

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1. ELASTÓMEROS.

Los materiales involucrados en la presente tesis pertenecen al amplio mundo de los polímeros y particularmente, a la familia de los elastómeros.

A nivel industrial los polímeros pueden clasificarse en (Stevens, 1999):

- A. Plásticos (i.e. polipropileno, polietileno, poliestireno, etc.)
- B. Fibras (i.e. fibras de acetato de celulosa, poliéster, poliolefinas, etc.).
- C. Hules ó Elastómeros (polibutadieno, hule natural, neopreno, etc.).
- D. Recubrimientos y Adhesivos (pinturas, barnices, selladores, etc.).

Los hules ó elastómeros (a diferencia de los plásticos) se caracterizan porque presentan el fenómeno de resiliencia, pueden deformarse fácilmente al ser sometidos a un esfuerzo y tienden a recuperar su forma original toda vez que ha sido retirado el esfuerzo al que fueron sometidos (esta recuperación es limitada y está en función de la magnitud y del tiempo de aplicación del esfuerzo). Algunos científicos utilizan la palabra *hule* para referirse al polímero natural (hule natural) mientras que la palabra *elastómero* la utilizan para los hules sintéticos, sin embargo lo más común es que ambos términos sean usados de forma indistinta.

El primer material con características elásticas utilizado por el hombre fue el hule natural (este es conocido desde el tiempo de los Mayas), con el desarrollo de la tecnología aparecieron los primeros hules sintéticos comerciales como el hule estireno butadieno (SBR), etileno propileno (EPDM), polibutadieno, etc., (la Tabla 1.1 muestra mas ejemplos de hules sintéticos). Para poder ser usados en la mayoría de las aplicaciones comerciales es necesario que estos materiales, al igual que el hule natural, desarrollen una estructura en forma de red la cuál se logra a través del entrecruzamiento químico de sus moléculas. Este entrecruzamiento químico es controlado a través de variables como temperatura, trabajo mecánico, tiempo de procesamiento, y con el uso de agentes de acoplamiento ó entrecruzantes. El desarrollo de esta estructura en forma de red es necesaria para poder dar al producto final la cohesión, propiedades mecánicas, resistencia a la temperatura, etc., que demanda cada aplicación

comercial en particular; por ejemplo, el hule natural utilizado en la fabricación de llantas es entrecruzado químicamente de forma controlada durante el proceso de manufactura de la llanta, sin este entrecruzamiento de sus moléculas no sería posible desarrollar la resistencia mecánica necesaria para la aplicación.

Tabla 1.1. Principales Tipos de Hules Sintéticos (Stevens, 1999).

<i>Tipo de Hule</i>	<i>Descripción</i>
Estireno-butadieno	Copolímero en donde las proporciones de los 2 monómeros dependen de las propiedades finales deseadas; es conocido como SBR por sus siglas en inglés “styrene-butadiene rubber”.
Polibutadieno	Polímero constituido casi en su totalidad por la estructura <i>cis-1,4</i> .
Etileno-propileno	Frecuentemente abreviado como EPDM por “ <i>ethylene-propylene-diene monomer</i> ”; se constituye principalmente de unidades de etileno y polipropileno con pequeñas cantidades de unidades <i>dieno</i> insaturadas.
Policloropreno	También conocido como hule neopreno, constituido principalmente por la estructura <i>trans-1,4</i> y en menor grado las estructuras <i>cis-1,4</i> y <i>cis-1,2</i> .
Poliisopreno	Constituido principalmente por la estructura <i>cis-1,4</i> ; algunas veces llamado “hule natural sintético”.
Nitrilo	Copolímero de acrilonitrilo y butadieno (predomina este último).
Butilo	Copolímero de isobutileno y pequeñas cantidades de isopreno.
Silicón	Constituido por cadenas principales inorgánicas de átomos de silicón (con grupos metilos) alternando con átomos de oxígeno. También llamado polisiloxano.
Uretano	Elastómeros formados por la unión de polieters a través de grupos de uretano.

