

---

# LA DEGRADACION DE LOS PLASTICOS

**BEATRIZ POSADA BUSTAMANTE**

## **RESUMEN**

A partir de las definiciones sumarias de lo que son los polímeros se muestran los principales agentes que causan su degradación. Dada la importancia de los plásticos y sus múltiples aplicaciones se pretende mostrar las limitaciones que tienen, de acuerdo con los diferentes mecanismos de deterioro. Se quiere llamar la atención sobre una adecuada selección de estos materiales de acuerdo con sus aplicaciones. Así mismo se busca concientizar a los fabricantes sobre la calidad que deben tener sus productos.

Se analiza brevemente la degradación térmica, por radiaciones, la mecánica, la química y la biológica. Finalmente se analiza la biodegradabilidad y las posibilidades de los plásticos biodegradables.

## **1. MATERIALES ORGANICOS**

Los polímeros (que incluyen plásticos y elastómeros) son los principales materiales orgánicos, entre los cuales hay que mencionar los naturales como la madera, el cuero, el papel, los textiles, los adhesivos y los colorantes de los textiles.

Los polímeros están constituidos por macromoléculas de peso molecular alto, las cuales son

series repetitivas de unidades estructurales más pequeñas, llamadas meros o monómeros. Ya se ha dicho que los polímeros pueden ser de origen natural y derivarse de plantas, animales o sustancias minerales, como la celulosa, la lana y el asbesto, o también se pueden crear artificialmente a partir de productos petroquímicos o siliconas. Los polímeros se pueden clasificar de acuerdo con el tamaño de la molécula o según si su estructura es orgánica o no. La principal división de los polímeros es en plásticos y elastómeros, véase **Tabla 1**.

Las clasificaciones de los polímeros se pueden basar también en la estructura, el estado físico, la composición química, el uso final o la reacción con el ambiente.

De acuerdo con la estructura se puede decir si el polímero es una masa de moléculas separables o es una red macroscópica. Si es lineal o tiene ramificaciones. Si es una sucesión de unidades orientadas aleatoriamente o si tienen una orientación espacial preferente.

---

BEATRIZ POSADA BUSTAMANTE. Ingeniera Metalúrgica. Universidad de Antioquia. Profesora actual del área de materiales, Departamento de Producción.

**TABLA 1**  
**Principales familias de los polímeros**

POLIMERO	FAMILIA
Plásticos	Polietileno Polipropileno Poliestireno Cloruro de polivinilo (PVC) Politetrafluoroetileno (Teflón) ABS (Lustran) Poliamidas (Nylon) Acrílicos (Pexiglas, Perpex, Lucite) Acetatos Acetatos de celulosa Policarbonatos Poliésteres Fenólicos (Bakelita) Fenólicos laminados (Fórmica) Urea-melamina Uretanos (Espumas) Epóxicos (Araldite) Siliconas
Elastómeros	Isopreno natural Polibutadieno Estireno-butadieno Cloropreno Polisulfuro Poliuretanos Etileno/acrílico

De acuerdo con la estructura se puede decir si el polímero es una masa de moléculas separables o es una red macroscópica. Si es lineal o tiene ramificaciones. Si es una sucesión de unidades orientadas aleatoriamente o si tienen una orientación espacial preferente.

Por el estado físico, las moléculas de los polímeros pueden ser parcialmente cristalinas o completamente desordenadas. El estado desordenado puede ser vítreo y frágil, o puede ser fundido, con la viscosidad característica de un líquido o la elasticidad asociada con un sólido cauchoso. Esto depende de la temperatura, el peso molecular y la estructura química.

La composición química del polímero, es decir, los grupos químicos presentes (etileno, éter, éster, hidroxil, etc.) o la manera de la síntesis (propagación de la cadena, apertura de los anillos, etc.) se pueden usar como medio para clasificar los polímeros.

El uso final hace que a veces los polímeros (llamados a veces resinas) se denominen como fibras, adhesivos, cauchos, plásticos o recubrimientos, aunque el material pueda ser adaptable a todas esas aplicaciones.

En cuanto a la reacción de los plásticos con el ambiente, una buena clasificación es teniendo en cuenta su comportamiento a temperaturas elevadas, dividiéndolos en termoplásticos y termoestables. Los termoplásticos son los materiales que se ablandan y fluyen cuando se les aplica presión y calor. Así, la mayoría de los termoplásticos se puede remodelar varias veces, aunque la degradación química puede limitar el número de ciclos de moldeo. La desventaja es que al utilizarlos, a temperatura elevada, sufren distorsión.

De otro lado, los materiales termoestables, una vez calentados, reaccionan irreversiblemente, de modo que las aplicaciones posteriores de presión y calor no los ablandan ni los hacen fluir. Por eso su temperatura de aplicación superior está por encima de la de moldeo.

Las aplicaciones de los polímeros son tantas que es inútil tratar de resumirlas aquí, baste recordar que se usan en forma masiva reemplazando a los metales, como elementos estructurales, recubrimientos textiles y partes ornamentales, y se presentan como fibras, películas, adhesivos, recubrimientos y espumas.

Sin embargo, el objetivo de estas notas no es el estudio de los diferentes polímeros y sus aplicaciones, tema por demás extenso; solamente se quiere hacer una breve presentación de la manera como estos materiales, tan durables de por sí, se deterioran en las diversas condiciones de uso.

## 2. LA INTERACCION

Degradación es cualquier cambio indeseable en las propiedades, que ocurre después de que el material ha sido puesto en servicio. En el caso de los polímeros la degradación puede afectarlos física, química y(o) mecánicamente. Los agentes que producen cambios en los polímeros rara vez actúan en forma individual. Se puede hablar de los efectos separados del calor, la radiación, las sustancias químicas y la energía mecánica, pero en la práctica, todos cuatro pueden estar presentes en alguna medida. La intemperie, o exposición al aire exterior, pone al material en contacto con el ambiente.

---

**Degradación es cualquier cambio indeseable en las propiedades, que ocurre después de que el material ha sido puesto en servicio. En el caso de los polímeros la degradación puede afectarlos física, química y(o) mecánicamente.**

---

La interacción de un material con su entorno se puede dar de distintas maneras: interacción mecánica (desgaste, deformación o fractura), interacción química, interacción biológica e interacción electroquímica.

La interacción física de un material con el medio en que está, se refiere a efectos de las fuerzas mecánicas y de las radiaciones. Las acciones de las fuerzas se relacionan con las cargas, estáticas o dinámicas, que se imponen a elementos y estructuras.

El desgaste abrasivo ocurre como resultado del impacto de partículas abrasivas suspendidas en un fluido, sea gaseoso o líquido. Cada contacto produce una pequeña marca en la superficie del material y este efecto acumulado llega a ser notable en algunas circunstancias.

De otro lado las condiciones térmicas que rodean a los materiales los afectan de muchas maneras, pueden cambiar su estructura interna, pueden disminuir las tensiones o inducir las y aumentarlas hasta provocar la falla.

La radiación, en todas sus formas, también afecta los materiales y esto puede ir desde la acción de la luz ultravioleta sobre los polímeros, hasta el daño provocado por la radiación electromagnética (microondas, infrarroja, rayos X y rayos gamma) y la radiación fotónica (protones, rayos beta, rayos alfa y neutrones). Las principales, en el caso de la energía nuclear, son los rayos gamma y la radiación protónica. Es redundante insistir sobre los impresionantes efectos que pueden tener sobre la materia.

La interacción química de los materiales con su ambiente puede ser directa o indirecta. En el

primer caso, los átomos del material reaccionan con las especies químicas constitutivas del medio, sean naturales o contaminantes, de una manera a veces irreversible.

La interacción química indirecta ocurre cuando los materiales absorben o adsorben especies químicas que en sí no producen daño, pero que al reaccionar con ellas generan sustancias corrosivas.

Entre los seres vivos y los materiales pueden establecerse diferentes interacciones; sin entrar a considerar el deterioro que causan el hombre y los grandes animales, hay otros organismos cuya acción es más específica.

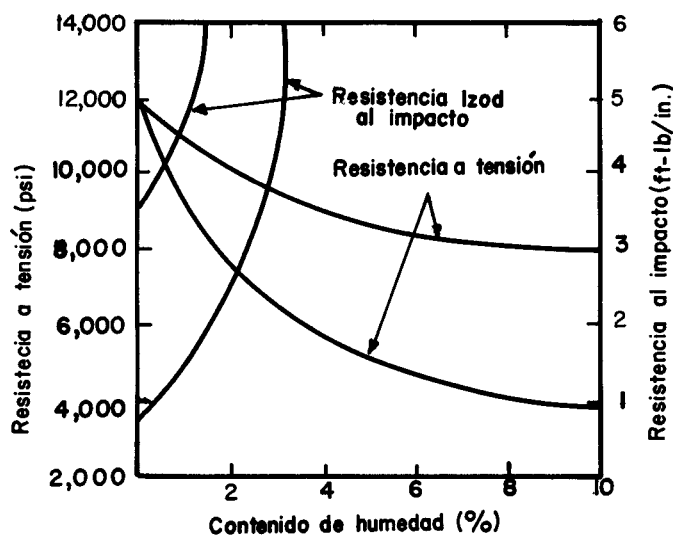
En las aguas, naturales o contaminadas, así como en los suelos, la acción de los microorganismos es bastante agresiva. Hay bacterias aeróbicas y anaeróbicas que tienen un fuerte influjo en la degradación de los materiales y en la corrosión de los metales, principalmente.

