



# PROCESADO DE TERMOPLASTICOS

Clase 4 - Aditivos



Prof. Ing. Quim. Pablo Raimonda  
praimonda@fing.edu.uy

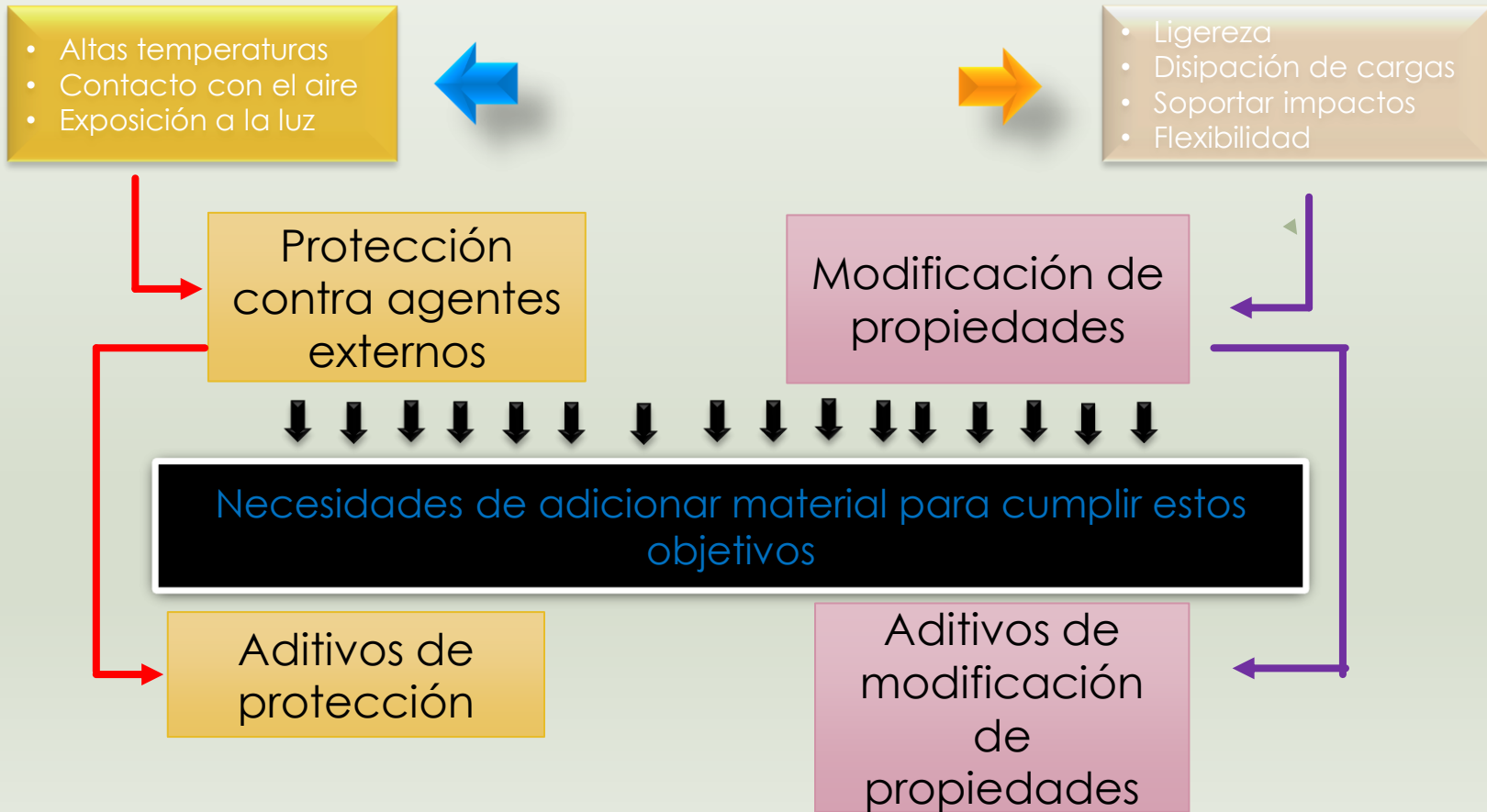
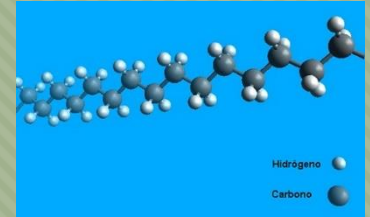
# Índice

- **Repaso de la clase anterior**
- **Introducción**
- **Plastificantes**
- **Lubricantes**
- **Estabilizantes**
- **Pigmentos y colorantes**
- **Rellenos y refuerzos**
- **Otros**

# Objetivo de la Clase

El objetivo de esta clase es dar a alumno las nociones básicas del funcionamiento de los aditivos más comunes, para que al momento de usarlos pueda sacar mejor provecho de los mismos.

# Introducción



# ¿Qué es un aditivo?

**Definición RAE** (Consultado el 2016-03-22)

Del lat. tardío *additivus*.

1. **adj.** Que puede o que debe añadirse.
2. **adj.** Fís. Dicho de una magnitud o propiedad: Que, en una mezcla o combinación, aparece como la suma de las cuantías con que existe en los componentes.
3. **adj.** Mat. Dicho de un término de un polinomio: Que va precedido del signo más.
4. **m.** Sustancia que se agrega a otras para darles cualidades de que carecen o para mejorar las que poseen.

# Para que se usan

Para controlar propiedades

## Ejemplos.

### 1. Caucho

1. Suelas para calzado
2. Neumáticos
3. Colchones
4. Bandas elásticas
5. Gomas de Borrar



### 2. PVC

1. Tubos
2. Botellas
3. Recubrimientos para cables
4. Cintas transportadoras
5. Ropa
6. Pelotas



# Clasificación

Función del Aditivo	Tipo de aditivo
Aditivos que facilitan el procesado	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Estabilizantes</li><li>➤ Lubricantes</li></ul>
Aditivos que modifican las propiedades mecánicas	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Plastificantes</li><li>➤ Cargas Reforzantes</li><li>➤ Modificadores de impacto</li></ul>
Aditivos que disminuyen los costos de formulaciones	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Cargas</li><li>➤ Diluyentes y extendedores</li></ul>
Modificadores de propiedades superficiales	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Agentes antiestáticos</li><li>➤ Aditivos antideslizamiento</li><li>➤ Aditivos Anti desgaste</li><li>➤ Promotores de Adhesión</li></ul>
Modificadores de propiedades ópticas	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Pigmentos y Colorantes</li><li>➤ Agentes de nucleación</li></ul>
Aditivos contra el envejecimiento	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Estabilizantes contra la luz UV</li><li>➤ Fungicidas</li></ul>
Otros	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Agentes Espumantes</li><li>➤ Retardante de llama</li></ul>

# Propiedades Deseables

- ✓ **Ser eficaces**
- ✓ **Económicos.**
- ✓ **No empeorar otra propiedad**
- ✓ **Compatibilidad o incompatibilidad con el polímero de acuerdo al caso.**
- ✓ **No exudar**
- ✓ **No ser tóxicos**

La concentración de aditivos en formulaciones casi siempre se expresan como peso por cada 100 gramos de polímero (o phr, partes por 100 de resina)



# Plastificantes

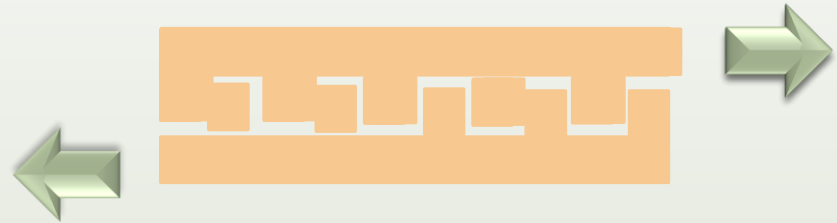
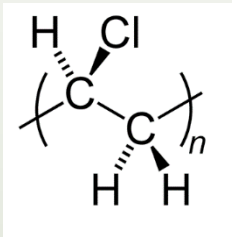
Sustancia química que se agrega que se incorpora a un material plástico para aumentar su flexibilidad y facilitar su transformación.

