

# 5. Degradación de Plásticos

## □ 5.1 Introducción

Los materiales poliméricos artificiales (que de aquí en más, por simplicidad, denominaremos plásticos) fueron desarrollados, originalmente, como sustitutos de otros materiales tales como el marfil (bolas de billar), madera (mango de cuchillos, sillas, etc.) y fibras naturales (tejidos). Su consumo se ha incrementado enormemente en los últimos años y un buen ejemplo de este incremento se ve en la fabricación de automóviles.

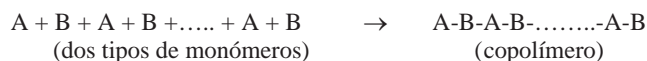
Un auto clásico americano es el Cadillac. Este modelo, en 1959 tenía incorporados aproximadamente 12 kilogramos de plásticos. En 1980, se llegó a los 100 kilogramos por coche, mientras que en 1990, el promedio del uso de plásticos fue de 150 kilogramos.

Realmente, y aún cuando no todas las industrias acusan el aumento descrito para la automovilística, la utilización de plásticos con destino industrial ha experimentado una elevación global y generalizada, particularmente, por su empleo como material de empaque (bolsas, cajas, etc.). Hoy se emplean plásticos desde la fabricación de pañales descartables hasta reactores para procesos químicos muy agresivos; desde sistemas inteligentes para la liberación de medicamentos en el cuerpo humano hasta la fabricación de dispositivos eléctricos y electrónicos. Los plásticos tienen vasta utilización en estos dispositivos debido, principalmente, a sus excelentes propiedades aislantes. Las aplicaciones incluyen encapsulamiento de circuitos integrados, conectores, interruptores, relés, componentes de sintonización de televisores, bobinas y componentes de computadoras.

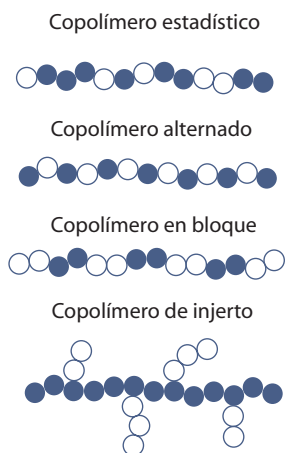
Trataremos de explicar a continuación en qué consisten estos materiales plásticos, cómo están compuestos atómicamente y cuáles son los mecanismos que llevan a su degradación.

## □ 5.2 Breve introducción a la química de los polímeros

La palabra polímero proviene de las palabras griegas Poly y Mers, y significa literalmente “muchas partes”. Son grandes moléculas (macromoléculas) formadas por la unión de muchas pequeñas moléculas (denominadas monómeros) que pueden ser iguales o diferentes. Cuando en particular se unen entre sí más de un tipo de monómeros, la macromolécula resultante se denomina copolímero.



A su vez, en los copolímeros los monómeros pueden unirse al azar (*copolímeros estadísticos*), en forma ordenada donde se alternan los monómeros (*copolímeros alternado*), en forma ordenada pero a través de bloques de monómeros (*copolímeros en bloque*) o de manera de formar injertos de una cadena de monómeros sobre una cadena del otro monómero (*copolímeros de injerto*) (**Figura 5.1**).



**Figura 5.1.** Esquema de copolímeros estadístico, alternado, en bloque y de injerto, donde cada círculo corresponde a una unidad de monómero.

El proceso de síntesis de un polímero se denomina polimerización. Como los polímeros se forman por la unión de un gran número de moléculas pequeñas, tienen altos pesos moleculares. Es frecuente que los polímeros tengan pesos de 100.000 gramos por mol o mayores.

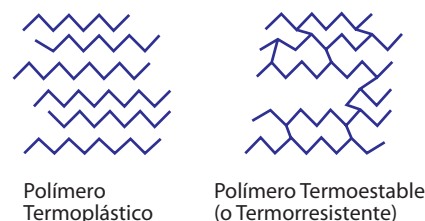
Al igual que existen distintos tipos de metales y aleaciones, tales como el aluminio, el cobre, el latón y el acero inoxidable; también existen muchos tipos de plásticos como el polietileno (PE), cloruro de polivinilo (PVC), nylon y el polietilentereftalato (PET). Una clasificación adecuada para los plásticos se puede hacer basada en cómo están unidos químicamente y, como consecuencia de ello, cómo se les da la forma final a la pieza con la que se fabrican (conformado).

- **Termoplásticos:** son aquellos polímeros que para ser conformados requieren que se les aplique calor y, luego del enfriamiento, adquieren forma definitiva. Estos materiales se ablandan por la acción del calor y, por ello, pueden ser recalentados y reformados varias veces sin sufrir cambios significativos en sus propiedades (son reciclables).

Estos plásticos comportan más del 80% de los plásticos fabricados. En la mayoría de los termoplásticos, la cadena principal (su “esqueleto”) está compuesta por átomos de carbono unidos covalentemente. También puede haber otros átomos (nitrógeno, oxígeno o azufre) unidos a la cadena principal por medio de enlaces covalentes. Las moléculas de estos plásticos se ubican una al lado de la otra y esto hace que puedan desplazarse entre sí (**Figura 5.2**). Ejemplos de termoplásticos son el polietileno (PE), cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PP) y el poliestireno (PS).

**Plásticos termoestables (o termorrígidos):** son fabricados en forma permanente y endurecen por reacciones químicas. No se los pueden refundir y, si posteriormente a su endurecimiento son calentados, se degradan. Por ese motivo, los plásticos termoestables no son reciclables. El término termoestable pone de manifiesto que es necesario calor para que se produzcan las reacciones químicas que conducen al endurecimiento permanente del polímero (sin embargo, existen algunos plásticos termoestables que endurecen por reacciones químicas que ocurren a temperatura ambiente). Muchos de estos plásticos tienen una red de átomos de carbono con átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre enlazados covalentemente entre sí, formando parte de la red estructural tridimensional (**Figura 5.2**); siendo el producto final rígido y que no se funde por acción del calor (pero que llegado a cierta temperatura, se descompone). Ejemplos de plásticos termoestables son las resinas epoxy, poliéster y fenólicas.

