	11,047,613	11,678,210	12,345,675	17,029,861	24,340,897
Costo unitario	12,443					

Tabla 42. Presupuesto del costo de producción.

III.4.1.2. Bases de cálculo para obtener el costo de producción.

Los costos de producción, están basados en los elementos necesarios para que se efectuó la transformación de la materia prima en el producto terminado que se desea fabricar; estos costos incluyen, la materia prima, mano de obra directa e indirecta, materiales indirectos, insumos, costos de mantenimiento y cargos por depreciación y amortización.

III.4.1.3. Materia prima.

El material básico que se empleará en la producción de madera plástica está constituido por hojuelas de botellas de PET (conocidas también como "flakes"); este material se pretende que se consiga con empresas que se dediquen a seleccionar las botellas y molerlas para su venta.

El costo de la materia prima para el proyecto se ha calculado con base en información directa proporcionada por empresas dedicadas a esta actividad, y dicho costo en México es de: \$8.0 Kg.

III.4.1.4. Otros materiales.

Los principales insumos para la fabricación de la madera plástica, lo constituyen los aditivos y los materiales de refuerzo, así como los colorantes. Estos insumos se pueden conseguir fácilmente en México. Se ha calculado por recomendación del proveedor que la proporción de aditivos y reforzantes así como de pigmentos es de 0.75 a 4.0% de colorante, 0.25 a 1.5 de estabilizador al ultravioleta y de 30 a 40% de reforzantes, con el fin de obtener las propiedades mecánicas y ópticas deseadas en la madera plástica.

Lo que implica que el costo total de estos insumos sea de:

Aditivos UV: \$50.0 Kg

Reforzantes: \$ 5.0 Kg

Pigmentos o master batch: \$45.00 Kg.

III.4.1.5. Electricidad.

El costo de la energía eléctrica para el proyecto se calculó con base en la carga total conectada y de acuerdo con las tarifas eléctricas vigentes. La carga eléctrica de la planta se distribuye como se muestra en la tabla 43.

Motor de:	Número de unidades	KW por unidad	KW Totales
Equipo de lavado	1	120	120
Deshumidificador	1	0.5	0.5
Mezclador	1	1.5	1.5
Pelletizador	1	15	15
Extrusora de doble husillo	1	55	55
Cortadora	1	1.5	1.5
Cargador de material	4	1	4
Grupo de dosificación de 7 zonas	1	37	37
ventilación	1	0.5	0.5
motobomba	1	0.5	0.5
Sección calentadora	1	6	6
descompresor	1	1.5	1.5
Dosificador de alimentación	1	1.2	1.2
Soporte para equipo de calibración o enfriamiento	1	5.5	5.5
Grupo de arrastre y corte	1	2.4	2.4
		Subtotal	252.100
Imprevistos		5%	12.605
		Total	264.705

Tabla 43. Distribución de la carga eléctrica.

Carga total conectada: 270 KW

Demanda a contratar = 60% de la carga total: 160 KW

Costo por tonelada, considerando la máxima producción: \$459.895

III.4.1.6. Agua.

De acuerdo al reglamento de seguridad e higiene vigente, un trabajador debe contar con una disponibilidad de 150 litros diarios de agua potable por día. La plantilla laboral de la empresa será de 28 personas, por lo que se deberá contar con 4 200 litros de agua potable, tan sólo para los trabajadores. La empresa tiene otras necesidades de agua como son:

- Limpieza diaria del equipo de producción = 600 litros
- Limpieza diaria general de la empresa = 500 litros
- Riego de áreas verdes = 300litros
- Agua disponible para el personal = 4 200 litros
- Lavado de la materia prima y proceso en general = 5 000 litros

La tarifa bimestral por consumo es de \$13.23 por m³.

Consumo diario total = 10.6 m³

Consumo anual = 10.6 m³ x 13.23 x 290 días/año + 5% de imprevistos = \$42,708.

III.4.1.7. Costo de la mano de obra.

