

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



“ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA EL ESTABLECIMIENTO DE PRINCIPIOS DE FORMULACION DE COMPUESTOS FLEXIBLES DE CLORURO DE POLIVINILO EN FUNCION DE LAS PROPIEDADES FINALES DEL COMPUESTO”

ALBERTO HINOJOSA SALGADO

INGENIERO QUIMICO

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. TESIS 1979

ADQ MF 17:1

FCHA _____

PROC _____



PRESIDENTE PROF.:	ING. JULIO TERAN ZAVALAETA
VOCAL PROF.:	ING. HECTOR SOBOL ZASLAV
SECRETARIO PROF.:	ING. LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ
1ER. SUPLENTE PROF.:	ING. FERNANDO ITURBE HERMANN
2DO. SUPLENTE PROF.:	ING. MARGARITA GONZALEZ TERAN

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

INDUSTRIAS RESISTOL, S.A.,

SUSTENTANTE

ALBERTO HINOJOSA SALGADO

ASESOR

LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ

A mis padres,

Evaristo Hinojosa Guerrero

Ma. Luz Salgado de Hinojosa (In Memoriam)

A mi esposa,

Martha Trujillo de Hinojosa

A mis hijos y hermanos,

Alberto

Martha

Claudia

Diana

Evaristo (In Memoriam)

Luz María

Carlos

María Elena

Raúl

Carlota

A MIS MAESTROS

A MIS COMPAÑEROS DE TRABAJO

A MIS COMPAÑEROS DE ESTUDIO

Agradezco la ayuda que todos ellos me brindaron para la realización de este trabajo, en especial al maestro Leopoldo Rodríguez S., a mi esposa, a mi hermana Luz María y a Marthita.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	2

C A P I T U L O 1

INGREDIENTES DE FORMULACION	7
RESINAS	8
POLIMERIZACION EN SUSPENSION	8
POLIMERIZACION EN EMULSION	10
POLIMERIZACION EN MASA	11
POLIMERIZACION EN SOLUCION	12
POLIMERIZACION DE PRECIPITACION	12
PROPIEDADES DE LAS RESINAS	15
PLASTIFICANTES	16
COMPATIBILIDAD	23
CARACTERISTICAS DE PROCESAMIENTO	24
EFICIENCIA	25
PERMANENCIA	30
COSTO	36
ESTABILIZADORES	46
COMPUESTOS DE PLOMO	56
COMPUESTOS DE ESTAÑO	57
SISTEMAS DE BARIO - CADMIO	58
COMPUESTOS EPOXI	59
ABSORBEDORES ULTRAVIOLETA	60
ESTABILIZADORES NO TOXICOS	65
CARGAS	66
CARBONATO DE CALCIO	68
ARCILLAS DE CAOLIN	69
ASBESTO	70
BIOXIDO DE TITANIO	71
NEGRO DE HUMO	71
TRIOXIDO DE ANTIMONIO	72
FERRITA DE BARIO	72
LUBRICANTES	73
LUBRICANTES INTERNOS	75
LUBRICANTES INTERMEDIOS	76
LUBRICANTES EXTERNOS	76
PIGMENTOS	79
CARACTERISTICAS DEL COLOR	81
RESISTENCIA A LA MIGRACION	85
TIPOS DE PIGMENTOS	89
MODIFICADORES	98
MODIFICADORES DE FLUJO	98
MODIFICADORES DE IMPACTO	99
AGENTES ESPUMANTES	104
INGREDIENTES DIVERSOS	110

C A P I T U L O I I

MEZCLADO	111
EXTRUSION	118
INYECCION	127
CALANDREO	131
SOPLADO	135

C A P I T U L O I I I

CORRELACION DE INGREDIENTES Y PROPIEDADES	140
PRUEBAS DE LABORATORIO	141
DISEÑO DE EXPERIMENTOS	143
MATRIZ DE RESPUESTAS	147
PROGRAMA DE COMPUTADORA	150
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	166
CONCLUSIONES Y RESULTADOS	167
GRAFICAS	170

I N T R O D U C C I O N

Hemos querido establecer con el presente estudio un sistema más técnico en la búsqueda de propiedades finales de las formulaciones de PVC. En la primera parte -- tratamos de mencionar y definir cada uno de los ingredientes disponibles para el PVC el cual es un polímero de grandes -- alcances y mercado actualmente por las propiedades que es -- posible obtener con dicho material. Estas propiedades están en función de los ingredientes como mencionábamos y del proceso a que se somete, cuyas características y necesidades -- para el PVC mencionamos en la segunda parte. El último capítulo es un planteamiento con un ejemplo de un problema para correlacionar en un modelo matemático las propiedades del -- PVC con sus ingredientes de formulación.

ANTECEDENTES

El cloruro de polivinilo, siendo un material descubierto hace más de un siglo (1855), podemos considerar lo dentro de la explosión tecnológica habida después de la - segunda guerra mundial donde podemos decir que más de 90% - de los compuestos químicos (sintéticos), principalmente orgá - nicos han encontrado aplicación en nuestra vida diria.

En México, también es el PVC el segundo lugar en el mundo de los plásticos (75 000 ton/año), y evidentemen - te nuestro camino es mayor que en países desarrollados, ya - que el avance tecnológico por realizar para desarrollar nues - tros mercados y estar en posición competitiva con estos paí - ses es considerable, siendo ya una necesidad actual el dar - este paso si queremos considerarnos un país de recursos pro - pios e independiente.

Como mencionamos al principio, la historia -- del PVC se remota hacia 1857 cuando se polimerizó por vez -- primera, pero las características del material, principalmen - te el hecho de tener una segunda temperatura de transición - vítrea después de su temperatura de degradación, no permitió su desarrollo inmediato, fue hasta que se descubrió su afini

dad con estabilizadores y plastificantes los cuales, hasta ahora siguen siendo la clave en las formulaciones de PVC.

Es probable que esta gran versatilidad del PVC, por medio de los ingredientes y aditivos que se adiciona, haya frenado el desarrollo del polímero como tal.

En la gráfica adjunta veremos los aconteci-- mientos más importantes en la tecnología del PVC.

Las resinas de PVC o de cloruro de polivinilo incluyen a toda la familia de homopolímeros y copolímeros -- del monómero de cloruro de vinilo o cloroeteno, donde la composición de estos polímeros va del 100% de monómero de cloru ro de vinilo a 85% en los copolímeros mas comerciales y en - ocasiones mayor siendo los comonómeros, el acetato de vinilo, el cloruro de vinilideno, etileno, anhídrido maléico, propi- leno o acrilatos.

La importancia económica y comercial de las -- resinas de PVC en la actualidad tanto en México como mundial- mente es tal que ocupa el segundo lugar en toneladas produci- das después del polietileno. llegando en un gran número de -- aplicaciones a muy diversas industrias entre otras, la cons-- trucción, la agricultura, el empaque, la comunicación, el calzado y el vestido, mueblera, transporte, etc.

Tomando en cuenta que la actividad económica donde las resinas de PVC van no solo en la fabricación de monómero, cuyas materias primas son el cloro y el etileno, la del polímero como petroquímico secundario, sino en una serie de aditivos que casi duplican la producción en toneladas; en plastificantes, modificadores, cargas y otras mas que mencionaremos en detalle, las fuentes de trabajo y las necesidades que se satisfacen con este termoplásticos son parte fundamental en la industria y en el nivel de vida actual del hombre.

Las resinas de PVC como el resto de los termoplásticos han tenido y mantienen un crecimiento explosivo en los últimos 30 años, como consecuencia del desarrollo de nuevas tecnologías y nuevas aplicaciones.

Aunque el cloruro de vinilo fue obtenido por Regnault en 1835 durante poco más de 100 años no fue utilizada en forma comercial.

En nuestro país el consumo de PVC sigue siendo pequeño comparado con otros países, la producción mundial fué de 7 200 millones de Kg, mientras que en México se produjeron 70 millones de Kg. en 1976 (alrededor del 1%).

La tabla siguiente muestra el consumo de algunos países en 1973 en miles de toneladas.

USA	2 158
JAPON	1 300
ALEMANIA FED.	1 000
ITALIA	618
INGLATERRA	845
CANADA	245
FRANCIA	252

El crecimiento del mercado en México se ha -- visto afectado por un sinúmero de eventualidades y ha sido - bastante cambiante pero podemos estimar un promedio de creci miento de 12% en los últimos 10 años, estas eventualidades - han sido en general desarrollos de nuevas aplicaciones y en- trada de las mismas al mercado y crisis de materias primas - entre otras.

Podemos explicarnos la gran explosión de mer- cado del PVC a través de su versatilidad y propiedades que - pueden ser modificadas tanto en su polimerización como en su formulación posterior dando artículos tan suaves como una -- suela de zapato tenis o tan rígidos como una tubería presen- tando además propiedades superiores que materiales sucedáneos cuando existen como transparencia, resistencia mecánica, quí- mica, al impacto, aislante y esencialmente ventajas económi- cas al usuario.