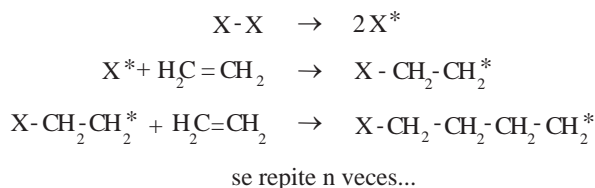
El primer polímero artificial se originó como resultado de un concurso realizado en los Estados Unidos de Norteamérica en 1860, cuando el fabricante estadounidense de bolas de billar Phelan and Collander ofreció una recompensa de 10.000 dólares a quien consiguiera un sustituto aceptable del marfil natural, producto muy codiciado y costoso, que se obtiene a partir de colmillos de elefantes, y que se destinaba, entre otras cosas, a la fabricación de bolas de billar. Uno de los competidores fue el inventor norteamericano Wesley Hyatt, quien desarrolló un método de procesamiento que consistía en tratar bajo presión a la celulosa (un hidrato de carbono natural, componente principal de la madera) con ácido nítrico y ciertos compuestos que actuaban como catalizadores. Hyatt no ganó el premio, pero su producto fue patentado con el nombre de celuloide, y se lo utilizó para fabricar diferentes objetos tales como mangos de cuchillo, armazones de lentes y películas cinematográficas. Sin el celuloide, no hubiera podido iniciarse la industria cinematográfica a finales del siglo XIX. Este polímero puede ser ablandado repetidamente y moldeado de nuevo mediante calor, por lo que pertenece a la familia de los termoplásticos. El celuloide tuvo un notable éxito comercial a pesar de ser inflamable y de su deterioro al exponerlo a la luz. El celuloide podría ser considerado como un polímero “semisintético” ya que era obtenido a partir de un polímero natural (celulosa).

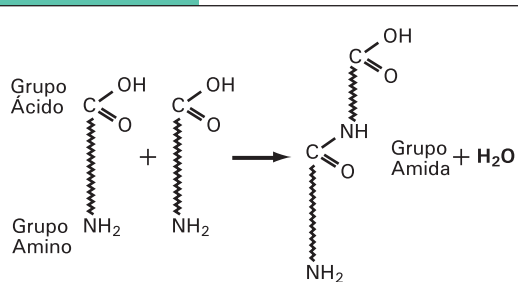


**Figura 5.2.** Esquema de cadenas poliméricas en polímeros termoplástico y termoestable.

En 1909 el químico de origen belga, pero naturalizado norteamericano, Leo Hendrik Baekeland (1863-1944) sintetizó un polímero a partir de moléculas de fenol y formaldehído. Este producto podía moldearse a medida que se lo sintetizaba y se transformaba en un producto rígido al solidificar. Era aislante eléctrico (no conducía la electricidad), resistente al agua y en muchos disolventes, y fácilmente mecanizable. Se lo bautizó con el nombre de *baquelita* (o *bakelita*), y fue el primer plástico totalmente sintético de la historia. Lo que Baekeland había sintetizado es lo que hoy caracterizamos como copolímero: polímero formado por dos monómeros diferentes.

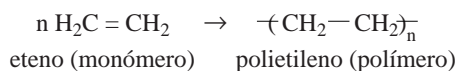
Desde el punto de vista de la fabricación de los polímeros sintéticos, estos pueden ser clasificados en dos clases, dependiendo de la forma en que la cadena polimérica crece: polímeros de adición y polímeros de condensación. Los polímeros de adición son el resultado de la adición rápida de una molécula a la vez, sobre una cadena creciente del polímero, por lo general a través de un intermediario reactivo en el extremo creciente de esa cadena. Estos intermediarios suelen ser radicales (grupo de átomos entre los cuales uno de ellos tiene un electrón libre). Los monómeros son, por lo general, alquenos (compuestos con dobles enlaces) y la polimerización implica adiciones sucesivas a dobles enlaces.





A su vez, los polímeros de condensación resultan de la reacción entre dos moléculas y la pérdida de una molécula pequeña ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ , etc.). Las condensaciones más comunes implican la formación de ésteres y amidas. En una polimerización de condensación, los monómeros pueden contener una gran variedad de grupos funcionales, y estos no necesitan estar en el extremo de la cadena, por lo que se generan estructuras tridimensionales.

En general, los plásticos están formados por cadenas de polímeros de muy diferentes longitudes, cada una de las cuales tendrá un determinado grado de polimerización (cuantas veces se repite cada uno de los pasos indicados en las reacciones anteriores) y por ende, diferentes pesos moleculares. Para el caso del polietileno (el polímero sintético más sencillo estructuralmente), el grado de polimerización ( $n$ ) está comprendido entre 3.500 y 25.000, con lo que el peso molecular de las cadenas que lo componen estará comprendido entre 98.000 y 700.000 g/mol.



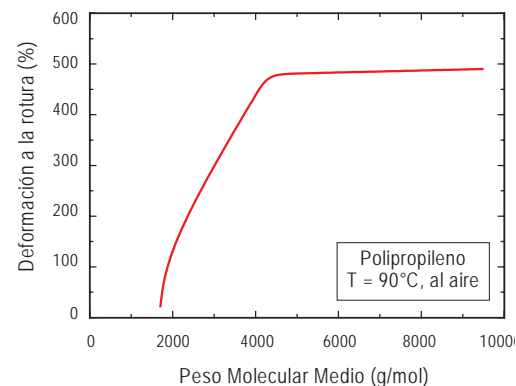
En el polímero, cada una de las moléculas de monómero original quedan enlazadas entre ellas a través de enlaces covalentes. Esto trae como consecuencia que dichos enlaces sean muy fuertes y difíciles de romper. Estos enlaces generan polímeros de una, dos y (raramente) tres dimensiones. Los enlaces covalentes fuertes se presentan para unir átomos en la molécula de polímero, pero no para unir estas moléculas entre sí, ya que solamente se producen enlaces débiles entre moléculas de polímeros. Por lo tanto, a menos que se disponga de un polímero con estructura tridimensional formado por enlaces covalentes (plásticos termoestables), es relativamente fácil romper su estructura tridimensional, aunque sea difícil romper los enlaces dentro de la molécula misma de polímero. Esto es lo que ocurre cuando se aplica calor a los termoplásticos.

Los polímeros pueden tener diferentes átomos en su estructura, pero muy pocos tienen más de cuatro tipos distintos de ellos. Sin embargo, la unidad mero de muchos polímeros y la forma en que ellas se unen entre sí para formar un polímero macroscópico puede ser extremadamente compleja. Esto es debido a que pueden formarse distintos tipos de enlaces y a que los átomos involucrados pueden ser ordenados de muchas maneras diferentes.

La mayoría de los polímeros contienen principalmente carbono en su esqueleto debido a una característica casi exclusiva de este elemento, que es la de formar enlaces covalentes consigo mismo. Los polímeros y otros compuestos en los que su estructura se basa en esta propiedad de los átomos de carbono, se denominan compuestos orgánicos.

