

Conferencia pronunciada en la Bca. Artigas - Wáshington
por el Ingro. Enrique E. Krag de la Monsanto Chemical Co.

Materias plásticas y sus aplicaciones en la industria

A título de introducción, trataremos de formarnos una idea clara del significado de la palabra "plástico". Llábase "plástico" a todo aquello que posee "plasticidad" es decir, todo aquello que puede ser deformado por la acción de una fuerza exterior, *sin* perder su coherencia, y que sea capaz de retener la nueva forma, permanentemente.

Los materiales vulgarmente llamados Plásticos en la Industria han merecido este nombre porque durante *algún* proceso de su manufactura, pasan por un estado "plástico". Es obvio que materiales que a la temperatura ambiente tienen una constitución "plástica", generalmente, *no* podrán formar artículos moldeados útiles.

Luego de esta introducción estamos en condiciones de dividir los materiales plásticos en tres grupos:

- | | |
|---|--|
| 1. <i>Materiales Plásticos derivados de productos naturales.</i> | { Resinas Vegetales
Goma Natural
Seda Natural
Goma Laca, etc. |
| 2. <i>Materiales Plásticos derivados de la Celulosa.</i> | { Nitrato de Celulosa
Acetato de Celulosa
Butirato, etc. |
| 3. <i>Materiales Plásticos preparados por vía sintética. (Resinas Sintéticas)</i> | { Fenol-formol
Urea-formol
Poliestireno
Derivados del Vinilo |

Debido al poco tiempo disponible limitaremos esta charla solamente a los dos últimos tipos de materiales plásticos: los derivados de la *Celulosa* y las *Resinas Sintéticas*.

Conceptos generales sobre las reacciones de POLIMERIZACION y de CONDENSACION

Los "plásticos" químicamente llamados "Polímeros orgánicos" son compuestos amorfos, de elevado peso molecular, formados por largas cadenas de moléculas.

En la síntesis de estos "Polímeros orgánicos" no son seguidos los mismos métodos que comúnmente se emplean en la síntesis química, ya que en este caso, es necesario hacer

que la reacción prosiga en una forma tal que dé lugar, en una sola operación, a *largas cadenas de moléculas*.

Para formar una larga cadena de moléculas es necesario que la molécula inicial (monómero) esté en condiciones de reaccionar con *por lo menos* otras dos moléculas.

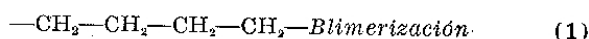
Estas moléculas han sido designadas por el Dr. Carothers (el descubridor del "Nylon") "Moléculas bifuncionales".

Estas moléculas bifuncionales pueden ligarse a otras dos: 1) *SIN CAMBIAR* su constitución química, dando lugar a las llamadas *Reacciones de Polimerización* y a la formación de un *polímero lineal*.

EJEMPLO:

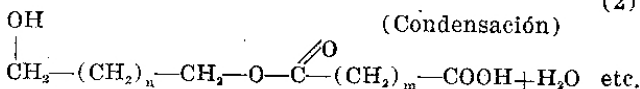
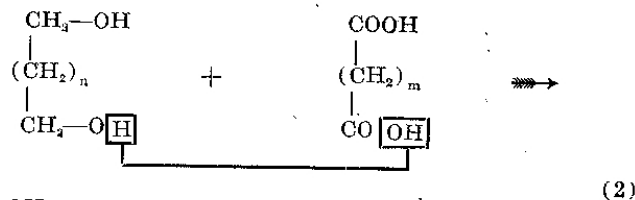
CH₂ Es "bifuncional" capaz de reaccionar
" bajo debidas condiciones con otras dos
CH₂ moléculas de Etileno para dar lugar a
un *polímero lineal*: *Poli-etileno*.

Etileno.



Las moléculas bifuncionales pueden también ligarse con otras dos, 2) *CAMBIANDO* su constitución química, eliminando agua u otras sustancias y formando polímeros lineales, por medio de las "Reacciones de Condensación".