Puede:

- ✓ Reducir la viscosidad del fundido.
- ✓ Rebajar Tg.
- ✓ Disminuir el módulo elástico del fundido.

# Plastificantes I

Ejemplo:



- Baja movilidad de cadenas
- Elevado Tg ( 80° - 90°C)



Necesidad de agregar plastificantes

# Plastificantes para Materiales Termoplásticos

Son materiales que se incorporan al plástico con una doble finalidad:

- Facilitar el procesado.
- Aportar flexibilidad al plástico procesado.

Deben ser compatibles con el polímero base

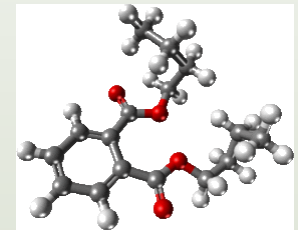
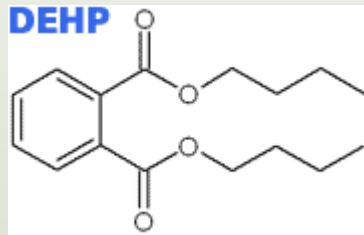
Son incoloros e inodoros.

Deben presentar un peso molecular intermedio para evitar los problemas de migración.

Deben presentar viscosidad adecuada para ser procesados por los procesos convencionales.

# Materiales Plastificantes

- Tradicionalmente se emplean los FTALATOS



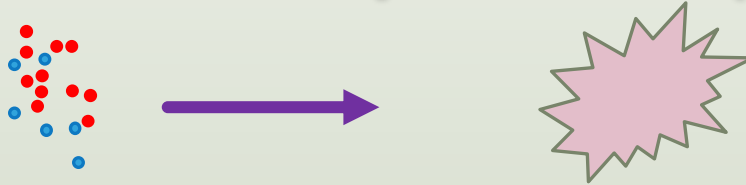
- En los últimos años, por problemas de migración se están sustituyendo por productos de más baja toxicidad como:
  - Carboxilatos
  - Sebacatos
  - Aceites vegetales etoxilados (EVO)

# Mecanismo de Plastificación

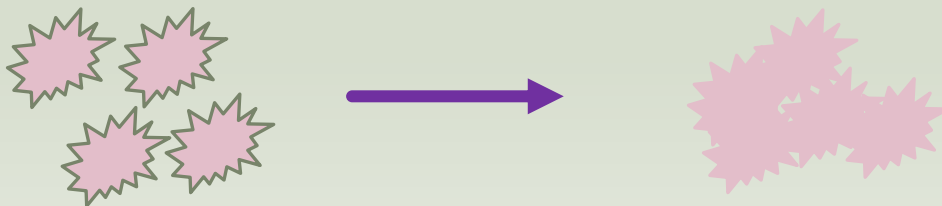
1. **Absorción del plastificante en los huecos del polímero.**



2. **Hinchamiento del particulado (solvatación).**



3. **Formación de la estructura de gel.**

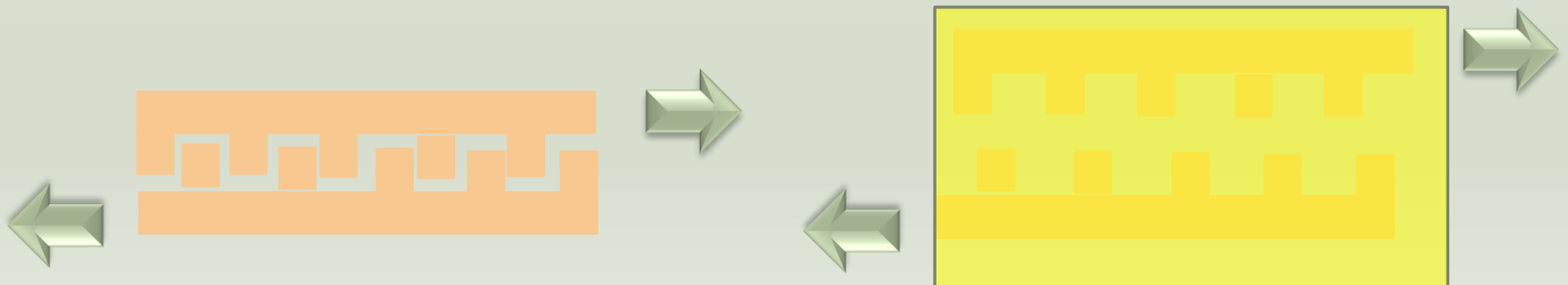


T<sub>g</sub>

T<sub>m</sub>

# Efectos del Plastificante

- ✓ La absorción del plastificante por parte de la resina da lugar a una interacción total entre ambos en la formulación.
- ✓ Esta interacción intensa permite que el plastificante se incorpore en las cadenas poliméricas ejerciendo una función de lubricación interna.



# Estabilizantes

Son los aditivos que ejercen acción retardante sobre los procesos de degradación

Controla procesos de descomposición

Buena compatibilidad con el polímero

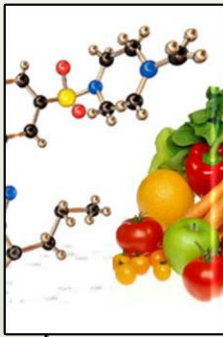
Efectividad a bajas concentraciones

No afectar otras propiedades

Bajo Coste

A veces exentos de olor y toxicidad

# Tipos



Antioxidantes



Estabilizantes  
UV



# Antioxidantes

La oxidación se produce por el “arranque” de átomos de hidrogeno, dando lugar a radicales libres que producen envejecimiento creciente del material polimérico.

Los efectos de la oxidación pueden ser:

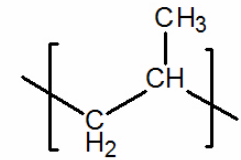
- Fragilizarían del material polimérico.
- Oscurecimiento
- Disminución de la estabilidad térmica del polímero

Por lo anterior es muy importante el empleo de antioxidantes en dos etapas del proceso:

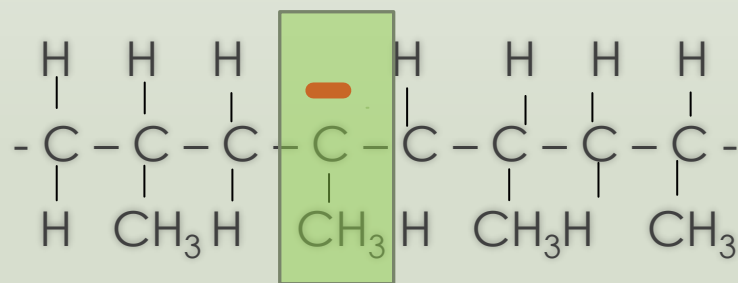
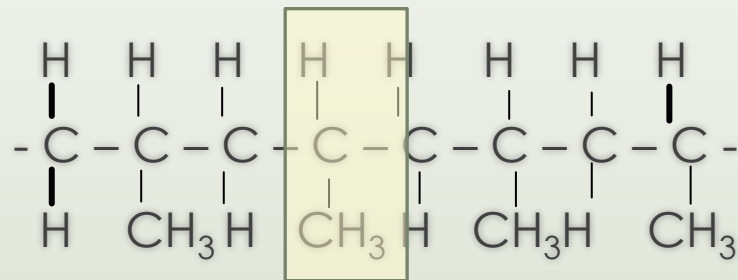
- Procesado del material con empleo de calor.
- Vida en servicio del material

# Oxidación de Polímeros

Ejemplo.