En los polímeros, el tipo más común de enlace entre átomos de carbono es aquel en que cada átomo tiene cuatro vecinos que están ordenados en forma simétrica alrededor del central, dando lugar a lo que se llama estructura tetraédrica. Otro tipo de enlace que se encuentra en los polímeros es el doble enlace entre átomos del mismo tipo (entre dos átomos de carbono, por ejemplo) o entre átomos distintos (entre un átomo de carbono y uno de oxígeno o de

nitrógeno, por ejemplo). Aunque estos dobles enlaces conducen a enlaces mecánicamente fuertes, son más susceptibles al ataque químico. Como se mencionó anteriormente, los polímeros están formados por cadenas de muy diferentes longitudes, donde cada una de las cuales tiene su grado de polimerización y su propio peso molecular. De modo que, cuando se habla de un polímero, debe hacerse referencia a su *peso molecular medio*. Éste puede ser calculado por técnicas fisicoquímicas adecuadas. Lo más destacable es que para un dado polímero, sus propiedades mecánicas son fuertemente dependientes de su peso molecular medio, y esta circunstancia es de fundamental importancia cuando se haga mención de los inconvenientes que causa la degradación de polímeros. En la **figura 5.3** se muestra cómo varía la deformación a la rotura (esto es, cuánto se deforma un espécimen del material cuando se lo tensiona en su dirección longitudinal) con el peso molecular medio. En este caso, se trata de polipropileno expuesto al aire durante diferentes tiempos, a 90°C. Se puede apreciar cómo para pesos moleculares medios menores que 4.500 g/mol, la propiedad medida, decrece abruptamente.

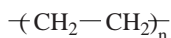


**Figura 5.3.** Modificación de una propiedad mecánica del polipropileno (deformación a la rotura) como consecuencia de la disminución de su peso molecular medio, debido al calentamiento a 90°C en aire

A continuación se hará una breve descripción de los polímeros industriales de uso más frecuente, que incluye su fórmula, el modo de síntesis, algunas propiedades físico-químicas y sus aplicaciones más habituales.

### 1. Polietileno (PE)

El monómero del polietileno es el eteno (o etileno). Es un polímero lineal que presenta un grupo metilo como ramificación con una periodicidad comprendida entre 8 y 10 átomos de carbono. Para su síntesis se utilizan determinados catalizadores que permiten llevar a cabo la reacción de polimerización a presión atmosférica y reducir el grado de ramificaciones. El polietileno es un termoplástico incoloro, muy resistente a reactivos químicos, no lo atacan los ácidos (con excepción del ácido nítrico) ni los álcalis. Dentro de los usos más comunes del polietileno se pueden citar envases, bolsas de varios tipos, juguetes, recipientes para productos lácteos, etc. (**Figura 5.4**). Existe una variante del polietileno clásico, denominado de ultra alta densidad (UHDPE) que por sus características es empleado para usos en los que se requieren ciertas propiedades mecánicas, como ser resistencia al desgaste. Un ejemplo de su empleo está dado en la fabricación de la articulación del fémur en las prótesis de cadera.



**Figura 5.4.** Diversos productos fabricados en polietileno.



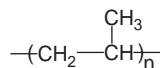
**Figura 5.5.** *Típicos productos fabricados en polipropileno.*



**Figura 5.6.** *Productos fabricados en PVC.*

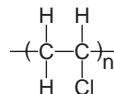
## 2. Polipropileno (PP)

Se sintetiza a partir del propeno (o propileno). Es un termoplástico y, por lo tanto, es factible de ser reciclado. Es un plástico duro y resistente mecánicamente, tiene excelente transparencia y no es tóxico. Su aplicación mayoritaria es en la fabricación de envases para comestibles. También se lo emplea para fabricar juguetes, equipos eléctricos, tapas a rosca de botellas, vasos, jeringas y en la industria automotriz. (**Figura 5.5**).



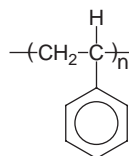
## 3. Cloruro de Polivinilo (PVC)

Se sintetiza a partir del cloruro de etileno ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ). Es un termoplástico resistente, elástico, y con baja tendencia al desgaste. Es resistente a la mayoría de los solventes orgánicos y es poco reactivo frente a los agentes químicos. Es un buen aislante térmico y eléctrico. En su forma rígida se lo emplea para fabricar tubos y cañerías. Se lo produce en láminas, barras, tubos, botellas, piezas de diversas formas y aplicaciones. En su forma flexible se lo utiliza para fabricar manteles, cortinas de baño y tapicería para automóviles (**Figura 5.6**). En algunos casos puede ser empleado como sustituto del caucho.



## 4. Poliestireno (PS)

Se lo sintetiza a partir del estireno. Es un termoplástico estable, rígido y quebradizo, de baja densidad y de bajo costo. Es soluble en algunos solventes orgánicos (acetona, benceno y tetracloruro de carbono, entre otros) y presenta poca resistencia al impacto y a la tracción. Se puede presentar como un sólido opaco o transparente y brillante. Se lo emplea para fabricar envases de productos tales como yogures, flanes y dulce de leche. Si se lo fabrica como plástico espumoso, se lo denomina poliestireno expandido (Telgopor®) que se emplea habitualmente como aislante térmico (**Figura 5.7**).

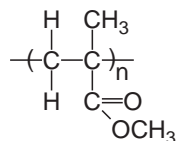


## 5. Polimetilmetacrilato de Metilo (PMMA)

Se sintetiza a partir del  $\alpha$ -metilacrilato de metilo y es conocidos comercialmente como acrílico, Plexiglas® o Lucite®. Es un termoplástico que presenta un alto índice de refracción, con excelentes propiedades ópticas. Es altamente resistente a los agen-

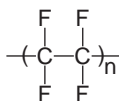


tes atmosféricos. Se lo emplea habitualmente como reemplazo del vidrio y para fabricar objetos que requieran transparencia tales como letreros, reflectores, lentes, cajas transparentes, etc. (**Figura 5.8**).



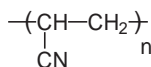
## 6. Politetrafluoretileno (PTFE)

Se lo obtiene a partir del tetrafluoreteno ( $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ ) y es conocido comercialmente con el nombre de Teflón®. Es un termoplástico con un alto punto de fusión y estable hasta 370°C. No reacciona frente a ácidos y álcalis y es estable en presencia de una amplia variedad de reactivos químicos. Debido a sus características antiadherentes se lo emplea como revestimiento de interiores de recipientes de cocina.



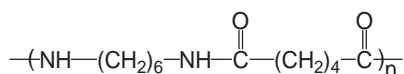
## 7. Poliacrilonitrilo

Se lo sintetiza a partir del cianuro de vinilo ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ). Es un termoplástico extremadamente inerte y moldeable. Tiene la particularidad de que puede fabricarse en forma de hilos y de que es factible de ser teñido, lo que hace que tenga amplia aplicación en la industria textil (Orlon® o Cashmilon®). También se lo utiliza para fabricar juntas para altas temperaturas.

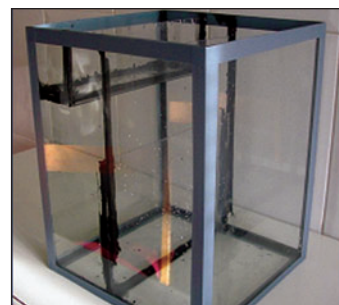


## 8. Nylon 6,6

Este copolímero es una amida, sintetizada a partir de la condensación del ácido adípico (ácido hexanodioico) y la 1,6-hexanodiamina. Es un sólido blanco, opaco, mucho más resistente que cualquier fibra natural. Es aislante eléctrico, altamente resistente a los productos químicos (excepto los ácidos minerales calientes) y a los solventes orgánicos en frío. Dadas sus propiedades, en forma de fibras se lo utiliza para fabricar telas para vestimentas, paraguas, tapicería, neumáticos, hilos para pesca, lonas, paracaídas, etc.