La presencia de bacterias anaeróbicas en suelos poco aireados también contribuye significativamente al aceleramiento de la degradación. La mayoría de las bacterias existen en los 30 cm superiores del horizonte del suelo. Cuando se hacen excavaciones y la tierra se mezcla, se introducen bacterias en la porción de relleno de la excavación. Las bacterias anaeróbicas que yacían inactivas en el suelo superficial, se encuentran ahora en un ambiente libre de oxígeno y adecuado para su crecimiento.

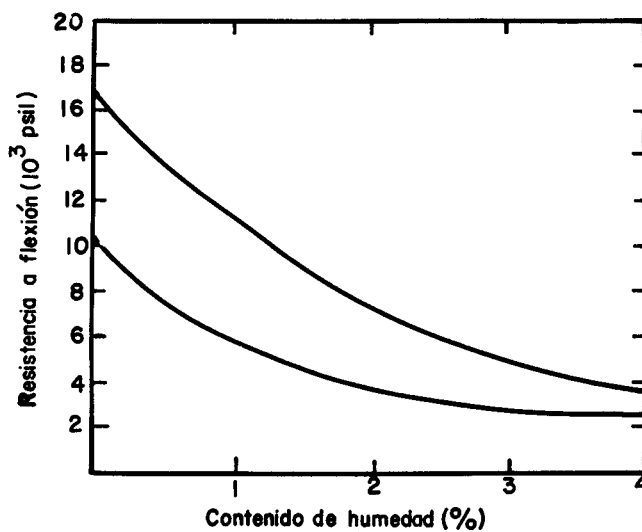
El agua es el disolvente universal, vale decir el corrosivo universal, y se presenta en todos los climas y condiciones, por esta razón sería imposible explicar su acción corrosiva en todos sus aspectos. Aquí sólo se presentan algunas consideraciones sobre los efectos del agua sobre los polímeros. La humedad puede provocar la degradación en ellos, ya que puede quedar atrapada durante los procesos de polimerización o absorberse durante el almacenamiento y el servicio. Como se detallará posteriormente, la presencia de una humedad excesiva puede afectar la estabilidad dimensional y alterar las propiedades mecánicas. Véase Figura 1.

La atmósfera está constituida por nitrógeno con 20% O<sub>2</sub>, 0.03%CO<sub>2</sub>, gases raros (Ar, Ne, Kr, He) y menos de 0.1% H<sub>2</sub>.

**FIGURA 1**  
**Efecto de la humedad sobre las propiedades mecánicas del nylon 66:**  
**(a) Resistencia a la tracción; (b) Resistencia a la flexión [4]**



(a)



(b)

El nitrógeno y los gases inertes no reaccionan con los materiales en condiciones normales, aunque en ciertas circunstancias deben tenerse en cuenta. El oxígeno, como se sabe, es muy importante así como el ozono, peligroso para los polímeros.

El dióxido de azufre es un gas extremadamente reactivo y es el principal estimulante de la agresividad atmosférica. Se origina principalmente al quemar combustibles fósiles, por lo que las industrias y el parque automotor son grandes fuentes emisoras, por eso es el contaminante característico de las atmósferas urbanas e industriales, donde se encuentra mayor velocidad de corrosión

para mayor concentración de SO<sub>2</sub>. El dióxido puede disolverse en el agua (con la cual forma H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S) o puede adsorberse sobre la superficie del material.

De otro lado el H<sub>2</sub>S afecta significativamente las sustancias orgánicas, como las pinturas. Esto a pesar de su baja concentración en la atmósfera.

Otros gases acidulados como óxido nítrico, cloro, ácido clorhídrico, ácidos fluorhídrico, fórmico y acético pueden tener acciones específicas sobre diferentes materiales cuando están presentes. Lo mismo puede suceder con los hidrocarburos

---

diferentes al metano o los aldehídos, que se producen en procesos petroquímicos y de combustión.

El material particulado puede ser perjudicial según la cantidad y composición al promover la condensación y otros efectos fisicoquímicos. Pueden: provocar erosión; formar depósitos o costras y contribuir a aumentar el tiempo de humectación por su capilaridad o higroscopicidad.

**El dióxido de azufre es un gas extremadamente reactivo y es el principal estimulante de la agresividad atmosférica. Se origina principalmente al quemar combustibles fósiles, por lo que las industrias y el parque automotor son grandes fuentes emisoras, por eso es el contaminante característico de las atmósferas urbanas e industriales.**

**Deposición y remoción:** la deposición puede que no sea dañina, pero el lavado frecuente puede serlo.

**Ataque químico directo:** algunos contaminantes pueden reaccionar de manera irreversible.

**Ataque químico indirecto.** Ciertos materiales absorben contaminantes y sufren daño cuando éstos experimentan cambios químicos, por ejemplo el cuero absorbe  $\text{SO}_2$  y lo convierte en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que es dañino.

**Acción biológica.** El moho y las bacterias pueden afectar los materiales de origen orgánico como las telas de algodón y lana

El cuero y el papel pierden resistencia y se desintegran con  $\text{SO}_2$ , lo mismo ocurre con los textiles como algodón, lana, nylon. Este último es famoso por la destrucción de las medias de mujer en ciertos ambientes industriales.

Estos contaminantes también afectan las pinturas orgánicas, sobre todo a las que contienen carbonatos como rellenos.

Los óxidos tipo  $\text{NO}_x$  generados en su mayor parte por los vehículos y la operación de las

termoeléctricas, pueden ser agentes activos en la degradación de los materiales y preludian el ácido nítrico y otros nitratos.

El ozono y el "smog" fotoquímico que se forman químicamente en la atmósfera, afectan el caucho que se agrieta, así como otros elastómeros, también oxidan la plata en películas, decoloran textiles y tintes y atacan las pinturas orgánicas cuando hay radiación ultravioleta.

La acción de las sales marinas es fuerte sobre algunos materiales orgánicos.

### 3. DEGRADACION

A pesar de sus múltiples propiedades, los polímeros, como se ha anotado, tienen grandes limitaciones: se funden o descomponen a temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , se disuelven o se hinchan en los fluidos orgánicos calientes, aunque algunas de estas desventajas son superadas por los polímeros basados en el silicio.

Los materiales no metálicos son, en principio, resistentes al deterioro, en comparación con el acero. En particular son inmunes a la corrosión electroquímica. Los polímeros pueden mostrar una resistencia notable a muchas formas de corrosión; sin embargo, también se degradan en servicio y en ciertas condiciones experimentan deterioro de otras clases; la capacidad de servicio de los plásticos se ve reducida a menudo por el hinchamiento y agrietamiento notables que ocurren en presencia de líquidos orgánicos. Además, los polímeros son atacados, como se ha insistido, por la oxidación, el ozono, la radiación ultravioleta y la humedad.

La degradación de los polímeros se refiere cambio en las propiedades físicas causada por las reacciones que escinden los enlaces. De acuerdo con el modo de iniciación, puede ser degradación térmica, mecánica, química, fotoquímica, química radiante y biológica.

Entre los muchos agentes que pueden causar degradación de los polímeros están aquellos con naturaleza física, como las cargas, el calor y la luz, y aquellos que se caracterizan por sus efectos químicos, como la oxidación y la hidrólisis.

Además, una designación dada, como la de **polietileno**, comprende una extensa gama de sustancias cuyas propiedades varían en forma

notable las propiedades específicas de un polímero dado; por ejemplo, el negro de humo imparte al polietileno de alta densidad y excelente resistencia contra la luz del sol. En vista de estas complejidades, con frecuencia se obtienen datos cuantitativos acerca del deterioro de los materiales poliméricos mediante pruebas controladas en condiciones parecidas a las encontradas en servicio. Pueden ser útiles las comparaciones cualitativas de diversos polímeros dadas en las tablas que se presentan en este trabajo.

#### 4. DEGRADACION TERMICA

Las macromoléculas orgánicas son estables solamente por debajo de ciertas temperaturas límites, entre 100 y 200°C, y en casos especiales unos pocos centenares de grados por encima. Si la temperatura se eleva demasiado las moléculas se descomponen en fragmentos pequeños (radicales libres, iones libres, H<sub>2</sub>, CO, etc.). Esto se debe a que las uniones son covalentes y tienen una resistencia limitada, que es vencida por el calor.

La estabilidad térmica de un material plástico depende de dos mecanismos. El primero es un proceso reversible y representa el ablandamiento del material al aumentar la temperatura. La magnitud de este proceso solamente depende de la temperatura. Sin embargo, la determinación de cambios reversibles en las propiedades incluye un factor temporal debido a la relajación del plástico.

El segundo mecanismo es la descomposición irreversible de la sustancia debido al calor. Este proceso depende tanto de la temperatura como del tiempo y está afectado por otros factores como la atmósfera circundante.

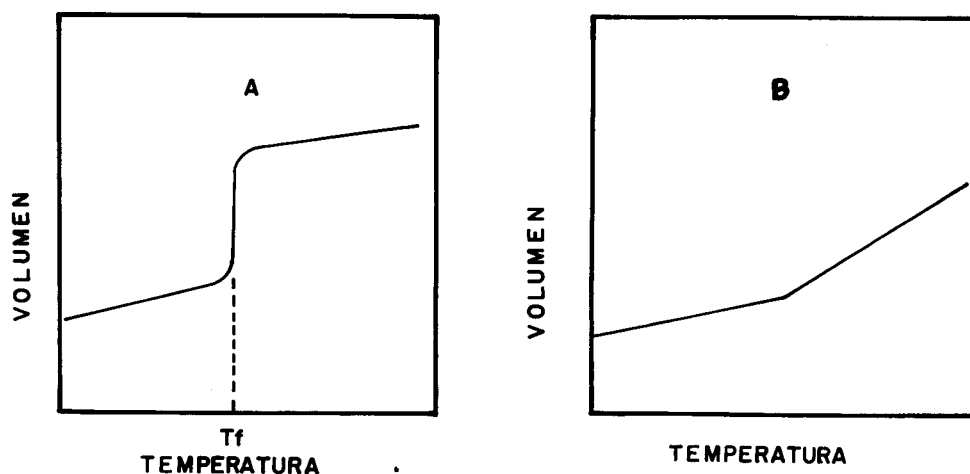
Al calentar o enfriar un plástico se observan comúnmente dos tipos de transiciones. La transición es de primer orden cuando las propiedades del material cambian abruptamente, un ejemplo típico es el punto de fusión cristalino, T<sub>f</sub>, **Figura 2A**. A esta temperatura las curvas de volumen vs. temperatura cambian bruscamente.

