Caracterización tecnológica de productos poliméricos. Balizamiento de carreteras

CARLOS GARCÍA SÁNCHEZ-MOLINA (*), FRANCISCA CASTILLO RUBÍ (**), MANUEL BLANCO FERNÁNDEZ (***) y ROSARIO SOLERA MARTÍNEZ (****)

RESUMEN En este artículo se presenta un estudio de caracterización tecnológica de distintos productos comerciales, destinados al balizamiento de carreteras, todos ellos materiales de base polimérica.
Las características que se han determinado han sido la densidad, la temperatura de reblandecimiento Vicat y el índice de fluidez en masa.
La temperatura Vicat se considera la característica de mayor importancia, en este contexto, ya que en la actualidad los valores mínimos que deben cumplir estos productos de balizamiento, se encuentran definidos en la normativa vigente.

TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF POLYMERIC PRODUCTS. ROAD DELINEATORS

ABSTRACT *This paper presents a study of technological characterization of various commercial products designed to road delineators. All of them are based polymeric materials.*
The features that have been identified in this paper have been density, Vicat softening temperature and the melt mass flow rate.
Vicat softening temperature is considered the most important property, since currently there are minimum values that road delineator products must meet, such as defined in the standards.

Palabras clave: Balizamiento, Temperatura de reblandecimiento Vicat, Índice de fluidez, Polietileno, Policloruro de vinilo (PVC).

Keywords: Road delineators, Vicat softening temperature, Melt mass flow rate, Polyethylene, Polyvinyl chloride (PVC).

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos son utilizados en sectores muy diferentes, tales como construcción, envases, automovilístico, confección, mobiliario urbano y en el campo de la señalización, entre otros.

En relación al sector de la señalización, los materiales poliméricos son utilizados en la señalización marítima, ferroviaria y en la señalización de las carreteras. En este último campo se utilizan en la fabricación de los productos de balizamiento.

(*) Ldo. Ciencias Químicas. Becario. Servicio de Materiales Orgánicos. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales. CEDEX.
Email: Carlos.Garcia@cedex.es

(**) Dra. Ciencias Químicas. Jefe de Servicio de Materiales Orgánicos. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales. CEDEX.
Email: Francisca.Castillo@cedex.es

(***) Dr. Ciencias Químicas. Jefe de Área de Materiales. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales. CEDEX. Email: Manuel.Blanco@cedex.es

(****) Lda. Ciencias Químicas. Jefe de Servicio. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales. CEDEX. Email: Rosario.Solera@cedex.es

El balizamiento se define como aquellos dispositivos, de distinta forma, color y tamaño, instalados con carácter permanente sobre la calzada o fuera de la plataforma, con el fin de resaltar y mejorar la percepción de los elementos de señalización, fundamentalmente en situaciones climatológicas adversas, tales como lluvia, niebla o nieve.

El objetivo de este trabajo está basado en analizar algunas de las características más significativas de una muestra de productos comerciales destinados al balizamiento de carreteras, los cuales fueron suministrados por distintas empresas del sector.

Los productos que se han caracterizado en este estudio son balizas cilíndricas (Figura 1) e hitos de arista (Figura 2).

Los materiales utilizados en la fabricación de balizas cilíndricas deben ser de origen polimérico y compatibles entre sí. Estos elementos suelen estar fabricados con polietilenos (PE) de gran flexibilidad, o con copolímeros de etileno y acetato de vinilo, EVA, e incluso también se fabrican balizas a partir de mezclas de PE-EVA. Son resistentes a los impactos y a la degradación por la acción de radiaciones ultravioletas (UV). En algunos tipos, la base de apoyo puede estar fabricada con caucho reciclado.

FIGURA 1. Baliza cilíndrica.

FIGURA 2. Hito de arista.

Los hitos de arista generalmente se confeccionan con formulaciones de PVC rígido resistentes a las radiaciones ultravioletas. Son de color blanco debido a la adición de dióxido de titanio (TiO_2). Otro aditivo que presentan con frecuencia los hitos de arista es el carbonato cálcico, agregado como carga mineral, que además mejora la velocidad de extrusión del PVC y sus propiedades mecánicas.

2. EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha llevado a cabo la caracterización de las muestras objeto de estudio mediante la determinación de las siguientes características: densidad (d), temperatura de reblandecimiento Vicat (Tª Vicat) e índice de fluidez en masa (IFM).

A continuación se presenta una descripción de los materiales estudiados, así como de la metodología utilizada.