**Figura 5.7.** Diversos envases fabricados en poliestireno expandido (Telgopor®).



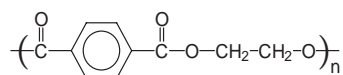
**Figura 5.8.** Caja y parabrisas de automóvil construidos en PMMA.



**Figura 5.9.** Diversas botellas descartables fabricadas en PET.

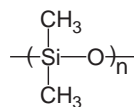
## 9. Polietilentreftalato (PET)

Este copolímero es un éster sintetizado por la condensación entre el 1,2-etanodiol y el ácido tereftálico (ácido 1,4-bencenodicarboxílico). Es un polímero resistente al calor y a los ácidos, pero no a los álcalis. Se lo puede fabricar en forma de hilos dando fibras fuertes y flexibles, aunque también se lo fabrica en forma de películas. Tiene un alto punto de fusión. Se lo utiliza como fibra para la confección de ropa, cortinas, sábanas, manteles, etc., siendo las telas de PET poco arrugables. También, se lo emplea para fabricar cintas transportadoras, aislantes eléctricos, sogas, etc. Se utiliza para bandejas para hornos convencionales o microondas, pero su principal uso es en la fabricación de botellas. Por su impermeabilidad a los gases, el PET abarca casi el 100% del mercado de botellas no retornables de bebidas gaseosas (**Figura 5.9**).



## 10. Siliconas

La cadena principal de estos polímeros no contiene átomos de carbono sino de oxígeno y silicio. Se obtienen a partir de la condensación de dihidroxisilanos, dando lugar a la formación de enlaces Si-O que son muy estables, aún a altas temperaturas. Unido a los átomos de silicio se encuentran grupos alquílicos del tipo  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  y las características del polímero dependen de estos grupos, pudiendo obtenerse desde aceites hasta gomas, que son mucho más resistentes al calor y a los reactivos químicos que polímeros equivalentes derivados del carbono. Entre los usos habituales, se lo emplea como dieléctrico por sus propiedades aislantes, como adhesivo, sellador y lubricante. Como biomaterial tiene aplicación en la fabricación de prótesis y reemplazos de vasos sanguíneos.



## □ 5.3 Degradación de polímeros

**Se denomina degradación a cualquier cambio no deseado en las propiedades, que ocurre luego de que un material ha sido puesto en servicio.** Para el caso de los materiales fabricados con polímeros sintéticos, es necesario conocer los procesos que llevan a su degradación no sólo para establecer y, eventualmente, extender su durabilidad, sino también para permitir su destrucción deliberada, transformación o reciclado una vez que finalizó la vida útil para la cual han sido diseñados, evitando de esa manera problemas de contaminación ambiental.



Hay varios ejemplos cotidianos de los efectos de la degradación de materiales poliméricos. El polietileno (PE) se hace quebradizo cuando se encuentra sometido a temperatura mayor que la ambiente en atmósfera de oxígeno (aumenta su fragilidad y se fragmentan las cadenas); el policloruro de vinilo (PVC) se colorea después de períodos prolongados a la intemperie (se deshidrohalogena dando insaturaciones en la cadena), y el caucho se reblandece y hace pegajoso por rotura de las cadenas causada por agentes oxidantes.

Al hablar de degradación de polímeros nos referiremos a procesos irreversibles que se producen sobre los mismos y que conllevan a la modificación de su estructura química como así también de sus propiedades físicas. Debido a la complejidad química de los polímeros, muchos de los mecanismos de degradación involucrados no se conocen en profundidad, sin embargo, a continuación se describirán una serie de aspectos elementales de dichos procesos degradativos.

---

### 5.3.1 Agentes ambientales

---

Para facilitar el análisis, los agentes degradativos se clasifican en químicos y energéticos, abarcando en este último grupo la acción de la temperatura, de la radiación electromagnética y de factores mecánicos. En los casos reales, todos estos agentes actúan simultáneamente; sin embargo, a nivel de laboratorio es donde se los puede hacer actuar individualmente, y de esa forma poder estudiarlos y analizarlos.

---

#### 5.3.1.1 Agentes químicos

---

Este tema es imposible de condensar o resumir debido a la gran variedad de especies químicas y de polímeros existentes. Muchos reactivos químicos atacan a los polímeros y las reacciones que ordinariamente ocurren con moléculas pequeñas (monómeros) también ocurren en polímeros. Los polímeros comunes, polietileno y polipropileno, son relativamente inertes frente a los productos químicos, pero son atacados por reactivos químicos muy agresivos como lo es, por ejemplo, el gas cloro.

El agua, como agente químico, provoca un proceso denominado hidrólisis, que es especialmente importante en polímeros cuyos grupos funcionales presentan cierta tendencia a reaccionar con el agua, como son los grupos éster y amida. Esta hidrólisis necesita de la participación de ácidos o bases, que actúan como catalizadores, para que la reacción ocurra a tiempos cortos. Es por eso que la susceptibilidad de un polímero frente a la hidrólisis está influido por la contaminación ambiental. Entre los contaminantes más difundidos están los óxidos de azufre y de nitrógeno que, disueltos en agua, generan compuestos ácidos que, aunque por sí solos no inducen a la degradación de los polímeros, pueden catalizar los procesos de hidrólisis que sí producen la degradación de los mismos.

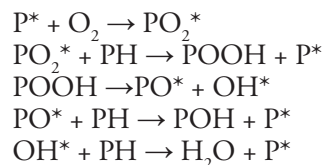
Dentro de los agentes químicos, el más importante es el oxígeno. Todos los materiales poliméricos reaccionan con él, especialmente a altas temperaturas, aunque su efecto se hace sentir aún a temperatura ambiente. A este proceso se lo denomina autooxidación. A temperaturas entre 25°C y 150°C, el mecanismo de autooxidación implica una reacción en cadena, que comienza con la formación de un radical libre del polímero (P\*). Este radical libre, del cual se desconoce con precisión cómo y por qué aparece, pero que está asociado a la presencia de oxígeno, calor y/o luz, es un polímero al cual se le ha sustraído un electrón, y por lo tanto, a alguno de sus átomos le queda un electrón sin compartir (simbolizado como \*) que lo hace particularmente reactivo. Estos radicales posteriormente reaccionan con el oxígeno presente (O<sub>2</sub>), generando un nuevo radical (P-O<sub>2</sub>\*) el que a su vez, para estabilizarse, ataca a otra cadena polimérica (PH) sustrayéndole un hidrógeno, y generando otro nuevo radical (P\*), que continuará reaccionando. Analizando las ecuaciones de todas las reacciones involucradas, se puede apreciar que por cada radical polimérico inicialmente formado, se atacan varias cadenas poliméricas, que a su vez generan otros tantos radicales nuevos.