Nota: El hule natural presenta en su mayoría una estructura casi idéntica al *cis-1,4-poliisopreno*.

En años mas recientes a la aparición de los hules sintéticos descritos en la Tabla 1.1, se han desarrollado elastómeros que no requieren del entrecruzamiento químico para ser usados en

diversas aplicaciones comerciales; estos materiales han sido llamado **elastómeros termoplásticos** y es precisamente la familia de elastómeros utilizada para el desarrollo experimental de la presente tesis (de forma particular, el trabajo fue realizado utilizando elastómeros termoplásticos amorfos y elastómeros termoplásticos semicristalinos).

1.2. ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS.

Los elastómeros termoplásticos son materiales que combinan las características de procesamiento de los polímeros termoplásticos con las propiedades físicas de los hules vulcanizados (en la industria de los plásticos, el término vulcanización refiere al proceso de entrecruzamiento químico para formar materiales termofijos).

La mayoría de los elastómeros termoplásticos son copolímeros en bloque ó injertados, la Tabla 1.2 muestra las representaciones más usadas para estos materiales (Holden y col, 1996):

Tabla 1.2. Representaciones más usadas para los Elastómeros Termoplásticos

	<i>Descripción</i>
A-B	Copolímero dibloque
A-B-C	Copolímero tribloque en donde los 3 segmentos son polimerizados de diferentes monómeros.
A-B-A	Copolímero tribloque con dos bloques terminales A polimerizados con el mismo monómero y un bloque central B.
(A-B) _n	Representa un copolímero con bloques A y B alternados.
(A-B) _n x	Representa un copolímero de bloques radial, con “n” número de brazos y un punto de unión “x”.
$B \dots B - B \left[\begin{array}{c} B \\ \\ A \end{array} \right]_n B - \dots B$	Esta es la representación para los copolímeros injertados, en donde el bloque principal B tiene un número “n” de bloques A injertados al azar.

En todos los casos los bloques terminales A y C representan polímeros rígidos termoplásticos, mientras que los bloques centrales B representan polímero flexibles elásticos.

La cohesión y propiedades mecánicas en estos elastómeros son obtenidas a través de entrecruzamientos físicos de las moléculas del copolímero. Gracias a su diseño ó arquitectura única, se generan microdominios dentro de la matriz polimérica (estos microdominios se forman y mantienen unidos por fuerzas de atracción secundarias, del tipo electrostático); los microdominios actúan como entrecruzamientos físicos de las moléculas permitiendo que el material desarrolle las propiedades mecánicas suficientes para ser usadas en diversas aplicaciones comerciales sin necesidad de tener que formar una red a través de entrecruzamientos químicos.

El hule termoplástico mas simple consiste en un bloque central (B) “flexible” ó elástico, con dos bloques terminales (A) “rígidos” ó plásticos (Satas, 1989) y es fabricado utilizando la tecnología de copolimerización en bloques del tipo ABA (Stevens, 1999) en donde los bloques A y B difieren substancialmente en estructura, la Figura 1.1 esquematiza este tipo de material. El bloque central elástico puede ser por ejemplo polibutadieno ó poliisopreno, los bloques finales plásticos pueden ser poliestireno. Debido a que el polibutadieno y el poliestireno son materiales incompatibles, los bloques de poliestireno tienden a agregarse y forman fases separadas (microdominios) dentro de la matriz polimérica, tal y como se muestra en la Figura 1.2. El mismo fenómeno ocurre con polímeros que tienen bloques terminales (A) semicristalinos (isotácticos ó sindiotácticos) y bloques centrales (B) amorfos (atácticos); los bloques finales semicristalinos tienden a agregarse formando microdominios cristalinos.