PP (polipropileno)



Este proceso se acelera con la temperatura y el esfuerzo mecánico (Cizalla), fenómenos que se dan durante el procesado del material.

# Oxidación de Materiales Poliméricos

La oxidación se produce en **diversas etapas**:

Iniciación

Propagación/Ramificación

Terminación

# Oxidación de Materiales Poliméricos

Iniciación

Propagación

Terminación

Etapa 1 Iniciación



- Formación de gran cantidad de radicales libres
- La acción del calor y la tensión mecánica favorecen esta acción

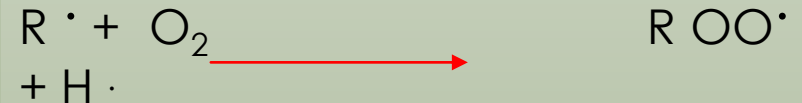
# Oxidación de Materiales Poliméricos

Iniciación

**Propagación/Ramificación**

Terminación

Etapa 2 Propagación



Polímero  
Peróxido

Radical Libre



- Se induce la formación de nuevos radicales libres.
- Se acelera con la temperatura.
- Da lugar a reticulaciones en la estructura.
- Empeora el comportamiento mecánico

# Oxidación de Materiales Poliméricos

La oxidación se produce en diversas etapas:

Iniciación

Propagación/Ramificación

**Terminación**

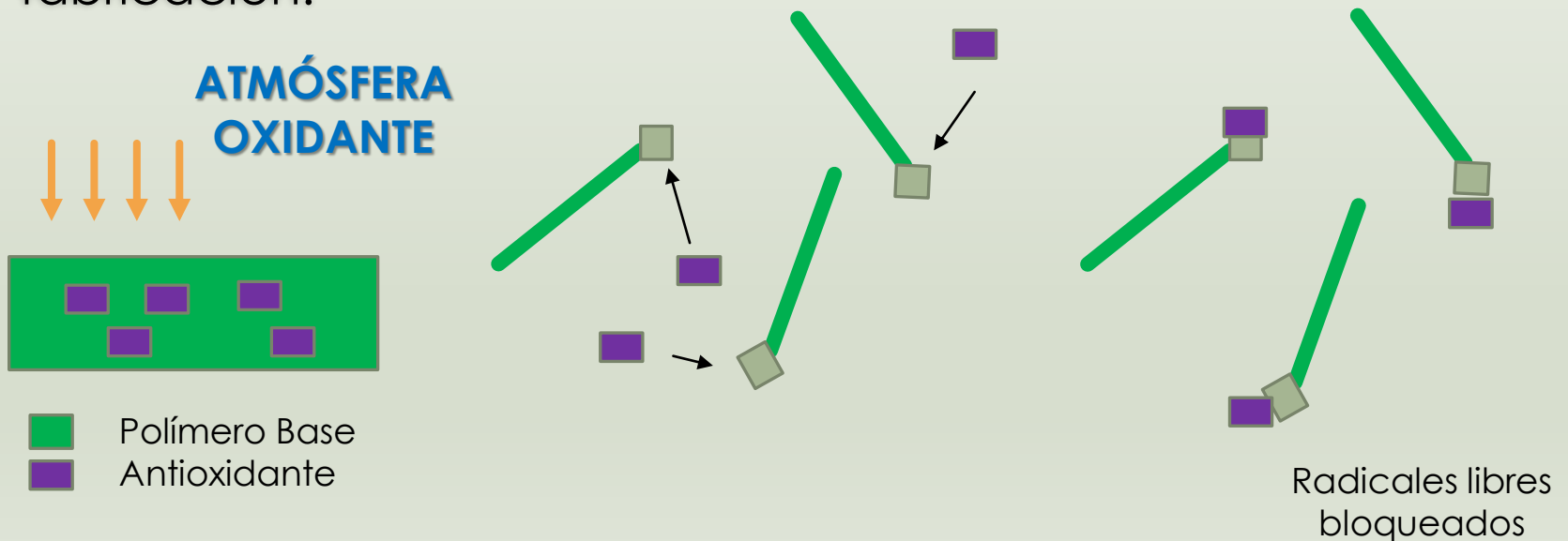
Etapa 3 Terminación



- Se induce la descomposición final de los radicales libres.
- El polímero queda muerto

# Protección contra la oxidación

- Con productos que bloqueen la acción de los puntos activos presentes en los radicales que impidan que continúe el proceso de ENVEJECIMIENTO.
- Se emplean para evitar el proceso de oxidación durante la fabricación.



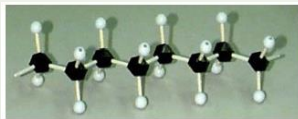
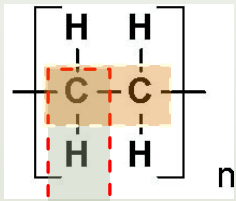
# Estabilizantes UV

- ✓ Se los usa generalmente junto a los antioxidantes.
- ✓ Actúan absorbiendo la radiación a una longitud de onda que sería perjudicial para los polímeros y la re-emiten a una longitud diferente.

Longitud de onda (nm)	Intensidad (Wm <sup>2</sup> )	Proporción (%)	Tipo de Radiación
< 280	0	0	RX UV
280 -400	68	6.1	UV
400 – 800	580	51.8	Visible
800 – 1400	329	29.4	IR
1400 . 3000	143	12.7	IR

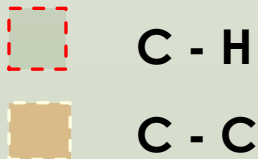


# Acción de la radiación UV sobre materiales plásticos



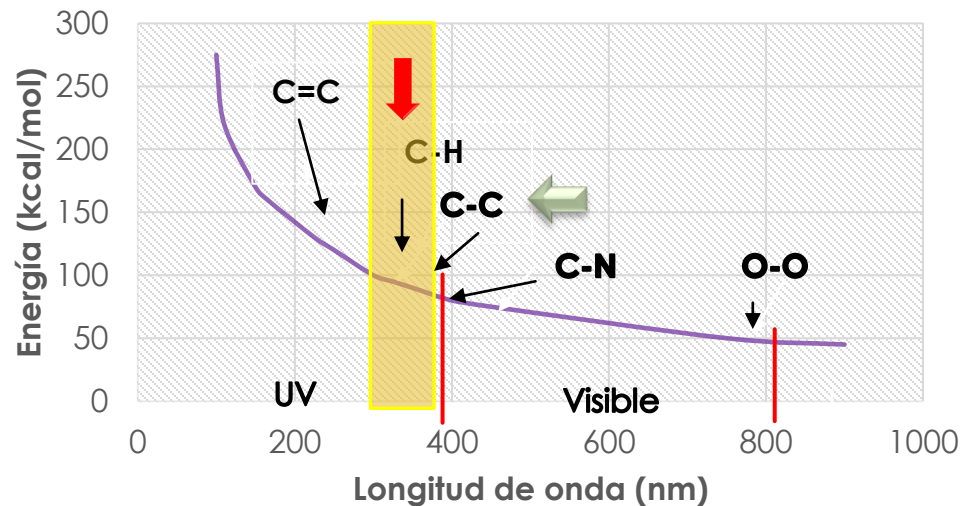
Vemos un ejemplo:

TIPOS DE ENLACE

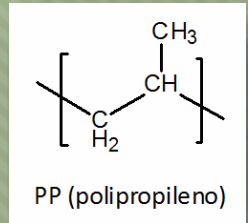


Intervalo de longitudes de onda dañinas

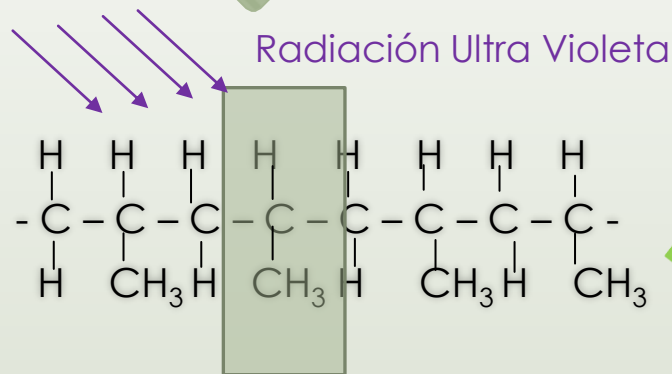
Energía (kcal/mol) vs Longitud de onda (nm)



# Acción del UV sobre los polímeros

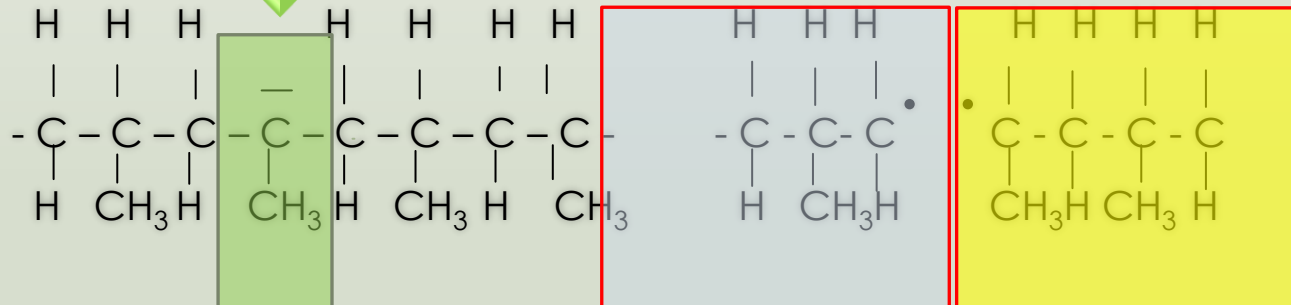


Ejemplo.



Formación de radicales Libres

Formación de radicales Libres



Abstracción de un átomo de H

Rotura de Molécula

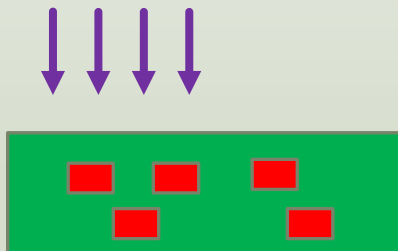
# Mecanismos de estabilización UV



- 1 - Utilización de absorbedores de radiación
  - 2 - Captadores de radicales libres
-

# Absorbedores de radiación

- Son compuestos que experimentan reacciones químicas en presencia de la radiación UV, dando lugar a la formación de nuevos compuestos químicos y radiación no dañina para la estructura del polímero.
- Se consumen con el paso del tiempo.
- Impiden la formación de radicales libres durante el tiempo que están presentes.

## Radiación UV



-  Polímero Base
-  Aditivo estabilizante luz UV

Compuesto A



+ UV<sub>1</sub>



Compuesto B

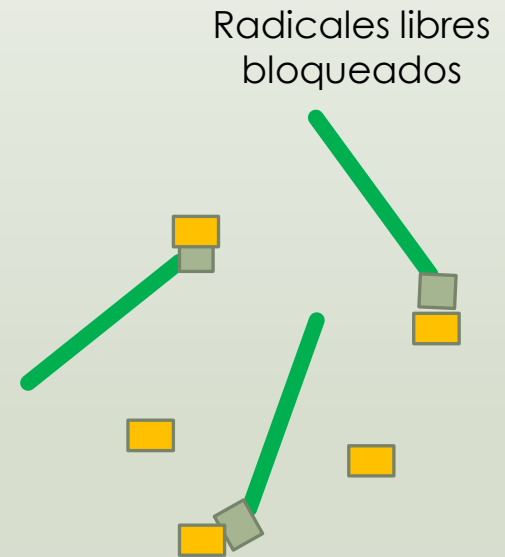
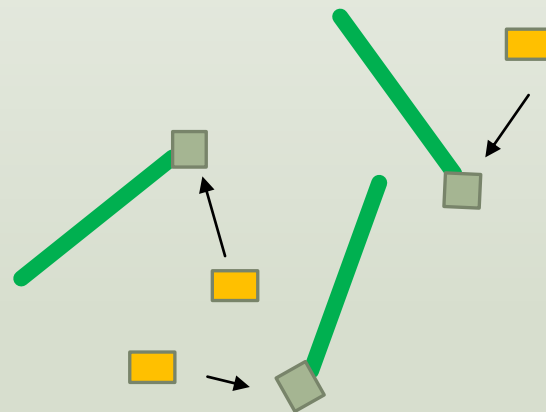
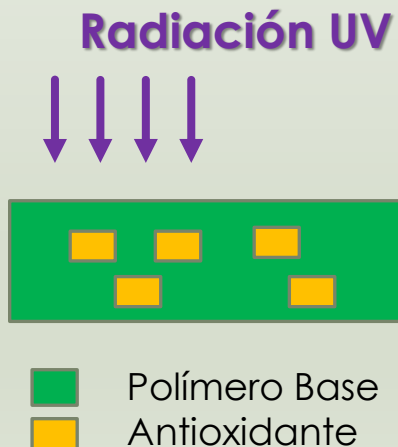


+ IR<sub>1</sub>

No daña el polímero

# Utilización de captadores de radicales libres

- Con productos que bloqueen la acción de los puntos activos presentes en los radicales e impidan que continúe el proceso de ENVEJECIMIENTO.
- Se consumen con el tiempo.



# Lubricantes

Se emplean principalmente en materiales rígidos, facilitando el proceso en la obtención de caños, botellas, film, láminas, etc.

## LUBRICANTES INTERNOS

Se los emplea para bajar la viscosidad y reducir la fricción entre las moléculas:

Ejemplos: ácido esteárico, estearatos metálicos, ésteres de ácido graso...

## LUBRICANTES EXTERNOS

Funcionan migrando a la superficie, donde reducen la fricción entre el plástico fundido y las paredes metálicas del equipo. Esta particularidad también es empleada para impartir propiedades finales al producto, como la de anti-adherencia (antiblocking) o de no pegajocidad (antitacking).