Formación de radicales de polímeros

Reacción de iniciación



Reacciones de propagación



Se puede observar que, por cada radical polímero generado (P\*), se atacan 3 cadenas poliméricas (PH). Esto es lo que se denomina proceso autocatalítico. El proceso de autooxidación de los polímeros está a menudo acompañado de otras reacciones de rotura de la cadena, con lo que se reduce el peso molecular, y esta disminución se manifiesta negativamente en las propiedades útiles de los polímeros. En una primera etapa, no se observan cambios en el material pero, microscópicamente, a medida que transcurre el tiempo, se produce una disminución de las propiedades del polímero hasta dejarlo inutilizable, en algunos casos. Para evitar este fenómeno se le agregan a los polímeros materiales antioxidantes, de manera de retrasar este proceso lo más posible.

Existe otro mecanismo de degradación químico que está relacionado con la presencia de hongos o microorganismos que generan una acción depolimerizante y que se denomina biodegradación. En general este tipo de degradación es importante en polímeros de origen natural (lana, seda, celulosa, etc.) puesto que los microorganismos son capaces de hidrolizar los enlaces específicos de las moléculas naturales, pero no suelen atacar a las cadenas de la mayoría de los polímeros sintéticos. Estos son, generalmente, estables a la acción biodegradable y solamente los materiales susceptibles de hidrolizarse (reaccionar con el agua) son propensos a la biodegradación.

### 5.3.1.2 Agentes energéticos

Como se mencionó anteriormente, los factores energéticos pueden deberse a la acción de la temperatura (*degradación térmica*), de la radiación electromagnética (*fotodegradación*) o de factores mecánicos (*degradación mecánica*). A continuación se hará una breve descripción del comportamiento de los polímeros frente a la acción de estos agentes.

#### 5.3.1.2.a Degradación térmica

La mayor parte de los polímeros orgánicos no son estables al ser expuestos durante largos períodos de tiempo a temperaturas superiores a 200°C. Esto ocurre en presencia de oxígeno (que puede dar lugar al proceso de autooxidación, ya mencionado, con el agravante de una alta temperatura) pero así también en atmósferas inertes.

La degradación térmica consiste en la rotura de las cadenas del polímero ocasionado por la acción de la temperatura. Una evidencia de ello es que, en algunos casos, esta degradación lleva a la producción de compuestos gaseosos que se pone de manifiesto por la disminución del peso del material. La facilidad de un polímero a ser degradado térmicamente depende fundamentalmente de la magnitud de la energía de los enlaces presentes en la molécula. De esta manera, compuestos que en su molécula tienen enlaces muy resistentes (que necesitan alta energía para su rotura) como lo es el caso del enlace C-F en las moléculas de Teflón®, serán más estables térmicamente que aquellas moléculas que contienen principalmente enlaces C-H, que necesitan menor energía para su rotura,

El proceso de degradación térmica (a veces denominado pirólisis) está caracterizado por una serie de índices experimentales como lo son la temperatura inicial de degradación ( $T_d$ ) y la temperatura media de descomposición ( $T_m$ ). La primera, es la temperatura a la cual el material pierde el 10% de una propiedad física que interese (resistencia a la tracción, resistencia al impacto, etc.) mientras que la segunda, es la temperatura a la cual el material pierde el 50% de su peso luego de ser calentado durante 30 minutos.

La **tabla 5.1** muestra estas temperaturas de referencia para algunos polímeros de uso frecuente.

En la polimerización por adición, la reacción de propagación (o crecimiento) de la cadena es reversible y existe una temperatura por encima de la cual se favorece la depolimerización. Esto es equivalente a comenzar a romper los eslabones en una cadena.

**TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DE  
ALGUNOS POLÍMEROS.** TABLA 5.1

POLIMERO	$T_d$ (°C)	$T_m$ (°C)
Polietileno (PP)	380	404
Polipropileno (PP)	320	387
Cloruro de Polivinilo (PVC)	170	270
Poliestireno (PS)	327	364
Polimetilmetacrilato (PMMA)	280	337
Politetrafluoretileno (PTFE)	-	509
Poliacrilonitrilo	290	450
Nylon 6,6	350	430
Polietilentereftalato (PET)	380	450

$T_d$  = Temperatura inicial de descomposición;  
 $T_m$  = Temperatura media de descomposición

En algunos casos, esta rotura se produce en el monómero ubicado al final de la cadena, de manera que el polímero se va “desarmando” de a una unidad monomérica por vez; mientras que en otros casos, la reacción de termodescomposición no comienza en los grupos terminales sino que lo hace al azar, en unidades intermedias, de modo que la cadena se fragmenta en trozos de distintos tamaños.

La degradación térmica no ocurre únicamente sobre los polímeros de adición, ya que los de condensación también se descomponen al calentarse. Por ejemplo los poliésteres como el polietilentereftalato (PET), que es muy estable, se descompone a temperaturas entre 300 y 550°C, dando principalmente CO<sub>2</sub> y otros compuestos orgánicos.

### 5.3.1.2.b Degradación fotoquímica

Previo al desarrollo de la degradación fotoquímica, es necesario hacer referencia al denominado “Espectro Electromagnético”. La luz visible, que es una radiación electromagnética, está caracterizada por ondas cuyas longitudes están comprendidas entre aproximadamente 400 y 700 nm. Sin embargo, la luz visible es sólo una parte del denominado “espectro electromagnético” (Figura 5.10). El espectro completo abarca desde longitudes de onda muy cortas (del orden de 1 pm), que corresponden a los rayos γ, hasta longitudes de onda tan grandes como 10 km, que corresponden a las ondas de radio.

Otra forma de caracterizar al espectro electromagnético, es utilizar la frecuencia de la radiación ( $\nu$ ) en vez de la longitud de onda ( $\lambda$ ). Ambas magnitudes están relacionadas entre sí por la velocidad de la luz ( $c$ ):

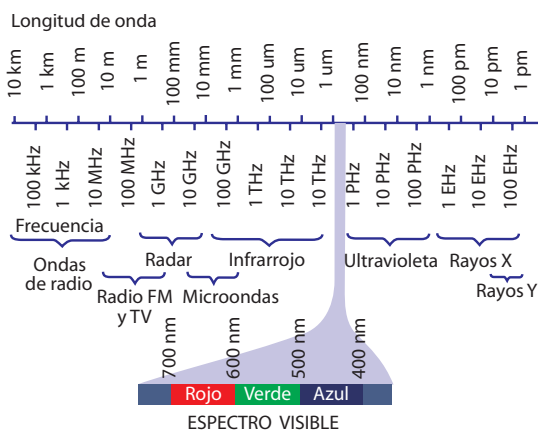
$$\lambda \cdot \nu = c = 3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$$

A su vez, cada radiación trae asociada su propia energía que se relaciona con la frecuencia de la radiación a través de la denominada constante de Planck ( $h$ ):

$$\frac{E}{\nu} = h = 6,62 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$$

de forma tal que para bajas frecuencias (grandes longitudes de onda) la radiación posee baja energía, como es el caso de las ondas de radio o de TV; mientras que para altas frecuencias (o pequeñas longitudes de onda), la radiación posee alta energía, como es el caso de los Rayos X o la radiación γ.