Queda aún mucho por investigar en torno a los materiales plásticos sobre todo si pensamos que en solo 30 - años han llegado a ocupar el preponderante papel dentro del estatus económico de nuestros días.

CAPITULO I

INGREDIENTES DE FORMULACION

El PVC sólo, no es posible utilizarlo debido a que sus propiedades en general son muy limitadas y su procesamiento sería sumamente difícil por lo que es necesario adicionarle otros materiales para hacer de éste polímero un material de utilidad y de fácil procesamiento.

Para evitar confusiones en adelante nos referiremos al polímero puro como resina y a la mezcla de componentes como compuestos. Los aditivos mas importantes que se utilizan son los siguientes:

- A) Resinas
- B) Plastificantes
- C) Estabilizadores
- D) Lubricantes
- E) Cargas
- F) Pigmentos
- G) Otros aditivos donde agrupamos modificadores de impacto, espumantes modificadores de flujo, agentes antiestáticos; etc.

A) RESINAS

Existen en la actualidad cinco diferentes tipos de polimerización que se emplean en la fabricación de -- Cloruro de Polivinilo, los polimeros resultantes se diferencian en sus propiedades y en sus métodos de transformación posterior. Tenemos también que las resinas polimerizadas -- por el mismo método pueden tener características especiales en cuanto a sus propiedades de acuerdo con las condiciones -- y aditivos llevados en su manufactura. Los tipos de Polimerización son los siguientes:

- 1) Polimerización en Suspensión
- 2) Polimerización en Emulsión
- 3) Polimerización en Masa
- 4) Polimerización en Solución
- 5) Polimerización de Precipitación

Prácticamente los más importantes desde el -- punto de vista comercial son los tres primeros que expondremos con un poco más de detalle.

1) Polimerización en Suspensión.- En este tipo de fabricación se emplean reactores vidriados o de acero inoxidable con agitadores de propela con sistemas especiales para calentamiento y carga y descarga de los reactivos y productos, consta de tanques de suspensión donde se --

almacena el producto y un equipo de separación como filtros rotatorios o centrífuga y un secador para obtener el producto terminado que es un puldo seco.

El método se basa en la formación de pequeñas gotitas del monómero suspendidas en agua, bajo temperatura y presión controladas, empleando agentes de suspensión de naturaleza hidrofílica-liofílica, bien equilibrada y con agitación. Cada gota llega a ser una partícula sólida de resina. Las condiciones y aditivos especiales para obtener propiedades determinadas son normalmente procesos de cada fabricante, una vez terminada la polimerización, el monómero remanente es retirado del reactor.

El tipo y la cantidad del catalizador de polimerización, así como la regulación de la temperatura y la velocidad de agitación determinan la magnitud de la molécula, la granulometría y la naturaleza del grano, así como la dispersión del mismo.

Como los aditivos utilizados en este tipo de polimerización son solubles en agua, el polímero obtenido es de una gran pureza lo que lo hace poseer buenas propiedades eléctricas y mecánicas.

Las partículas oscilan entre 0.01 a 0.04 cm. de diámetro y sus principales usos son los de extrusión,-- calandreado y moldeo por inyección.

Se puede por este método obtener partículas de resina porosas tales que absorben plastificante más rápidamente y a temperaturas abajo del punto de fusión, esto hace que se puedan hacer las mezclas secas que se trabajan directamente sin necesidad de Preplastificarse.

Actualmente es el tipo de resina que mayor producción tiene en el mundo.

2) Polimerización en Emulsión.- En este tipo de polimerización el equipo es el mismo que en el de suspensión con algunas modificaciones en el agitador y con diferente equipo de secado.

El cloruro de vinilo hecho líquido bajo presión, es emulsionado por medio de un agente tal como el alcohol-sulfonato graso y es polimerizado en cloruro de polivinilo mediante catalizadores solubles en agua. El pH se regu

la con aditivos, la reacción se efectúa en medio básico, - la longitud de las cadenas formadas depende de la temperatura. Temperaturas elevadas conducen a pesos moleculares bajos. Los agentes emulsificantes y la agitación conducen la dispersión del monómero en agua que actúa como medio de transmisión de calor. Muchas veces la emulsión resultante es utilizada directamente, pero generalmente se separa por precipitación con sales, por pulverización con aire caliente o en secadores de cilindros. Las partículas resultantes de resina obtenidas por este método son sumamente finas y con un contenido de impurezas relativamente elevado lo -- que la hace tener propiedades eléctricas y mecánicas de baja calidad, es una partícula de superficie dura lo que se - aprovecha para elaboración de pastas ya que no absorbe el - plastificante hasta que llega a su punto de fusión que es - bastante bajo en comparación con la resina de suspensión.

Puede obtenerse partículas porosas por este método pero debido al costo y calidad del producto así obtenido ha sido desplazado por las resinas de suspensión y masa.

3) Polimerización en masa - En este método el monómero se polimeriza comprimido con pequeñas cantidades de catalizador en reactores especiales que dan un continuo mezclado con agitadores centrales que se ajustan estrechamente al fondo y las paredes de los mismos para evi-

tar la acumulación del polímero; de esta forma se evita el medio suspendente. El polímero producido es insoluble en el monómero precipitando al ser producido en éste. Así --pués el polímero de masa contiene pequeñas cantidades de --catalizador unicamente como impureza lo que lo hace muy similar en calidad al polímero de suspensión, es decir, que --puede elaborarse con transparencia buena, poca absorción de agua y buenas propiedades eléctricas. Se pueden obtener --partículas porosas también con buena absorción de plastificante.

4) Polimerización en Solución - Este método utiliza como medio un disolvente orgánico que disuelve --tanto al monómero como al polímero. El disolvente utilizado es decisivo en las propiedades del cloruro de polivinilo obtenido. Pueden obtenerse productos pulverulentos o --gelatinosos. Elevando la temperatura y aumentando la cantidad de activador, diluyendo al mismo tiempo la mezcla --de polimerización se llega a viscosidades más bajas. En la mayoría de los casos los productos obtenidos por este método se trabajan en estado disuelto para fines de revestimiento.

5) Polimerización de Precipitado - Este --procedimiento es básicamente igual al anterior sólo que se emplean disolventes que no disuelven al polímero el cual --se precipita después de formarse y se separa por filtración

o centrifugación recuperándose el solvente en equipos posteriores.

Copolímeros.- Los copolímeros e interpolímeros pueden ser obtenidos por cualquiera de los métodos descritos anteriormente. Estas copolimerizaciones se hacen por varias razones: El acetato de vinilo actúa como plastificante interno y permite procesar a temperaturas -- más bajas. Es un material de alta capacidad para la absorción de cargas de ahí su utilización en la fabricación de losetas. Por otra parte su facilidad de flujo en estado plástico la hace un excelente material para la reproducción de surcos lo que se aprovecha en la fabricación de discos fonográficos.

Ultimamente se han desarrollado una serie de copolímeros llamados Graft donde se polimeriza el cloruro de vinilo con otros monómeros como parafinas clorinadas, -- etileno acetato de vinilo para obtener propiedades de impacto en el polímero de gran importancia en los compuestos -- rígidos.

Polimerización.- El monómero que se utiliza para la elaboración del PVC es el cloruro de vinilo $\text{CH}=\text{CHCL}$, esta es una molécula sencilla gaseosa a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica pero normalmente se mane-

ja líquida a una presión de 2 Kg/cm^2 . La polimerización -
efectuada bajo las condiciones antes mencionadas, forma ma
cromoléculas de cadena lineal/que se representan de la for
ma siguiente:

Esta macromolécula alcanza pesos moleculares
aproximados entre 25 000 y 150 000, como la mayoría de los
polímeros de cadena lineal es un termo-plástico.

En la práctica las determinaciones de peso -
molecular no se efectúan en una forma rutinaria pero como -
este es una función de la viscosidad que es una propiedad -
que puede determinarse más fácilmente se utiliza para con-
trolar en una forma aproximada el peso molecular de los po-
límeros que es determinante en las propiedades tanto en el
procesamiento como en el producto final.

La determinación de la viscosidad se hace -
mediante el uso de solventes como el nitrobenzono o la - -
ciclohexanona y recibe el nombre de viscosidad relativa o
viscosidad específica debiéndose especificar en ésta, la -
concentración y el tipo de solvente que se utilizó para la
determinación.

Existe un concepto derivado de la viscosidad que es el valor K y que es independiente de la concentración en las determinaciones pero que varía de acuerdo a la naturaleza del solvente.