Ejemplos: aceites parafínicos, ceras parafínicas, polietilenos de peso molecular bajo...

# Agentes Espumantes

Se los utiliza para variar la densidad del polímero.

Varían también:

- Propiedades Térmicas
- Propiedades Acústicas

¿Cómo se logra?

Mezcla de Polímero +  
Aire



Necesidad de usar **agentes espumantes** y **procesos de espumación** para ampliarles las propiedades tecnológicas de los materiales poliméricos

# Mecanismos

Los mecanismos de espumación pueden ser muy diversos:

- Procesos Físicos
- Procesos Químicos.

A nivel industrial los procesos químicos presentan gran interés ya que permiten controlar de forma adecuada el proceso de espumación combinándolo con los procesos de transformación convencionales.

Algunos compuestos químicos se descomponen en determinado rango de temperaturas y desprenden gran cantidad de gases inertes.



Si la temperatura de descomposición se ajusta al rango de procesado del polímero es posible aprovechar estos gases para mezclarlos con el polímero base fundido y obtener la espuma polimérica



# Características de los agentes espumantes

○ Temperatura de descomposición determinada.

- Esta debe mantenerse dentro del rango de procesamiento del material plástico.

○ Proceso de descomposición no muy rápido.

- Una descomposición demasiado rápida podría evitar la formación de una masa de espumación homogénea.

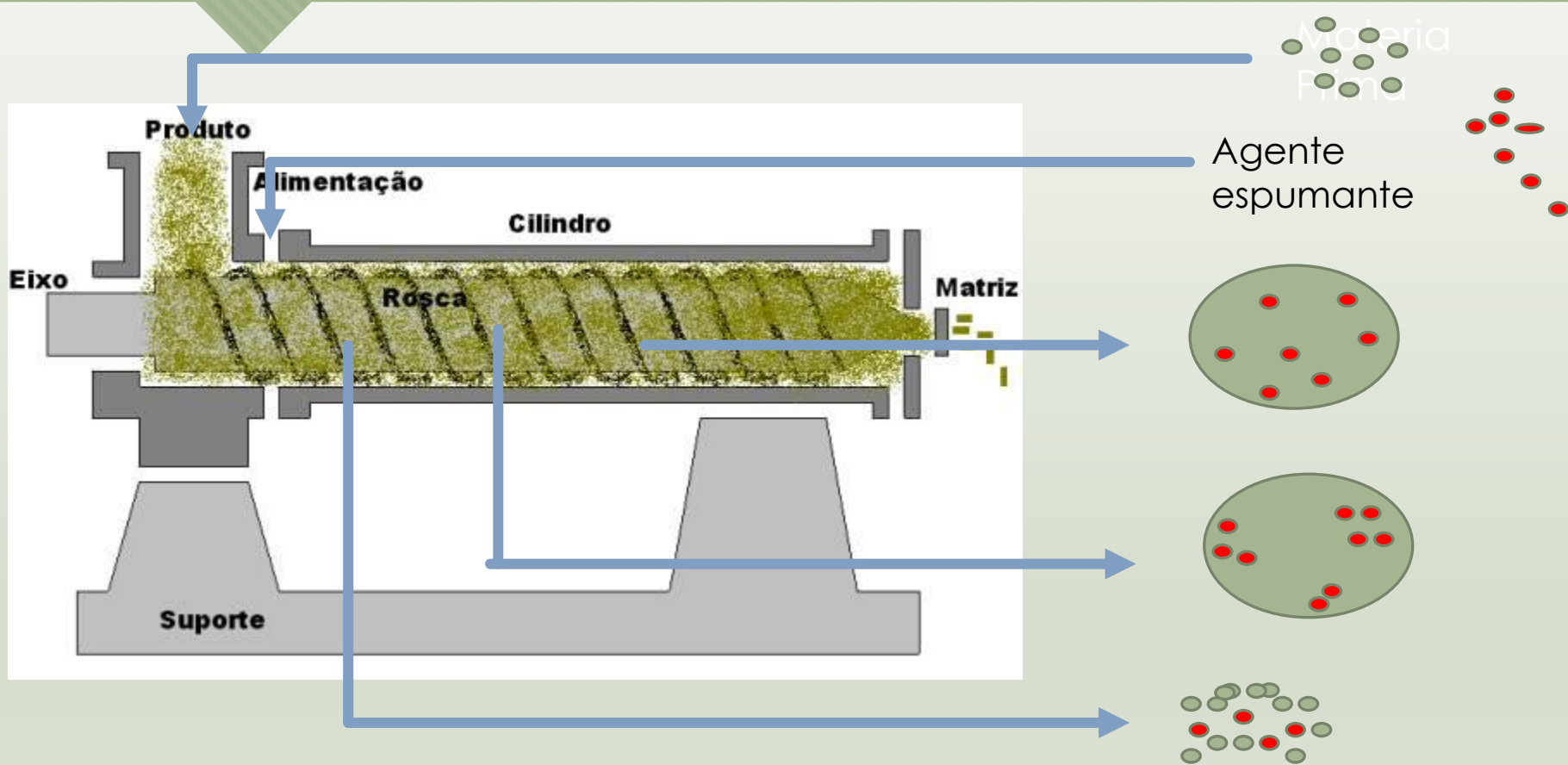
○ El gas formado debe ser inerte.

- Para evitar la toxicidad y reactividad de la espuma formada se requiere que el gas sea inerte.

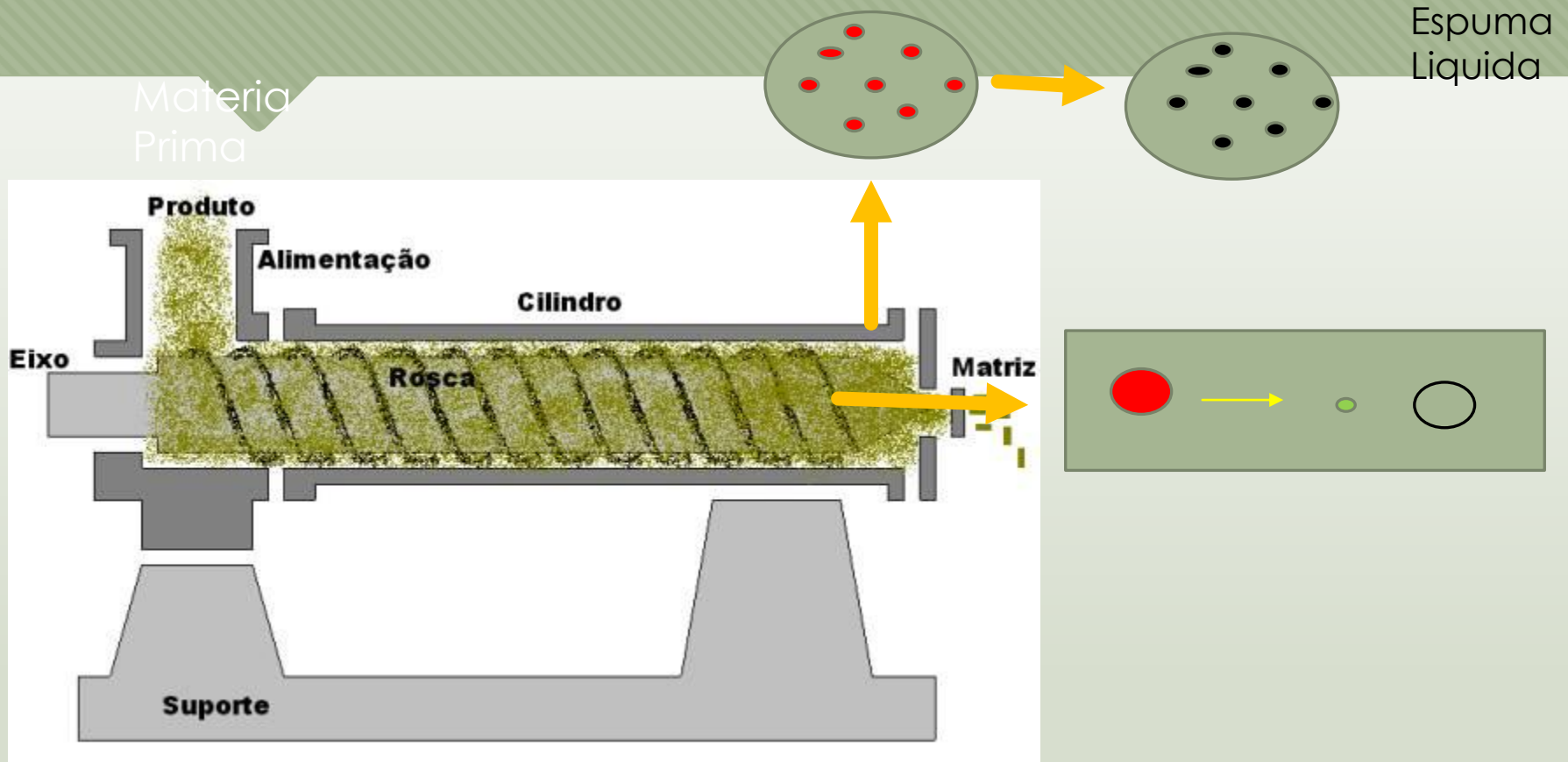
○ Debe dispersarse con facilidad.