Cuando la energía que incide sobre los polímeros (en particular, sobre alguno de sus enlaces) es igual o superior a la que corresponde a la de disociación de los enlaces covalentes, se produce la rotura de los mismos con la disminución de la longitud de la cadena



**Figura 5.10.** Espectro electromagnético mostrando las longitudes de onda y frecuencias características de una serie de radiaciones.

del polímero y, por consiguiente, de su peso molecular. Si bien es cierto que la radiación incidente sobre un material puede ser transmitida, refractada o dispersada, si es absorbida localmente por un polímero, puede ocurrir esta disociación. Cuando la radiación involucrada es la ultravioleta o la gama, estas disociaciones son mucho más probables, y la probabilidad de penetración dentro del material también se incrementa al incrementar la frecuencia (y con ello, la energía de la radiación).

El fenómeno a través del cual las cadenas poliméricas se degradan debido a la incidencia sobre ellas de la radiación electromagnética, se denomina “degradación fotoquímica” y al efecto combinado de ella con otros factores ambientales (presencia de oxígeno, temperatura, humedad, etc.) se la denomina *weathering*.

En la mayoría de las reacciones químicas ordinarias, las energías requeridas para romper enlaces covalentes simples corresponde a radiación de longitudes de onda de 710 nm a 290 nm. Esto significa que la radiación en la región del ultravioleta cercano (300-400 nm) es suficientemente energética como para romper la mayoría de los enlaces covalentes simples, excepto los muy fuertes como C-H e O-H.

La mayoría de los polímeros sintéticos puros (PE, PP, PVC, etc.) no absorben a longitudes de onda mayores a 300 nm debido a una característica de su estructura y por lo tanto, no serían afectados por la luz solar. Sin embargo, estos mismos polímeros, a menudo se degradan cuando se los somete a la luz solar, debido a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas o a defectos presentes en su estructura, los cuales absorben luz e inician la degradación. La ruptura de cadena o la formación de radicales libres es seguida por fragilización (aumento de rigidez) debido a entrecruzamientos, sumado a otras reacciones secundarias que ocurren, especialmente, en presencia de oxígeno, y que causa la posterior degradación del polímero. Las propiedades mecánicas se deterioran drásticamente, lo mismo que el aspecto físico de los polímeros. La **figura 5.11** muestra al aspecto de una maceta de PP expuesta a la luz solar durante 10 años. Se puede apreciar el aspecto rugoso de su superficie (originalmente era brillante), la presencia de fisuras por un aumento de la rigidez del material (fragilización) y la decoloración sufrida.



**Figura 5.11.** *Weathering* sufrido por una maceta de PP expuesta a la intemperie durante 10 años. Se observan fisuras, decoloración y cambios en la textura del material.

### 5.3.1.2.c Degradación mecánica

La degradación mecánica es debida a todas las reacciones químicas que tienen lugar como consecuencia de la aplicación de una tensión al material polimérico. Esta tensión mecánica generalmente está asociada con la maquinaria empleada en la etapa de procesamiento de estos materiales como ser inyectoras o extrusoras; y en la etapa de transformado (molienda, corte, etc.).

Para que ocurra degradación mecánica, la tensión a la que deben estar sometidos los polímeros debe superar un umbral crítico que está determinado por la energía de rotura de los enlaces. Todo depende de si el material puede disipar esa energía en otra forma que no sea romper sus enlaces.

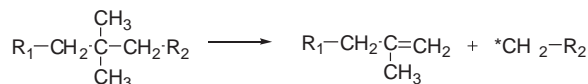
En ausencia de oxígeno, bajo el efecto de las tensiones mecánicas pueden generarse varios radicales que, posteriormente, atacan a la matriz y llevan a más reacciones de rotura a través de reacciones por radicales. En presencia de oxígeno, aún a bajas temperaturas, puede haber conversión a radicales peróxidos ( $P-O_2^*$ ) cuyo efecto ya se vio al tratar el tema de los agentes químicos. Las variables que deben tenerse en cuenta son la temperatura, el tiempo y el torque aplicado.

### 5.3.2 Consecuencias de la degradación sobre la cadena de los polímeros

Algunos efectos degradativos que pueden ocurrir sobre la cadena principal son: rotura de la cadena, depolimerización, entrecruzamiento, cambio de enlaces y cambio de grupos laterales.

#### 1. Rotura de la cadena

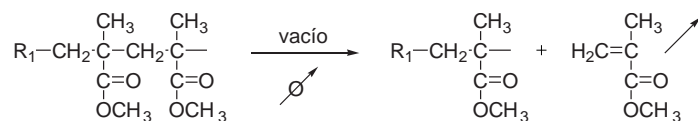
Es posible que dentro de una cadena polimérica los enlaces se rompan al azar. Cada rotura de enlace crea dos moléculas más pequeñas y disminuye el peso molecular promedio.



La hidrólisis de un poliéster es un buen ejemplo de un proceso de rotura al azar. Las estructuras más susceptibles a este tipo de fenómeno son los poliésteres, el polipropileno y el polimetilmetacrilato.

#### 2. Depolimerización

La depolimerización, también, produce una disminución en el peso molecular. Algunos ejemplos comunes son simplemente reacciones de polimerización a la inversa. En algunos casos es posible, casi, una regeneración completa del monómero. Por ese motivo, la depolimerización es usada en algunos casos para recuperar monómeros de restos de polímeros. Por ejemplo, el metacrilato puede recuperarse en buena proporción y en alta pureza a partir del polímero, empleando bajas presiones, altas temperaturas y una fuente de radicales.



El poliestireno también depolimeriza en estas condiciones, pero el monómero original es barato y no tienen sentido práctico una regeneración comercial a partir del polímero de desecho.

#### 3. Entrecruzamiento

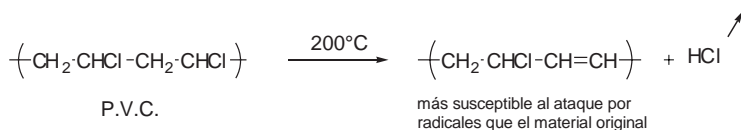
A pesar de que el entrecruzamiento es una reacción útil para hacer un material tridimensional y estable a alta temperatura, puede haber consecuencias no deseadas cuando este fenómeno ocurre después de que el material está en servicio.



