## **EL POLIETILENO**



### **INTRODUCCION**

El polietileno o polieteno (abreviado PE) es el plástico más común. La producción anual es de aproximadamente 80 millones de toneladas métricas. Su uso principal es el de embalajes (bolsas de plástico, láminas y películas de plástico, geomembranas, contenedores incluyendo botellas, etc.) Muchos tipos de polietileno son conocidos, pero casi siempre presenta la fórmula química (C2H4)nH2. El PE es generalmente una mezcla de compuestos orgánicos similares que difieren en el valor de n.

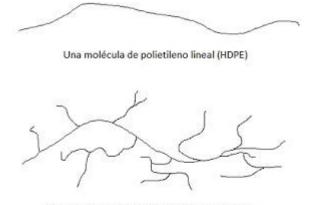
# **ESTRUCTURA QUIMICA Y SINTESIS**

Una molécula del polietileno no es nada más que una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono.

A menudo, con el fin de abreviar la escritura se representa de la siguiente forma:

$$+CH_2-CH_2+_n$$

A veces algunos de los carbonos, en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos, tienen asociadas largas cadenas de polietileno. Esto se llama polietileno ramificado, o de baja densidad, o LDPE. Cuando no hay ramificación, se llama polietileno lineal, o HDPE. El polietileno lineal es mucho más fuerte que el polietileno ramificado, pero el polietileno ramificado es más barato y más fácil de fabricar.

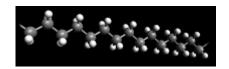


Una molécula de polietileno ramificado (LDPE)

El polietileno se obtiene a partir del monómero etileno (nombre <u>IUPAC</u>: eteno). Tiene la fórmula C2H4, que consiste en un par de grupos metilenos (CH2) conectadas por un enlace doble.

Debido a que los catalizadores son altamente reactivos, el etileno debe ser de gran pureza. Las especificaciones típicas son <5 ppm de agua, oxígeno, así como otros alquenos. Contaminantes aceptables incluyen N2, etano (precursor común para etileno), y el metano. El etileno se produce generalmente a partir de fuentes petroquímicas, pero también puede ser generada por la deshidratación de etanol.

El etileno es una molécula bastante estable que se polimeriza en contacto sólo con los <u>catalizadores</u>. La conversión es altamente exotérmica (el proceso libera una gran cantidad de calor). Para la polimerización del eteno se utilizan cloruros u óxidos metálicos. Los catalizadores más comunes constan de cloruro de titanio (III), llamado catalizadores Ziegler-Natta. Otro catalizador común es el catalizador de Phillips, preparado mediante el depósito de óxido de cromo (VI) sobre sílica. El polietileno puede ser producido mediante polimerización por radicales, pero esta ruta es sólo de utilidad limitada y generalmente requiere un equipo de alta presión.



# Estructura 3D de molécula de polietileno

#### **HISTORIA**

El polietileno fue sintetizado por primera vez por el químico alemán Hans von Pechmann que lo preparó por accidente en 1898 mientras calentaba <u>diazometano</u>. Cuando sus colegas Eugen Bamberger y Friedrich Tschirner caracterizaron la sustancia blanca cerosa que él había creado reconocieron que contiene largas cadenas de metilenos (-CH2-) y lo calificaron como polimetileno.

La primera síntesis de polietileno industrialmente práctica fue descubierta (de nuevo por accidente) en 1933 por Eric Fawcett y Reginald Gibson en ICI (Imperial Chemical Industries) en Northwich, Inglaterra. Al aplicar una presión extremadamente alta (varias cientos de atmósferas) a una mezcla de etileno y benzaldehído se produjo un nuevo material blanco ceroso. Debido a que la reacción había sido iniciada por contaminación por trazas de oxígeno en sus aparatos, el experimento fue, al principio, difícil de reproducir. No fue sino hasta 1935 que otro químico del ICI, Michael Perrin, transformó este accidente en una síntesis a alta presión para el polietileno reproducible, que se convirtió en la base para el comienzo de la producción industrial de polietileno de baja densidad en 1939. Debido a que el polietileno se encontró que tienen muy baja pérdida de propiedades en las ondas de radio de muy alta frecuencia, la distribución comercial en Gran Bretaña fue suspendida al estallar la Segunda Guerra Mundial; fue tratado como un secreto y el nuevo proceso se utilizó para producir el aislamiento de cables coaxiales de UHF y SHF de equipos de radar. Durante la Segunda Guerra Mundial, se llevó a cabo más investigaciones sobre el proceso del ICI y en 1944 la Bakelite Corporation en Sabine, Texas, y Du Pont en Charleston, Virginia Occidental, comenzó la producción comercial a gran escala bajo la licencia de ICI.