Propiedades de las Resinas.- Es importante para poder seleccionar el polímero de PVC más adecuado en una formulación el conocer sus propiedades físicas tales que afectarán tanto en el proceso como en la calidad del producto terminado, podemos decir que las mas importantes son:

1) Valor K - viscosidad - peso molecular.- Esta propiedad como es lógico afectará el flujo de la resina en su proceso así como las propiedades mecánicas del producto terminado, de manera que un peso molecular alto tendrá mejores propiedades mecánicas pero bajas propiedades de flujo y viceversa.

2) Malleo.- El tamaño de partícula es muy importante en el proceso, ya que tamaños de partícula que se salen de ciertos límites causan problemas serios por su dificultad de transporte mecánico. Se ha encontrado que el tamaño de partícula afecta a otras propiedades del producto terminado como la transparencia y la coloidabilidad.

3) Densidad.- Entre las resinas comunes - existenvariaciones en la densidad que son relativamente -- pequeñas (del orden de .02) pero que en cantidades muy gran des puede afectar el costo del producto terminado.

4) Absorción de plastificante.- Esta propiedad es una función de la forma de la partícula y de la porosidad de la misma, encontramos variaciones grandes en el tiempo de absorción de las resinas comunes que represen ta tiempo de procesamiento, capacidad de equipo y finalmen te costo.

5) Estabilidad térmica.- El PVC como to-- dos los termo-plásticos esta sujeto a una historia térmica que se inicia desde su formación, por lo tanto son determi nantes las condiciones térmicas por las que va pasando la resina a partir de su formación ya que van consumiendo par te de ésta historia térmica obteniéndose por esto el corto o largo tiempo de vida del polímero sujeto a condiciones -- de temperatura y esfuerzo cortante.

B) PLASTIFICANTES

Generalizando acerca del concepto de plasti ficante podemos decir que es un solvente de alto punto de ebullición líquido ó solido de origen natural o sintético

que se adiciona a la resina para:

1) Cambiar sus características de procesamiento, haciendo un material de mejores propiedades de flujo y de estabilidad.

2) Aumentar o modificar las propiedades naturales de la resina, ó

3) Desarrollar nuevas propiedades no presentes en la resina base.

Los termoplásticos que son cadenas lineales donde las ligaduras de tipo químico actúan solo longitudinalmente, a través del polímero, y las fuerzas que unen las cadenas son fuerzas de Van Der Waals o ligaduras secundarias, que son de naturaleza física, tales que, están más sujetas a modificación por fuerzas externas que las uniones químicas, consecuentemente plastificar una resina termoplástica es modificar en forma controlada las fuerzas de unión entre cadenas. Los plastificantes modifican estas fuerzas de Van Der Waals no sobreponiéndose a ellas sino reemplazando las ligaduras polímero-polímero con ligaduras polímero-plastificante. En el caso de cloruro de polivinilo, hay -- una solvatación primaria en donde 8-15% del plastificante es unido a la resina con un incremento no definido en flexi

bilidad o elongación, pero con una considerable pérdida en resistencia a la tensión, después de esta concentración -- ocurre una solvatación secundaria y la flexibilidad y elongación se incrementan en forma considerable, mientras la resistencia a la tensión permanece aproximadamente la misma.

Cuando es utilizado un plastificante no solamente este no actúa modificando las fuerzas de Van Der Waals con la adhesión de un grupo activo a las moléculas de resina sino reduce estas fuerzas al incrementar la distancia entre ellas.

Debido al relativamente gran tamaño de la mayoría de las moléculas de plastificante es frecuentemente necesario utilizar calor, presión, solventes o una combinación de estos para incorporar los plastificantes a las estructuras moleculares de polímero. En el cloruro de polivinilo se hace el compuesto incorporando el plastificante elevando la temperatura de la mezcla. A temperatura ambiente el plastificante no puede separar adecuadamente las cadenas de polímero debido a la resistencia de las ligaduras secundarias.

Los plastificantes son una ayuda importante en el procesamiento de muchas resinas, ya que sin el ablandamiento que la adición de estos genera, muchas resinas no

podrían ser transformadas en película, laminas o artículos - moldeados. Los plastificantes son utilizados para darle características de procesamiento a las resinas durante la fabricación del producto terminado y para darle flexibilidad y nuevas características de dureza al mismo. Por otro lado el seleccionar un plastificante puede darle cualidades especiales como: Resistencia a la flama, flexibilidad a baja temperatura, alto brillo, buena adhesión, durabilidad al medio ambiente, - resistencia a la abrasión y otras.

Existen dos grandes grupos de plastificantes; los plastificantes primarios que son altamente compatibles - con la resina y los secundarios que tienen una limitada compatibilidad y son usados para darle a la resina alguna propiedad especial; dentro de este gran grupo caen los extenders - que son de compatibilidad despreciable pero que pueden ser - usados en pequeñas cantidades para bajar costos.

Los plastificantes primarios son en su mayoría esterés de alcoholes de 8-10 carbonos y ácidos, ftálico, adípico, fosfórico, sebácico, azelaico y ácidos grasos.

En la fabricación de estos plastificantes es comunmente utilizado un reactor vidriado a veces con reflujo donde se efectúa la esterificación normalmente catalizada -- por ácidos del tipo sulfúrico, fosfórico o toluensulfónico a

a partir de anhídrido ftálico, oxiclóruo de fósforo, ácido adípico o los ácidos correspondientes con los alcoholes de 8 a 10 carbonos en su cadena; en otros plastificantes se -- usan alcoholes de cadena mas corta.

Después de la reacción que dura ciclos de 8 horas a 14 horas, viene la purificación que es una destilación seguida de una absorción para decolorarlo.

Los plastificantes poliméricos o permanentes son generalmente poliesteres de ácidos alifáticos dibásicos así como adípico, sebácico o azeláico con glicoles como el propilen glicol, las cadenas del poliester son terminadas -- con un ácido graso de cadena larga como laurico u oléico. -- Estos plastificantes son especialmente útiles en aplicacio-- nes donde se requiere resistencia a la migración, baja ex-- tracción por aceites y baja volatilidad.

Los plastificantes secundarios son frecuentemente hidrocarburos alifáticos o aromáticos derivados del -- petróleo, otro tipo son los hidrocarburos nitrados, clorina-- dos o hidrogenados del tipo alquil, aril ó alquil-aril. Este-- res de ácidos grasos también son incluidos en este grupo. -- La función principal de estos es la reducción del costo aun-- que, adicionalmente pueden dar buenas propiedades de aisla-- miento, flexibilidad a baja temperatura, resistencia a la mi

gración, a la flama y otros.

Como ya hemos comentado anteriormente los - - plastificantes mas eficientes son generalmente polares esto es debido a que forman ligaduras con la resina mediante las fuerzas dipolo. La compatibilidad depende de la relación - entre los grupos polares a los apolares en el plastifican- te. Si predominan los grupos apolares como son los resi- - duos alifáticos muy largos queda fuertemente reducida la - - compatibilidad.

Otra propiedad importante es la capacidad de gelificación de los plastificantes ya que esto determina su facilidad al procesarse; se ha encontrado por ejemplo en -- los ftalatos que la capacidad de gelificación se reduce con la longitud de la cadena alcoholica, esto es facilmente com- probable en el plastógrafo Brabender donde los plastifican- tes que gelifican mejor alcanzan en un tiempo mas breve el máximo esfuerzo del aparato, mientras que los plastifican- tes que gelifican mal la curva presenta una forma plano-cur- vada. El máximo se encuentra tanto mas alto cuanto mejor - es la capacidad de gelificación de plastificante, la dispo- sición especial de una molécula de plastificante repercute en la capacidad de gelificación de tal modo que esta reduce con un volumen creciente de la molécula.

Podemos explicar la acción plastificante como una reducción de la temperatura a la cual el movimiento -- Browniano llega a pararse esta reducción es una medida para el efecto reblandeciente de un plastificante y para un mismo plastificante aumenta con una cantidad creciente de éste. De aquí se deriva que con los plastificantes de alto momento dipolar que por lo mismo son de una viscosidad alta, las fuerzas intermoleculares del PVC se debilitan menos, por lo que dan también un menor desplazamiento de temperatura y -- por lo tanto poseen un efecto plastificante menor. Los compuestos preparados con este tipo de material solo podrán emplearse en un intervalo de temperatura reducido.

Si las fuerzas dipolares del plastificante son mas débiles, es menos viscoso y dará una mayor reducción de las fuerzas intermoleculares del PVC y por lo tanto un efecto plastificante mayor. Los compuestos con este tipo de materiales pueden utilizarse en un intervalo de temperatura - mayor es decir que son especialmente resistentes al frío.

Se ha comprobado que con los plastificantes - alifáticos con componentes alholicos iguales como esterés - de los ácidos sebácico, acelaico y adipínico con cadenas -- alifáticas largas aumenta la apolaridad y con la misma la - eficacia de los plastificantes. Los plastificantes ramificados poseen siempre una viscosidad mas elevada y por lo --

tanto una eficacia plastificante menor.