El polietileno es un ejemplo de entrecruzamiento deseado y no deseado. El polímero fundido ( $\approx 140^\circ\text{C}$ ) se mezcla con un peróxido y el producto final debido al entrecruzamiento de cadenas es un polímero muy útil como aislante eléctrico de alta temperatura. Este entrecruzamiento también puede ser inducido por radiación gamma. Sin embargo, el mismo polietileno en forma de películas puede sufrir un ataque lento del oxígeno del aire en presencia de luz solar y producir entrecruzamiento, el cual en este caso es acompañado por la incorporación de oxígeno para dar grupos polares y de rotura de cadena. El resultado final es un polímero frágil con pobres propiedades ópticas y eléctricas.

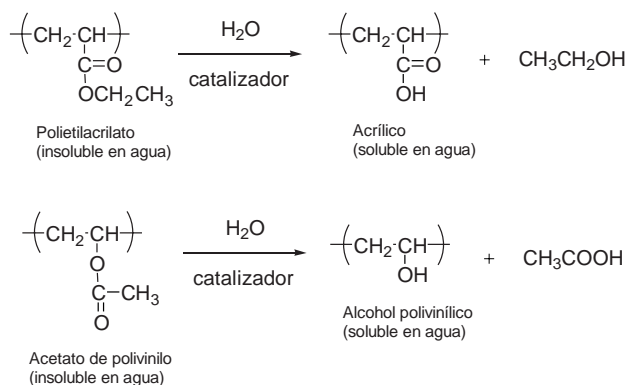
#### 4. Cambio de enlaces

En ciertas ocasiones, pueden producirse cambios en la cadena principal del polímero sin rotura o entrecruzamiento. Por ejemplo, el PVC calentado por encima de  $200^\circ\text{C}$  en ausencia de estabilizantes libera copiosas cantidades de HCl después de pocos minutos. El efecto primario es la deshidrohalogenación, la cual cambia la estructura de la cadena principal. La estructura resultante es altamente reactiva y más rígida que el polímero original



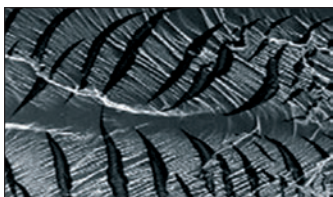
#### 5. Cambio de grupos laterales

Las reacciones en las cadenas laterales pueden llevarse a cabo sin alterar el peso molecular o la rigidez de la cadena y esto trae aparejado un cambio en la solubilidad, compatibilidad, color, propiedades mecánicas y eléctricas. Las cadenas principales del polietilacrilato o polivinilacetato, por ejemplo, no son afectadas por hidrólisis; pero sí sus cadenas laterales que pueden transformarse en grupos solubles en agua. Esto resulta en un cambio no deseado, si los polímeros van a ser usados como revestimientos protectores insolubles en agua.





**Figura 5.12.** *Crazing sobre un parabrisas de automóvil fabricado de policarbonato.*



**Figura 5.13.** *Fisuras sobre una pieza de Policarbonato que sufrió "Environmental Stress Failure".*

### 5.3.3. Un tipo especial de degradación: *Environmental Stress Failure* (ESF)

Este fenómeno podría ser traducido como "Fallas generadas por las tensiones y el medio ambiente"; es un proceso que sufren muchos materiales poliméricos cuando están tensionados mecánicamente y en presencia de determinados líquidos. Esto da como consecuencia la formación de grietas (crazes) o fisuras (**Figura 5.12** y **Figura 5.13**, respectivamente). En el primer caso, el material puede continuar soportando cargas, mientras que en el segundo, el material se fractura por la acción de dichas cargas. Las cargas mecánicas requeridas para que este fenómeno ocurra, son siempre mucho menores que las requeridas para que la fractura se produzca en aire y lo llamativo es que los líquidos que promueven estas fallas son, generalmente, productos químicos inertes frente a los polímeros.

Los casos más frecuentes de este fenómeno se produjeron en cañerías de redes de distribución de gas natural fabricadas en polietileno, tema que ha sido de interés práctico desde la década del 50, y muchos de los desarrollos posteriores sobre este polímero se basaron en mejorar la resistencia del material a este fenómeno.

### 5.3.4 Protección contra la degradación de polímeros

La degradación es el resultado de reacciones químicas irreversibles o cambios físicos que, finalmente, llevan a la falla total del material. Para muchas aplicaciones, la degradación debe ser inhibida por estabilizantes para asegurar cierta vida útil. Estos estabilizantes incluyen agentes antioxidantes, protección contra la radiación electromagnética (en especial ultravioleta), protección contra el ozono y protección frente a la combustión.

- *Agentes antioxidantes*

Ya que la oxidación es un proceso en cadena por radicales libres, es de esperar que los mejores agentes antioxidantes sean aquellos que se combinen con radicales libres para dar especies estables incapaces de reacciones posteriores. La siguiente reacción es un ejemplo de cómo un agente antioxidante reacciona con un radical libre  $R-O_2^*$  y lo inhibe para reacciones posteriores:



Deben hacerse dos consideraciones importantes al seleccionar los antioxidantes: la toxicidad y la posible generación de productos coloreados.

La manera de prevenir la fotooxidación y de estabilizar el polímero es adicionándole un compuesto que actúe como filtro absorbente de la luz (por ejemplo rutilo  $TiO_2$ ) o bien

añadiendo un compuesto que actúe como agente de transferencia de energía y desactive al polímero antes de que éste inicie la secuencia de procesos fotoquímicos secundarios que conducen a la oxidación.

Todos los polímeros son susceptibles a la degradación por oxidación térmica, a pesar de que en algunos casos no se producen variaciones considerables en sus propiedades. La protección se logra mediante la incorporación de aditivos. La sensibilidad de un polímero a la oxidación térmica es un factor importante al seleccionar el estabilizante y la concentración a usar.

Los antioxidantes preventivos son aquellos que resultan efectivos en la inhibición de la etapa de iniciación de la reacción en cadena. Cuando dos o más antioxidantes que funcionan por el mismo mecanismo se agregan al polímero (que es lo que ocurre cuando un polímero no permite solubilizar la cantidad necesaria de un solo aditivo), se denomina *efecto aditivo*. Cuando dos o más aditivos sólo son efectivos actuando solos, pero en mezcla pierden su habilidad para proteger al polímero (por ejemplo negro de humo más aminas) se denomina efecto antagónico. Finalmente, cuando entre antioxidantes se produce acción cooperativa para producir mayor protección por la suma de efectos, se denomina sinergismo.

- *Protección contra la radiación ultravioleta*

Cualquier aditivo que prevenga la penetración de luz ultravioleta en un material polimérico será efectivo como protector. El negro de humo es uno de los ejemplos típicos, sin embargo, no se lo puede emplear en formulaciones transparentes o claras. En este último caso se usan absorbedores UV que absorben la radiación dañina y que se disipa de alguna manera sin causar degradación (calor, fluorescencia o fosforescencia, etc.).