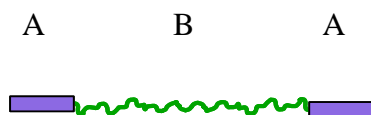


Figura 1.1. Elastómero Termoplástico tipo ABA.

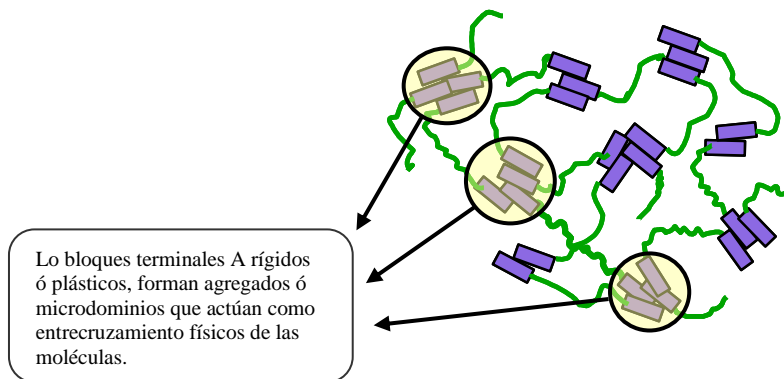


Figura 1.2. Microdominios en Elastómeros Termoplásticos tipo ABA.

Existen varios tipos de elastómeros termoplásticos, en la Tabla 1.3 se muestran los mas importantes comercialmente (Stevens, 1999).

Tabla 1.3. Elastómeros termoplásticos comercialmente importantes (Stevens, 1999).

<i>Tipo</i>	<i>Bloques Terminales</i>	<i>Bloque Central</i>
Estirénicos	Poliestireno	Pollibutadieno ó Poliisopreno
Poliolefina	Polipropileno isotáctico	Copolímero de etileno-propileno
Poliuretano	Poliuretano rígido	Poliéster ó poliéter flexible
Copoliéster	Poliéster rígido	Poliéster flexible
Poliamida	Poliamida rígida	Poliéter flexible

1.3. ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO.

Todo el trabajo experimental se realizo con 2 familias con 2 familias de elastómeros termoplásticos:

- A. Copolímeros de Bloque de Estireno.
- B. Elastómeros de Poliolefina.

A continuación se da una breve descripción de estos materiales y la razón de su selección.

1.3.1. Copolímeros de Bloque de Estireno: Elastómeros termoplásticos amorfos.

Dentro de la familia de elastómeros termoplásticos, los copolímeros de bloque de estireno fueron de los primeros en ser investigados y comercialmente fabricados en grandes volúmenes. Se representan generalmente por las formas A-B-A y (A-B)_nx descritas en la Tabla 1.2, en donde los bloques terminales A son de poliestireno y los bloques centrales B son de polidienos como polibutadieno ó poliisopreno y sus derivados.

Debido a su estructura molecular relativamente simple, uniforme y reproducible, estos materiales han servido de modelo para comparar las propiedades de otros copolímeros de bloque (Holden y col, 1996). De igual forma un sin número de aplicaciones industriales han sido desarrolladas con estos elastómeros, entre ellas: adhesivos, selladores, compuestos para inyección de suelas de zapato, piezas automotrices, tuberías, artículos personales, películas flexibles para empaque de alimentos, juguetes, películas y laminados elásticos en aplicaciones industriales también fueron desarrollados utilizando estos materiales. En años recientes estos elastómeros han presentado problemas de suministro e incremento de precio, esto entre otras cosas ha provocado que muchos investigadores estén interesados en probar material alternos novedosos en los mercados que históricamente habían sido dominados por los copolímeros de bloque de estireno.

Durante el desarrollo experimental de la presente tesis, se fabricaron películas y laminados elásticos con estos materiales como una referencia de desempeño, procesamiento y costo; ya que los productos comercialmente disponibles hoy en día están basados en ellos.