- La movilidad de las burbujas de gas en la matriz plástica debe ser adecuada para obtener una estructura de celda homogénea.

# Mecanismo



# Mecanismo de espumación I



# Condiciones de espumación

La selección del agente espumante más adecuado para determinadas condiciones depende de la temperatura de procesado del material que se va a espumar.

Compuesto	T. de degradación (°C)	Gas liberado (ml/g)	Usos
Azodicarbodiamida	205 . 215	230	PVC, PE, PP, PS,PS, ABS
44´Oxibis(bencenosulf ohidrazina)	150 . 160	125	PE, PVC, EVA
Difeniisulfona 3- 3´´disulfohidracida	150	110	PVC, PE, EVA
Oxido de difenileno 4- 4´´disulfohidracida	175 – 180	120	PE, PVC, EVA
Trihidrazinodizida	275	225	ABS,PE,PP, PS
5-Fenoltetracol	240 - 250	290	ABS,PC,PBT

# Retardante de llama

Los **materiales poliméricos** presentan una **naturaleza orgánica**, y generalmente las altas temperaturas pueden provocar el **proceso de combustión**.

Son numerosas las **aplicaciones en ingeniería** donde se requiere un **buen comportamiento** frente a las **altas temperaturas** o bien **frente al fuego**.

- Materiales plásticos para instalaciones eléctricas
- Componentes de máquinas
- Matariles plásticos para el sector de la construcción

Si bien es **imposible** evitar que el **plástico no arda** **es posible** retardar el **proceso de combustión**.

Se usan para ello aditivos retardantes de llama

# Elementos que participan en el proceso de combustión

## Comburente

El oxígeno del aire actúa como comburente y puede producir dos fenómenos:

- Oxidación del polímero durante el procesado
- Combustión del polímero a altas temperaturas.

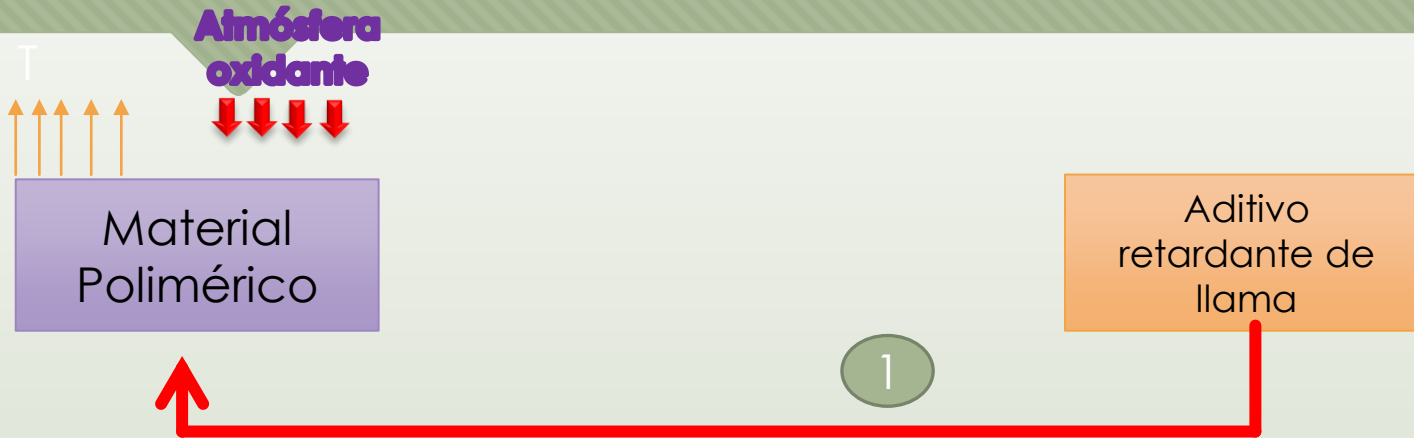
## Combustible

Los plásticos al ser derivados del petróleo presentan excelentes propiedades combustibles.

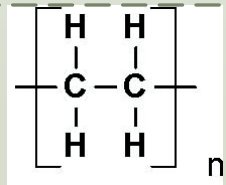
## Altas temperaturas

Las altas temperaturas son típicas de los procesos exotérmicos de combustión

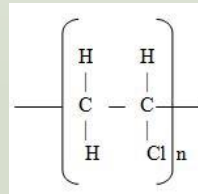
# Mecanismos de protección (Retardadores de llama)



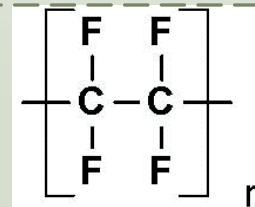
Disminución de la Naturaleza combustible