El costo de la mano de obra se divide en dos partes una de ellas es la mano de obra directa, la cual es la que se utiliza para transformar la materia prima en producto terminado; y por otra parte se encuentra la mano de obra indirecta, la cual es necesaria en el departamento de producción, pero no interviene directamente en la transformación de la materia prima. El costo de la mano de obra directa se presenta en la tabla 44.

	Número de plazas por día	Sueldo mensual por plaza	Sueldo total anual
Mano de obra directa			
Supervisor de turno	1	4500	54 000
Operador del equipo de lavado	2	3500	84 000
Operador del equipo de deshumidificación A	2	3500	84 000
Operador del equipo de mezclado	3	3500	126 000
Operador del equipo de peletizado	2	3500	84 000
Operador del equipo de embolsado	1	3500	42 000
Operador del equipo de deshumidificado B	2	3500	84 000
Operador del equipo de extrusión	2	3500	84 000
Subtotal	15		642 000.00
Mano de obra indirecta			
Supervisor de calidad	1	5000	60 000
Jefe de almacenes	1	4500	54 000
Almacenista	4	3000	144 000
Mecánico de mantenimiento	3	4000	144 000
Subtotal	9		402 000.00
Total	24		1 044 000.00

Tabla 44. Costo de la mano de obra.

III.4.1.8. Mantenimiento.

El mantenimiento preventivo que se planea llevar a cabo durante las operaciones de fabricación, se ha calculado en base al consumo aproximado de refacciones que mencionan los principales proveedores de maquinaria y equipo. Dicho costo significa aproximadamente 3% del costo de los equipos.

Debe aclararse que en el costo de mantenimiento solo se incluyen materiales de refacciones para maquinaria y equipo. Los sueldos de los mecánicos y los técnicos se incluyen en la mano de obra indirecta.

III.4.1.9. Seguros e impuestos de la planta.

Se ha establecido como 1% de inversión fija total.

III.4.2. Determinación de los costos de administración y ventas.

Para determinar el costo total que podría tener el producto del proyecto, se calcularon también los gastos correspondientes a la venta de los productos y los relativos al funcionamiento de la organización que se encargará de la administración y dirección de la empresa correspondiente al proyecto; tabla 45.

Concepto	Periodo anual					
	0	1	2	3	4	5
Gastos administrativos	1 104 000	1 137 120	1 171 233	1 206 370	1 242 562	1 279 838
Gastos de venta y distribución	274 800	283 044	291 535	300 281	309 289	318 568
Gastos generales	1 378 800	1 420 164	1 462 768	1 506 651	1 551 851	1 598 406

Tabla 45. Presupuesto de gastos generales.

III.4.2.1. Costos de venta y distribución.

Los costos de venta y distribución incluyen únicamente una parte fija que corresponden a los sueldos base del personal que tendrá a su cargo la gerencia de ventas. Con respecto a la distribución del producto, dado que su comercialización se realizará libre a bordo (LAB, significa vender y entregar el producto en la planta vendedora. El consumidor absorbe los gastos de fletes, instalación, etcétera), no habrá una parte variable referida a las operaciones relacionadas con la distribución de los productos finales y la promoción de los mismos. La tabla 46 resume los gastos de ventas.

Concepto	Número de plazas	Sueldo mensual	Sueldo anual
Gerente de ventas	1	10 000	120 000
Asistente de gerencia	1	7 000	84 000
Secretaría	1	4 000	48 000
Gastos de oficina		1200	14 400
Monto de vehículos		700	8 400
Total	3		\$ 274 800.00

Tabla 46. Gastos de ventas.

III.4.2.2. Gastos administrativos.

Se refieren básicamente a los sueldos del personal que tendrá a su cargo la organización productiva y administrativa de la planta industrial, sueldos del personal auxiliar, gastos de oficina, trámites legales y, en general, todos aquellos gastos referentes a la administración general de la planta; tabla 47.

Concepto	Sueldo mensual por plaza	Costo total anual
1 Gerente general	25 000	300 000
1 Gerente de producción	15 000	180 000
1 Contador	10 000	120 000
1 Auxiliar administrativo	4 000	48 000
1 Auxiliar de contabilidad	4 000	48 000
1 Auxiliar de compras	5 000	60 000
4 Secretarías	4 000	192 000
1 Mensajero	3 000	36 000
Gastos diversos		120 000
Total		\$1 104 000.00

Tabla 47. Gastos de administración.