EJEMPLO:



Estos compuestos, formados por largas cadenas de moléculas pueden tener a la temperatura ambiente, una constitución: *Rígida*, *Blanda* o *Líquida*, dependiendo de la longitud de las moléculas. Pueden también tener una constitución semejante a la "Goma" y entre estos se incluye la serie de "cauchos sintéticos".

Nosotros nos limitaremos a los compuestos de consistencia rígida a la temperatura ambiente.

Estas largas moléculas individuales, están en constante movimiento "Browniano" debido a la Energía Cinética que poseen. Aumentando esta Energía Cinética por medio del calor, es posible *ablandar* el compuesto y a veces hasta transformarlo en un líquido. Disminuyendo nuevamente la Energía Cinética, enfriando el material, volvemos a obtener un *compuesto rígido*.

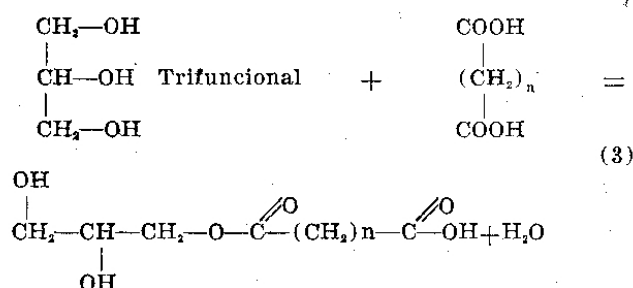
Si por otro lado, tratamos este polímero lineal con un solvente adecuado éste penetra entre las cadenas de moléculas, separándolos hasta llevarlos en *Solución*.

A estos "compuestos", formados por largas cadenas *individuales* de moléculas, que pueden ser "ablandadas" por el calor y vueltos a ser endurecidos por medio de frío, que pueden ser disueltos en adecuados solventes, se ha dado el nombre de "*Materias Termoplásticas*".

Si ahora, en vez de comenzar con una molécula "bifuncional", comenzamos con una molécula, *tri-tetra* o *polifuncional*, es decir, una molécula que es capaz de reaccionar con otras, tres, cuatro o más moléculas, habremos dado lugar a un "*polímero tridimensional*" o "*polidimensional*".

Las reacciones, igual que en el caso de las moléculas bifuncionales, pueden ya ser de *Polimerización* o de *Condensación*.

EJEMPLO:



Este grupo de OXHIDRILO es capaz de reaccionar con otro OXHIDRILO de otra cadena, para formar el polímero tridimensional.

Estos polímeros tridimensionales, pueden ser considerados con una sola molécula gigante, no pueden ser ablandados por el calor, no ser llevados a solución por medio de disolventes y constituyen las llamadas: *Materias Plásticas Termofraguantes* o *Termofijadas* (*Thermosetting*).

Cinética de las reacciones de polimerización

Antes de seguir adelante quiero mencionar aunque sean dos palabras sobre este tópico.

El proceso físico-químico de la polimerización está todavía en pañales, pero las teorías más aceptadas hoy en día es la de Stobbe, que se basa en la formación de "*núcleos de polimerización*".

Una molécula "inactiva", puede ser activada, absorbiendo un quantum de luz, o también técnicamente, por medio de una colisión con otra molécula, transformándose con esto en una molécula "activa", capaz de reaccionar.

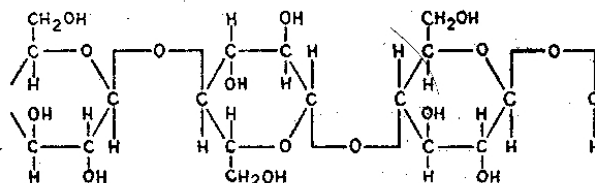
Estas moléculas "activadas" actúan como núcleos de polimerización, reaccionando con las moléculas vecinas capaces de tal reacción. La doble molécula formada sigue activada, y puede reaccionar con otras moléculas.