Como hemos visto para la compatibilidad de un plastificante es determinante su polaridad; por otro lado - su apolaridad determina su efecto plastificante.

Las características de un plastificante que - deben ser tomadas en cuenta para su selección las podemos - agrupar en las siguientes: su permanencia, eficiencia del - compuesto, su costo, además de que ciertos plastificantes - son utilizados por las propiedades especiales que imparten.

a) Compatibilidad.- Como ya hemos visto es una función de su polaridad, tamaño molecular y configuración estructural. Cuando un material puede ser usado como componente único sin el peligro de exudación puede ser considerado como un plastificante primario, esta exudación -- puede presentarse inmediatamente después de enfriada la mezcla o un tiempo después, se pone de manifiesto por medio de una película grasosa en su superficie.

Este fenómeno es favorecido a una concentración de plastificante dada, por la exposición a la luz, la aportación de calor o el esfuerzo de presión.

La compatibilidad puede determinarse de va--

rias formas una de ellas es por medio de la temperatura de disolución crítica. Una gota de una suspensión de plastificante de PVC (1:10) se calienta entre dos cubre-objetos sobre la platina de un microscopio de punto de fusión alrededor de 2°C por minuto. La temperatura a la cual el PVC se vuelve invisible y se disuelve completamente se la llama temperatura de disolución crítica; mientras más baja es esta temperatura más compatible es el plastificante.

Otro método sencillo es la de hacer un lazo con una banda de 75 milésimas de pulgada del compuesto por probar, se coloca en un par de carretes accionados con un motor y se pone una lámpara en uno de los extremos del lazo, se hace girar durante 24 hrs., después de esto se examina la parte interior del lazo donde se notará la evidencia de la exudación.

La compatibilidad depende también de la viscosidad de la resina; mientras mayor es ésta, menor es la compatibilidad del plastificante.

b) Características de Procesamiento.- Es determinante en el costo de un producto la dificultad o la facilidad requerida para la manufactura de un compuesto, selec

cionando un plastificante de rápida solvatación y rápida --
fusión se reduce el tiempo de producción y con ello también --
los costos de manufactura ampliando así la capacidad del --
equipo y facilitando la fabricación.

La experiencia indica que la aromaticidad de
la molécula del plastificante generalmente esta asociada --
con altas velocidades de solvatación durante el proceso.

Así por ejemplo el tricresil fosfato es más -
rápido al solvatar que el tridecil fosfato sin embar este -
criterio se ve contradicho con respecto a la compatibilidad
siendo el segundo más compatible que el primero.

c) Eficiencia.- La podemos definir por los
efectos inmediatos que pueden determinarse en la resina una
vez fabricado el compuesto, Los puntos de evaluación son: -
Dureza, Propiedades Mecánicas, Flexibilidad a baja tempera
tura, Flamabilidad, Características Eléctricas, Manejo, --
Brillo, Olor, Ausencia de Color y Solidez a la Luz, Inocui-
dad Fisiológica y buena Estabilidad Termica.

1. Dureza.- En este caso el mejor plas-
tificante será el que necesita menores dosis para dar una
dureza Shore prevista y en términos generales esto se obten
dría con un plastificante de máxima polaridad, de mínima --
viscosidad y una estructura predominante alifatica.

Por otra parte la experiencia demuestra el -- orden siguiente: Ftalatos-Sebacatos-Adipatos y fosfatos en cuanto a su eficiencia en este aspecto.

2. Propiedades Mecánicas.- En este aspecto los fosfatos tienen una marcada superioridad sobre los -- demás plastificantes. Podemos darnos una idea con la tabla siguiente donde se usaron 50 PHR de cada uno de los plastificantes.

	TCP	DOP	DOS
Resistencia a la tensión	3 720	2 770	2 750
Módulo al 100% elongación	2 350	1 600	910

Donde TCP = Tricresil fosfato

DOP = Dioctilftalato

DOS = Dioctilsebacato

Como podemos notar esto se contrapone en el - criterio anterior.

3. Flexibilidad a baja temperatura.- Los plastificantes de baja viscosidad y escasa polaridad mues-- tran un buen efecto plastificante y puede emplearse en un - amplio intervalo de temperatura porque su viscosidad depende de menos de la temperatura que los plastificantes fuertemente polares. Los plastificantes típicos con esta propiedad

son los adipatos, sebacatos, azelatos y fosfatos en ese orden.

4. Características Eléctricas.-Encontramos en el aspecto dos criterios debido al uso final del compuesto de PVC, el primero lo usamos en recubrimiento de cables donde las propiedades de aislamiento, es decir una alta resistencia aislante y un bajo factor de pérdida dieléctrica es determinante, y el segundo cuando se usa en pisos, recubrimientos de tejidos donde es necesaria una buena conductividad eléctrica con el fin de que no se cargue electrostáticamente por fricción.

En el mercado existen varios tipos de cable dependiendo del uso de este con respecto a las condiciones en que se encontrará; así de acuerdo a la temperatura encontramos cables de uso general, de 60°C, de 80°C y de 105°. En estos compuestos el plastificante juega un papel importante ya que debe poseer buenas propiedades de envejecimiento así como una buena resistencia a la oxidación. Encontramos que en cables donde se requiere alta temperatura también el compuesto debe poseer otras propiedades como alto punto de ablandamiento y resistencia a la flama que depende en gran parte del plastificante utilizado.

5. Flamabilidad.- Los compuestos PVC en general todos son autoextinguibles y difícilmente flamables o de difícil combustión, el PVC rígido es por naturaleza -- con estas propiedades sin embargo se ve afectado por la adición de plastificante. De todos los plastificantes usuales sólo los fosfatos son de difícil combustión y a su vez esta propiedad es mas acentuada en los aromáticos que en los alifáticos. También de los extenders las parafinas cloradas - poseen muy buenas propiedades ignifugas, debido a su alto contenido de cloro como veremos adelante existen algunas -- cargas que favorecen esta propiedad.

6. Inocuidad Fisiológica.- Se fabrican - una gran cantidad de productos de PVC que estan en contacto directo y prolongado con la piel, así como empaques para -- productos alimenticios en estos productos hay que prestar - una gran atención para que los plastificantes utilizados -- sean fisiológicamente inocuos. Existen un gran número de - plastificantes que estan reconocidos como atóxicos desde el punto de vista fisiológico y cuyo empleo de acuerdo con las normas no constituye ningún peligro para la salud humana.

También es importante tomar precauciones en las plantas donde se fabrican compuestos PVC ya que a las temperaturas a las que se trabaja hay un gran desprendimiento de vapores que pueden ser nocivos al cuerpo humano.

7. Estabilidad Térmica.- En la elaboración de compuestos flexibles muchas veces el plastificante no se incorpora totalmente a la resina por lo que es necesaria una buena estabilidad del plastificante a las temperaturas de proceso donde los materiales están expuestos a esfuerzo cortante y pueden experimentar una reducción de su utilidad por descomposición térmica del plastificante. Este daño térmico es acelerado por la acción adicional del oxígeno y de la luz. Los productos de la descomposición son en su mayoría volátiles y dejan de ser compatibles con el PVC por lo que se presenta una alteración en la estructura del compuesto y por consiguiente una reducción en las propiedades mecánicas con respecto al compuesto original. Es comprobable que los alcoholes de cadena lineales son más sensibles a la oxidación que los ramificados. Los diésteres simples pueden ser considerados como que no presentan problemas de estabilidad lo que se debe a la ausencia de uniones tipo éter ó insaturación alifáticas que son generalmente puntos vulnerables para el ataque de la oxidación durante el procesamiento de compuestos vinílicos, en los fosfatos si existe el problema de estabilidad que se manifiesta con la formación de ácido fosfórico, pero la adición de cualquier plastificante epoxi reduce considerablemente este problema.

Los plastificantes secundarios en general pueden considerarse de buena estabilidad térmica sin embargo -

algunos de ellos afectan en forma considerable.

En general la oxidación térmica puede contrarrestarse en forma eficaz agregando antioxidantes de naturaleza amínica o fenólica.

8. Ausencia de color y solidez a la luz.- De ser posible un plastificante debe mostrar un bajo índice de color, ya que en un compuesto transparente o de color -- claro puede tener variaciones en la tonalidad por el color -- del plastificante mismo. Las radiaciones luminosas y el calor son determinantes en las variaciones de tono en el PVC. En general los plastificantes con alcoholes alifáticos son superiores en solidez a la luz que los que contienen grupos aromáticos.

Los plastificantes secundarios con -- excepción de las parafinas cloradas muestran marcadamente -- este problema,

D) Permanencia.- En este grupo encontramos las propiedades o efectos acumulados durante la vida y servicio del compuesto. Las características más importantes -- son: la baja volatilidad, resistencia a la extracción por -- solventes, resistencia a la intemperie, y resistencia a la migración a materiales en contacto con el producto termina-

do es decir todas aquellas propiedades que contribuyen a -- una larga vida util del producto terminado.