Índice de Oxígeno Crítico 17.4

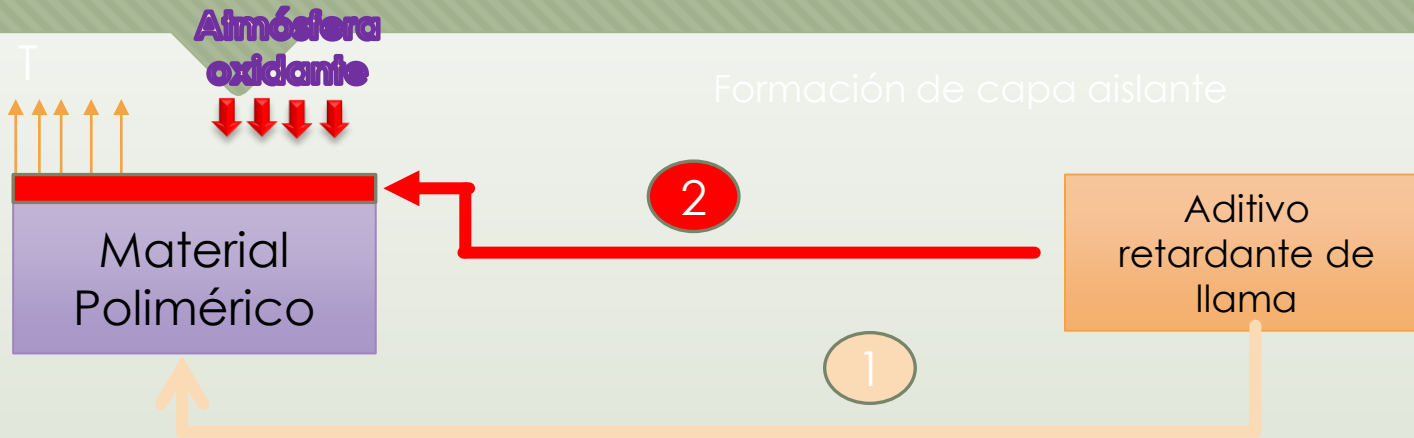


Índice de Oxígeno Crítico  
45.49



Índice de Oxígeno Crítico 98

# Mecanismos de protección (Retardadores de llama)



2 Disminución de la naturaleza combustible

## Formación de una capa aislante

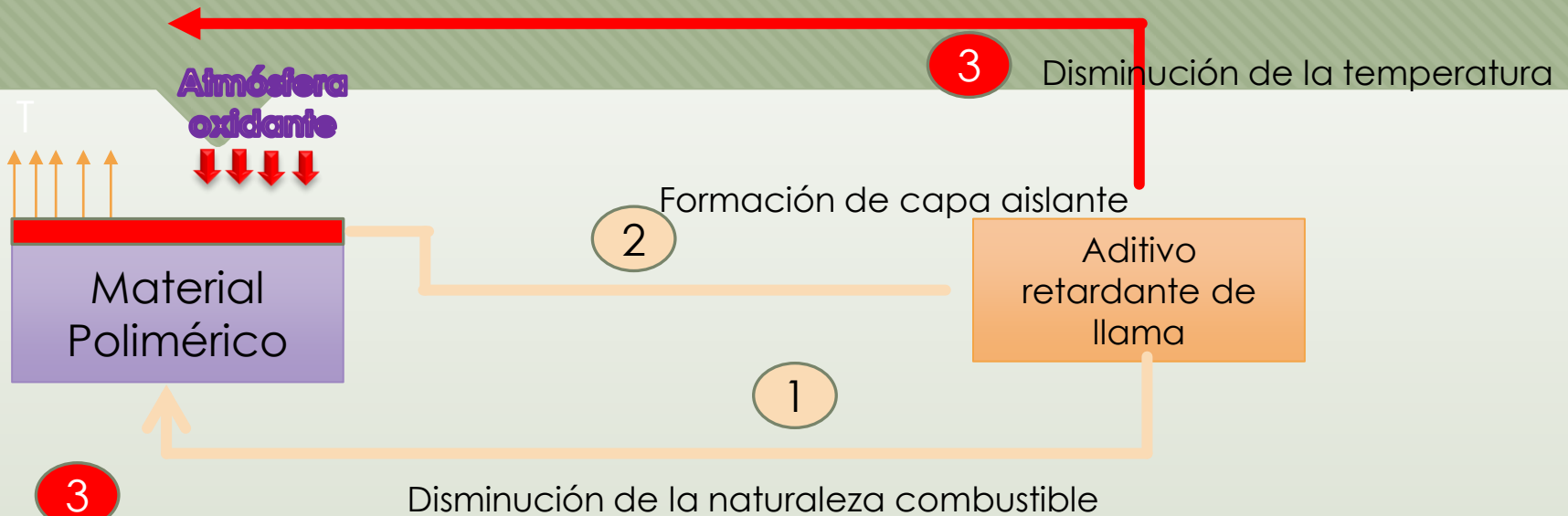
Hay determinados compuestos que al descomponerse forman capas que aíslan el plástico del oxígeno.



Grafito expandido



# Mecanismos de protección (Retardadores de llama)



## Disminución de la temperatura

Hay compuestos que cuando arden desprenden agua, que adsorbe calor para su evaporación, reduciendo la temperatura del medio en el que tiene lugar la combustión.  
Entre otras se emplean sales hidratadas de aluminio.

# Formulaciones Intumescentes

Las **formulaciones intumescentes** se basan en el empleo de **diferentes componentes** cada uno de los cuales actúa sobre un mecanismo consigue un **efecto sinérgico**.

Son las formulaciones más empleadas a nivel industrial para la **protección de los materiales poliméricos frente al fuego**.



# Coloración de Polímeros

Los términos pigmento y colorante se emplean habitualmente en forma indistinta aunque:

- Pigmento, sustancias inorgánicas sólidas inmiscibles.
- Colorante, sustancias orgánicas miscibles o relativamente compatibles con el polímero.

## **Característica de los Colorantes:**

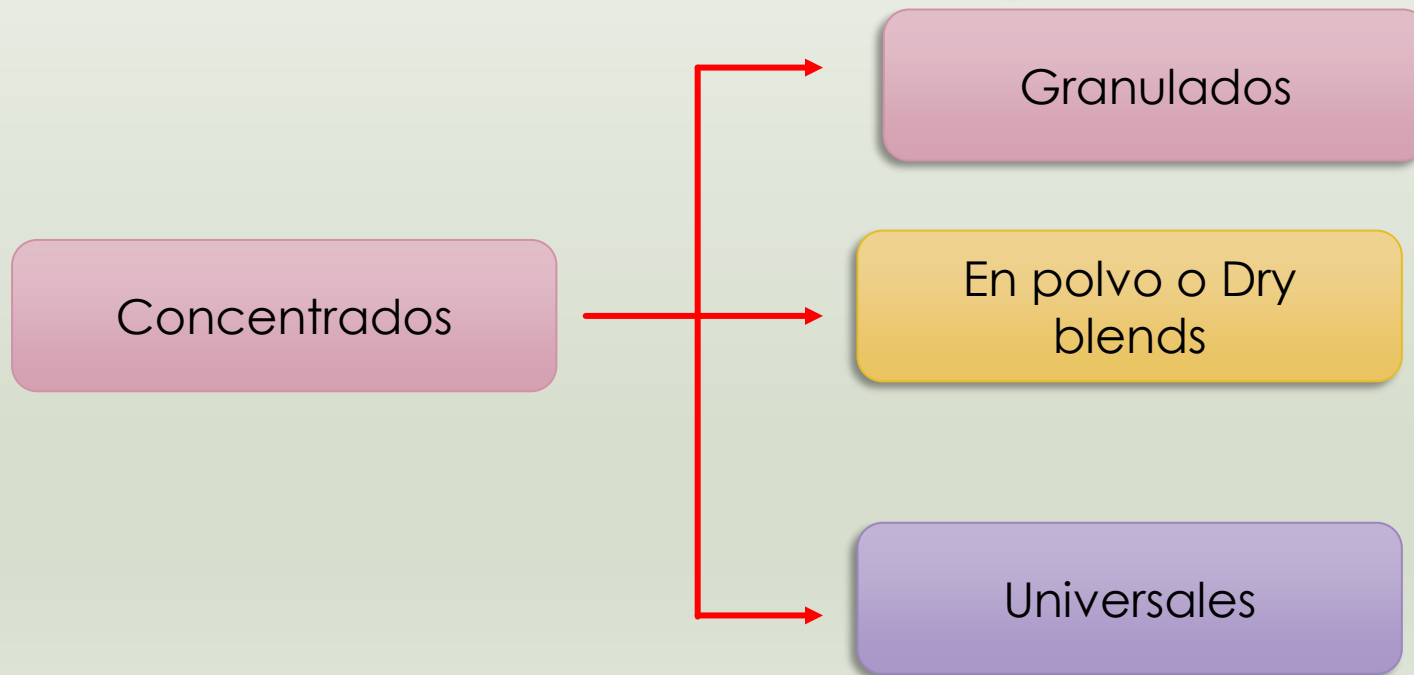
- buen poder tintóreo.
- alto brillo
- buena transparencia
- variable solidez a la luz y al calor