La transición de segundo orden, **Figura 2B**, es más gradual y usualmente se puede relacionar con los segmentos amorfos del polímero.

Además de la ocurrencia de las transiciones, las propiedades de un plástico cambian continuamente con la temperatura. La vibración de los segmentos de la cadena aumenta con la temperatura, y este movimiento debilita las fuerzas cohesivas entre las moléculas. La disminución de la cohesión da como resultado el ablandamiento del material y por tanto afecta otras propiedades físicas, ópticas, mecánicas y eléctricas.

La degradación térmica ocurre cuando el polímero, a temperaturas elevadas, empieza a experimentar cambios químicos sin el concurso de otras sustancias químicas.

**FIGURA 2**  
**Cambios en el volumen con la temperatura, los que reflejan transiciones**  
**(A) de primer y (B) de segundo orden [7]**



#### 4.1 Temperatura de Transición Vítrea

La principal transición de segundo orden, entre las varias posibles, es la transición vítrea. Esta ocurre a temperaturas mucho menores que el punto de fusión (intervalo de ablandamiento), normalmente la relación  $T_g/T_f$  varía entre 0.58 y 0.78. Al enfriar, por debajo de la temperatura  $T_g$ , el comportamiento cambia de dúctil a frágil. El mecanismo molecular asociado con este proceso es la disminución del movimiento dentro de la cadena del polímero.

La temperatura de transición vítrea no es un fenómeno de equilibrio y depende marcadamente de la escala de tiempo usada en su determinación. Para ensayos de corta duración los valores de  $T_g$  son elevados y en ensayos muy prolongados es posible que ni se presente la transición. Este parámetro también depende de las fuerzas aplicadas durante el ensayo, el peso molecular, el entrecruzamiento y los plastificantes. La **Tabla 2** muestra por ejemplo el influjo del peso molecular sobre  $T_g$ .

**TABLA 2**  
Efecto del peso molecular sobre las temperaturas de transición vítrea del poliestireno y el polivinilacetato [7]

Poliestireno		Polivinilacetato	
Peso molecular	$T_g, ^\circ\text{C}$	Peso molecular	$T_g, ^\circ\text{C}$
15000	15	2970	40
104000	26	4300	63
570000	28	5600	76
1120000	29	85000	100

#### 4.2 Punto de Fusión

No se ha determinado si la fusión de los polímeros es una transición de primero o segundo orden, en todo caso el peso molecular es determinante. El punto de fusión aumenta con el peso de acuerdo con una ecuación empírica como la siguiente:

$$1/T_f = a + b/x$$

donde  $x$  representa la longitud de la cadena y  $a$  y  $b$  son constantes experimentales.

La fusión está acompañada por cambios considerables en las propiedades de los polímeros. La

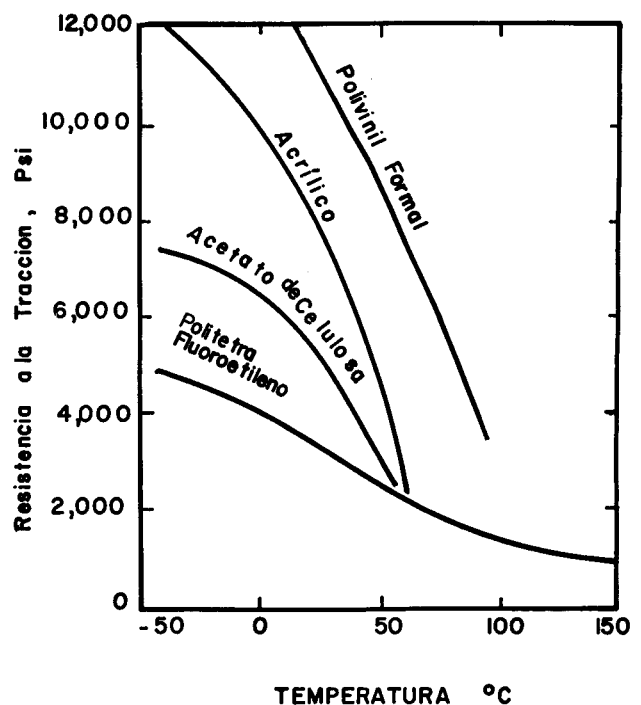
medida de esos cambios se puede usar para determinar el punto de fusión. Con fines comparativos, en la **Tabla 3** se presentan algunos puntos de fusión y de transición vítrea.

**TABLA 3**  
Temperaturas de fusión y de transición vítrea de algunos plásticos [7]

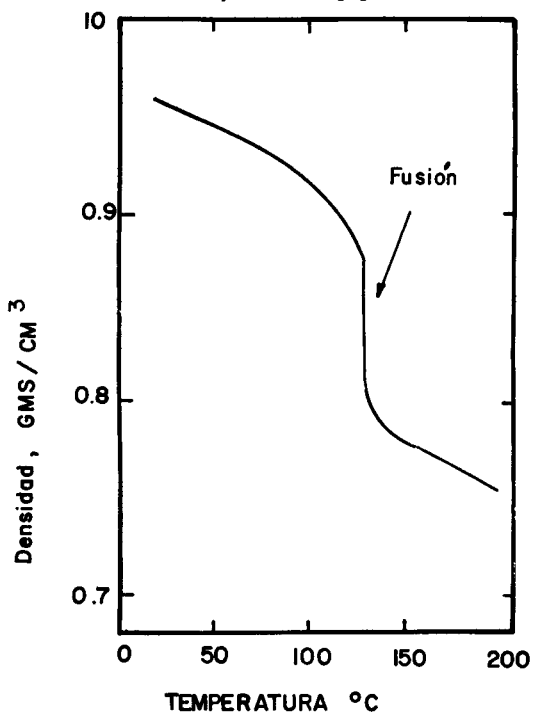
Material	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$
Polidimetilsiloxano	-123	-58
Politetrafluoretileno	20	327
Poliisopreno (cis)	-73	30
Poliétileno	-24	110
Poliisobutileno	-65	44
Cloruro de polivinilidieno	-5	190
Acetato de polivinilo	30	—
Nylon 66	40	256
Cloruro de polivinilo	75	100
Poliestireno	100	

Las propiedades de los materiales plásticos por debajo del punto de fusión determinan su aplicación práctica, por eso es importante observar el cambio de estas propiedades con la temperatura, como se ve en las **Figuras 3 y 4**.

**FIGURA 3**  
Cambio de la resistencia a la tracción con la temperatura [7]



**FIGURA 4**  
Cambio de la densidad del polietileno con la temperatura [7]



### 4.3 Cambios Irreversibles

Como ya se ha señalado, la resistencia del enlace químico limita la energía vibracional que las moléculas pueden tener antes de romperse. Como la energía vibracional aumenta con el calor, las energías relativas de enlace  $C-F > C-H > C-Cl$  explican cuantitativamente la estabilidad térmica. Un tipo de degradación, ilustrado por el comportamiento del polimetilacrilato, comprende la producción del monómero. La reacción comienza al final de una cadena de polímeros y se repite hasta que se consume toda la cadena. El polietileno se comporta bastante diferente; la escisión de una cadena ocurre en forma fortuita en toda la longitud del polímero. El resultado es la rápida reducción de la longitud media de la cadena y los cambios correspondientes en las propiedades del polímero, véase **Tabla 4**.

En general la descomposición puede ocurrir de muchas maneras. El material se puede fragilizar como resultado de la pérdida de los plastificantes; puede perder grupos laterales; se puede entrecruzar, especialmente bajo el influjo del oxígeno, o se puede reorganizar en estructuras menos estables que la original.

**TABLA 4**  
Degradación térmica de polímeros

Polímero	Unidad monomérica	Porcentaje de monómero en productos volátiles	Tp °C	K350 %/min
Politetrafluoroetileno (Teflón)	$\begin{array}{c} F & & F \\   & &   \\ C & = & C \\   & &   \\ F & & F \end{array}$	100	509	$5.2 \times 10^{-6}$
Polietileno	$\begin{array}{c} H & & H \\   & &   \\ C & = & C \\   & &   \\ H & & H \end{array}$	Despreciable	414	0.004
Polimetil metil acrilato (lucita)	$\begin{array}{c} H & & CH_3 \\   & &   \\ C & = & C \\   & &   \\ H & & COOCH_3 \end{array}$	100	327	5.2
Cloruro de polivinilo (PVC)	$\begin{array}{c} H & & Cl \\   & &   \\ C & = & C \\   & &   \\ H & & H \end{array}$	Despreciable	260	170



La pirólisis de los polímeros consiste en dos procesos competitivos: 1. las reacciones de escisión para formar fragmentos de bajo peso molecular y gases y 2. las reacciones de condensación que dan como resultado la formación de polímeros de carbono. El primer tipo de reacciones ocurre a temperaturas inferiores a 500°C, pero la formación de carbono polimérico de alto peso molecular requiere temperaturas entre 600 y 1000°C.

Los vapores producidos por la degradación térmica de los polímeros son a veces desagradables y, en algunos casos, peligrosos; particularmente el cloruro de polivinilideno y el neopreno que pueden emitir pequeñas cantidades del gas tóxico fosgeno,  $\text{COCl}_2$ .