Tanto el poliestireno como los polidienos y sus derivados que constituyen a los copolímeros de bloque de estireno, son polímeros amorfos; su estructura molecular no permite la formación de cristales. Se hace hincapié en esta característica (estructura amorfa) ya que durante el desarrollo de este trabajo se estarán comparando contra una familia de elastómeros semicristalina.

1.3.2. Elastómeros de Poliolefina: Elastómeros Termoplásticos Semicristalinos.

En años recientes se han desarrollado elastómeros termoplásticos de poliolefinas, algunos de ellos ya se encuentra disponibles a nivel comercial y tienen actualmente participación en muchos programas de desarrollo de nuevos productos en donde históricamente han dominado los copolímeros de estireno.

Estos materiales se caracterizan por tener niveles de cristalinidad inferiores a las convencionales poliolefinas plásticas. La morfología de sus moléculas y por ende la cristalinidad resultante es controlada durante la polimerización. El control de la cristalinidad es crítico ya que permite pasar de estructuras cristalinas empaquetadas características de los plásticos convencionales rígidos, a estructuras con dominios cristalinos aislados generando finalmente un material con características elásticas (los dominios cristalinos aislados actúan como puntos de entrecruzamiento físico). La Figura 1.3 muestra claramente como, a través de disminuir la cristalinidad de esta familia de poliolefinas, se puede ir de un desempeño plástico a un desempeño elástico.

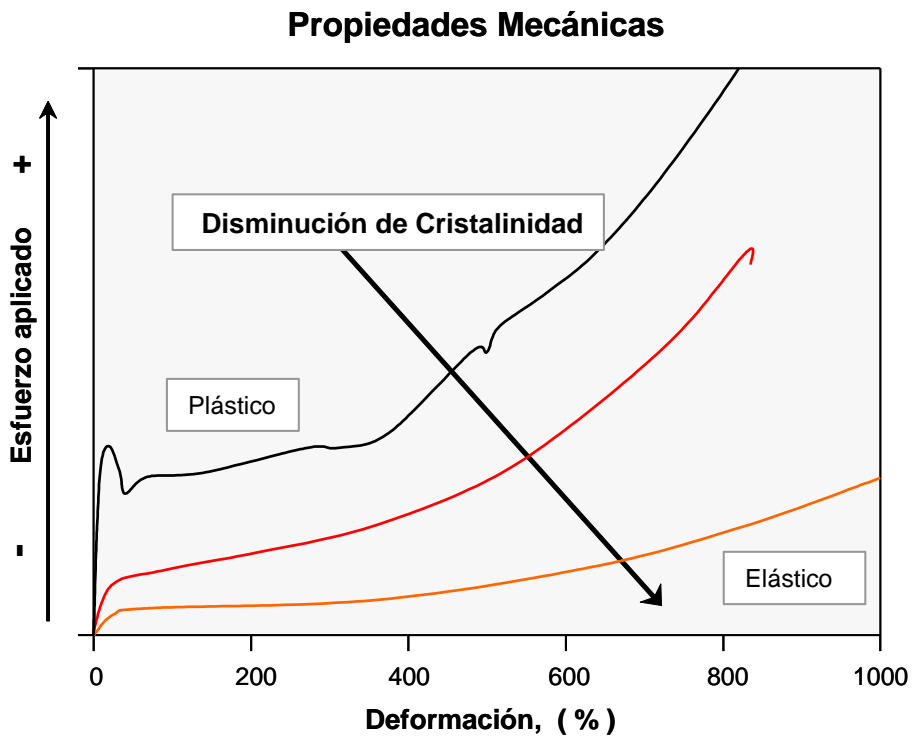


Figura 1.3. Cristalinidad y propiedades mecánicas en elastómeros de poliolefina.

Es por todo lo anterior que se decidió estudiar estos novedosos elastómeros termoplásticos en películas y laminados elásticos en aplicaciones industriales como una alternativa y mejora de los convencionales copolímeros estirénicos.