Volatilidad.- Es evidente que la volatilidad mostrada por un plastificante debe ser lo mas baja posible. Tanto en la elaboración como en el producto terminado las - pérdidas por evaporación causan problemas; estas pérdidas - dependen del tipo de plastificante, de la temperatura de incorporación y de uso así como de la concentración del mismo. De un producto terminado un plastificante volátil en concentraciones altas se evapora al principio fácilmente, debido a esto la superficie empobrece de plastificante el cual emigra de nuevo del interior con el fin de poder evaporar también. En principio por este motivo los plastificantes con peso molecular alto tienen una volatilidad menor que los de pesos moleculares más bajos. Encontramos el siguiente orden de volatilidad creciente:

Poliméricos - TCP - Fosfato de Difenilcrecilo - Ftalato de Didecilo - Sebacato de Dioctilo - Adipato de - - Dioctilo. Los plastificantes poliméricos son los mas efectivos a este respecto ya que incluso en algunos de ellos - la volatilidad es nula tanto a la temperatura de procesamiento como a temperaturas de utilización en forma prolongada.

Resistencia a la extracción.- Varios de los productos terminados de PVC flexible pueden entrar en contacto durante su empleo provisional o constantemente con productos químicos tales como álcalis, ácidos, grasas, aceites, gasolinas, solventes, etc. que saponifican el plastificante o lo extraen por disolución, al suceder esto produce endurecimiento del material y en general se produce un cambio en las propiedades del compuesto, un plastificante se disuelve a una temperatura determinada tanto mejor cuanto más soluble sea en el disolvente y menor sea su compatibilidad, así por ejemplo el fosfato de tricrecilo es relativamente resistente a los aceites alifáticos y a la gasolina, mientras que los esteres alifáticos de cadenas largas no muestran esta propiedad.

Una buena resistencia a los detergentes naturales y sintéticos la muestra el aceite epoxidado de soya.

Si son necesarias buenas propiedades de resistencia a disolventes, grasas y aceites los plastificantes poliméricos son los que dan los mejores resultados, sin embargo no son resistentes a los hidrocarburos aromáticos como el benceno y el tolueno.

A continuación damos una tabla del comportamiento de algunos, plastificantes con respecto al jabón y -

detergentes; esta reportada la pérdida en % en peso sobre - compuesto que contienen 60 Phr de plastificante.

	Agua Destilada	Jabón	Detergente
Polipropileno Adipato	1.2	4.7	3.8
Aceite epoxidado	0.1	1.3	0.6
TCP	0.2	8.0	5.1
DOP	0.3	7.9	3.9

Otra table interesante es la siguiente donde se muestran datos de extracción de algunas gasolinas y aceites en las mismas condiciones que la table anterior.

	Aceite Mineral	Aceite de Oliva	Gasolina	Kerosina	Aceite Trasn.
PPA	0.5	0.9	0.4	0.2	0.1
Aceite Epoxidado de Soya	12.1	10.9	-	-	-
TCP	7.9	9.1	-25	-1.4	1.0
DOP	19.8	19.3	23	-17	4.6

Resistencia de la Migración.- En varias ocasiones los productos terminados de PVC entran en contacto con -- otras substancias orgánicas, el plastificante en estos casos puede pasar a la substancia orgánica. Por ejemplo este caso se presenta al dejar una goma de borrar de PVC sobre una mesa

- barnizada con nitrocelulosa, el barniz se pone mate y si el contacto es prolongado puede volverse pegajoso. Un problema muy común es la migración de plastificante de un producto de PVC hacia el adhesivo del mismo lo que provoca la reducción en la fuerza de adhesión.

Este fenómeno depende del tipo de plastificante utilizado y de la sustancia orgánica con la que esta en contacto. Por otro lado se ve favorecido por la temperatura. Si el plastificante es de características predominantemente polares la migración es menor si el material con el que está en contacto el PVC es de características apolares.

La migración de plastificantes se produce también en casos en donde están en contacto dos materiales de PVC plastificados en forma diferente. La transición es con tendencia a una compensación de la concentración es decir el plastificante irá del producto más blando hacia el otro compuesto.

La migración también se ve afectada por el peso molecular de la resina utilizada en el compuesto, reduciéndose en los pesos moleculares altos.

Los plastificantes poliméricos son los más aconsejables en los casos donde es crítica la migración. De

forma general puede decirse que la tendencia a la migración es inversamente proporcional a la viscosidad del plastificante.

Resistencia a la intemperie.- Existen en el mercado varios artículos de PVC que son para utilizarse a la intemperie, donde la radiación ultra violeta del sol, los cambios bruscos de temperatura, la humedad del ambiente y otras, provocan un deterioro en las propiedades generales del compuesto.

Los plastificantes con la ayuda de otros productos juegan un importante papel en el tiempo de vida del compuesto a la intemperie.

Se ha encontrado experimentalmente que sistemas de plastificación conteniendo fosfatos son los mejores hasta ahora.

Por otro lado la concentración de plastificantes es una variable importante al respecto, se ha encontrado que en concentraciones entre 35 y 45 Phr es la óptima en usos a la intemperie.

Los plastificantes poliméricos dan resultados más bajos de duración a la intemperie que sistemas conte-

niendo fosfato.

Propiedades Especiales.- En varias ocasiones los compuestos de PVC son utilizados en usos donde se requieren propiedades especiales tales como resistencia a la flama, para uso alimenticio, adhesión, resistencia a la abración, -- resistencias a solventes específicos propiedades eléctricas, existen plastificantes diseñados para dar los mejores resultados en cualquiera de las aplicaciones donde se requieran -- las propiedades antes mencionadas.

E) Costo.- Es un poco difícil cuantificar el uso de plastificantes, ya que hay que tomar en cuenta todos -- los factores antes mencionados, es decir, compatibilidad, -- procesamiento, permanencia, eficiencia, y características es peciales, las cuales contra el costo dará la decisión final en la selección del sistema de plastificación de mayor uti lidad.

Clasificación y uso de los plastificantes más comunes.- Como hemos visto anteriormente los plastificantes pueden ser clasificados de acuerdo a su compatibilidad en -- primarios y secundarios y a su composición química como de-- tallamos a continuación:

a) Ftalatos.- En este grupo encontramos que todos los plastificantes son virtualmente primarios y se utilizan en compuestos de uso general, los más importantes son:

I) Dioctil Ftalato.- Es el plastificante de uso más común debido a que es un excelente plastificante de propósitos generales, es completamente misible con PVC y - - para un gran número de aplicaciones es perfectamente satisfactorio, tiene buenas propiedades eléctricas a baja temperatura, su comportamiento es regular y su resistencia a la extracción por aceites, grasas y aguas jabonosas no es buena.

Está aprobado por la Food and Drug Administration como un plastificante no tóxico que puede utilizarse para empaque de alimentos y en compuestos de uso médico, tiene una volatilidad moderada y una densidad de 0.980 a 0.985, su costo es relativamente bajo.

Siendo este plastificante el más utilizado en las formulaciones de compuestos por su disponibilidad y características, la mejor parte de la literatura publicada está en base a formulaciones con D.O.P.

Su composición química real es Di-2-etil-hexil ftalato y es compatible con todos los plastificantes, por lo que se utiliza en mezcla para la obtención de propiedades pre-determinadas.

II) Diisocilftalato DIOP. Es un plastificante de uso general, que se utiliza en lugar del DOP - como reemplazamiento en parte o totalmente, sus propiedades físicas son muy similares a las del DOP por lo que algunos fabricantes lo expenden como tal. En propiedades de extracción es ligeramente superior al DOP.

III) Diamil Ftalato DAP. Este plastificante también es muy similar al DOP aunque es marginalmente inferior en propiedades eléctricas, este plastificante junto con el DOP es muy utilizado en la fabricación de pastas para la producción de plastigeles.

IV) Dibutil Ftalato DBP. Este plastificante es de los más compatibles y de los mas efectivos sólo que es de una volatilidad muy grande y tiene una alta solubilidad en agua, esto hace que se use poco en PVC, sus usos más comunes son en nitrocelulosa, en emulsiones con acetato de polivinilo, en resinas fenólicas y en hules de nitrilo.

V) Dinonil Ftalato DNP. Este plastificante tiene propiedades físicas muy similares al TCP incluyendo - - la dureza que imparte a los compuestos, es de menor volatilidad que el DOP y se usa en combinación con otros plasti - -

ficantes sobre todo fosfatos para impartir determinadas propiedades en los compuestos.

VI) Diisododecil ftalato DIDP. Este plastificante es el de mejores propiedades eléctricas de todos los ftalatos, tiene mas baja volatilidad y puede ser utilizado en aplicaciones de temperaturas relativamente altas, teniendo también razonablemente buenas propiedades a baja temperatura, inclusive mejores que TCP y DOP. Tiene también buena resistencia a la extracción.