Hay mucha información sobre los mecanismos y la cinética de descomposición de los polímeros, especialmente de los más corrientes: vinilos, poliestireno, polietileno, poliacrilatos, metacrilatos, politetrafluoroetileno, etc. Esto se ha estudiado en el vacío, en atmósferas inertes, en el aire y en otros ambientes. Por ejemplo los productos obtenidos en la degradación del polietileno de baja densidad con agua como agente degradador a 450°C se pueden dividir en cuatro grupos: las gases condensados y no condensados, la fase orgánica móvil (sustancias en forma líquida), los materiales sólidos, y el agua recuperada. Entre los gases se halló hidrógeno, metano, etileno, etano, propeno, propano. Los productos líquidos fueron hidrocarburos. Entre los sólidos sólo se encontraron hidrocarburos: parafinas, olefinas, dienos y aromáticos. Los contenidos de carbono van de  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{18}$ .

En presencia de óxido de deuterio con agua como degradante, las fases resultantes de la reacción fueron: una solución de óxido de deuterio, una fase de hidrocarburo y una fase sólida [6].

#### 4.4 Polímeros Resistentes al Calor

Una de las principales limitaciones de los polímeros, y la razón por la que no pueden sustituir a los metales en muchas aplicaciones, es su inestabilidad térmica. Esto era más acentuado en la primera generación de polímeros, que poseían puntos de fusión y temperaturas de transición vítrea muy bajas.

Para obtener plásticos con mayor estabilidad térmica se han seguido varias rutas: 1. Aumento de la cristalinidad (cuando las macromoléculas

tienden a formar regiones cristalinas), 2. Incorporación de grupos polares laterales, 3. Incorporación de anillos aromáticos y heteroaromáticos en la cadena principal o como grupos laterales, 4. Entrecruzamiento químico intermolecular.

La obtención de resistencia química a temperatura elevada se basó en la idea de evitar estructuras químicas con enlaces débiles o sitios que poseyeran fuerte tendencia al reacomodo. Entre los polímeros lineales de hidrocarburo, sólo los más estables como el polivinilciclohexano tienen una  $T_f$  superior a 200°C. En polímeros aromáticos carbocíclicos lineales se presentan casos como el del poli-p-fenileno que es insoluble y no se funde, la degradación térmica empieza a 450°C en aire y a 550°C en ausencia de oxígeno.

Ha surgido un gran número de estructuras poliméricas de la síntesis de macromoléculas que contienen grupos heterocíclicos; los más notables se basan en el anhídrido pirometilico y las diaminas aromáticas, por ejemplo la polibencimidazopirrolona (pirrona) en ausencia de oxígeno empieza a descomponerse a unos 600°C. Muchos otros materiales de este tipo se siguen estudiando y a escala de laboratorio hay ya polímeros de elevada estabilidad térmica.

#### 4.5 Ablación

Este término es un anglicismo que significa la disipación del calor generado por la fricción atmosférica cuando un vehículo espacial reentra o asciende. Esto se logra por medio de una protección contra el calor hecha de un material que se descompone térmicamente. En la actualidad los más usados son los polímeros y los compuestos que contienen polímeros, esto porque poseen baja conductividad térmica, baja densidad, elevado calor específico y se descomponen térmicamente en productos gaseosos de bajo peso molecular.

El constituyente polimérico de un material para ablación sirve, sobre todo, para aglutinar los refuerzos de fibras o los rellenos de baja densidad. Las resinas termoestables más usadas son fenol-formaldehídos, epóxicas y siliconas.

### 5. DEGRADACION POR RADIACIONES

Las radiaciones alteran las sustancias orgánicas de distintas maneras. En el caso de los polímeros las que más comúnmente los afectan

son las radiaciones de alta energía y la luz visible y ultravioleta. Puesto que en su uso común los polímeros están expuestos a estas influencias, en las secciones siguientes se presentarán algunos aspectos fundamentales del efecto de estas radiaciones en la degradación de aquéllos.

## 5.1 Radiación de Alta Energía

Las radiaciones de energía elevada producen cambios químicos en las sustancias orgánicas. Estos cambios incluyen: 1. Formación de enlaces químicos entre moléculas diferentes, 2. escisión irreversible dando como resultado la fragmentación de la molécula, 3. la formación y 4. desaparición de grupos no saturados. En el caso de los polímeros, el proceso 1. da como resultado el entrecruzamiento intermolecular, mientras que el 2. la escisión irreversible, lleva a la degradación. Estos dos mecanismos serán los que se consideren aquí.

### 5.1.1 La radiación y su absorción

El término radiación de energía elevada (o ionizante) incluye todas las radiaciones electromagnéticas o corpusculares que tengan una energía cuántica o cinética apreciablemente mayor que la de disociación de los enlaces. Las radiaciones que se consideran aquí son los rayos X y los rayos gamma. Estos últimos son producidos por reacciones nucleares, que generalmente son muy rápidas. Hay algunas reacciones "lentas" que se usan para producir rayos gamma en las aplicaciones corrientes, las más comunes son  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ .

De otro lado, los rayos X se generan haciendo que los electrones acelerados golpeen sobre un blanco metálico específico.

La absorción de estas radiaciones ocurre por interacciones con el núcleo de los átomos y las nubes electrónicas que los rodean.

Las interacciones con el núcleo se pueden despreciar si las energías, del fotón o cinética respectivamente, son inferiores a 10 MeV y si el material irradiado está constituido solamente por núcleos livianos. Esto es exactamente lo que ocurre con los polímeros, que contienen sobre todo C, O, H, N, S y P.

Si los rayos X o gamma interactúan con los electrones, son posibles tres mecanismos ionizantes: el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la

producción de pares. Estos procesos producen electrones secundarios con suficiente energía cinética como para inducir ionización adicional o excitaciones electrónicas en las moléculas cercanas. Así, pues, durante esta interacción se generan iones, radicales y moléculas excitadas electrónicamente. Todas estas especies son inestables, es decir, son más o menos reactivas frente a las moléculas intactas. Esto se cuantifica con la llamada "transferencia de energía lineal" (TEL) de la partícula que atraviesa la materia, es decir, la cantidad de energía disipada por unidad de trayectoria. La TEL aumenta con el número atómico del material que detiene la radiación, la masa de la partícula y la carga.

Las radiaciones alteran las sustancias orgánicas de distintas maneras. En el caso de los polímeros las que más comúnmente los afectan son las radiaciones de alta energía y la luz visible y ultravioleta.

### 5.1.2 Entrecruzamiento y degradación simultáneos

Con la excepción de unos pocos casos (p. ej. polimetilmetacrilato y politetrafluoroetileno), rara vez ocurre que la degradación de la cadena principal no esté acompañada de entrecruzamiento. Normalmente, la degradación y el entrecruzamiento ocurren simultáneamente.

Se puede determinar la producción química de la radiación mediante funciones G, que denotan el número de moléculas o átomos producidos o descompuestos por 100 eV de energía absorbida. G(s) designa el número de enlaces rotos en la cadena principal y G(x) las uniones intermoleculares nuevas que se forman. En la **Tabla 5** se presentan valores de G(s) y G(x).

En la **Tabla 5** se indican las condiciones ambientales de los valores de G, es decir que el efecto de la radiación esté influido por otros parámetros como la presencia de oxígeno, la temperatura y la TEL.

La radiación de alta energía es un excelente medio para iniciar la autooxidación (véase sección 7.2), por tanto la presencia de oxígeno en conjunción con la radiación ionizante es muy dañina para los polímeros.

**TABLA 5**  
**Producción escisiones de la cadena principal y entrecruzamiento**  
**intermolecular de varios polímeros, irradiados con radiación de baja**  
**TEL a temperatura ambiente, en el vacío o en presencia de gas**  
**inerte [1]**

Polímero	G(s)	G(s)	Polímero Dominante
Polietileno	1.5 - 5.0	2.0	Entrecruzamiento
Poliisobutano	0.02	<0.05	Escisión
Poliestireno	0.25	0.03	Entrecruzamiento
Polimetilmetacrilato	1.2-1.6		Escisión
Politetrafluoroetileno	0.1-0.2		Escisión
Polifenilvinilcetona	0.35		Escisión
Polidimetilsiloxano	0.07	2.3	Entrecruzamiento
Poli(buteno-1 sulfona)	12.2		Escisión
Celulosa	3.3-6.8		Escisión

Se ha encontrado que, en algunos casos, G(s) decrece al aumentar la TEL pero no se tienen relaciones concluyentes respecto a G(x).

En cuanto a la temperatura se pueden señalar tres aspectos: 1. La radiación de alta energía es especialmente adecuada para iniciar la despolimerización de los materiales propensos a este tipo de reacción como las poli(olefin sulfonas); 2. las tasas y rendimientos de las reacciones químicas inducidas por la radiación en muchos polímeros están correlacionadas con la movilidad molecular, por eso al aumentar la temperatura se incrementa el efecto de la radiación; 3. no hay una correlación general entre la estabilidad térmica la resistencia a la radiación.

Es así como la radiación controlada de los polímeros que se entrecruzan, como el polietileno, puede mejorar sus propiedades mecánicas.

## 5.2 Fotodegradación

La degradación inducida por la luz en los polímeros está relacionada con los cambios producidos por la irradiación con luz visible o ultravioleta.

La mayoría de los polímeros comerciales experimentan reacciones químicas cuando se irradian con luz ultravioleta (UV), porque poseen constituyentes o impurezas capaces de absorberla (grupos cromofóricos). Este hecho es fundamental porque la luz solar que llega a la tierra tiene en su espectro una porción que incluye la región UV. Por eso cuando los polímeros orgánicos se exponen

a la intemperie experimentan fotorreacciones que, en general son dañinas pues los hacen frágiles y se decoloran.