1.4. METODO DE MANUFACTURA.

En la fabricación de películas y laminados elásticos intervienen diversos tipos de tecnologías (entiéndase por tecnología de manufactura los métodos ó procesos desarrollados para la fabricación de un producto); particularmente en el sector de artículos desechables, el desarrollo de tecnologías de manufactura para películas y laminados elásticos ha dado origen a una gran cantidad de patentes de diversas compañías. Para la fabricación de películas, las siguientes tecnologías son ampliamente conocidas (Hensen, 1988):

- A. Extrusión de película soplada con equipos monohusillo.
- B. Coextrusión de película soplada con equipos monohusillo.
- C. Extrusión de película plana con equipo monohusillo, rodillo de enfriamiento y sistema de recolección de película sin orientación (“chill roll casting”).
- D. Calandrado.
- E. Extrusión con equipo doble husillo y sistema de bombeo.
- F. Coextrusión de película plana con equipo mono-husillo.
- G. Tecnología en solución (polímero disuelto en solvente ó emulsiones).

La tecnología seleccionada para llevar a cabo el trabajo experimental fue extrusión de película plana con equipo monohusillo, rodillo de enfriamiento y sistema de recolección de película sin orientación mecánica (“chill roll casting”). En el Capítulo II se dan mas detalles de esta selección y datos técnicos del equipo de laboratorio utilizado para fabricar las películas. La Figura 1.4 muestra un esquema representativo de un husillo convencional para extrusión (Hensen, 1988).

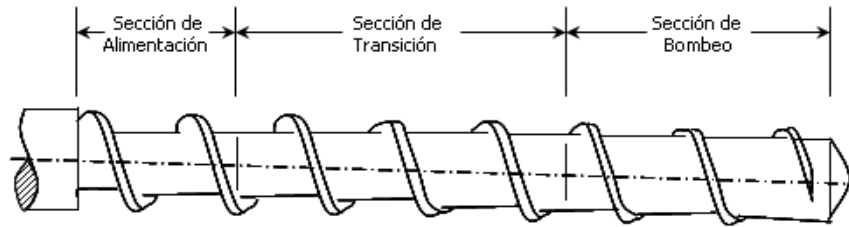


Figura 1.4. Geometría de un Husillo convencional para extrusión.

En el campo de laminados elásticos debe existir además de la formación de la película, un punto de laminación de la misma con una ó dos películas de material no-tejido (conocido ampliamente como “non-woven”). Estas películas de material no-tejido le proporcionan al laminado una textura suave y un acabado tipo tela (pese a que el material no-tejido esta hecho de fibras de plástico convencional como el Polipropileno). La laminación puede hacerse de varias formas, una muy socorrida es el uso de adhesivo el cuál se aplica sobre la película elástica, posteriormente se coloca el material no-tejido utilizando una presión adecuada en el punto de laminación. Otro tipo de laminación es la que aprovecha la temperatura de la misma película elástica antes de que se enfríe; al ser fabricada la película por procesos de extrusión, esta sale a través del dado con una temperatura entre 180 y 250°C aproximadamente, los materiales no-tejidos pueden ser unidos a la película elástica en el punto de laminación aprovechando la temperatura del material elástico y la presión de laminación.

En cualquier caso, la laminación de materiales no-tejidos a la película elástica provoca que las propiedades elásticas disminuyan en relación a la película sin laminación; en la mayoría de los casos esta pérdida de elasticidad se vuelve tan grande que es necesario un proceso posterior de regeneración de las propiedades elásticas.

Como se mencionó anteriormente, las películas y laminados elásticos representan un campo muy competido que ha dado lugar a un gran número de aplicaciones de patentes a nivel mundial. La última parte experimental del presente trabajo esta enfocada precisamente a la generación de las bases técnicas necesarias para poder desarrollar localmente una tecnología de manufactura novedosa para la fabricación de laminados elásticos.