

# LOS ADITIVOS EN LOS MATERIALES PLÁSTICOS

Ingeniera Sandra Rubby Gutiérrez Artunduaga  
Profesional SENA, CDT - ASTIN

## INTRODUCCIÓN

Los aditivos son sustancias que van dispersas en una matriz polimérica sin afectar su estructura molecular, cuya función es mejorar las propiedades, comportamiento y calidad de los materiales plásticos, a diferencia de los materiales auxiliares o modificadores como por ejemplo catalizadores, agentes de curado y emulsificantes, entre otros, que se usan en la fabricación del polímero o para modificar su estructura química.

Los aditivos se agregan a los polímeros en cantidades relativamente pequeñas, de manera usual en proporciones menores al 5%, por otra parte, cuando se agregan en proporciones entre el 10 y el 70% reciben el nombre de ingredientes de mezclado.

Debe garantizarse la eficacia de un aditivo, de manera que se logre el objetivo propuesto con una baja incorporación, en virtud de su alto costo.

Los polímeros por lo general no requieren sólo de un tipo de aditivo sino que se le deben mezclar varios de ellos, por tanto, lo que determina la elección final de uno o varios aditivos es el comportamiento considerado en conjunto, pues algunas veces mientras se



mejora cierta propiedad otras se pueden declinar.

Aspectos que se deben tener en cuenta en la elección de un aditivo:

### Compatibilidad y movilidad

El aditivo debe tener una compatibilidad y movilidad en el polímero de acuerdo con su mecanismo de acción.

Si las moléculas del sistema polímero - aditivo han de interactuar, es preciso que exista una compatibilidad completa, esto es, miscibilidad mutua a escala molecular y movilidad o difusibilidad de las moléculas del aditivo dentro de la matriz polimérica.

En caso que el aditivo cumpla una acción a nivel supermolecular, puede ser deseable que haya una total incompatibilidad e inmovilidad de las moléculas de éste.

Se requiere una compatibilidad parcial si es necesario ejercer una fuerte afinidad entre el aditivo y el polímero en la interfase.

### Migración y pérdida de aditivos

Un aditivo no debe ser volátil en las condiciones del proceso de transformación, ni exudar a la superficie durante su vida en servicio.

La presión de vapor de los aditivos debe ser baja a altas temperaturas



y no debe tender a agregarse, es decir, a precipitar o cristalizar por envejecimiento. Si esto sucediera, se daría lugar a un depósito del aditivo en forma de capa fina superficial que se denomina "caleo".

El aditivo tampoco debe ser extraído con los líquidos, con los que el polímero pueda entrar en contacto, ni debe exudar durante su vida de uso (sangrado o eflorescencia), por cuanto daría lugar a problemas de estética, o contaminación de los líquidos y a la disminución de eficacia por pérdida del aditivo.

El fenómeno de sangrado y eflorescencia depende de parámetros como:

- La compatibilidad aditivo +polímero
- El tamaño molecular del aditivo
- Las interacciones fisicoquímicas entre las moléculas del aditivo y del polímero
- La configuración de las cadenas poliméricas
- Los espacios intermoleculares.

Por lo anterior se concluye que los aditivos inorgánicos insolubles, como pigmentos, cargas, etc., no dan lugar en general a fenómenos de sangrado o eflorescencia, mientras que los plastificantes solubles de bajo peso molecular tienden más a exudar a la superficie durante el proceso de transformación y en el tiempo de uso del producto fabricado. Además puede ser vehículo para la migración de otros aditivos solubles.

### Efecto de los aditivos en la salud

La salud del personal que participa en las operaciones de formulación y/o de transformación; no debe ser afectada por los aditivos. Así mismo, los consumidores deben estar exentos de perjuicio de manera especial en caso de que el producto plástico entre en contacto con alimentos, productos farmacéuticos o sea usado en la fabricación de juguetería.

A continuación se hace una descripción general de la mayoría de los aditivos:

### Agentes antibloqueo

Este tipo de aditivo tiene como función evitar que las películas plásticas se adhieran entre ellas. Se utilizan principalmente en películas de PVC y poliolefinas. Las películas se pegan entre sí debido a cargas estáticas (por fricción) o cedencia en frío; porejemplo en polietileno de baja densidad.

Los agentes antibloqueo son de aplicación interna o externa, e incluyen: ceras, sales metálicas de ácidos grasos, sílices fundidas (de 0,01 mm de diámetro) y algunos plásticos como polialcohol vinílico, polisiloxano y plásticos fluorados.

La sílice fundida y los silicatos pueden usarse como agentes antibloqueo para generar rugosidad superficial y prevenir la adhesión entre películas. En películas de PVC son preferibles silicatos de calcio.



### Aditivos antibruma

Estas sustancias se aplican en la fabricación de empaques (láminas y películas) de PVC y polietilenos y en ventanas de automóviles. Si una película de PVC se utiliza para empacar un alimento a baja temperatura, en la cara interna del empaque se condensan gotas de agua del alimento. El uso de aditivos antibruma o antiniebla hace que el agua forme una fina película continua manteniendo la transparencia o dándole características hidrofóbicas a la superficie interna para evitar que el agua forme gotas en ella. Los agentes antibruma actúan incrementando la tensión crítica de humectación en la superficie del polímero y reducen el ángulo de contacto entre el agua y el polímero.