Las reacciones fotoquímicas esenciales en los polímeros incluyen la escisión de las cadenas principales, el entrecruzamiento, la generación de grupos no saturados y el clivaje de grupos laterales, que dan como resultado la formación de productos volátiles.

### 5.2.1 Absorción de la luz

Aunque hay muchas lámparas y aparatos que irradian luz, en lo que se refiere a las aplicaciones prácticas de los polímeros, el sol es la fuente más importante. El espectro de la luz solar que penetra a la superficie de la tierra varía entre 290 y 3000 nm. Más o menos 10% de esa luz es ultravioleta, 50% visible y 40% infrarroja.

Uno de los prerrequisitos para que ocurra fotorreacción es la absorción de luz. Los enlaces saturados como C-C, C-H, O-H, C-Cl, etc., absorben luz de longitudes de onda inferiores a 200nm. Los grupos carbonilos y los enlaces dobles C=C tienen máximos de absorción en las longitudes de onda entre 200 y 300 nm. Esto implica que sólo un pequeño número de polímeros son capaces de absorber radiación solar, cuyo intervalo espectral está limitado a unos 300 nm. Sin embargo es común que los polímeros comerciales posean grupos cromofóricos que absorben la luz solar. Entre éstos están los grupos carbonilo y los catalizadores de la polimerización.

Otro prerequisite para la reacción es la energía del fotón. Las energías de disociación de los enlaces van de 100 kcal/mol (C-C) hasta 40 kcal/mol (N-O) mientras que para un fotón cuya longitud de onda sea de 200 nm la energía es de 143 kcal/mol. Así que la escisión de los enlaces químicos es energéticamente posible, en principio.

El proceso físico de absorción del fotón consiste en la transición de una molécula de un estado a otro de mayor energía. La reacción fotoquímica se puede originar con los iones radicales o con los estados excitados. El resultado es la fotólisis del polímero, es decir su descomposición.

### 5.2.2 Degradación fotolítica

La degradación generada en estos casos puede ser oxidante o en ausencia de oxígeno, el porcentaje de escisiones de la cadena principal es bajo y se debe sobre todo a la presencia de los grupos cromofóricos, especialmente del tipo carbonilo.

De otro lado la fotooxidación es un poderoso mecanismo de degradación. Esto porque en el proceso fotolítico se generan radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno originando las reacciones de autooxidación que se tratarán en la sección 7.2.

Como ningún polímero puede soportar una exposición prolongada a la radiación solar, es de gran importancia la protección de los polímeros comerciales contra la acción de la luz, visible o UV. Dado que el daño inducido por la luz se debe en gran parte a las reacciones de oxidación en cadena propiciadas por los radicales libres, los antioxidantes son efectivos para estabilizar los polímeros frente a la luz.

Sin embargo las características de la fotodegradación permiten la aplicación de métodos adicionales que incluyen tanto la absorción del fonón como la transferencia de la energía. En general los fotoestabilizadores para los polímeros se clasifican de acuerdo con su modo de acción: 1. filtros de luz, 2. absorbentes de luz UV, 3. enfriadores de estados excitados y 4. antioxidantes.

Entre los del primer tipo están los pigmentos porque absorben la luz; uno de los más efectivos es el negro de carbono. Entre los absorbentes de luz UV están las 2-hidroxil-benzo-fenonas, los fenilsalicilatos y los benzotriazoles. Ejemplos de enfriadores

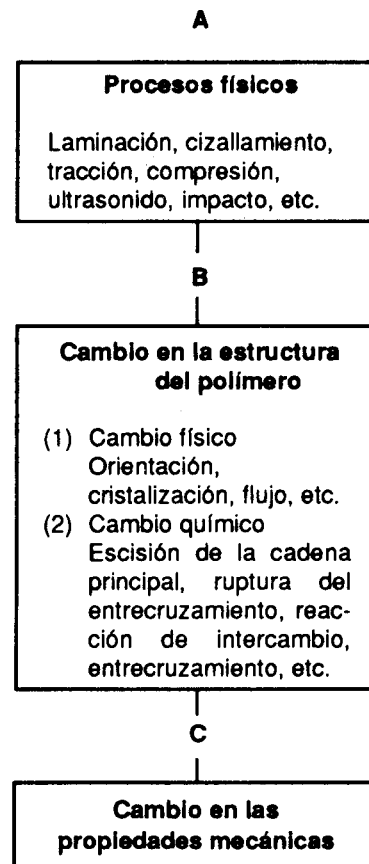
son los quelatos de níquel. Por último entre los antioxidantes se tienen las aminas.

## 6. DEGRADACION MECANICA

La degradación inducida mecánicamente tiene que ver con los efectos macroscópicos que llevan a la fractura y la deformación producidos por el influjo de fuerzas, así como los cambios químicos inducidos por los esfuerzos mecánicos.

En los polímeros, la fabricación (mezclado, molido, laminación, estirado, procesamiento en extrusoras, etc.) y los procesos de modificación (corte, serruchado, limado, taladrado, torneado, fresado, etc.) imponen tensiones y deformaciones. La deformación también se impone a los polímeros cuando los artículos de plástico se someten a fuerzas de tracción o cizalladura. Esto se representa en las trayectorias  $A \leftrightarrow B$  y  $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$  de la Figura 5.

**FIGURA 5**  
Relación entre las condiciones químicas y mecánicas, estructura y propiedades de los polímeros



---

En todos esos casos los enlaces químicos de las cadenas del polímero se pueden romper. Esto depende del estado del material, que puede ser sólido (vítreo o cristalino), cauchoso como el hule (viscoelástico) y fundido (elastoviscoso). En los plásticos termoestables no existe estado fundido.

No parece existir un mecanismo singular de reacción química inducida por los esfuerzos que sea de aplicación general. Parece que operan diferentes mecanismos de ruptura de los enlaces de acuerdo con el estado del polímero y la manera como se aplican los esfuerzos. Comúnmente la ruptura de los enlaces ocurre cuando se concentra suficiente energía en un cierto segmento de la macromolécula como consecuencia de una distribución no uniforme de las tensiones internas.

En general, la mayoría de los polímeros tienen resistencias a la tracción y la compresión que son significativamente menores que las de los metales. Esta es otra limitación de estos materiales que debe tenerse en cuenta, sobre todo sabiendo que las cargas los degradan.

Efectos mecánicos especiales sobre los polímeros son los inducidos por el ultrasonido y las temperaturas criogénicas.

En la presencia de un fluido el ultrasonido produce cavitación y ondas de choque, ambos mecanismos son altamente perjudiciales para los polímeros.

De otro lado, hace tiempo que se ha observado que el congelamiento produce escisión de la cadena principal de los polímeros. Esto porque la densidad cambia durante las transiciones de enfriamiento y esto induce deformaciones suficientes para causar la ruptura de los enlaces.

## 7. DEGRADACION QUIMICA

La degradación química se refiere, en sentido estricto, exclusivamente a los procesos que son inducidos por el influjo de reactivos químicos (ácidos, bases, solventes, gases reactivos, etc.) que entren en contacto con los polímeros.

En esta exposición interesan, sobre todo, las reacciones espontáneas que ocurren cuando los polímeros entran en contacto con ciertas sustancias químicas. En este aspecto determinados polímeros son más susceptibles de ataque y algunas sustancias son más agresivas. Es muy significativo, porque con frecuencia ocurre en el servicio la exposición a

disolventes dañinos. Los polímeros más susceptibles a la disolución por líquidos orgánicos son los vítreos sin eslabonamiento cruzado y los polares.

---

**La degradación inducida mecánicamente tiene que ver con los efectos macroscópicos que llevan a la fractura y la deformación producidos por el influjo de fuerzas, así como los cambios químicos inducidos por los esfuerzos mecánicos.**

---

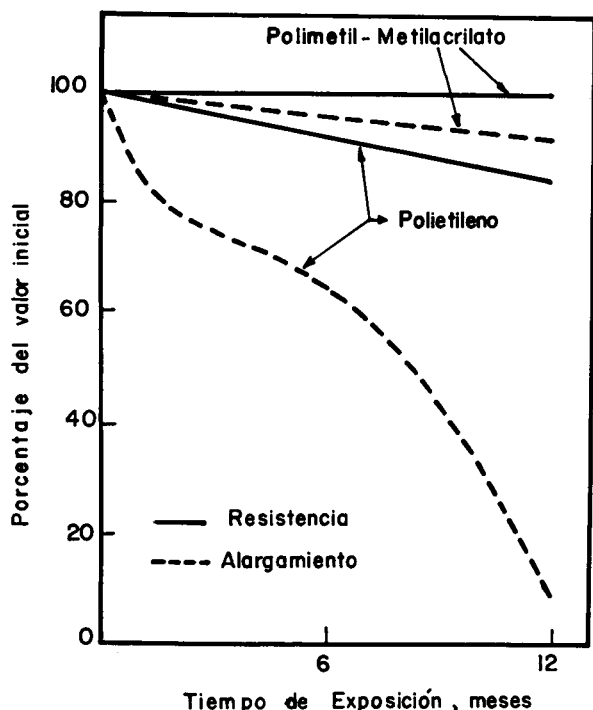
Los materiales poliméricos son susceptibles tanto a la reacción química de sus componentes por separado, como a la desintegración de la estructura o armazón básica, es decir, las moléculas de cadena larga. En el deterioro de los polímeros comerciales es de primera importancia la escisión en cadenas. El deterioro suele investigarse ordinariamente observando los cambios que ocurren en las propiedades mecánicas o dieléctricas durante la exposición a un medio específico. Por ejemplo la **Figura 6** demuestra que la exposición prolongada a la intemperie tiene efectos bastante opuestos sobre las propiedades mecánicas de los plásticos usuales.