- *Protección contra el ozono*

El ozono también ataca a los polímeros. A diferencia del oxígeno molecular, el ozono se adiciona directamente a los dobles enlaces presentes en la cadena polimérica y provoca la rotura de la cadena. La concentración de ozono en aire, en condiciones normales, es de hasta 20 partes por 100 millones de partes de aire, pudiendo ser mayor en ambientes contaminados. Es necesario estabilizar contra el ozono a aquellos materiales con alta cantidad de dobles enlaces en su estructura. Los cambios físicos que se notan en el polímero son picado, erosión y decoloración, mientras que los cambios químicos son rotura de cadena y oxidación. Algunos compuestos antiozono son efectivos porque forman una barrera superficial a la difusión de ozono.

- *Protección contra la combustión*

Todos los polímeros se queman en presencia de oxígeno cuando se exponen a suficiente calor, generando gases que pueden ser tóxicos o agresivos. Por ejemplo, en el caso del PVC se libera cloruro de hidrógeno que es altamente corrosivo en presencia de humedad. Todos los polímeros, al quemarse en presencia limitada de oxígeno, liberan CO, que es muy tóxico. Para evitar en buena medida estos efectos, se efectúan cambios en la estructura del polímero pero, paralelamente, se producen modificaciones en algunas de las propiedades de los mismos.

### 5.3.5 Degradación deliberada de polímeros. Reciclaje

El uso tan extendido de los plásticos ha provocado un problema que aún no se ha podido evitar, aunque sí podemos tomar algunas medidas que están a nuestro alcance para disminuir al mínimo sus efectos: la contaminación por desperdicios no degradables. En efecto, los plásticos, al contrario del papel, no son degradables o son degradados muy lentamente por la acción del tiempo o de los microorganismos. Se calcula que una bolsa de polietileno puede tardar unos 240 años en alterarse. En otras palabras, los residuos plásticos, contribuyen a la contaminación del medio ambiente ya que, por ejemplo, se estima que alrededor del 60% de los restos que se encuentran en las costas son materiales plásticos. En los países industrializados, el 4% de los desperdicios sólidos que se depositan en los basureros corresponden a plásticos no degradables. Ese porcentaje, si bien parece pequeño, representa miles de toneladas (**Figura 5.14**).

En la actualidad, alrededor del 10% de los residuos plásticos son incinerados, y esto presenta el inconveniente de la posible emisión de gases tóxicos, especialmente si se trata de la incineración de PVC, que produce cloruro de hidrógeno (un gas altamente tóxico y que disuelto en agua genera ácido clorhídrico, altamente corrosivo). En las plantas modernas de incineración, el riesgo medioambiental está minimizado. Además, se debe tener en cuenta que el calor producido en la combustión de los residuos plásticos es elevado, por lo que su incineración en plantas de recuperación de energía sería una opción razonable.



**Figura 5.14.** Desechos plásticos no degradables contaminando el medio ambiente.

El procedimiento menos riesgoso para el medio ambiente es el reciclado. Esta opción sólo se aplica al 1% de los residuos plásticos, frente al 20% del papel o el 30% del aluminio. Para la etapa inicial de la separación se aprovechan las distintas propiedades de los diferentes tipos de plásticos, como por ejemplo la densidad. Otra opción se basa en el hecho de la diferente solubilidad de los plásticos en solventes orgánicos a distintas temperaturas. Los plásticos termorrígidos, que no se ablandan por el calor, se reducen a polvo y son utilizados como material de relleno en construcción. Los materiales termoplásticos pueden ser fundidos y vueltos a moldear

para fabricar otros objetos. Una vez separados los diferentes plásticos, se procede a reciclarlos en forma mecánica, donde se mantiene la estructura del polímero; o en forma química, en la que se degrada la estructura del polímero en productos de baja masa molecular. Durante el reciclado, los plásticos pueden contaminarse con otros materiales y transformarse en productos de baja calidad, por lo que no es aconsejable que se utilicen para contener alimentos.

Los plásticos degradables son aquellos que sufren un cambio significativo en su estructura química bajo condiciones ambientales específicas, resultando en la pérdida de propiedades. En particular, un plástico es biodegradable cuando su degradación resulta de la acción de microorganismos de presencia natural tales como hongos, bacterias y algas. Otra definición de plásticos biodegradables es que son materiales poliméricos los cuales son transformados en compuestos de bajo peso molecular donde, al menos un paso en los procesos de degradación, es a través del metabolismo en presencia de organismos presentes naturalmente. Cada vez es más acuciante la necesidad de contar con polímeros biodegradables. Por ese motivo, gran cantidad de empresas en el mundo se están dedicando a la investigación y fabricación de los mismos. En muchos casos, estos plásticos se fabrican incorporando sustancias naturales como el almidón, que sí son biodegradables. Cuando ciertos microorganismos degradan el almidón, se forman estructuras porosas que aceleran los procesos de oxidación del polímero y disminuyen su resistencia mecánica, lo que facilita su pulverización. Además, existen plásticos fotodegradables en cuya fabricación se han incorporado compuestos fotosensibles, de modo que su exposición prolongada a la luz ultravioleta de la radiación solar provoca su degradación, aunque esta alternativa es algo costosa, lo que impide su utilización masiva. También se sintetizan a partir de otras moléculas naturales, como lo es el ácido láctico, obtenido de fuentes renovables como el maíz, el trigo y la papa y que tienen aplicaciones para envases de alimentos, juguetes, cortinas, manteles, etc.

La tendencia actual es la de prohibir la entrega en los supermercados de bolsas de material no degradable. A tal efecto se emplean en la fabricación de dichas bolsas, polímeros denominados oxo-biodegradables. Para su fabricación, sólo se requiere del agregado de un aditivo durante el proceso de extrusión de la bolsa. Este aditivo posteriormente rompe los enlaces carbono-carbono. Esto determina el inicio de la oxo-biodegradación, que es un proceso que consta de dos etapas: en la primera se degrada el plástico en pequeños fragmentos al entrar en contacto con el oxígeno, calor o luz ultravioleta. Estos fragmentos absorben humedad creando el ambiente propicio para el desarrollo de microorganismos naturales. En la segunda etapa, estos microorganismos degradan las moléculas de los materiales oxidados, generando la biodegradación y produciendo agua, dióxido de carbono y biomasa. Todo el proceso dura aproximadamente 120 días.

Frente a los problemas que ocasiona la degradación de plásticos, se podría pensar en utilizar materiales naturales como el papel o la madera. Sin embargo, si bien existen artefactos y construcciones muy antiguos de madera, hay que tener en cuenta que, dependiendo de las condiciones medioambientales, la madera puede sufrir un importante proceso degradativo, el cual sólo podrá evitarse mediante el uso de ciertas medidas preventivas. ¿Sabían, por ejemplo, que para que la madera se mantenga inalterada es mejor almacenarla totalmente sumergida en agua dulce que al aire libre? ¿Se imaginan por qué ocurre esto? En el próximo capítulo lo entenderemos.