Las moléculas activadas proseguirán la reacción hasta que se produzca el choque de las mismas: con las paredes del recipiente, con otra molécula activada, o con una molécula extraña. Es generalmente por este último procedimiento que se controlan las reacciones de polimerización en la práctica.

Vamos ahora a tratar en líneas generales, los materiales plásticos más conocidos en la industria, dando su constitución química y propiedades más destacadas.

Comencemos esta descripción con los *Materiales Termoplásticos* y entre ellos los *derivados de la Celulosa*. La celulosa como tal, es un compuesto *insoluble, infusible*, formado por *largas cadenas de moléculas*.

La fórmula química de estas cadenas de moléculas es posiblemente la siguiente:



Los tres grupos OH disponibles sobre cada grupo glucósido, permiten la reacción de la celulosa con Acidos para dar lugar a compuestos solubles: Los *Esteres de Celulosa*.

1) Si usamos el Acido Nítrico, obtendremos el "*Nitrato de Celulosa*" (comercialmente conocido bajo los nombres de "Celuloide", "Nitron", de Monsanto, "Piralin", de la Dupont, etc.).

2) Si se emplea el Acido Acético obtendremos el "*Acetato de Celulosa*" (co-

mercialmente conocido bajo los nombres de "Fibestos", de Monsanto, "Tenite I" de la Eastman Kodak, etc.).

3) Si empleamos los Acidos Acético y Butírico—resultará el *Acetato Butirato de Celulosa* (conocido comercialmente bajo el nombre de "Tenite II" de la Eastman Kodak, etc.).

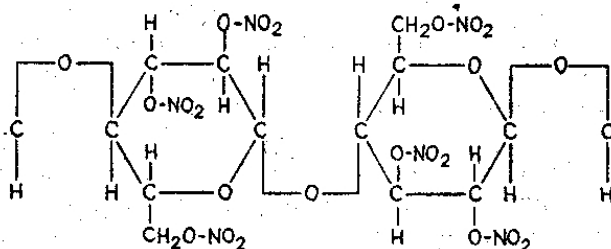
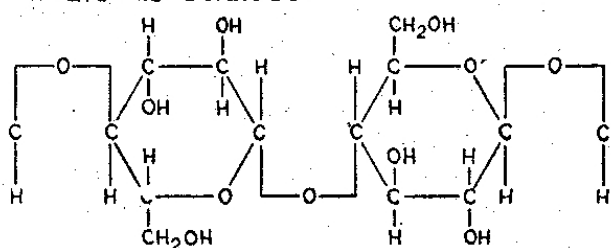
Dado pues que la Celulosa está formada por largas cadenas de moléculas, los esteres solubles, estarán también formados por largas cadenas, es decir, serán *compuestos con características termoplásticas*.

De acuerdo con lo ya expresado anteriormente los compuestos termoplásticos pueden ser ablandados ya sea por medio de calor o por medio de adecuados solventes.

Variando la concentración de solvente se podrá preparar compuestos de variable consistencia física, desde un compuesto *completamente rígido* hasta un compuesto *completamente líquido*.

Esta es justamente la función de los plastificantes, que no son sino disolventes de alto *peso molecular* y muy *baja volatilidad*. Todas condiciones requeridas para un buen "plastificante".

Nitrato de celulosa



La celulosa es "nitrada" por medio de Acido Nítrico en presencia de SO_4H_2 . Celulosa completamente nitrada contiene 14,15 % de Nitrógeno. Este es un valor teórico, y el máximo grado de "nitración" logrado en la práctica es 13,9 % usado en *Algodón Pólvora*. 11,5 % — 12,3 % es usado para Esmaltes y Barnices (DUCO) y 11 % es el contenido de N. para aplicaciones en plásticos. (Es evidente su *inflamabilidad*).