En algunos casos ocurre la disolución completa (como la de poliestireno en benceno), pero más a menudo el líquido tiene solubilidad limitada en el polímero (la acetona en el poliestireno) y ocasiona cambios de dimensiones y propiedades designados por hinchamiento. La temperatura de transición vítrea del polímero decrece al aumentar la cantidad de disolvente y, en consecuencia, un plástico, en principio muy resistente, adquiere la consistencia del caucho a medida que aumenta el hinchamiento.

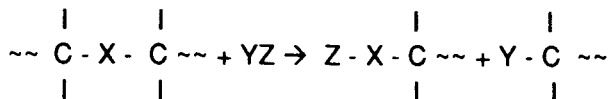
### 7.1 Estabilidad frente a los Solventes

Muchas veces los artículos sólidos, hechos en polímeros, cambian o pierden su forma o se deterioran al sumergirlos en sustancias químicas líquidas. Este fenómeno puede ser causado por reacciones químicas o, por otro lado, puede ser el resultado de un proceso físico que es una fuerte interacción entre el polímero y el líquido, la cual lo disuelve o lo hincha, aunque desde el punto de vista químico permanezca intacto. En este corto resumen se considerará la solvólisis y la estabilidad frente a los solventes.

**FIGURA 6**  
**Reducción en la resistencia y ductilidad de un polietileno de alta densidad y de polimetilmetacrilato durante la exposición prolongada a la intemperie [3]**



Las reacciones de solvólisis tienen que ver con la ruptura de los enlaces C-X, donde X designa los átomos hetero (diferentes al carbono), que aquí son : O, N, P, S, Si o halógenos. De interés fundamental son las reacciones de solvólisis en los polímeros que contienen átomos hetero en la cadena principal, porque en estos casos ocurre la ruptura de la cadena principal como lo muestra la reacción siguiente:



Los agentes comunes de la solvólisis (YZ) son el agua, los alcoholes, el amoníaco, la hidrazina, etc.

En la degradación de polímeros, la hidrólisis (YZ = H<sub>2</sub>O = HO - H) ha recibido mucha atención. En general los materiales insolubles son atacados lentamente por el agua, en esos casos la reacción está restringida a la superficie y la habilidad del polímero para absorber agua, juega un papel importante.

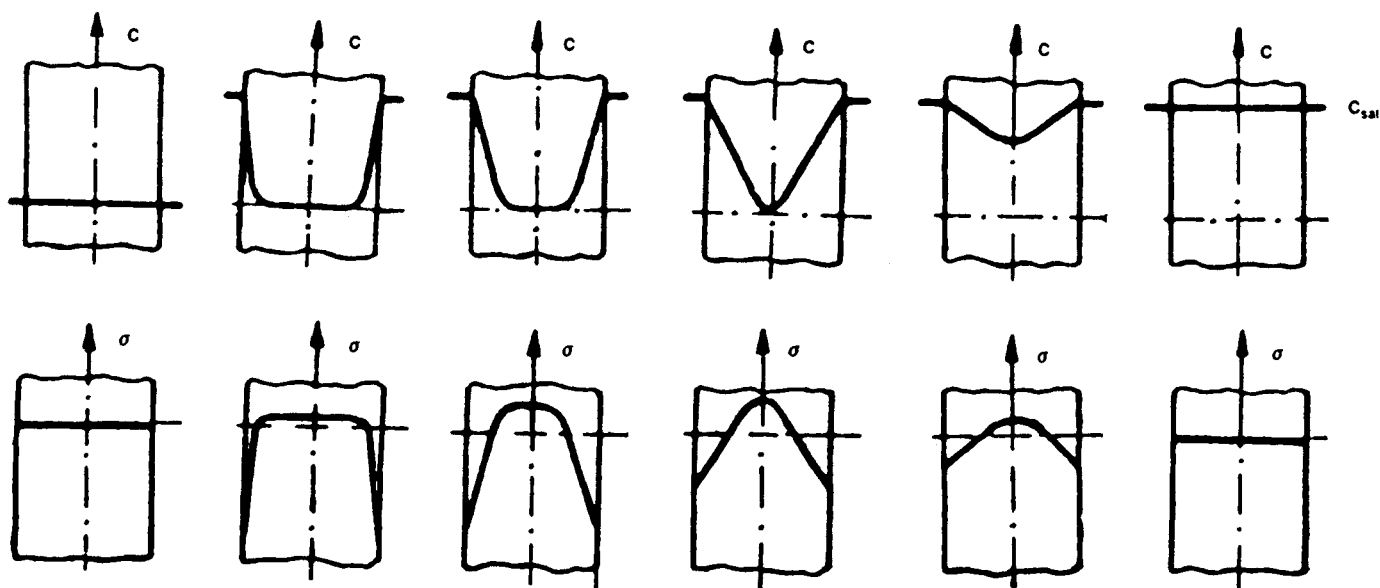
En la absorción de agua, como se señaló antes, ocurre una hinchazón, que en el caso de las resinas epóxicas llega a un cierto porcentaje en la saturación. El agua absorbida casi nunca se distribuye uniformemente y por esta razón, hay una distribución de tensiones internas asociadas con el atrapamiento de agua. En la Figura 7 se ve como cambia la distribución del agua absorbida (C) y las correspondientes distribuciones de tensiones (σ) a través del espesor en una placa gruesa de plástico libre de tensiones externas. La fila superior de esquemas muestra como al principio la concentración (C) del agua es cero a través del espesor y la placa está libre de tensiones. Tan pronto como empieza la absorción, segundo esquema desde la izquierda, las capas superficiales se saturan con agua pero las capas más profundas están todavía secas. El hinchamiento de la superficie, asociado con el agua difundida, genera una compresión paralela a la placa y esto requiere que simultáneamente se originen tensiones en las capas más profundas. Este estado de tensiones, compresión paralela en las capas que contienen agua y tracción en las otras, está mostrado por los esquemas de la segunda fila (σ). Mientras aumenta la absorción de agua, las tensiones paralelas a la placa se redistribuyen hasta que son cero a través de toda la placa cuando está saturada.

La degradación química se refiere, en sentido estricto, exclusivamente a los procesos que son inducidos por el influjo de reactivos químicos (ácidos, bases, solventes, gases reactivos, etc.) que entren en contacto con los polímeros.

Generalmente el mecanismo que prevalece en medios neutros o ácidos difiere del que se da en medios ácidos. Tales mecanismos químicos no se detallarán aquí, pero en la Tabla 6 se indica la estabilidad de los principales polímeros frente a los agentes solvolíticos.

De otro lado, los problemas concernientes a la estabilidad de los plásticos frente a los solventes sólo están parcialmente relacionados con la degradación química. Como se indicó antes, las fuertes interacciones físicas conducen al deterioro de los polímeros y pueden causar la hinchazón y la disolución.

**FIGURA 7**  
**Distribución del agua y de las tensiones en una placa de plástico,**  
**a medida que se absorbe humedad [12]**



**TABLA 6**  
**Estabilidad de polímeros seleccionados frente**  
**a los agentes solvolíticos [1]**

Polímero	Medios ácidos	Medios alcalinos
Polietileno	+	+
Polipropileno	+	+
Poli-1-buteno	+	+
Poliisobuteno	+	+
Poliestireno	+	+
Politetrafluoroetileno	+	+
Politrifluorocloroetileno	+	+
Polivinilfluoruro	+	+
Polivinilcloruro (sin platificar)	+	+
Polivinilcloruro (platificado)	-	-
Polimetilmetacrilato	-	-
Poliacrilonitrilo	-	-
Polioximetileno	-	-
Polisulfonas	-	-
Poliamidas	-	-
Policarbonatos	-	-
Poliuretanos	-	-
Fenolformaldehídos(resinas)	+	-
Caucho natural	+	+
Caucho butilo	+	+
Poliésteres insaturados	+	-
+ : satisfactoria	- : insatisfactoria	

Los sistemas macromoleculares constituidos por redes espaciales son insolubles pero pueden hincharse. Esto ocurre con los polímeros termoestables, donde el grado de hinchamiento depende no solamente de la extensión de la interacción entre el solvente y el polímero, sino también de la densidad de los entrecruzamientos.

La mayoría de los polímeros lineales (termoplásticos) son solubles en varios solventes. Por lo común, antes de la dispersión molecular ocurre una etapa de hinchazón cuando el polímero se pone en contacto con el solvente.

Las macromoléculas capaces de formar cristalitas son muy resistentes contra la interacción física con solventes. Polímeros típicos de esta clase, que sólo se disuelven a temperatura elevada, son el polietileno y el polipropileno ordenado. El politetrafluoroetileno (Teflón) es insoluble en todos los solventes, aunque no está entrecruzado químicamente. El alcohol polivinílico sólo se hace insoluble después de que los enlaces de hidrógeno han sido rotos, calentando a 100°C.

En muchos casos los polímeros no permanecen intactos durante la disolución, sino que son atacados

químicamente por el líquido de bajo peso molecular, causando la decomposición en fragmentos.

En las aplicaciones prácticas no importa si el deterioro es físico o químico, lo que interesa es si el material es atacado o no, como se indica en la **Tabla 7**.