III.4.3. Inversión total inicial.

La inversión inicial comprende la adquisición de todos los activos fijos o tangibles y diferidos o intangibles necesarios para iniciar las operaciones de la empresa, con excepción del capital de trabajo. En la tabla 48, se resume la inversión total correspondiente al proyecto. El costo del equipo y maquinaria se encuentra desglosado en la tabla 49, mientras que los costos de equipo y maquinaria de servicios industriales se encuentran en la tabla 50.

Concepto	Total
Equipo y maquinaria de fabricación	4 142 892
Equipo y maquinaria de servicios industriales	250 000
Equipo y vehículos de transporte	649 200
Equipo y maquinaria para prevenir la contaminación ambiental	--
Mobiliario y equipo auxiliar	170 000
Gastos de instalación de equipos	658 934
Obra civil	4 000 000
Terreno y acondicionamiento	8 000 000
Fletes, seguros y gastos aduanales	439 289
Subtotal (activos fijos tangibles)	18 310 315
Gastos de desarrollo y obtención de tecnología	--
Planeación e integración del proyecto	186 226
Ingeniería del proyecto	931 131
Supervisión de la construcción	931 131
Administración del proyecto	186 226
Gastos de puesta en marcha	--
Subtotal (activos fijos intangibles)	2 234 714
Imprevistos	2 085 736
Total: Inversión fija del proyecto	22 943 112

Tabla 48. Presupuesto de la inversión fija del proyecto.

Unidades	Descripción	Costo unitario	Fletes y seguros	Costo total puesto en planta
1	Extrusora	1 778 838	177 863	1,956,701
1	Deshumificador	252 000	25 200	277,200
	Equipo adicional de extrusión	574 210	57 421	631,631
1	Tolva de dosificación	115 884	11 588	127,472
1	Cortadora automática	701 960	70 196	772,156
4	Alimentadores	35 000	14 000	154,000
1	Equipo de lavado	580 000	58 000	638,000
	Accesorios y herramientas			229,597
Total		4 142 892	414 268	4,786,757

Tabla 49. Costo de maquinaria y equipo.

Concepto	Costo	Fletes y seguros	Costo total puesto en planta
Subestación eléctrica de 2000 KVA	250 000	25 000	275 000
Vehículos de transporte			
2 Automóviles	110 000	9 500	229 500
2 Montacargas	214 600		429 200
Mobiliario y equipo auxiliar			
Muebles y accesorios para oficina	170 000	1 700	171 700
Total	744 600		

Tabla 50. Equipo y maquinaria de servicios industriales.

III.4.3.1. Gasto de instalación de los equipos.

Se considera que en este rubro se requiere de 15% del costo de los equipos. Incluyen montaje, puesta en marcha, instrucción del personal, y supervisión de la planta durante el periodo de normalización de las operaciones productivas; por otra parte para los gastos de desarrollo se desglosa la tabla 51.

Concepto	Base de cálculo	Costo
Planeación e integración del proyecto	1% Costo físico de la planta	183,103
Ingeniería del proyecto	5% costo físico de la planta	915,516
Supervisión de la construcción	5% costo físico de la planta	915,516
Administración del proyecto	1% costo físico de la planta	183,103
Imprevistos	10% activos fijos e intangibles	2,050,755

Tabla 51. Gastos de desarrollo.

III.4.4. Cronograma de inversiones e instalación.

Teniendo en cuenta los plazos de entrega que ofrecen los proveedores de los bienes y servicios más relevantes, se puede calcular, según lo previsto que la planta para fabricar madera plástica podría implantarse en un lapso de 10 a 12 meses. Una vez concluidos los estudios y actividades correspondientes a la etapa de preparación e ingeniería del proyecto, el periodo de implantación podría iniciarse con la adquisición del terreno, continuaría con las diversas fases de la construcción, obtención del equipo y su montaje, y finalizaría con la puesta en marcha y normalización de las operaciones productivas, tal como se muestra en la tabla 52.