2.1. MATERIALES

Las muestras procedentes de productos de balizamiento se presentan en la Tabla 1. Como se puede observar, se ha indicado la referencia dada por el Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (LCEYM) del CEDEX para cada una de las muestras, así como otros datos de interés, como son el color, la matriz polimérica de estos productos, y una referencia también asignada, por el LCEYM, de la empresa suministradora.

Son un total de nueve muestras, cuatro de ellas de balizas cilíndricas (BAL-1 a -4) y las otras cinco de hitos de arista (HITO-1 a -5). Los productos de balizamiento presentados están fabricados utilizando EVA o mezclas de PEAD-EVA, en las balizas cilíndricas y en el caso de los hitos de arista se ha utilizado PVC rígido.

Las mencionadas muestras han sido suministradas por distintas empresas del sector, cuyos nombres no se revelan por motivos de privacidad. En cuanto a las técnicas de procesado de estos materiales, los hitos de arista se han fabricado por extrusión y las balizas cilíndricas mediante moldeo por inyección o por soplado.

Las muestras de referencia BAL-1, -2, -3, e HITO-3 y -4 han sido suministradas por la misma empresa del sector de balizamiento. Todas las demás proceden de distintas casas comerciales.

Aunque las formulaciones empleadas por los fabricantes no se conocen, sin embargo en dichas formulaciones se emplean diferentes porcentajes de aditivos, tales como estabilizantes, cargas y plastificantes, entre otros. Por este motivo, es importante tener en cuenta que todos estos componentes pueden afectar en las características finales de estos productos, las cuales, se van a determinar en este estudio.

Por ejemplo, los hitos de arista fabricados normalmente con PVC rígido contienen aproximadamente un 5% de dióxido de titanio (TiO_2), que es el que hace posible el color blanco de estos productos. Asimismo, también se utilizan cargas minerales como carbonato cálcico, estabilizantes ultravioletas y otros aditivos para mejorar su procesado.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las características de las muestras se han llevado a cabo empleando diversas técnicas de laboratorio. A continuación se hace una descripción de cada una de ellas.

2.2.1. Densidad, d

La medida de la densidad se ha realizado según la norma **UNE EN ISO 1183–1: 2004** ***"Plásticos. Métodos para determinar la densidad de plásticos no celulares"***. En dicha norma se describen tres métodos: el método de inmersión, el método del picnómetro líquido y el método de valoración.

En este trabajo se ha determinado la densidad mediante el **método de inmersión** con etanol (99,5%; d = 0,790 – 0,793 g/mL) a una temperatura del laboratorio de 27°C ± 2°C.

MUESTRA	EMPRESA	MATRIZ	COLOR
BAL-1	J	PEAD-EVA	Rojo
BAL-2			Azul
BAL-3			Verde
BAL-4	K	EVA	
HITO-1	L	PVC	Blanco
HITO-2	C		
HITO-3	J		
HITO-4			
HITO-5	M		

TABLA 1. Muestras procedentes de productos de balizamiento.

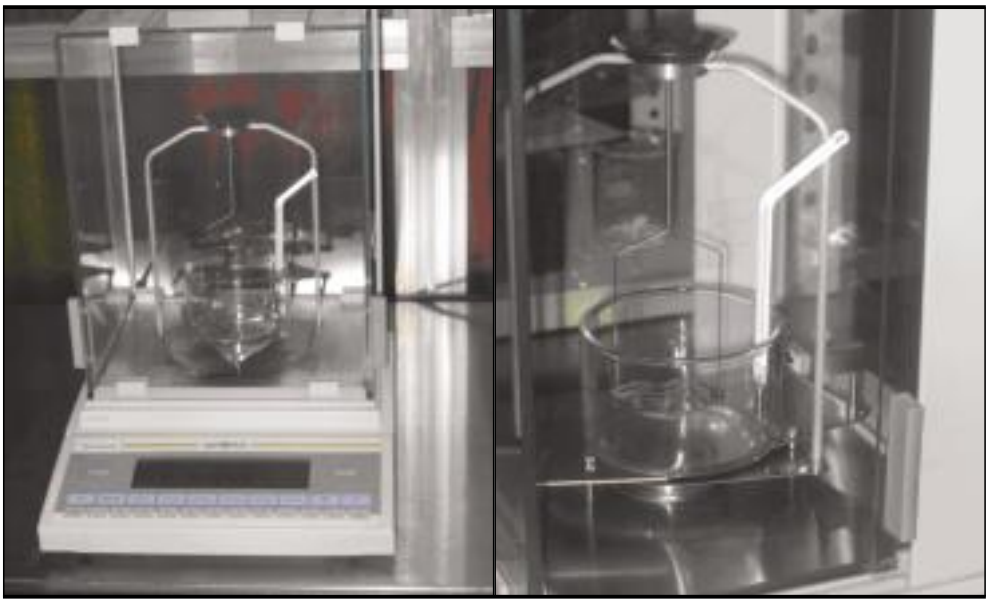

FIGURA 3. Equipo empleado para la determinación de la densidad y accesorios.