## 7.2 Oxidación

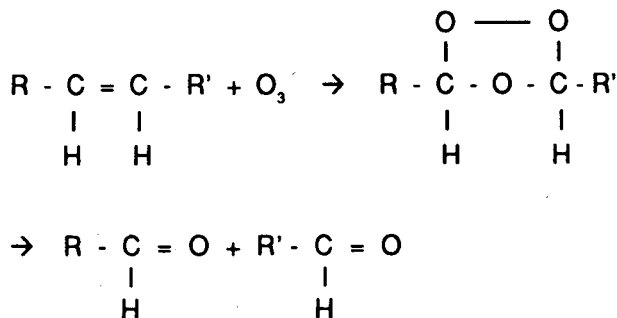
Todos los compuestos orgánicos son susceptibles de ser atacados por el oxígeno molecular. Desde un punto de vista práctico es apropiado distinguir entre oxidación directa de los polímeros con ciertos compuestos y la llamada autooxidación. La oxidación directa se refiere a las reacciones que se dan bajo condiciones suaves, por ejemplo las que ocurren espontáneamente a temperatura ambiente o cercana a ella y que se dan como una reacción de un solo paso. Ejemplos típicos son la oxidación de los polímeros de hidrocarburos con permanganato de potasio y ácidos sulfúrico o nítrico y la oxidación de varios polímeros que tienen grupos funcionales con iones metálicos (por ejemplo de Cu, Co, Ni, Mn). En la actualidad no se le da tanta importancia a la oxidación directa y los estudios se concentran en la autooxidación.

En la intemperie son muy importantes las reacciones con el oxígeno molecular, aunque a temperatura ambiente la mayoría de los polímeros son muy estables en este sentido. Esto porque la tasa de producción de radicales, iniciadores de la reacción,

es pequeña. Para que ocurra reacción con el oxígeno debe haber algún mecanismo que inicie la producción radicales libres, como la luz ultravioleta, la radiación gama, las tensiones mecánicas, o la acción de la electricidad. Las pequeñas cantidades de peróxidos, compuestos oxigenados, e impurezas incorporadas en el polímero durante su procesamiento pueden tener efectos significativos sobre la tasa de iniciación y sobre toda la oxidación. La presencia de ciertos compuestos en el material (por ejemplo trazas de metales) puede catalizar la oxidación.

La oxidación de los polímeros generalmente muestra un período de incubación, el cual es importante en la reacción subsiguiente, porque a partir de entonces, la oxidación ocurre de forma auto catalítica puesto que la mayoría de los productos son más reactivos que los polímeros iniciales.

La escisión de la cadena lateral puede producirse por una reacción como ésta:



**TABLA 7**  
**Resistencia de los polímeros típicos a los solventes, a temperatura ambiente, basada en ensayos de inmersión [13]**

SOLVENTE:	Acetona	Metanol	Hidrocarburos saturados	Benceno	Tetracloruro de carbono
<b>Polímero</b>					
Poliétileno	L	S	I	I	I
Poliestireno	I	S	S	S	S
Nylon 6	S	S	S	S	S
PVC(sin plast)	I	S	S	I	I
Teflón	S	S	S	S	S
Epóxicos	I	S	S	S	L
Poliéster(ins)	L	S	S	S	S
Siliconas	I	S	I	I	I

I: Insatisfactoria; L: Limitada; S: Satisfactoria



---

R y R' representan porciones de la cadena del polímero. Así se pueden introducir varios grupos que contengan oxígeno a lo largo de la cadena o en sus extremos y se pueden formar también algunos productos de bajo peso molecular. Aunque los productos de la escisión ocasionan reacciones adicionales, si no sufre esfuerzo alguno la muestra de polímero, se forma sobre su superficie una película reaccionada que protege al resto del material contra el deterioro. Sin embargo, la mayoría de los elastómeros están sujetos a constantes esfuerzos durante su uso, y en esas circunstancias, las reacciones deteriorantes hacen que se formen fisuras profundas y, finalmente, la ruptura.

La oxidación también causa, entonces, deterioro de las propiedades físicas, pues al avanzar el proceso, se observa la disminución del peso molecular y la decoloración. En ausencia o deficiencia de oxígeno, puede ocurrir entrecruzamiento, lo cual invariablemente aumenta la rigidez, la resistencia a la fluencia lenta y la fragilidad. Más aún, los polímeros oxidados tienen menor resistencia mecánica y capacidad de aislamiento, pero mayor constante dieléctrica y electroconductividad que los no oxidados.

Así que la degradación oxidante de los polímeros es en general un proceso dañino y se han dedicado muchos esfuerzos a inhibirlo o suprimirlo. La rapidez del deterioro por oxidación de los polímeros puede reducirse considerablemente si se incorporan antioxidantes (aminas o fenoles por ejemplo) al polímero. Se usan también estabilizadores contra ultravioleta, descomponedores de peróxido, desactivadores de metales y otros productos.

Algunos polímeros, sobre todo elastómeros (el caucho sintético, o el natural en particular) contienen carbonos de doble enlace regularmente espaciados, muy susceptibles al ataque del ozono,  $O_3$ . Diversos aditivos a la composición química de los elastómeros logran disminuir con eficiencia la intensidad del ataque de ozono; además los antiozonizantes, como las diaminas primarias, actúan en forma idéntica a los antioxidantes.

En resumen, la degradación oxidante de un polímero se puede retardar e incluso evitarla prácticamente por la adición de estabilizadores. Los más usados son los absorbentes de radiación ultravioleta, los antioxidantes y los enfriadores. Los primeros absorben la luz ultravioleta pero no la visible. Pueden disipar la energía absorbida de una

manera inocua transformándola en calor. Otros requerimientos son: compatibilidad con los polímeros, que no sean volátiles, estabilidad térmica y, para los textiles, resistencia al lavado y al secado.

Los antioxidantes de los polímeros inhiben la autoxidación, como los fenoles y aminas ya mencionados.

Los enfriadores inducen la disipación sin daño de la energía de los estados fotoexcitados. Los únicos enfriadores aplicados en el campo de los polímeros son los compuestos de níquel en el caso de las poliolefinas.

### 7.3 Reacción con Gases Contaminantes

Se ha indicado el efecto de los solventes y el oxígeno, sin embargo en el ambiente las sustancias que más producen la degradación de los polímeros son los contaminantes del aire, que para estos materiales son el dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ), el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y el ozono ( $O_3$ ) cuyo ataque es incrementado fuertemente por la radiación ultravioleta. Los hidrocarburos son esenciales para la formación de "smog" en la presencia de  $NO_2$ , aire y luz ultravioleta y para la formación de peroxiacil nitratos.

El ozono se forma en la estratosfera por la acción de la radiación ultravioleta sobre el oxígeno y luego reacciona con los hidrocarburos, especialmente con las poliolefinas.

De otro lado el dióxido de azufre, como se indicó antes, es uno de los más importantes contaminantes del aire. La mayoría se emite como  $H_2S$  que en el aire se oxida a  $SO_2$  y eventualmente a ácido sulfúrico. Desde el punto de vista de contaminante las formas más activas son  $SO_2$  y  $SO_3$ .

El dióxido de azufre tiene un espectro de absorción con un máximo alrededor de 2940 Å y la absorción decrece a cero cuando las longitudes de onda son de 2400 o 3300 Å. La molécula de  $SO_2$  es disociada en SO y átomos de O por la luz de longitudes de onda inferiores a 2180 Å.

Existen ocho óxidos de nitrógeno, pero sólo  $NO$ ,  $NO_2$  y  $N_2O_4$  son dañinos como contaminantes. El  $NO_2$  se convierte en  $N_2O_4$ . El  $NO_4$  absorbe luz ultravioleta e inicia muchas reacciones fotoquímicas.

Pero no siempre son necesarios el aire y la luz para que haya ataque, por ejemplo después de someter varios polímeros a  $\text{SO}_2$  o a  $\text{NO}_2$  en la oscuridad a temperaturas entre 25 y 35°C, se encontró que eran poco reactivos los polímeros saturados como polietileno, polipropileno, polivinilcloruro y polivinilpirrolidona.

De otro lado la poliamida 6,6 y el poliuretano lineal fueron afectados. El ataque de estos último materiales produjo escisión y entrecruzamiento.

Los hidrocarburos insaturados son atacados fácilmente por el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{NO}_2$ : el caucho butilo sufre, sobre todo, escisión de la cadena principal en tanto que el polisopreno entrecruza  $\text{NO}_2$ . El  $\text{SO}_2$  reacciona por adición de enlaces dobles.

## 8. BIODEGRADACION

Se sabe que los organismos vivos no sólo pueden sintetizar las proteínas, ácidos y polisacáridos -incluida la celulosa-, sino que pueden degradarlos. Es evidente que todos los productos poliméricos naturales, incluida la madera y el marfil, se descomponen. Esto se debe a la acción de las enzimas de las cuales hay diferentes familias y cuya acción se combate con limpieza y aislamiento fisicoquímico.

Por otro lado, como los polímeros sintéticos generalmente no son sensibles a las enzimas generadas por los microorganismos, la causa principal de degradación biológica son los microbios.

Los microorganismos juegan papel principal en la descomposición del material orgánico. Hay una gran cantidad de ellos, como los hongos, bacterias y actinomicetos, que están distribuidos en la tierra y en condiciones especiales pueden atacar los poliésteres alifáticos, los poliuretanos y las poliamidas. Pero al aumentar el tamaño y ramificación de las moléculas se introduce inercia en estos materiales, lo mismo ocurre por ejemplo cuando se vulcaniza el caucho.

En general los polímeros pueden ser atacados por los organismos vivos química o físicamente.

Biodegradación entonces se refiere a la degradación y asimilación de los polímeros por los organismos vivos, principalmente microorganismos tales como hongos, bacterias y actinomicetos. El término se puede ampliar para incluir la asimilación por

insectos, roedores y otros animales, incluidos los humanos. Sin embargo, un término mejor que incluye el ataque de todas las formas de vida es biodeterioro.