	Pre-operatorio	Periodo mensual												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Planeación														
Desarrollo	X													
Integración conceptual	X													
Constitución de la empresa	X													
Tramitación del financiamiento	X													
Implantación														
Colocación de pedidos										X	X	X		
Adquisición y acondicionamiento del terreno		X	X											
Obra civil y cimentación del equipo			X	X	X	X								
Recepción e instalación del equipo						X	X							
Recepción e instalación de los servicios industriales							X	X						
Recepción e instalación de mobiliario y equipo auxiliar									X	X				
Recepción de vehículos de transporte											X			
Pruebas, puesta en marcha												X	X	

Tabla 52. Calendario para la realización del proyecto.

III.4.5. Tabla de depreciación y amortización de activos.

En la tabla 53, se indican cuáles serán los cargos anuales por depreciación de activos tangibles y amortización de activos intangibles. Los porcentajes se apegan a las cifras señaladas en la Ley de Impuesto Sobre la Renta. En la columna de la derecha se observan las siglas VS, que significan el valor de salvamento fiscal.

Concepto	Inversión inicial	Tasa de depreciación anual	Depreciación o amortización anual					VS
			1	2	3	4	5	Año 5
Equipo y maquinaria de fabricación	4,142,892	10	414,289	414,289	414,289	414,289	414,289	2,071,446
Equipo y maquinaria de servicios industriales	250,000	10	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000	125,000
Equipo y vehículos de transporte	649,200	20	129,840	129,840	129,840	129,840	129,840	0
Equipó y maquinaria para prevenir la contaminación	--	--						
Mobiliario y equipo auxiliar	170,000	10	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	85,000
Gastos de la instalación de los equipos	658,934	10	65,893	65,893	65,893	65,893	65,893	329,467
Obra civil	4,000,000	5	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	3,000,000
Fletes, seguros, impuestos y gastos aduanales	439,289	5	21,964	21,964	21,964	21,964	21,964	329,467
Gastos de desarrollo y obtención de tecnología	--	--						
Planeación e integración del proyecto	183,103	10	18,310	18,310	18,310	18,310	18,310	91,552
Ingeniería del proyecto	915,516	10	91,552	91,552	91,552	91,552	91,552	457,758
Supervisión de la construcción	915,516	10	91,552	91,552	91,552	91,552	91,552	457,758
Administración del proyecto	183,103	10	18,310	18,310	18,310	18,310	18,310	91,552
Gastos de puesta en marcha	--	--						
Total	12,507,553	--	1,093,711	1,093,711	1,093,711	1,093,711	1,093,711	

Tabla 53. Depreciación y amortización de la inversión fija.

III.4.6. Determinación del costo de capital o TMAR.

El costo del capital del proyecto sin considerar su financiamiento, corresponderá a 6.7%; es decir, tomando en cuenta la tasa anual de inflación, que equivale a 5.5% y sumando a este porcentaje 1.2 puntos porcentuales, calculados como premio al riesgo, se obtiene un valor de tasa de 6.7%, la cual será considerada como la tasa mínima aceptable de retorno del proyecto (TMAR).

III.4.7. Determinación de los estados de resultado.

La finalidad del estudio de resultados o de pérdidas y ganancias es calcular la utilidad neta y los flujos netos de efectivo del proyecto, que son en forma general, el beneficio real de la operación de la planta, y que se obtienen restando a los ingresos todos los costos en que incurra la empresa y los impuestos que deba pagar.

III.4.7.1. Presupuesto por ingresos por ventas.

Teniendo en cuenta el pronóstico de producción expresados en la tabla 41 y los precios de venta mencionados en la tabla 54, se ha calculado el presupuesto de ingresos por ventas para los primeros cinco años de operación del proyecto. Es de aclararse que a partir del segundo año de operación se ha aplicado una tasa promedio anual de inflación de 6% sobre todos los costos e ingresos, excepto del costo de mano de obra, cuyo incremento anual se calculó en 3%.