El punto de referencia de avance en la producción comercial de polietileno comenzó con el desarrollo de catalizadores que promueven la polimerización a temperaturas y presiones moderadas. El primero de ellos era un catalizador basado en trióxido de cromo, descubierto en 1951 por Robert Banks y J. Paul Hogan de Phillips Petroleum. En 1953, el químico alemán Karl Ziegler desarrolló un sistema catalítico basado en haluros de titanio y compuestos de órgano-aluminio que trabajaban en condiciones aún más leves que el catalizador de Phillips. El catalizador Phillips es menos costoso y más fácil de trabajar, sin embargo, ambos métodos son muy usados industrialmente. Al final de la década de 1950 tanto los catalizadores del tipo Phillips y Ziegler estaban siendo utilizados para la producción de polietileno de alta densidad. En el 1970, el sistema de Ziegler fue mejorada por la incorporación de cloruro de magnesio. En а sistemas recurrió catalíticos catalizadores solubles, los metalocenos, desarrollados por Walter Kaminsky v Hansjörg Sinn. La familia de catalizadores, basados en metaloceno y Ziegler, ha demostrado ser muy flexible en la copolimerización de etileno con otras olefinas y se han convertido en la base de la amplia gama de resinas de polietilenos disponibles en la actualidad, incluyendo polietileno de muy baja densidad y polietileno lineal de baja densidad. Tales resinas, en forma de fibras como Dyneema, a partir de 2005, han comenzado a sustituir a las aramidas en muchas aplicaciones de alta resistencia.

### **PROPIEDADES FISICAS**

El polietileno es un polímero termoplástico que consiste en largas cadenas de hidrocarburos. Dependiendo de la cristalinidad y el peso molecular, un punto de fusión y de transición vítrea puede o no ser observables. La temperatura a la que esto ocurre varía fuertemente con el tipo de polietileno. Para calidades comerciales comunes de polietileno de media y alta densidad, el punto de fusión está típicamente en el rango de 120 a 130°C (248 a 266°F). El punto de fusión promedio polietileno de baja densidad comercial es típicamente 105 a 115°C (221 a 239°F).

## PROPIEDADES QUIMICAS

La mayoría de los grados de polietilenos de baja, media y alta densidad tienen una excelente resistencia química, lo que significa que no es atacado por ácidos fuertes o bases fuertes. También es resistente a los oxidantes suaves y agentes reductores. El polietileno se quema lentamente con una llama azul que tiene una punta de color amarillo y desprende un olor a parafina. El material continúa ardiendo con la eliminación de la fuente de llama y produce un goteo. el polietileno (aparte del polietileno reticulado) generalmente se pueden disolver a temperaturas elevadas en hidrocarburos aromáticos tales como tolueno o xileno, o en disolventes clorados tales como tricloroetano o triclorobenceno.

### **CLASIFICACION**

El polietileno se clasifica en varias categorías basadas sobre todo en su densidad y ramificación. Sus propiedades mecánicas dependen en gran medida de variables tales como la extensión y el tipo de ramificación, la estructura cristalina y el peso molecular. Con respecto a los volúmenes vendidos, los grados de polietileno más importantes son el HDPE, LLDPE y LDPE.

A continuación nombraremos los polietilenos más conocidos con sus acrónimos en inglés:

- Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)
- Polietileno de ultra bajo peso molecular (ULMWPE o PE-WAX)
- Polietileno de alto peso molecular (HMWPE)
- Polietileno de alta densidad (HDPE)
- Polietileno de alta densidad reticulado (HDXLPE)
- Polietileno reticulado (PEX o XLPE)
- Polietileno de media densidad (MDPE)
- Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)
- Polietileno de baja densidad (LDPE)
- Polietileno de muy baja densidad (VLDPE)
- Polietileno clorado (CPE)

#### **DESCRIPCION DE LOS PRINCIPALES TIPOS DE POLIETILENO**

## POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (UHMWPE)

El UHMWPE es un polietileno con un peso molecular por lo general entre 3,1 y 5,67 millones. El peso molecular alto hace que sea un material muy duro, pero resulta en un empaquetado menos eficiente de las cadenas en la estructura cristalina como se evidencia por las densidades menores que el polietileno de alta densidad (por ejemplo, 0,930-0,935 g/cm<sup>3</sup>). El UHMWPE se puede hacer a través de cualquier tecnología de catalizadores, aunque los catalizadores Ziegler son los más comunes. Debido a su extraordinaria tenacidad, bajo desgaste v excelente resistencia química, el UHMWPE se utiliza en una amplia gama de aplicaciones. Estas incluyen piezas de manipulación de piezas móviles de las máquinas de tejer, máguinas, rodamientos, engranajes, articulaciones artificiales y tablas de cortar de carnicería. Compite con las aramidas de chalecos antibalas, bajo los nombres comerciales Spectra y Dyneema, y se utiliza comúnmente para la construcción de partes articulares de los implantes utilizados para la cadera y prótesis de rodilla. Grandes láminas de éste se pueden utilizar en lugar de hielo para pistas de patinaje.

### POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)

El HDPE está definido por una densidad mayor o igual a 0,941 g/cm³. El HDPE tiene un bajo grado de ramificación y por lo tanto fuertes fuerzas intermoleculares y resistencia a la tracción. El HDPE puede ser producido por catalizadores cromo/sílica, catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores de metaloceno. La falta de ramificación se asegura por una elección apropiada de catalizador (por ejemplo, catalizadores de cromo o catalizadores de Ziegler-Natta) y condiciones de reacción. El polietileno de alta densidad se utiliza en productos y envases, tales como jarras de leche, botellas de detergente, envases de margarina, contenedores de basura y tuberías de agua. Un tercio de todos los juguetes están fabricados en polietileno de alta densidad. En 2007, el consumo de polietileno de alta densidad global alcanzó un volumen de más de 30 millones de toneladas.

# POLIETILENO RETICULADO (PEX o XLPE)

El PEX es un polietileno de media a alta densidad que contiene enlaces entrecruzados introducidos en la estructura del polímero, cambiando el termoplástico en un termoestable. Las propiedades a alta temperatura del polímero se mejoran, su flujo se reduce y su resistencia química es mayor. El PEX se utiliza en algunos sistemas de tuberías de agua potable ya que los tubos hechos de este material pueden ser dilatados para ajustarse sobre una junta o nipple de metal y poco a poco volverá a su forma original, formando una conexión permanente con estanqueidad al agua. El PEX también es utilizado para bidones y tanques de combustibles.

## POLIETILENO DE MEDIA DENSIDAD (MDPE)

El MDPE está definido por un intervalo de densidad de 0,926-0,940 g/cm³. El MDPE puede ser producido por los catalizadores de cromo/sílica, catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores de metaloceno. El MDPE tiene buenas propiedades de resistencia al choque y la caída. También es menos sensible a la muesca que el LDPE y la resistencia al agrietamiento por tensión es mejor que el HDPE. El MDPE se suele utilizar en tuberías y accesorios de gas, sacos, film retráctil, película de embalaje, bolsas de plástico y los cierres de los tornillos.

### POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD LINEAL (LLDPE)

El LLDPE se define por un intervalo de densidad de 0,915-0,925 g/cm<sup>3</sup>. El polietileno lineal se produce normalmente con pesos moleculares en el rango de 200.000 a 500.000, pero puede ser mayor aún. El LLDPE es un polímero sustancialmente lineal con número significativo de ramas cortas, comúnmente realizados por copolimerización de etileno con alfa-olefinas de cadena corta (por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno). El LLDPE tiene mayor resistencia a la tracción que el LDPE, exhibe mayor resistencia al impacto y a la perforación que el LDPE. Se pueden soplar menores de espesor (calibre) de films, en comparación con el polietileno de baja densidad, con una mejor resistencia al agrietamiento (ESCR), pero no es tan fácil de procesar. El LLDPE se utiliza en envases, en particular en films para las bolsas y láminas. Un menor espesor puede ser utilizado en comparación con el LDPE. Otros usos pueden ser: recubrimiento de cables, juguetes, tapas, cubetas, recipientes

y tuberías. Mientras que otras aplicaciones están disponibles, el LLDPE se utiliza principalmente en aplicaciones de film, debido a su dureza, flexibilidad y transparencia relativa. Ejemplos de estos productos van desde películas agrícolas, Saran Wrap y bubble wrap hasta films de múltiples capas y de material compuesto. En 2009 el mercado de LLDPE mundial alcanzó un volumen de casi 24 mil millones dólares EE.UU. (€ 17 mil millones).

## POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE)

El LDPE se define por un intervalo de densidad de 0,910-0,940 g/cm³. El LDPE tiene un alto grado de ramificaciones en la cadena polimérica, lo que significa que las cadenas no se empaquetan muy bien en la estructura cristalina. Por lo tanto, las fuerzas de atracción intermoleculares son menos fuertes. Esto se traduce en una menor resistencia a la tracción y el aumento de ductilidad. El LDPE se crea por polimerización por radicales libres. El alto grado de ramificación con cadenas largas da al LDPE propiedades de flujo en fundido únicas y deseables. El LDPE se utiliza tanto para aplicaciones de envases rígidos y de películas de plástico tales como bolsas de plástico y películas para envolturas. En 2009, el mercado mundial de polietileno de baja densidad tuvo un volumen de alrededor de u\$s 22,2 mil millones (€ 15,9 mil millones).