Son de aplicación interna o externa y se usan por lo general en concentraciones del 0,5 al 4%.

Los agentes antibruma de incorporación interna lo hacen por extrusión o por mezcla seca; éstos métodos son los ideales para



preparar películas con efecto antibruma, porque se puede controlar la incompatibilidad con el polímero y la migración.

Los de uso externo se aplican en forma de spray, son fáciles de remover y tienen un tiempo de vida corto, pero son económicos y producen un efecto antibruma inmediato.

Los agentes antibruma, por lo general, son ésteres de ácidos grasos y glicerol, sorbitan y sorbitan etoxilado, y se usan dependiendo del polímero y su aplicación.

#### Agentes antiestáticos

La formación de cargas estáticas en piezas terminadas hace que el polvo y las partículas cargadas se acumulen sobre la pieza o la superficie de una película. Estas cargas también pueden obstaculizar la separación de las hojas de película plástica, dificultar el desmoldeo de las piezas y generar chispas.

Los polímeros se cargan con electricidad estática usualmente por el contacto directo con otra superficie (fricción). Una vez efectuado el contacto, la transferencia de electrones genera una distribución no uniforme de carga, las partes quedan estáticamente cargadas y de manera irregular.

Los agentes antiestáticos ofrecen un camino para disipar cargas estáticas en el aire. La molécula antiestática atrae carga estática hacia ella. Esta carga ya en el agente antiestático es transferida a las moléculas de agua presentes en el aire, la molécula de agua se lleva la carga y el agente antiestático recibe una nueva carga estática del polímero.

Pueden ser de aplicación externa o interna. Los de aplicación externa son sales de amonio cuaternario de ácidos grasos o ésteres de glicerol de ácidos grasos etoxilados. Estos se aplican en concentraciones de 0,1 y 2% en forma de aspersion en

soluciones acuosas o de agua - alcohol sobre la superficie de la película o pieza fabricada, la solución se seca y el agente antiestático queda sobre la superficie. Sin embargo, actividades posteriores de lavado, fricción o exposición a solventes hacen perder el aditivo.

Los agentes antiestáticos internos son de diferentes polaridades:

1. Los compuestos catiónicos trabajan mejor en polímeros polares, por ejemplo: PVC y ABS, pero pueden afectar la estabilidad térmica del polímero. No son grado FDA, pueden ser sales cuaternarias de amonio, fosfonio o sulfonio a menudo unidas a un radical alquilo de cadena larga. Se utiliza entre 1 y 2%.

2. Los compuestos no iónicos son de baja polaridad y son ideales para poliolefinas, son grado FDA y comprenden: ésteres de ácidos grasos, etanolamidas, aminas etoxiladas, compuestos de glicerol. Se pueden aplicar entre el 0,05 y el 2,5%.





Los agentes antiestáticos internos se añaden al polímero antes o durante el proceso de moldeo. El agente se disuelve en el polímero fundido y a medida que éste se enfría reduce su afinidad por el polímero y aflora a la superficie de manera que los grupos iónicos o higroscópicos de la molécula activa puedan dirigirse a la atmósfera. En caso de pérdida del aditivo por exposición a solventes o fricción la porción del agente antiestático que está en el interior migrará para restablecer las propiedades antiestáticas.

**Aditivos antioxidantes**

Muchos plásticos son sensibles a la degradación, la cual puede iniciarse cuando se los somete al calor y se producen daños en la

Aún así, los antioxidantes sólo ejercen una acción retardativa sobre los procesos de degradación.

Cuando se dice que se produjo daño en la estructura química del polímero es porque se han llevado a cabo reacciones de oxidación que generan hidroperóxidos y radicales libres.

El mecanismo de la reacción es el siguiente:

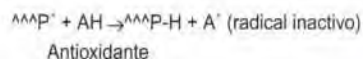
Los radicales libres atacan los enlaces de hidrógeno lábil cercanos y producen hidroperóxidos inestables, los cuales a su vez generan más radicales libres y perpetúan el proceso.

exposición a la radiación ultravioleta, por el corte mecánico o por la presencia de impurezas, tales como residuos de catalizadores.

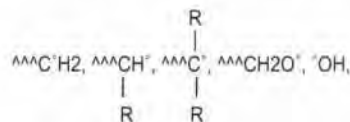
Los antioxidantes capturan y/o evitan la formación de radicales libres durante la vida del polímero (copolimerización, transformación, almacenamiento y uso). Éstos se dividen en dos grupos: Los primarios y los secundarios ó los descomponedores de hidroperóxidos.

1. Los antioxidantes primarios: Interrumpen las reacciones de oxidación combinándose con los radicales libres, y generando productos no reactivos:

Polímero estabilizado



Donde  $^{\bullet}P$  es la especie de propagación que puede incluir alguno de los siguientes grupos (polímero radical).