El equipo empleado ha sido una balanza analítica de precisión, modelo LA 2305 SARTORIUS SERIE MASTER PRO, a la que se acoplaron los accesorios necesarios para llevar a cabo la determinación de la densidad por el método de inmersión (soporte del vaso analítico, termómetro, platillo de inmersión para depositar la muestra, etc.) (Figura 3).

La ventaja que presenta esta balanza es que lleva incorporado un programa de cálculo en el que, introduciendo los valores del líquido de inmersión, temperatura del mismo, peso de la muestra, así como los factores de corrección de empuje del líquido y densidad del aire, proporciona el dato de la densidad de dicha muestra.

La cantidad de muestra empleada ha sido superior a 1 gramo, tal como se define en la norma. Los valores de la densidad, con esta balanza, se ajustan a la siguiente fórmula matemática:

$$\rho = \left[W_a \cdot \frac{(\rho_{fl} - \rho_a)}{0{,}99983 \cdot (W_a - W_{fl})} \right] + \rho_a$$

donde:

ρ: densidad de la muestra en g/mL.
W_a: peso de la muestra en gramos.
ρ_{fl}: densidad del etanol a la temperatura de medida.
ρ_a: 0,0012 g/cm^3. Densidad del aire a 20°C y 101,325 kPa.
W_{fl}: peso de la muestra sumergida en etanol.
0,99983: factor de corrección debido a los accesorios de la balanza (soporte para depositar la muestra, etc.).

2.2.2. *Temperatura de reblandecimiento Vicat, Tª Vicat*

La determinación de esta temperatura se ha llevado a cabo conforme a lo definido en la norma ***UNE EN ISO 306:2004*** titulada ***"Plásticos. Materiales termoplásticos. Determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST)".***

Todos los ensayos se han realizado por triplicado, empleando probetas de 20 mm x 20 mm, y en las condiciones tipo B50 (carga de 50 N, y velocidad de calentamiento del baño de 50°C/h) para las muestras de hitos de arista de PVC rígido, y en condiciones tipo A50 (carga de 10 N, y velocidad de calentamiento del baño de 50°C/h) para las muestras extraídas de balizas cilíndricas.

El equipo empleado, modelo HDT 3 VICAT de CEAST, se muestra en la Figura 4.

Está compuesto fundamentalmente por los siguientes elementos:

- Baño de calentamiento de aceite de silicona.
- 3 estaciones de trabajo que incluyen:
  - Punta Vicat.
  - Sensores de temperatura.
  - Grupo de carga.
  - Juego de pesos.

Gracias a estas tres estaciones de trabajo del equipo, se pueden analizar tres muestras simultáneamente.

2.2.3. *Índice de fluidez en masa, IFM*

La determinación del índice de fluidez se ha llevado a cabo con un equipo MELT FLOW MATIC de CEAST según la **Norma *UNE EN ISO 1133: 2001. "Plásticos. Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos en masa (IFM) y en volumen (IFV)"*** (Figura 5). En dicha norma, se describen dos procedimientos experimentales para la determinación del índice de fluidez (A y B). El procedimiento B solamente permite determinar el índice de fluidez, mientras que el A permite la obtención de la velocidad de extrusión del material. En este estudio se ha empleado el **procedimiento B.**

Previamente a la determinación del índice de fluidez es necesario llevar a cabo una cuidadosa limpieza de las distintas partes del equipo. Las condiciones experimentales están definidas en la norma mencionada anteriormente. Éstas varían dependiendo del material, incluso para el mismo polímero se recomiendan diferentes condiciones. Las variables elegidas para el PEAD y el EVA han sido 190°C de temperatura, y una carga de 2,16 kg.

Un dato necesario para el cálculo del índice de fluidez es la densidad del polímero fundido, que se calcula realizando una determinación previa del índice de fluidez, introduciendo en el horno solamente 2 gramos de muestra. La masa de la muestra extruída se pesa y su volumen se calcula con los datos del diámetro del horno y altura que ocupan los 2 gramos de muestra dentro del horno. Con estos datos se calcula la densidad del material fundido.

Posteriormente, se realiza la determinación del índice de fluidez, introduciendo aproximadamente 5 gramos de muestra en el horno. Todos los ensayos se han realizado por duplicado.