## POLIETILENO DE MUY BAJA DENSIDAD (VLDPE)

El VLDPE está definido por un intervalo de densidad de 0,880-0,915 g/cm³. El VLDPE es un polímero sustancialmente lineal con altos niveles de cadena corta ramificada, comúnmente realizados por copolimerización de etileno con alfa-olefinas de cadena corta (por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno). El VLDPE es comúnmente producido utilizando catalizadores de metaloceno, debido a la mayor incorporación de comonómeros exhibida por estos catalizadores. El VLDPE se utiliza para las mangueras y tubería, bolsas para hielo y alimentos congelados, envasado de alimentos y film estirable (stretch wrap), y también como modificadores de impacto cuando se mezclan con otros polímeros.

Actividad de investigación recientemente se ha centrado en la naturaleza y distribución de las ramificaciones de cadena larga en el polietileno. En polietileno de alta densidad un número relativamente pequeño de estas ramas, tal vez 1 en 100 o en 1000 ramificación por cadena carbonada, puede afectar significativamente las propiedades reológicas del polímero.

### **COPOLIMEROS**

Además de copolimerización con alfa-olefinas, el etileno también puede ser copolimerizado con una amplia gama de otros monómeros y composiciones iónicas que crean radicales libres ionizados. Ejemplos comunes incluyen acetato de vinilo (el producto resultante es el copolímero etilvinilacetato o EVA, ampliamente utilizado en las espumas de suelas de calzado atlético) y una variedad de acrilatos. Las aplicaciones del copolímero con acrílico incluyen embalajes y artículos deportivos, y superplastificantes que se utilizan para la producción de cemento.

# POLIETILENO CLORADO (CPE)

El CPE es un tipo de polietileno de fórmula molecular -(CH2-CHCl-CH2-CH2)n-. Es producido a partir de HDPE que es clorado en una configuración al azar (random) en una suspensión acuosa. Las propiedades del polímero varían dependiendo del contenido de cloruro, peso molecular y cristalinidad. de cloro generalmente varía entre contenido para características impermeabilización, buenas presenta resistencia a los alcoholes, la alcalinidad, los ácidos, el aceite, al envejecimiento, las inclemencias atmosféricas, los rayos ultravioletas, la oxidación, los gases, el vapor y es utilizado resistente al fuego. Es principalmente recubrimiento de cables y mangueras hidráulicas. Además es utilizado para juntas, revestimientos impermeables, tejados y láminas.

### POLIETILENO DE ULTRA BAJO PESO MOLECULAR (ULMWPE)

El ULMWPE es un polietileno con un peso molecular entre 2500 y 3500. El bajo peso molecular hace que sea un material blando ceroso. Su densidad esta entre 0.93-0.95g/cm³ y su punto de ablandamiento se sitúa entre 95-100°C. Es utilizado como

aditivo lubricante del PVC (en la fabricación de tubos) y también en el caucho, dispersante en tintas y pinturas y otros compuestos plásticos (WPC: composite de plástico-madera), pegamento de fusión en caliente (hot-melt) y en la fabricación de concentrados de color (masterbatch).

#### APLICACIONES GENERALES DE LOS POLIETILENOS

El polietileno se ubica dentro de los productos de consumo masivo. Es ampliamente utilizado en la industria del envasado de alimentos en forma de film, bolsas, botellas, vasos, potes, etc. El polietileno, particularmente el polietileno de alta densidad, a menudo se utiliza en sistemas de tuberías de presión debido a su inercia, fuerza y la facilidad de montaje. Como se ha descripto, el polietileno puede ser formulado para cubrir un gran número de reguerimientos de los productos con él fabricados, admitiendo ser procesado por todos los métodos de conformación de termoplásticos conocidos (inyección, extrusión, soplado, rotomoldeo, termoformado, etc.). En el caso UHMWPE, debido a su elevada dureza V procesabilidad, suele ser extruido en planchas y barras, conformándose a su forma final mediante algún proceso de mecanizado como el torneado y el fresado.

### **POLIETILENO ESPUMADO**

En su forma de espuma, el polietileno se utiliza en la amortiguación de vibraciones, de envasado y el aislamiento, como un componente barrera o de flotabilidad, o como material para la amortiguación. La espuma de polietileno se ve con mayor frecuencia como un material de envasado. La espuma de polietileno es flotante, por lo que es popular para usos náuticos. Muchos tipos de espuma de polietileno están aprobados para uso en la industria alimentaria. Se encuentra en muchos tipos de envases, la espuma de polietileno se utiliza para el embalaje de muebles, componentes informáticos, electrónicos, bolas de boliche, productos de metal y otros a fin de evitar raspaduras por golpes originados en el transporte



Avda. Luxemburgo Parcela G-10 Nave 6 30353 POL. IND. CABEZO BEAZA CARTAGENA-MURCIA SPAIN +34 968501406 www.e-palsa.com palsa@e-palsa.com