Contienen grupos funcionales reactivos OH o NH que donan hidrógeno a los radicales libres. El más común entre ellos es el 2,6 - diterbutil - p - cresol (hidroxitolueno butilado BHT) utilizado en poliolefinas, vinilos y elastómeros; éste es grado FDA, pero es volátil.

Iniciación:

$$R-H \rightarrow R^{\bullet} \text{ (radical)}$$

Propagación:

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \text{ (radical peróxido)}$$

$$ROO^{\bullet} + R-H \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

Hidroperóxido

Ruptura de la cadena:

$$ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + ^{\bullet}OH$$

$$2ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + ROO^{\bullet} + H_2O$$

Finalización:

$$2ROO^{\bullet} \rightarrow \text{Productos inactivos} + O_2$$

$$R^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow ROOR$$

$$2R^{\bullet} \rightarrow R-R$$

estructura química del polímero. Su estabilidad intrínseca sólo puede mejorarse introduciendo alteraciones adecuadas en algunos de sus enlaces químicos.

Los radicales libres se producen en todas las reacciones de oxidación pero éstas se pueden ocasionar no sólo por calentamiento, sino también por la



Fenoles impedidos de mayor peso molecular son utilizados para procesos que requieren altas temperaturas y donde la volatilidad del BHT es un problema; sin embargo, son más costosos.

El  $\alpha$  - Tocoferol (ATP), o vitamina E posee estructura similar a los compuestos fenólicos. Es menos impedido estéricamente lo cual le permite una reacción rápida, pero el ATP se consume más fácilmente y es más costoso que otros antioxidantes, por otra parte reduce el sabor y el olor en el plástico.

Dentro del grupo de los fenoles podemos encontrar derivados fenólicos (bisfenólicos, poli-fenólicos y tio - bisfenólicos).

En general los compuestos fenólicos no manchan ni decoloran.

Como antioxidantes primarios también se utilizan las aminas aromáticas del tipo fenil y difenil sustituidas. Éstas son mejores antioxidantes a altas temperaturas, pero tienden a decolorar y a manchar, por eso sólo se usan en objetos con colores oscuros. Se utilizan en concentraciones que varían entre el 0,2 y el 0,75%.

2. Los antioxidantes secundarios: Estos actúan descomponiendo los hidroperóxidos inestables y eliminan los radicales de peróxido. Son esencialmente compuestos de azufre (tioeteres y ésteres de ácido tiodipropiónico) o triesteres de ácido fosfórico (fosfitos).

Por ejemplo en una reacción del tioeter con el hidroperóxido:

El tioeter reacciona con el hidroperóxido y en una primera etapa da un alcohol y un sulfóxido. El sulfóxido en sí sufre una posterior oxidación y puede descomponer más hidroperóxidos. Los tioeteres presentan sinergia con los antioxidantes primarios para estabilizar al calor en el largo plazo, no decoloran y algunos generan olor. Los fosfitos tampoco decoloran y reaccionan con los hidroperóxidos reduciéndolos a alcoholes, quedando convertidos en fosfatos.

Los antioxidantes secundarios se aplican en concentraciones entre el 0,1 y el 0,5%, por lo general en combinación con los antioxidantes primarios.

#### Biocidas

Los biocidas previenen el crecimiento de microorganismos que pueden causar huecos negros o manchas rosadas en la superficie de plástico, o también pérdida de brillo, fracturas y olores desagradables. Los plásticos que poseen una resistencia inherente a la acción de los microorganismos, por ejemplo el PVC, la pierden debido a la presencia de aditivos tales como: plastificantes, lubricantes y otros aditivos. Esto se debe a que los compuestos antes mencionados constituyen una fuente ideal de nutrientes para los microorganismos.

El PVC plastificado es el más susceptible de ataque debido al alto contenido de plastificante y requiere de agentes antimicóticos para darle protección en artículos como cortinas de baño, tapetes y cables.

Los poliuretanos como los elastómeros son sensibles a la biodegradación por hongos, siendo más fácilmente atacados los poliésteres que los poliéteres.

Muchas sustancias químicas pueden ser usadas para dar acción antimicrobiana, pero sólo unas pocas pueden usarse en PVC, en este caso debe seleccionarse un plastificante que migre poco y tenga resistencia al ataque de microorganismos. El fosfato de tricresilo y los poliésteres limitan la fuente de alimento en la superficie de la película. Los plastificantes a base de ftalatos y fosfatos no son fuente de alimento.

El 10, 10'-oxydifenoarsina usado en concentraciones de 1-2% en el plastificante puede adicionarse al PVC plastificado y poliuretanos entre el 1 - 10 phr.

El 2-octil-4-isotiazolin-3-ona puede usarse al 4% en el plastificante y usarse al 2,5-4 phr.

#### BIBLIOGRAFÍA

Additives and modifiers. PLASTICS COMPOUNDING (Cleveland), V. 15, N. 4, 1994-1995, p. 10-13.

GACHTER, R.; MULLER, H., Plastics additives. 2ed. New York: Hanser publisher, 1999.

MODERN PLASTICS ENCICLOPEDIA (New York), 1999.