FIGURA 4. Equipo empleado para la determinación de la temperatura Vicat.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. BALIZAS CILÍNDRICAS

Los resultados obtenidos para las cuatro muestras de productos comerciales extraídas de balizas cilíndricas se presentan en la Tabla 2.

Atendiendo a los valores de densidad obtenidos en este estudio, se puede decir que las muestras BAL-1, -2 y -3, suministradas por la misma empresa, presentan valores de densidad similares entre sí.

La muestra BAL-4, suministrada por otra empresa presenta un valor de densidad mayor al de las otras tres. Una diferencia muy importante entre los materiales de estas dos empresas es la composición de la matriz. En las balizas BAL-1, -2 y -3, la matriz es una mezcla de PEAD y EVA, mientras que en la muestra -4 la matriz es solamente de EVA. Sin embargo, las diferencias entre los valores de la densidad de estos cuatro materiales no son significativas.

Al igual que con la densidad, las tres primeras muestras (BAL-1, -2 y -3) presentan valores similares de temperatura Vicat, lo cual es lógico ya que proceden de la misma empresa.

Los valores obtenidos en estas tres balizas cilíndricas cumplen el valor mínimo definido en la norma ***UNE 135363:* 1998 *"Balizas cilíndricas permanentes en material polimérico"***. En dicha norma se define que la temperatura Vicat (en condiciones A50) de estos productos debe ser mayor de 65°C.

Por otro lado, la muestra BAL -4, fabricada a base de EVA, presenta una temperatura Vicat notablemente más baja (60,8°C) que las otras tres. Esta baliza no cumple el valor mínimo de temperatura Vicat definido en la normativa.

La principal diferencia entre las muestras procedentes de balizas cilíndricas es la matriz, pues en las que cumplen con lo definido en la normativa en este aspecto son una mezcla de PEAD y EVA, y en la que no el material es EVA. Este hecho es lógico, pues el EVA es un termoplástico más blando y flexible que el polietileno de alta densidad.

La muestra BAL - 4 presenta los valores de índice de fluidez (6,49 g/10 min) y densidad (0,935 g/mL) más altos y el más bajo de temperatura Vicat (60,8°C) de las cuatro muestras caracterizadas. De lo que se deduce que la variación de estas características depende fundamentalmente de la naturaleza del material.

Todos estos materiales presentan índices de fluidez idóneos para un procesado por inyección.

Hay una gran diferencia entre el índice de fluidez de la muestra BAL -4 y los de las otras tres. Esto se debe fundamentalmente a la matriz polimérica de estos productos, ya que en los tres primeros, BAL-1, -2 y -3, son mezcla de PEAD y EVA, mientras que en el último, la matriz es EVA. Por tanto, se puede deducir que el empleo de este polímero (EVA) en productos de balizamiento, aparte de mejorar la fluidez para su procesado, aumenta la flexibilidad de estos.

FIGURA 5. Equipo para la determinación del Índice de Fluidez.

BALIZAS CILINDRICAS (PEAD-EVA)			
MUESTRA	DENSIDAD, g/mL (T = 27°C)	Tª Vicat, °C (A50)	IFM, g/10 min (190°C , 2,16 kg)
BAL-1	0,926	78,8	2,02
BAL-2	0,927	78,8	2,48
BAL-3	0,927	79,0	2,75
BAL-4	0,935	60,8	6,49

TABLA 2. Resultados. Balizas cilíndricas.

Este aumento en la flexibilidad aumenta la seguridad de las balizas en caso de colisión, puesto que las alteraciones producidas en caso de impacto son menos graves.

Sin embargo, como se indicó anteriormente, la desventaja que presenta este material (BAL-4) es que no cumple con lo definido en la normativa específica de balizas cilíndricas, en lo referente a la temperatura Vicat.

3.2. HITOS DE ARISTA

Los resultados obtenidos para las cinco muestras de productos comerciales extraídas de hitos de arista se presentan en la Tabla 3.

Como se puede observar en dicha tabla, la muestra HITO-1, presenta el valor de densidad más bajo de todos los materiales caracterizados en este estudio (1,479 g/mL), pero del mismo orden que la densidad de la muestra HITO-5 (1,490 g/mL).

La muestra HITO-2, que presenta el valor de densidad más alto de las muestras de hitos de arista (1,708 g/mL), ha sido suministrada por una empresa cuyos productos de balizamiento están caracterizados por su alta rigidez.

Por otro lado, se podría pensar que la empresa de la que proceden los hitos HITO -3 y -4 fabrica productos de balizamiento más flexibles, ya que presentan valores de densidad más bajos (1,503 g/mL y 1,504 g/mL, respectivamente).