Esta Celulosa nitrada es mezclada con adecuados "plastificantes" generalmente (alcanfor), *disolventes*, y *pigmentos*. Luego filtrada y parte del solvente es evaporado.

(Hoy en día se agregan también *retardadores de fuego*).

La masa en un estado "plástico", es masticada sobre rodillos calentados y una torta es preparada, y prensada al calor, enfriada y las delgadas láminas cortadas.

Estas son luego secadas hasta una concentración adecuada de solvente, a fin de dar un producto de un grado de dureza y estabilidad dimensional requerida; cuanto menos solvente residual, más duro y estable es el material.

2. Con el objeto de encontrar un sustituto al Celuloide que no compartiera las propiedades de inflamabilidad de éste, fué creado el *ACETATO DE CELULOSA*. Celulosa es acetilada por medio de Acido Acético y Anhídrido Acético hasta formar un triacetato con 43 — 43 % de acetilo, este triacetato es muy insoluble y para tener aplicaciones comerciales es necesario llevar la concentración a 38 % — 40 % que es lo que usamos en *plásticos*.

Este Acetato es luego mezclado con adecuados "plastificantes" en proporciones variables, según la consistencia que se desea; *hay compuestos duros, medio duros, medios, medio blandos, y blandos*.

Finalmente es masticado sobre *rodillos calientes* donde también es incorporada la sustancia colorante. Se prepara así una tosca lámina que una vez enfriada y dura es pulverizada para dar lugar al *Polvo de Moldeo*, tan conocido en la industria.

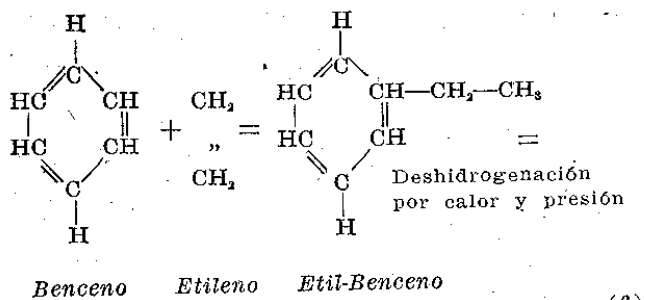
También se preparan hojas de Acetato siguiendo un proceso análogo al seguido con Nitrato de Celulosa.

El Acetato es conocido en la industria bajo los nombres de: "Fibestos" de la Monsanto, "Plastacele" de la Dupont, "Tenitel" de Kodak, "Trolit" de los Alemanes.

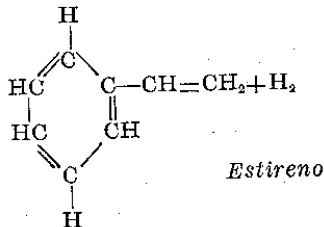
Luego de esta descripción de las materias termoplásticas derivadas del Celuloide veamos algunos de los otros termoplásticos, preparados sintéticamente.

1) *Poliestireno* (comercialmente conocido bajo los nombres de "Lustron" el material de Monsanto, "Styron" fabricado por Dow, "Trolitul" de los Alemanes).

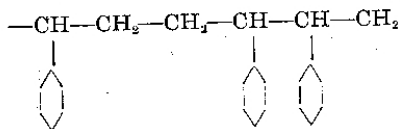
La molécula "monomérica" empleada en la preparación del Poliestireno es el "Estireno" derivado de la combinación química del *Benceno* y del *Etileno* que forma el *Etyl-Benceno*, este es luego deshidrogenado por medio del calor y presión para dar lugar al *Estireno* o *Styrol*.



(6)



Observando la molécula vemos que es "bifuncional" capaz por lo tanto de reaccionar con otras dos moléculas de Estireno para dar lugar a un *polímero lineal* con características definitivamente *termoplásticas*. Su constitución sería:



Estireno es un *líquido*, de aspecto cristalino, que polimeriza por sí solo, activado por la *luz* y el *calor*, y transformándose en una *masa cristalina* que tiene consistencia rígida.