No debe confundirse la biodegradación con la degradación ambiental, la cual se refiere a la degradación que sufren los polímeros por el efecto combinado y acumulado de la luz, el calor, el oxígeno, el agua, la contaminación química, los microorganismos, los insectos, los animales, más los efectos mecánicos del viento, la lluvia, el tráfico de vehículos y otras fuerzas similares.

### 8.1 Biodegradabilidad

A pesar de que los polímeros pueden ser atacados por algunos microorganismos en condiciones apropiadas, el uso de fungicidas y otros biocidas hacen a los plásticos biorresistentes, y en la actualidad el problema de la biodegradación es al contrario.

Debido a la enorme cantidad de plástico que se descarta, sobre todo el de los empaques, se desea que los materiales para ciertas aplicaciones sean biodegradables.

Los ensayos de biodegradabilidad de los polímeros se estudian determinando: 1. la producción de  $\text{CO}_2$ , 2. el consumo de oxígeno, 3. la pérdida de peso, 4. el aumento de las células o de la masa de las células (si el polímero es la única fuente de carbono) o 5. el examen físico de la muestra para detectar evidencias del crecimiento de la colonia y la destrucción de la muestra.

En la práctica, los ensayos de biodegradabilidad, de acuerdo con la técnica empleada en su determinación, se dividen en dos grandes grupos: respirométricos y todos activos. Los ensayos respirométricos se basan en medir el consumo de oxígeno total por los microorganismos o su velocidad de asimilación. También pueden referirse a los productos gaseosos del metabolismo, tanto en condiciones anaerobias, producción y composición del gas; como aerobias, producción de dióxido de carbono.

Los polímeros se utilizan siempre en condiciones aerobias, por lo que se sigue la biodegradación midiendo el consumo de oxígeno y no por la producción de  $\text{CO}_2$ .

En los ensayos de biodegradabilidad con lodos activos, se trata de poner los polímeros en contacto con microorganismos en concentración elevada para originar un proceso análogo al de depuración de aguas residuales por lodos activados. En conclusión, en principio los plásticos sintéticos son susceptibles de ataque microbiano. Sin embargo, aparte de unos pocos casos excepcionales, no hay microorganismos preparados para atacar los plásticos sintéticos, aunque algunos se pueden adaptar fácilmente. Es por esta razón por lo que se trabaja en la producción de plásticos biodegradables

## 8.2 Plásticos Biodegradables

En ciertas circunstancias es deseable la degradación de los polímeros. Por ejemplo, cuando los envases de plástico vacíos o los juguetes desechados forman parte de la basura tirada en el campo, la acción de diversos mecanismos (entre ellos, el ataque por los microorganismos del suelo) tiende a descomponer el polímero en compuestos que enriquecen el suelo y la biodegradabilidad podría acelerar este proceso.

En otros campos son de interés los plásticos biodegradables, como se indica en la **Tabla 8**.

**TABLA 8**  
**Aplicaciones de los plásticos biodegradables**

Area	Aplicaciones
Agricultura	Bolsas para transplantar semillas, plantas, árboles, cápsulas y fundas para semillas. Microcápsulas para la liberación lenta de fertilizantes, insecticidas, fungicidas, nematocidas, etc. Mantos protectores del suelo.
Medicina	Suturas quirúrgicas Implantes que entregan medicinas de una manera controlada. Cápsulas para medicamentos
Empaques	Recipientes, bolsas y envolturas desechables
Miscelánea	Recubrimientos para evitar la erosión de laderas cultivadas o recién destapadas. Bolsas de arena en diques temporales para controlar inundaciones.

Observando las aplicaciones que se indican en la tabla anterior es fácil entender por qué hay tanto interés en sintetizar polímeros biodegradables, que pueden desarrollarse después de que se conoce la naturaleza biorresistente de estos materiales.

En ciertas circunstancias es deseable la degradación de los polímeros. Por ejemplo, cuando los envases de plástico vacíos o los juguetes desechados forman parte de la basura tirada en el campo, la acción de diversos mecanismos (entre ellos, el ataque por los microorganismos del suelo) tiende a descomponer el polímero en compuestos que enriquecen el suelo y la biodegradabilidad podría acelerar este proceso.

Existen biopolímeros que se degradan con rapidez, pero no se pueden usar para los propósitos señalados en la **Tabla 7**. El principal problema es que se pueden fabricar fácilmente, pues se descomponen al calentarse antes de fundirse y sólo se pueden procesar desde la solución y no por inyección o moldeo, extrusión, etc. La modificación de los polímeros naturales, por otro lado, que disminuye el punto de fusión, hace que estos materiales se tornen biodegradables. La modificación de la celulosa es un ejemplo típico. Por consiguiente, la tarea de sintetizar polímeros que se biodegraden con rapidez y que se puedan fabricar fácilmente sigue existiendo. Los varios enfoques para obtenerlos se resumen a continuación.

Un mecanismo para la biodegradación por enzimas es la hidrólisis, por eso se investigan polímeros con grupos hidrolizables.

Como algunos polímeros alifáticos (poliésteres y poliamidas) han mostrado alguna biodegradabilidad, se han tratado de desarrollar polímeros de este tipo.

De acuerdo con otra idea, se ha intentado incorporar secciones vulnerables en la cadena principal de los polímeros anteriores.

---

En la actualidad muchas empresas trabajan en el desarrollo de este tipo de materiales, pero todavía no hay uno que responda a todas las exigencias que existen.

## 9. CONCLUSION

En este apretado resumen sobre los mecanismos y agentes que degradan los polímeros, se ha tratado de dar una visión de las limitaciones de estos materiales. Al revisar la manera como pueden controlarse esos procesos se espera brindar alguna ayuda a quienes emplean los plásticos en distintas circunstancias, de modo que su selección sea óptima, de acuerdo con las condiciones de trabajo.

Se espera que el mensaje: "los polímeros también se degradan", pueda llegar a un amplio público usuario no especialista.

## 10. REFERENCIAS

- [ 1 ] Schnabel, W., Polymer Degradation, Munchen, Hanser International, 1981.
- [ 2 ] Shreir, L.L. (Ed.), Corrosion, N.Y., John Wiley, 1963.
- [ 3 ] Guy, A. G., Fundamentos de Ciencia de los Materiales, México, Mc Graw Hill, 1980.
- [ 4 ] Modern Plastics Enciclopedia,
- [ 5 ] Lopez Mateos, Federico y Mariano Gracia Postubia, "Biodegradabilidad e inhibición de los polielectrolitos floculantes", Ingeniería Química, No 232, Julio, 1988, p. 135.
- [ 6 ] Sedgwick, R. D. et al, "Degradation of Low-Density Polyethylene in the Presence of Water and Deuterium Oxide", Journal of Polymer Science, vol 19, No 8, August, 1981, p. 2007.
- [ 7 ] Ehlers, G.F.L., "Thermal stability", Engineering Design for Plastics, Baer, Eric (Ed.), New York, Reinhold Publishing Co., 1990.
- [ 8 ] Rodriguez, Ferdinand, Principles of Polymer Systems, New York, McGraw Hill, 1980.
- [ 9 ] Van Krevelen, D. W. and P. J. Hazyzer, Properties of Polymers, Amsterdam, Elsevier Publishing Co., 1976.
- [10] Kamiya, Y. and E. Niki, "Oxidative degradation", Aspects of degradation and stabilization of polymers. Amsterdam, H. H. G. Jellinek (Ed.), Elsevier, 1978.
- [11] Ashbee, K., Fundamental principles of fiber reinforced composites, Lancaster Pensilvania, Technie Publishing, 1989, 372 p.
- [12] Thornton, P. A. and V. J. Colangelo, Fundamentals of engineering materials, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1985.
- [13] Mellan, I., Corrosion Resistant Materials Handbook, Park Ridge (USA), Noyes Development Corp., 1966.
- [14] Valencia, A. "El impacto del ambiente sobre la degradación de los materiales", Seminario sobre declaración y evaluación del Impacto ambiental, Ingeniería sanitaria y ambiental, Medellín, U. de A., Medellín, agosto de 1993.
- [15] Busfield, W.K., " Ceiling temperatures", Aspects of degradation and stabilization of polymers. H.H.G. Jellinek (Ed.), Amsterdam, Elsevier, 1978.
- [16] Popov, A.A. et al., "Oxidative destruction of poliolefins under stress. The action of ozone on polyethylene and polypropilene", Journal of Polymer Science, Vol. 21, July 1983, p. 1017.
- [17] Surfaces", Aspects of degradation and stabilization of polymers. Amsterdam, H.H.G. Jellinek (Ed.), Elsevier, 1978.
- [18] Tsuda, M. and S. Oikawa, "Theoretical aspects of the radiation effects of polymers", Journal of Polymer Science, Vol. 17, Nov. 1979, p. 3759.
- [19] Murakami K., "Mechanical degradation", Aspects of degradation and stabilization of polymers. Amsterdam, H.H.G. Jellinek (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [20] Kachi, H. and H.H. Jellinek, "Polymer morphology and random chain scission of nylon 66", Aspects of degradation and stabilization of polymers. Amsterdam, H.H.G. Jellinek (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [21] Clough, R.L. et al, "heterogeneous oxidative degradation in irradiated polymers", Journal of Polymer Science, Vol. 23, feb. 1985, p. 359.
- [22] Schnabel, W. and J. Kiwi, "Photodegradation", Aspects of degradation and stabilization of polymers. Amsterdam, H.H.G. Jellinek (Ed.), Amsterdam, Elsevier, 1978.
- [23] Polymers. Amsterdam, H.H.G. Jellinek (Ed.), Elsevier, 1978.
- [24] Budinski, K. G., Engineering Materials, Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1989.