VII) Ditrídecil Ftalato DTDP. Este plastificante es de muy buenas propiedades eléctricas en combinación con antioxidantes es utilizado en aislamiento eléctrico a alta temperatura, se usa en combinación con el DIDP debido a que tiene una menor eficiencia plastificante, tiene baja extracción con soluciones jabonosas y es relativamente no tóxico.

VIII) Butil Bencil Ftalato BBP. Es un plastificante de excelentes características de procesamiento, tiene características buenas en lo que se refiere a adhesividad y resistencia a la abrasión así como magníficas características de resistencia a la extracción por gasolina y aceites. Imparte buenas propiedades de estabilidad a la luz y flexibilidad a baja temperatura para muchas aplicaciones.

b) Fosfatos. En general los fosfatos son -- utilizados por sus características de resistencia a la flama, resistencia a la intemperie, a la extracción por gasolina y aceites y por su rápida acción solvatante; de los más importantes son:

1. Tricrecil Fosfato. Este plastificante tiene además de las características generales de los -- fosfatos buenas propiedades de permanencia y baja volatilidad, tiene baja toxicidad, y no muy buenas propiedades a bajas temperaturas, su densidad es 1.165.

2. Trixilénil Fosfato TXP. También reúne las características del grupo, tiene un menor efecto -- plastificante que el TCP, sin embargo tiene una densidad menor por lo que es usado debido a su menor costo en combinación con éste.

3. Difenil Crecil Fosfato. Este plastificante tiene una acción mas eficiente y mejores propiedades de procesamiento que el TCP, imparte mejores propiedades a baja temperatura y más alta resistencia a la abrasión del TCP, su densidad es ligeramente superior a este.

4. Octil Difenil Fosfato. Este plastificante es el único fosfato aprobado por la FDA como fisioló-

gicamente inocuo, tiene además baja volatilidad, muy buenas propiedades a baja temperatura, bajo olor, imparte buena resistencia a la abrasión y a la extracción por aceites y grasas tiene muy buen poder solvatante y es utilizado bastante en combinaciones con ftalatos.

c) Adipatos. Estos plastificantes son usados primordialmente donde se requiere excelente flexibilidad a baja temperatura.

1. Dioctil Adipato DOA. Este plastificante es el más utilizado en aplicaciones a baja temperatura, tiene buenas propiedades de estabilidad a la luz, el calor, así como buenas características de procesamiento, esta aprobado por la FDA para uso en empaques de alimentos.

2. Diisododecil Adipato DIDA. Es un plastificante secundario para obtener buenas propiedades a baja temperatura es muy utilizado en plastisoles.

d) Sebacatos. Este grupo de plastificantes tiene funciones parecidas a los adipatos.

1. Dibutil Sebacato DBS. Este plastificante se usa normalmente en combinación con otros para impartir propiedades a baja temperatura, su volatilidad es regular pero tiene buena resistencia a la extracción por agua

y soluciones jabonosas, también puede utilizarse en contacto con alimentos.

2. Dioctil Sebacato DOS. Es similar en sus propiedades al anterior y su volatilidad es considerablemente menor, tiene baja resistencia a la extracción y buenas propiedades eléctricas a baja temperatura y puede también ser usado a temperaturas relativamente altas.

e) Existen otros grupos de plastificantes como los ricinoleatos y los azelatos los primeros son de compatibilidad reducida por lo que se usan como plastificantes secundarios, y los segundos tienen mejores propiedades a temperaturas mas bajas que los adipatos y sebacatos, pero son de un costo mayor.

f) Otro grupo importante de plastificantes -- son los aceites vegetales epoxidados que normalmente se usan en la mayoría de los compuestos de PVC como una ayuda a la estabilidad térmica como veremos mas adelante, sus características generales son similares a los plastificantes poliméricos en lo que se refiere a su resistencia de extracción, - teniendo mejores propiedades de flexibilidad a baja temperatura que estos, así como mejores propiedades de procesamiento.

1. Poliméricos. El grupo de los poliesteres es el mas utilizado y podemos clasificarlos de la forma siguiente:

- a) 1-2 propilenglicol esterificado con -- ácido adípico o sebácico con los gru-- pos terminales hidróxilos bloqueados - con ácido acético.
- b) Poliesteres basados en ácido laurico - con cualquier glicol y un ácido dibaci-- co así como el adípico o el sebácico.
- c) Compuestos análogos al tipo (a) sólo -- que el grupo final es un alcohol mono-- hídrico así como el butanol o el octanol.
- d) Podemos incluir en esta clasificación -- también a los aceites epoxidados que son poliesteres de gran longitud basados en gliceridos del ácido ftalico, cuyos re-- siduos insaturados han sido epoxidados - para dar estructuras glicídicas, siendo-- estas estructuras las que actuan como -- aceptadores del ácido clorhídrico.

Mientras que los plastificantes monoméricos tienen viscosidades del orden de 100 centipoises máximos, los poliméricos están en el rango de 20 000 a 100 000 centipoises, lo que explica su baja difusividad y por lo tanto su difícil -

procesamiento y baja extractabilidad por solventes.

Algunas veces es posible mezclar plastificantes monoméricos con poliméricos para obtener mejores propiedades de procesamiento aunque se reducen un poco sus características de permanencia, sin embargo pueden obtenerse compuestos más o menos balanceados mediante este sistema.

El hule acrilonitrilo que también es considerado en plastificantes poliméricos, tiene el problema de su muy alta viscosidad y necesita temperaturas bastante elevadas para su procesamiento, por lo que es necesario utilizar estabilizadores en el PVC así como antioxidantes que protejan el plastificante, también puede ser usado en mezcla con plastificantes monoméricos.

Los problemas prácticos del uso de plastificantes altamente viscosos son serios sobre todo cuando -- son utilizados en compuestos a temperaturas extremas; así -- temperatura extremadamente baja necesita de cierta movilidad del plastificante para obtener flexibilidad en el compuesto así la movilidad está en contraposición a la baja difusibilidad que se requiere para la no migración.

En los últimos años se han desarrollado plastificantes poliméricos de satisfactorias propiedades --

de procesamiento y que pueden ser utilizados tanto a bajas como a altas temperaturas, sin que esto afecte a su alta -- resistencia a la migración.

h) Plastificantes secundarios. Como ya hemos visto estos plastificantes son utilizados en combinación con los primarios para obtener compuestos más baratos o de propiedades determinadas. Hemos mencionado algunos de ellos como los ricinoleatos, algunos poliméricos y algunos fosfatos, pero el grupo más importante es el de los diluyentes o extenders que tienen el objeto de obtener compuestos de menor costo.

Este grupo está formado por los hidrocarburos puros así como los clorados o los hidratados alifáticos o aromáticos y los esterés de cadenas largas con ácidos de una base con alcoholes monovalentes. Estas sustancias -- poseen un poder disolvente reducido y por lo tanto deben ser utilizados en proporciones limitadas ya que de sobrepasarlas ocasionan exudación, también puede existir incompatibilidad con otros aditivos como los lubricantes.

Entre este grupo se caracterizan las parafinas cloradas por su escasa tendencia a la migración, además de reducir la combustibilidad la mezcla. Como sus átomos de cloro están alifáticamente enlazados no poseen ninguna resistencia a los alcalis. Muestran también densidades --

altas del orden de 1.3, por lo que la reducción en costo en cuanto a peso puede ser un aumento en cuanto a volúmen. Los hidrocarburos puros son insaponificables por lo que aumentan la resistencia a los alcalis y a los ácidos. Los hidrocarburos aromáticos con varios anillos de benceno en la molécula, se emplean en industria de cables para emjorar su resistencia aislante no obstante bajo la acción del calor y la luz tienden a amarillarse y aumenta su flamabilidad. Al aumentar en la molécula el número de núcleos aromáticos aumenta la compatibilidad con la resina.

En la elaboración de pastas los esteres de ácidos grasos desempeñan un papel importante al reducir la viscosidad y con ello aumentan la capacidad de flujo y de inmersión.

C) ESTABILIZADORES

Los estabilizadores son sustancias o combinaciones de materiales que son agregados a los compuestos de PVC para prevenir descomposiciones del mismo tanto durante el procesamiento como durante la vida útil del producto terminado.

El PVC como la mayoría de los plásticos orgánicos está sometido a determinadas alteraciones de sus propiedades cuyas causas radican por una parte en la naturaleza-

de la sustancia macromolécula misma, por otra parte desempeñan un gran papel, influencias exteriores con las condiciones en que se efectúa la transformación, específicamente las temperaturas. Estas alteraciones de las propiedades originales por procesos físicos o químicos se agrupan bajo el concepto general de degradación, el cual lo mismo que en el campo biológico es de naturaleza irreversible. Este proceso que puede ser lento o rápido origina en general un empeoramiento de las propiedades útiles y con ella también una disminución en la duración de los productos terminados.