## **Características de los pigmentos:**

- buena opacidad
- Buen poder de cubrimiento
- poco brillo
- buena solidez a la luz
- variable solidez al calor

# Concentrados

Son productos de la incorporación de altas cantidades de colorantes y/o aditivos en un vehículo compatible con el polímero de aplicación, destinados a colorear y/o añadir aditivos a las resinas termoplásticas en general.



# Concentrados Granulados

Resultan de la incorporación de los Colorantes y/o aditivos en resina termoplástica (vehículo) procesable en equipos de extrusión.

- Aplicables de 2 a 5 phr en peso.
- Fácil dosificación
- Excelente dispersión de colorantes.
- No contaminante.
- Uniformidad de color.
- Elevado poder de teñido, lo que significa alto rendimiento.
- Permite cambios de colores rápidos y económicos.
- Proporciona stock reducido de materia prima.
- Bajo costo por Kg. de material teñido.
- No interfiere en las propiedades del producto final.

# Concentrados en polvo (DRY-BLENS)

Obtenidos por dispersión de los colorantes y/o aditivos en vehículo no polimérico, en forma de polvo. Tienen la propiedad de envolver y adherirse uniformemente al polímero de aplicación. Pueden obtenerse también por micronización de los concentrados granulados.

- Aplicación normalmente inferior a 2 phr en peso.
- Indicado para aplicación en resina en la forma de polvo.
- Permite la adición de alto tenor de colorantes.
- Buena homogenización con la resina de aplicación.
- Tiende a causar contaminación.
- Menor dispersión de colorantes con relación a los concentrados granulados

# Concentrados Universales

Son una dispersión de colorantes y/ o aditivos en vehículo aglomerante, que generan un producto de granulometría irregular.

- Aplicables de 1 a 5 phr en peso.
- No contaminante.
- Compatible con varias resinas, a pesar de que el color natural de ellas interfiera en el color del producto final.
- Poseen baja viscosidad de fundido, lo que puede llevar a una buena homogeneización con algunos polímeros y regular con otros.
- El vehículo aglomerante puede interferir en las propiedades del producto final.

# Cargas o Fillers

## Características

- Objetivos principales bajar costos.
- Permiten la modificación selectiva de determinadas propiedades, (rigidez, dilatación, contracción, etc.).
- En general se los emplea en grandes cantidades.

## Ejemplos

- PRODUCTOS ORGÁNICOS
  - Corteza molida, harina de cascara, aserrín...
- PRODUCTOS INORGÁNICOS
  - Sílice, dióxidos molidos, carbonato de calcio, silicatos, esferas de vidrio...



# Refuerzos

## CARACTERISTICAS

- Su principal **función** es mejorar las **prestaciones mecánicas** de los materiales que las incorporan.
- **Son materiales** de naturaleza muy **variada** y de coste económico en un amplio rango.
- Se pueden presentar en forma de diferentes topologías:
  - Fibra larga unidireccional
  - Tejidos 2D
  - Tejidos 3D
  - Trenzados
  - Filtros.
  - Fibra corta...

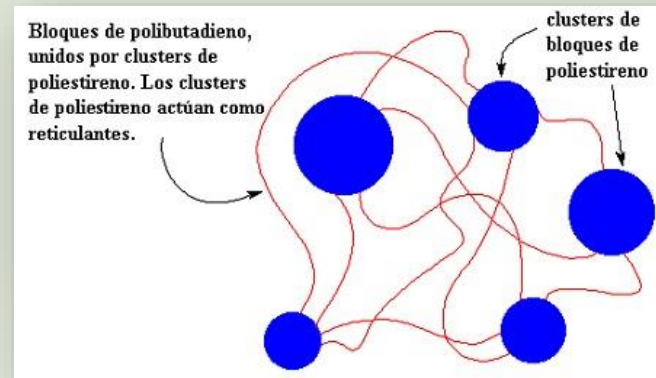
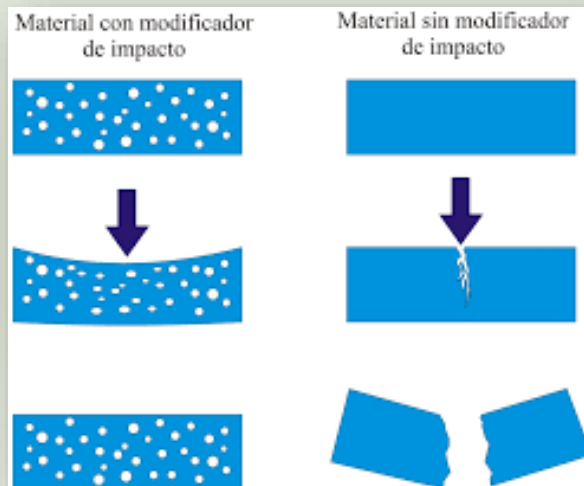
## EJEMPLOS:

- Tejido multiaxial de fibras de carbono.
- Filtros de fibra de vidrio.

# Modificadores de Impacto

## CARACTERÍSTICAS

- ✓ Se emplean para mejorar la resistencia al impacto especialmente a bajas temperaturas.
- ✓ Se trata generalmente de mezclas de un polímero rígido con un elastómero.



# Algunos Ejemplos

## Usos del PVC (Botellas)

Producto	Uso	Phr
PVC	Polímero Base	100
Octoato de Zn	Estabilizante	0.2
Aceite de soja epoxidado	Co-estabilizante	3
ABS	Modificador de Impacto	10

Material blando y no transparente ya que en la formulación incluye un modificador de impacto

# Algunos Ejemplos I

## Usos del PVC (Inyección)

Producto	Uso	Phr
PVC	Polímero Base	100
Carboxilato Zn/Ba/Cd	Estabilizante	2
Aceite de soja epoxidado	Co-estabilizante	5
Acido esteárico	Lubricante	0.4
Negro de Carbón	Estabilizante UV	0.3

Material rígido transparente ya que no se incluye plastificante, pero si una pequeña cantidad de negro de humo como estabilizante.

# Algunos Ejemplos II

## Usos del PVC (Recubrimiento de Cables)

Producto	Uso	Phr
PVC	Polímero Base	100
Estearato tribásico de Ob	Estabilizante	7
Trimellitato	Plastificante	70
Trióxido de Sb	Retardante de llama	6
Carbonato de calcio	Carga	50

Uso en cables semirrígidos ya que la carga es alta ( $\text{CaCO}_3$ ) que absorberá parte del plastificante y le dará rigidez.



¿PREGUNTAS?