Esta masa es masticada sobre rodillos calientes, donde se le incorporan las sustancias colorantes, y algunas veces un lubricante, para dar lugar a una lámina tosca y dura que puede ser molida para dar lugar al conocido Polvo de Moldeo.

El Poliestireno es el plástico más liviano que se conoce (p. e. = 1.05 — 1.07). Su absorción de agua es mínima y no contiene plastificantes. Estas dos últimas propiedades dan al poliestireno una gran *estabilidad dimensional*. Esto quiere decir que no sufre variaciones de volumen por pérdida de plastificantes o absorción de agua del medio ambiente (como ocurre con otros materiales plásticos ávidos al agua y que contiene plastificante).

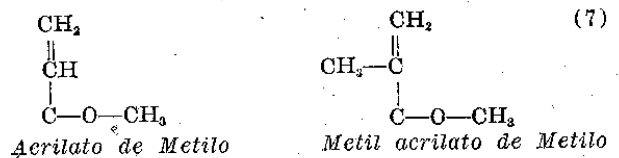
Existe una variedad de compuestos derivados del *Estireno* con cualidades especiales, como ser extraordinarias *propiedades eléctricas*, gran resistencia al calor, etc. Pero muchos de estos están aún en estado de experimentación o la producción de ellas es tan pequeña que ni llega a satisfacer las demandas locales de los EE. UU.

Como el *Estireno* es usado hoy en día en la fabricación de la Goma Sintética: "Buna-S", no hay duda que será uno de los mate-

riales termoplásticos de mayor producción y posiblemente de menor precio en el mercado.

Otros materiales termoplásticos relativamente bien conocidos son los derivados del *Acido Acrílico* y del *Acido Metil Acrílico* (conocidos comercialmente bajo nombres de "Lucita", de la Dupont, "Plexiglas" y "Crystallite" de la firma Röhm & Haas Co.

Los derivados usados en la manufactura de estos materiales plásticos son los esterres del *Acido Acrílico* y del *Acido Metil Acrílico* que dan lugar al *poliacrilato de metilo*, y al *polimetilacrilato de metilo*.



Ambas moléculas son bifuncionales y por lo tanto capaces de reaccionar bajo debidas condiciones para dar lugar a "*polímeros lineales*" con características *termoplásticas*.

Los poliacrilatos y polimetilacrilatos son masticados sobre rollos calientes con o sin plastificantes según los usos a que se destinan. Substancias colorantes pueden ser agregadas, pero generalmente estos materiales plásticos son usados en la Industria en forma clara y transparente.

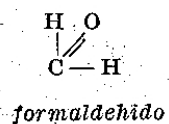
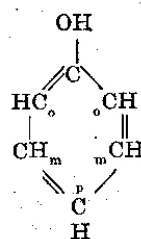
Otros termoplásticos serían los Derivados del Vinilo:

- 1) Cloruro de Vinilo (con 85 — 95 % de Cloruro de Vinilo, obtendremos la llamada *Vinilita*.
Acetato de Vinilo
- 2) Acetales de Vinilo

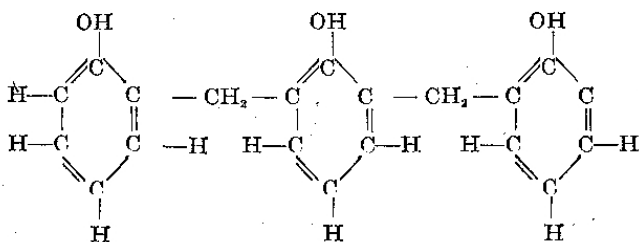
Existen otros termoplásticos como el "Nylon" y muchos otros, que no entraremos a detallar ya que no haría más que complicar nuestros conceptos generales.

Para tener una idea sobre la constitución química y las propiedades de los materiales "*termofijados*" (Thermosetting), vamos a mencionar unas palabras sobre el "*Fenol formaldehído*" (comercialmente conocido bajo nombre de "Bakelita", "Resinox", etc.).