Año	Pronóstico de venta (toneladas)	Precio de venta (\$/t)	Ingresos por ventas
0	840	15,154	12,729,751
1	840	16,064	14,519,044
2	840	17,028	16,559,841
3	840	18,049	18,887,492
4	1,176	19,132	30,159,246
5	1,680	20,280	49,140,613

Tabla 54. Presupuesto de ingresos por ventas.

III.4.7.2. Estados de resultados.

En la tabla 55 se muestra el estados de resultados y la obtención de los flujos netos de efectivo (FNE).

Concepto	0	1	2	3	4	5
+ Ingresos por ventas	12,729,751	14,519,044	16,559,841	18,887,492	30,159,246	49,140,613
- Costos de producción	10,451,823	11,047,613	11,678,210	12,345,675	17,029,861	24,340,897
= Utilidad marginal	2,277,927	3,471,432	4,881,631	6,541,818	13,129,385	24,799,716
-Costos generales	1,378,800	1,420,164	1,462,769	1,506,652	1,551,852	1,598,407
=Utilidad bruta	899,127	2,051,268	3,418,863	5,035,166	11,577,533	23,201,309
- I. S. R. 42%	377,633	861,532	1,435,922	2,114,770	4,862,564	9,744,550
- R. U. T. 10%	89,913	205,127	341,886	503,517	1,157,753	2,320,131
= Utilidad neta	431,581	984,609	1,641,054	2,416,879	5,557,216	11,136,628
+ Depreciación y amortización	1,093,711	1,159,334	1,228,894	1,302,627	1,380,785	1,463,632
= Flujo neto de efectivo	1,525,292	2,143,942	2,869,948	3,719,507	6,938,001	12,600,260

Tabla 55. Estado de resultados sin financiamiento.

Conclusiones.

- Con base en la metodología de la investigación se diseñó el proceso productivo para manufacturar madera de polietileno tereftalato.
- Se realizó el estudio técnico para determinar la implementación de una empresa dedicada a manufacturar este producto, considerando el tamaño de la planta, su localización, los equipos requeridos, así como la organización administrativa.
- Se determinó por medio del estudio económico, los montos de los recursos monetarios para la puesta en marcha, operación normal, adquisición de todos los equipos, presupuestos operativos y administrativos, para instalar la empresa en la Ciudad de México.
- Es importante destacar que uno de los enfoques primordiales de este tipo de trabajos de investigación es promover la recuperación y reciclaje de polímeros de desecho, para que el desarrollo sustentable de recursos maderables a nivel nacional cuente con alternativas de sustitución.
- Consideramos que los productos elaborados con la madera plástica de polietileno tereftalato, tendrán una aceptación y demanda superior, debido a que sus propiedades y aditivos le confieren grandes ventajas respecto a los materiales tradicionales.

Bibliografía.

- Ash, Michael (1984) "Encyclopedia of Industrial Chemistry Additives, 5th edition, vol. 2. pp 232-249
- Baca Urbina, Gabriel (1995) "Evaluación de proyectos", McGraw-Hill, 3ª. edición, México.
- Baca Urbina, Gabriel (2002) "Evaluación de proyectos", McGraw-Hill, 4ª. edición, México.
- Deutsch Welle (2000) "El reciclaje", Alemania.
- Escobar Mata Aurelio (2001) "Contabilidad de costos" Ediciones ECA, México. Pp.70-74.
- "Gaceta del Distrito Federal", 29-Enero-2004.
- Herman F. Mark (1985) "Encyclopedia of polymer science and engineering" vol 6, 11, 15, New York.
- INEGI (2002) "Agenda estadística 2002, Estados Unidos Mexicanos".
- Introducción a la química de los polímeros Raimond B. Seymour, editorial Reverté, España, 1995. pp. 123-473.
- Irwin I. Rubin (1990) "Handbook of plastics materials and technology" Wiley Interscience, New york. Pp 640.
- J. M. G. Comie (1995) "Polymers: Chemistry and physics of modern materials", Ed. Chapman and Hall, US. Pp 274-302.
- Kennet G. Budinski (1999) "Engineering materials, properties and selection" Prentice Hall 4th edition, New Jersey. Pp 58-132.
- Kirik Othmer (1984) "Encyclopedia of chemical technology" ed. J. Wiley, vol. 19, New York.
- "Ley del impuesto sobre la renta" (2002).
- L. H. Sperling (2001), "Introduction to physical polymer science", 3th edition, Wiley Interscience, United States.
- "Ley de residuos sólidos del Distrito Federal" (2002), México.
- Martell Charles (1897) "Engineering materials handbook" McGraw-Hill, New York.