En cuanto a la temperatura Vicat, las muestras presentan valores similares a los de las balizas cilíndricas, sin embargo los valores de densidad son bastante más altos. Los hitos de arista de PVC, aún cuando lleven plastificante en las formulaciones, presentan mayor rigidez que las balizas cilíndricas de PEAD, EVA o mezcla de PEAD-EVA.

En estos materiales se cumple que las muestras con valores de densidad altos presentan a su vez temperaturas de reblandecimiento altas. Por ejemplo, la muestra HITO-2 es la de mayor valor de temperatura Vicat (81,4°C) y de densidad (1,708 g/mL).

De todos estos resultados se deduce que la temperatura Vicat y la densidad son características entre las que existe una proporcionalidad directa, pero dependientes ambas de la naturaleza del material.

Por último, es importante destacar que todas estas muestras extraídas de hitos de arista, excepto la muestra HITO-2, presentan valores de temperatura Vicat por debajo de 81°C, que es el valor mínimo definido en la norma de estos productos (***UNE 135362: 94: Hitos de arista de PVC rígido; características, medidas y métodos de ensayo"*).**

Al ser todos estos productos de la misma matriz, cabe atribuir que la única diferencia es el tipo de aditivos y/o la proporción en la que estos se encuentren.

4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, se pueden realizar los siguientes comentarios:

HITOS DE ARISTA (PVC)		
MUESTRA	DENSIDAD, g/mL (T = 27°C)	Tª Vicat, °C (B50)
HITO-1	1,479	78,1
HITO-2	1,708	81,4
HITO-3	1,503	79,2
HITO-4	1,504	79,6
HITO-5	1,490	78,5

TABLA 3. Resultados. Hitos de arista.

Las muestras extraídas de balizas cilíndricas de mezcla PEAD-EVA presentan valores de temperatura Vicat superiores al de la baliza fabricada a partir de EVA. Lo más importante de este hecho reside en que la baliza de EVA es un material que no cumple con la normativa vigente, ya que presenta un valor de temperatura Vicat inferior al mínimo especificado.

Todos los materiales presentan unos datos de índice de fluidez idóneos para el procesado por inyección, siendo la muestra de EVA (BAL-4) la que presenta el valor más alto. Por lo tanto, las balizas fabricadas con una matriz polimérica de EVA, a pesar de presentar ciertas ventajas (mayor flexibilidad, aumento de seguridad en caso de colisión), también tienen una gran desventaja, que no cumplen con el límite de temperatura Vicat definido en la normativa.

Los hitos de arista de PVC rígido que se han estudiado presentan una proporcionalidad en las características determinadas. La densidad y la temperatura Vicat son directamente proporcionales.

Los valores de la temperatura Vicat no superan, salvo en un caso, los requerimientos exigidos por la normativa vigente (81°C). La naturaleza y proporción de los aditivos que acompañan a la resina en las formulaciones del PVC son los responsables de este tipo de comportamiento.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Instituto de Plásticos y Caucho Patronato Juan de la Cierva (C.S.I.C.), "Materiales plásticos", Madrid, (1976).
2. J.A. BRYDSON, "Materiales plásticos", (1975).
3. Castillo, F. "Estudio de la caracterización tecnológica de polímeros reciclados de polietileno de alta densidad (PEAD) para su utilización en la fabricación de productos de balizamiento". II Congreso Nacional de Medio Ambiente en Carreteras (2008).
4. García, C. "Nuevos destinos de residuos plásticos. Balizamiento de carreteras", Trabajo de Iniciación a la Investiga-

ción, Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas (2010).
5. UNE EN ISO 1183-1: 2004 *"Plásticos. Métodos para determinar la densidad de plásticos no celulares"*
6. UNE EN ISO 306: 2004 *"Plásticos. Materiales termoplásticos. Determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST)"*.
7. UNE 135362: 1994 *"Señalización vertical. Balizamiento. Hitos de arista de PVC rígido; características, medidas y métodos de ensayo"*
8. UNE 135363: 1998 *"Balizas cilíndricas permanentes en material polimérico."*
9. UNE EN ISO 1872-1: 1993 *"Plásticos. Materiales de polietileno (PE) para moldeo y extrusión. Parte 1: Sistema de designación y bases para las especificaciones"*.
10. UNE EN ISO 293: 2003 *"Plásticos. Moldeo por compresión de probetas de materiales termoplásticos"*.
11. UNE EN ISO 1133: 2001 *"Plásticos. Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos en masa (IFM) y en volumen (IFV)"*.