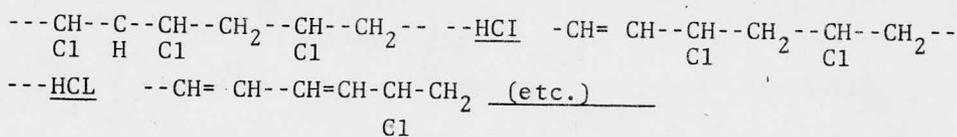
De aquí la transformación y aplicación de un material de alto peso molecular implica el conocimiento de los posibles efectos de su inestabilidad y la forma de evitarlos que es tan importante como la obtención del producto mismo. - Así pues para muchas sustancias macromoleculares el desarrollo o hallazgo de compuestos químicos que ofrecen una protección contra estas alteraciones, que son conocidas como estabilizadores es la clave para su aplicación.

En la mayoría de los termoplásticos el ataque es dirigido a la cadena hidrocarbonada, provocada por la materia térmica y lumínica que puede neutralizarse de una forma satisfactoria recurriendo a antioxidantes adecuados. En el cloruro de polivinilo el proceso de descomposición decisivo radica en el desdoblamiento térmico del ácido clorhídrico y

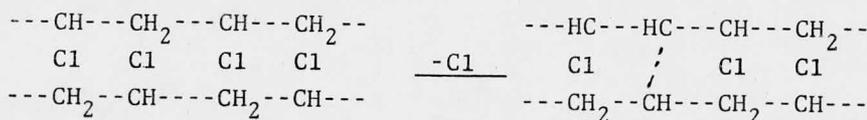
sus reacciones secundarias favorecidas por los procesos secundarios oxidativos foto y termo inducidos originando decoloraciones, en perjuicio de sus propiedades mecánicas y en la fase adelantada provocan una reticulación.

Existen numerosos trabajos que permiten una buena visión de los procesos de descomposición del PVC. En lo que concierne al proceso de reacción se supone en forma concordante que la causa del desdoblamiento del ácido clorhídrico que empieza por encima de los 100°C se lleva a cabo a una gran velocidad, son las agrupaciones lábiles de C-Cl, como consecuencia de irregularidades estructurales en la molécula del PVC. Como tales se ponen de manifiesto principalmente alrededor de los 150°C los grupos finales no saturados que se han producido durante la polimerización por transmisión o rotura de la cadena, y a mayores temperaturas de aproximadamente 190°C también los puntos de ramificación terciarios.

Una vez que se ha producido el comienzo de la reacción en estos centros, progresa esta de una unidad estructural a la otra debido a que cada enlace doble surgido aumenta la movilidad del átomo de cloro permanente por la activación alílica y origina un nuevo desdoblamiento de HCl. Este proceso que se prosigue a lo largo de las macromoléculas puede originar la formación de cadenas polieno o conjugadas.



Junto a esto se discute también un proceso de reacción designado como día-dehidrocloración en el cual tiene lugar un desplazamiento de ácido clorhídrico entre las diversas moléculas o entre átomos de carbono no vecinos,



De la misma molécula y origina estructuras rati culadas o cíclicas y, con ello produce, manifiestamente, una interrupción de la propagación aliloactivada.

Las mediciones de velocidad de reacción de la, -descomposición del PVC, efectuadas en diversos medios, aire, -atmósfera de nitrógeno de oxígeno, de ácido clorhídrico, indi can que debido al desdoblamiento más rápido del HCl en presen cia de oxígeno, actúan todavía a otros factores de partida, -provocados por una autoxidación del polímero que se inicia --preferentemente en los átomos de hidrógeno terciarios de seg-mentos de cadena intactos o, en los enlaces dobles C=C surgi-dos. A través de los hidroperóxidos se obtienen estructuras

estables conteniendo oxígeno que originan un desdoblamiento de la cadena o también la formación de grupos ceto de cadena permanente, que pueden verificarse por vía espectroscópica - de infrarrojo.

Objeto de controversia es todavía la acción -- autocatalítica, tan discutida, del ácido clorhídrico en el - proceso de la reacción de dehidrocloración. Los resultados cinéticos hablan contra la presencia de una catálisis de ácido clorhídrico en la descomposición en medio inerte; no obstante el material experimental valorado muy críticamente, -- parece indicar que muy probablemente existe una catalisis se mejante en presencia de oxígeno, aunque el mecanismo por el cual ataca la descomposición no se presenta completamente -- claro.

Se ha asegurado en cambio, la influencia en función de la contracción de una serie de catalizadores de des-- doblamiento importantes para la práctica, como por ejemplo - las sales de hierro, de zinc, de cadmio y otras sales metálicas especialmente los cloruros que pueden originar una intensa dehidrocloración.

La dehidrocloración y la autooxidación alteran el tamaño de la molécula del polímero por superposición del- desdoblamiento de cadena y de las reacciones de reticulación,

lo que se reconoce en una disminución inicial de la viscosidad que se inicia primero con una carga térmica, a la que más tarde sigue un marcado aumento de la misma. Por regla general la reticulación produce la insolubilidad del PVC, aunque también puede atribuirse este a la formación de cadenas de polieno.

Se presentan al mismo tiempo los fenómenos de decoloración del material degradado, pasando por el amarillo y el rojo hasta el pardo que son mas intensos cuando es más largo el sistema de conjugación. También los grupos carbonilos contenidos en el PVC degradado forman estructuras coloreadas y en sistemas de conjugación ya relativamente cortos origina una fuerte intensificación del color. Otra causa es la formación de fulvenos planos con un considerable contenido de carbono que conducen ya a las estructuras de grafito.

Por otra parte se ha podido comprobar la desaparición del color del PVC degradado por el calor bajo la acción del oxígeno lo que significa una influencia de la intensificación de color en sentido inverso, del aclaramiento observado puede deducirse que de las dos causas estructurales diferentes para la decoloración es decir la formación de polienos y cromóforos de carbonilo, la primera puede ser neutralizada de nuevo por oxidación.

Junto a los métodos químicos, para lograr una mayor estabilidad de altos polímeros por copolimerización -- con comonomeros estabilizadores, el procedimiento de la estabilización mas divulgado sigue siendo todavía la mezcla de - substancias de efectos estabilizantes. El fin más importante de esta es la de evitar o limitar las reacciones de degradación, por transformación de los productos de reacción en -- una forma en la que no afecte las propiedades del plástico o influenciando el proceso de reacción de tal modo que pueda - evitarse la formación de los productos no deseados.

Los estabilizadores se utilizan en cantidades relativamente pequeñas en la mayoría de los casos, impiden -- una descomposición de reacción estequiométricamente mucho -- mayor. Lo mismo que un proceso de activación elemental despliega un gran efecto, una fase de inhibición elemental para la descomposición. Este proceso de inicia en diversas partes de la secuencia de la reacción, de tal modo que bloquea centros de partida activos, reacciona con los productos que se presentan provisionalmente, desactiva radicales libres, - descompone hidroperóxidos producidos por autooxidación e impide la absorción de energía primaria en las foto reacciones.

De lo dicho anteriormente deducimos que un sistema de estabilización ideal debe cumplir con las características siguientes: debe ser acceptor del ácido clorhídrico liberado de los polímeros, y los productos de reacción deben ser

insolubles excepto en compuestos transparentes y preferiblemente con un PH neutro, por otro lado no deben causar problemas en el color, claridad, durabilidad, olor, resistencia al agua, o neutralidad del compuesto.

No debe presentar problemas de compatibilidad con ninguno de los ingredientes esto implica que debe ser de fácil dispersión y permanecer durante el tiempo de vida útil del compuesto.

Debe ser un inhibidor del inicio de degradación por el calor y la luz, lo que significa que debe ser un filtro de luz ultravioleta.

Debe tener propiedades autooxidantes para inhibir la formación de grupos carbonilo, debe ser preferiblemente no tóxico y contribuir en las aplicaciones del carácter general del compuesto así como utilizarse en pequeña proporción.

En la práctica todas estas funciones juntas pueden lograrse mediante una mezcla de varios estabilizadores.

En los últimos años se han desarrollado un gran número de estabilizadores para el PVC dando así un gran número de posibilidades en la formulación de compuestos que

hasta ahora es de carácter netamente empírico debido también a los diferentes tipos de procesamiento para el PVC requiriéndose cantidades mayores donde el compuesto es sujeto a condiciones drásticas en un tiempo mayor.

Generalmente son clasificados en varias formas, las más comunes son las siguientes, desde el punto de vista de sus componentes:

- a) Compuestos de plomo
- b) Organo estanosos
- c) Sistemas bario, cadmio, fósforo
- d) Compuestos epoxi
- e) Absorvedores Ultravioleta
- f) Estabilizadores no tóxicos
- g) Estabilizadores para pisos

También los encontramos clasificados de acuerdo a su composición química.

a) Sales metálicas de ácidos inorgánicos, orgánicos y fenatos.