Microsoft (2000) "Enciclopedia Encarta".

Mikell p. Groover (1997) "Fundamentos de manufactura moderna" Prentice may, México. Pp 313-349.

Moldable composite material, United States Patent no: US6,583,211 B1, Jun 24, 2003.

Morris Asimov (1990) "Introducción al proyecto" Ed. Herrero Hermanos, México. Pp 11-87.

Morton Jones, David H. (1993) "Procesamiento de plásticos" Editorial Limusa México. Pp 9-94.

Plastics catalogue corporation (1941) "Modern plastics encyclopedia", New York.

"Programa delegacional de desarrollo urbano Gustavo A. Madero", (1996).

Promotora del maguey y del nopal (1979) "Estudio preliminar de una empresa de productos agroindustriales derivados del maguey", colección: estudios y proyectos número:14. pp 31-63

Ramos Carpio, M. A (1988) "Ingeniería de los materiales plásticos" Ediciones Díaz de Santos, España. Pp 33-111.

Richard a. Flinn (1980) "Materiales de ingeniería y sus aplicaciones" McGraw-hill, México.

Romano Jasqui Salomón (2001) "Madera plástica".

Secretaría de ecología del Estado de México (2004) "Agua y desarrollo sustentable", Julio, año 2, no. 17.

Secofi (2000) "Guías empresariales, bolsas de polietileno" Editorial Porrúa, México.

staff of Modern plastics magazine (1994) "Plastics Handbook", McGraw-Hill, New York.

Val, Alfonso del (1993) "Manual para la recuperación y el aprovechamiento de las basuras, ed. Integral Barcelona.

William D. Callister (2000) "Introducción a la ciencia de materiales" Editorial Reverté, tomo II, España. Pp 465-525.

William F. Smith, (1993) "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales, McGraw-Hill, 2ª edición, España. Pp 358-437.

Páginas WEB.

www.aprepet.org.mx 30-ABR-2004.

www.balasainet.com/members/pcbolor/hydcontent.html 27-FEB-2004.

www.arpet.org/logo.html 13-ABR-2004.

www.cepis.ops-oms.org/eswww/proyecto/repidisc/publica/repindex/rep059.html
8-MAR-2004.

www.comercializadoradelta.com 25-AGO-2004

www.contactopyme.gob.mx/quiasempresariales/intranet.asp

www.edomex.gob.mx 26-JUL-2004.

www.goodfellow.com/csp/active/gfMaterialTables.csp?type=30&prop=CHE
13-MAY-2004.

www.maderaplasticarexco.8m.com 22-FEB-2004

www.madrimasd.org/culturaCientifica/ateneo/quiosco/prensa/dossiers/plasticos/plasticocom/mezclados.htm 22-FEB-2004.

www.maquinariaenventa.com 16-SEP-2004.

www.megaplastic.com.ar 17-MAY-2004.

www.newplastics.com.mx 25-FEB-2004.

www.petcore.org 20-JUL-2004.

<http://plasticlumberyard.com> 29-FEB-2004.

www.reciclarsa.com/petnproductosmainframe.html#petprod 15-ABR-2004.

www.renewresources.com/index.html 19-FEB-2004.

www.rexer.com.co 15-MAR-2004.

www.plastecusa.com/index.html

www.plastico.com/pragma/documenta/plastico/secciones/TP/ES/MAIN/IN/seccion_HTML.html

www.seduvi.df.gob.mx/programas_divulgación 30-JUL-2004.

www.siem.gob.mx

www.tspm.com.tw/inquiry.htm 29-FEB-2004.

www.worldplastics.com