Fenol



El Fenol, es una molécula trifuncional pues tiene tres hidrógenos disponibles para reaccionar en las posiciones orto y para. Un mol de fenol con 2/3 de mol de formaldehído, y en presencia de un *catalizador ácido*, reaccionan para formar por *condensación* una resina sintética con características *termoplásticas*, infusible, debido a la insuficiencia de formol.



Como la relación molecular, entre fenol y formaldehído para dar lugar a una resina polimérica tridimensional, *infusible e insoluble* es de 1 phenol para 1 formaldehído y nosotros aquí hemos usado menos formaldehído que el correspondiente a esa proporción, es pues necesario agregar el faltante de formaldehído para lograr con la reacción de los hidrógenos de la posición "para". Para evitar la incorporación de más agua, (usando solución de Formaldehído), se emplea generalmente algunas de las formas secas: *para-formaldehído y hexametilenotetramina* (úrotropina).

La resina termoplástica, y el hexametilnetetramina y una pequeña porción de estearato de Calcio (lubricante) son pues convenientemente mezclados y triturados hasta dar un polvo casi impalpable:

"El compuesto de resina" (Resin Compound). — A fin de reducir el costo y al mismo tiempo introducir características determinadas en el material se mezcla este "compuesto de resina" con diferentes materias de Relleno, y pigmentos.

Como ejemplos de "*Materias de Relleno*", tenemos:

- 1) *Polvo de madera*. Reduce considerablemente el costo y aumenta la resistencia mecánica y el choque del polvo de moldear.
- 2) *Fibras de Algodón*. Reduce el costo y aumenta más aún la resistencia mecánica y al choque.

- 3) *Recortes tejidos de Algodón*. Reduce costo y aumenta más aún la resistencia mecánica y al choque.
- 4) *Fibras de Amianto*. Reducen el costo e incorporan gran resistencia al calor y a los compuestos químicos y al agua.
- 5) *Mica*. Reduce el costo, da gran *resistencia eléctrica, dieléctrica*, y un *bajo factor de potencia*.

El polvo obtenido mediante la debida mezcla del "compuesto de resina" con Materias de Relleno y pigmentos es luego pasado por rodillos calientes con el fin de fundir la resina y reducir el *volumen aparente del polvo*.

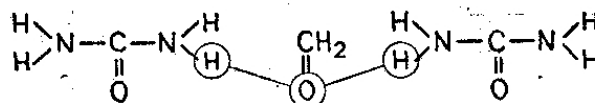
También en este punto la resina es "avanzada" por medio del calor de los rodillos hasta dar un grado de "dureza" deseado. (cuanto más rodillado más duro).

De los rodillos se obtienen unas láminas toscas que pueden ser pulverizadas para dar lugar al tan conocido "Polvo de Moldear", que por acción del calor y presión se ablanda instantáneamente para luego reaccionar y transformarse en un *polímero tridimensional, infusible e insoluble*.

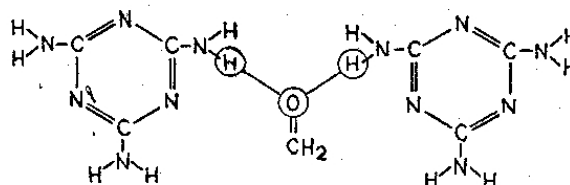
Como mencionaré más adelante, los "compuestos de resina", son a veces disueltos en alcohol para formar un "Barniz" que puede ser usado para impregnar tejidos de algodón o de vidrio, láminas de madera o asbestos, papel y otros, los que luego son apilados uno encima de otros y prensados.

Más adelante veremos algunas de las miles de explicaciones de las Resinas Fenólicas en la Industria.

Otras Resinas con propiedades termofijas serían la *urea-formaldehído*



y la *Melamina formaldehído*.



(Continúa en el próximo número)