- 1) Bario
- 2) Cadmio
- 3) Zinc
- 4) Plomo

- 5) Calcio
- 6) Estroncio
- 7) Sodio
- 8) Potasio

b) Compuestos organometálicos (compuestos de estaño tetravalentes)

- 1) Mercaptidas.-Alquil mercaptidas alquil tio glicolatos, sales de mercaptanos polifuncionales.
- 2) Carboxilatos.- Laureatos, maleatos
- 3) Carboxilatos.- Mercaptidas.

c) Compuestoa epoxi

- 1) Glicidil, esterés y éteres
- 2) Aceites epoxidados de productos vegetales naturales, de soya y linaza.
- 3) Esterés epoxidados de ácidos alifáticos.- Trigliceridos y monoesterés.
- 4) Esterés epoxiaglicídidos de ácidos. Alifáticos y alcoholes.

d) Compuestos orgánicos que contienen nitrógeno

- 1) Aminas
- 2) Amidas de ácidos orgánicos e inorgánicos
- 3) Compuestos heterociclicos

e) Fosfitos

- 1) Alquil
 - 2) Aril
 - 3) Alquil-aril
- f) Estabilizadores orgánicos
- 1) Mono y difenoles sustituidos
 - 2) Cetonas aromáticas (benzofenonas)
 - 3) Polioles
 - 4) Triazoles sustituidos

a) COMPUESTOS DE PLOMO.- Estos compuestos son los que se utilizaron desde las primeras formulaciones desarrolladas y a la fecha siguen utilizándose por sus magníficas propiedades y su bajo costo, tienen propiedades eléctricas -- excepcionales al grado de que no han podido ser substituidos en este uso, los compuestos de plomo más utilizados son: el sulfato tribásico de plomo, estearato dibásico de plomo, fosfito dibásico de plomo, ftalato dibásico de plomo, silicato de plomo. En sistemas de estabilizaciones se usan en concentraciones de 5 a 7 Phr, se usan comunmente mezclados ya que algunos de ellos tienen efectos lubricantes también. Sistemas de magníficos resultados lo dan mezclas de sulfato-fosfito, estearato.

Su uso está limitado debido a que no presentan transparencia en el producto terminado por otro lado su toxicidad no permite su uso en compuestos que requieren inocuidad fisiológica.

b) COMPUESTOS DE ESTAÑO.- Estos estabilizadores son los de mejor eficiencia ya que se requiere muy pequeñas cantidades de ellos para obtener magníficas propiedades de estabilidad sin embargo su costo es el más elevado.

Generalmente se utiliza en compuestos donde se requieren una gran transparencia. Recientemente las sales de di-n-octil estaño fueron aceptados por la FDA en concentraciones menores a 2.5 Phr. El mayor consumo de estos estabilizadores es en compuestos rígidos donde se requiere un sistema estabilizante de mejores propiedades.

La mayoría de los estabilizadores organo estanosos tienen su base en el alquil-estaño, pueden ser clasificados como sulfuros y no sulfuros, ambos tipos imparten una excelente calidad a los compuestos vinílicos. Las desventajas de éstos compuestos son el olor, estabilidad a la luz pobre y están propensos a colorearse cuando están en contacto con materiales que contienen plomo, cadmio y cobre.

Cuando se utilizan en compuestos para uso a la intemperie pueden ser combinados con absorbedores de rayos ultravioleta.

c) SISTEMAS DE BARIO-CADMIO.- Las mezclas -- de bario-cadmio son los sistemas de estabilización más utilizados universalmente debido a sus muy buenas propiedades - y su bajo costo.

El desarrollo de mezclas sinérgicas en los últimos años nos ha dado una gama de materiales entre los -- que se puede escoger el que mejor se adapte a las propieda-- des finales requeridas en el compuesto y según el proceso uti-- lizado en su obtención.

Se pueden utilizar en combinación con estabili-- zadores organo fosfito tales que por si solos no pueden ser utilizados pero en combinación deactivan la degradación de - los cloruros en los productos formados y minimisan el desa-- rrollo de color o inhiben la formación de nebulosidad en los compuestos transparentes.

Los compuestos de bario dan pobre estabilidad del color inicialmente, pero proporcionan una muy buena esta-- bilidad térmica en períodos largos; los compuestos de cadmio contribuyen con una excelente retención de color inicial, pe-- ro tienden a degradarse súbitamente, por lo tanto una mezcla de estos compuestos es un magnífico sistema estabilizante.

Los compuestos de zinc se utilizan en combina-

ción con bario y cadmio sustituyendo parte del cadmio que es un poco más caro y proporcionando resistencia al manchado de azufre, evitando que se forme el sulfuro de cadmio amarillo formándose el sulfuro de zinc blanco, el utilizar fosfitos - en éste tipo de mezclas aumenta la tolerancia de zinc en los compuestos de PVC.

Existen en el mercado mezclas de estabilizadores preparados que pueden ser líquidas o sólidas, siendo los primeros los más baratos y normalmente los fabricantes de estabilizadores dan una guía para su mejor empleo tanto en el procesamiento como de las concentraciones a usar de los mismos, aún así es recomendable una evaluación de sus propiedades como veremos más adelante.

d) COMPUESTOS EPOXI.- Las plástificantes epoxi son la única clase de materiales que puede ser considerada tanto plástificante como estabilizador, como hemos indicado antes, cuando los plástificantes epoxi son utilizados conjuntamente con bario-cadmio o estabilizadores organo estanosos imparte -- marcadamente una mejor estabilidad al calor y a la luz en los compuestos vinílicos. Como estabilizadores dan a los compuestos buen color, como particularmente con los fosfátos. Varias mezclas de bario-cadmio no pueden ser utilizadas sino en combinación con aceites epoxidados.

Los epoxis pueden ser utilizados como estabilizadores únicos en cantidades muy grandes aunque existe el peligro de formación de productos de reacción con ácido clorhídrico que son incompatibles con el PVC. Se recomienda usar este tipo de estabilizadores sin rebasar el 20% de plastificante convencional o el 5% de la mezcla polímero plastificante.

e) ABSORBEDORES ULTRAVIOLETA.- La exposición de cloruro de polivinilo a la luz ultravioleta es una de las mayores causas de degradación, para evitar ésta se han desarrollado varios materiales que actúan como absorbedores de rayos ultravioleta.

La luz ultravioleta cuya región en el espectro se localiza de aproximadamente 290 nm a 400 nm, y tiene un contenido de energía del rango de 71.5 kilocalorías por mol a un poco más de 95 Kcal/mol, que es suficiente para romper la mayoría de las ligaduras de las moléculas orgánicas. Este efecto se traduce macroscopicamente hablando en un deterioro de las propiedades generales del compuesto que termina con la total carbonización.

La estabilidad intrínseca de un polímero particular depende de la cantidad de luz ultravioleta absorbida y del método por el cual la energía absorbida es disipada, existen varias maneras de disipar esta energía: a) calor.- Una --

molécula en estado excitado convierte la energía de excitación con energía vibracional pasando al medio ambiente como calor.

b) Luminiscencia.- La molécula excitada que emite radiación de una longitud de onda generalmente mayor que la de la radiación excitante (fluorecente). Si existe un período de tiempo entre esta radiación el fenómeno se conoce como fosforescencia.

c) Transformación química.- La molécula retiene la energía absorbida hasta que puede ser usada químicamente por combinación con alguna otra molécula para producir un cambio fotoquímico.

d) Transferencia de energía.- La energía de excitación puede ser transferida a otra molécula.

e) Disociación.- La molécula puede romperse en partes formando iones.

Algunos polímeros entre ellos el cloruro de polivinilo son relativamente resistentes a la degradación por la luz ultravioleta, hay otro tipo de polímeros que están totalmente desprotegidos.

Existen dos formas en que un compuesto puede actuar como un estabilizador para prevenir la degradación -- del polímero por la luz ultravioleta.

a) Puede absorber la mayoría de la luz ultravioleta incidente y disipar la energía asociada de una manera que no afecte el polímero por absorción competitiva de la luz ultravioleta. Los productos que protegen de esta manera son llamados absorbedores ultravioleta o filtros ultravioleta.

b) La energía que el polímero ha absorbido puede ser removida antes de que la degradación fotoquímica tenga lugar. Los productos que protegen de esta manera son denominados, agentes de transferencia de energía o extinguidores del estado excitado.

Los requerimientos básicos de un buen estabilizador ultravioleta son los siguientes:

a) El producto debe tener una estabilidad a la luz ultravioleta por largo tiempo.

b) Debe disipar la energía absorbida de manera que no cause degradación o desarrolle color en el plástico.

c) Debe ser compatible con el plástico que se esta estabilizando durante el procesamiento y la exposición.

d) Debe ser relativamente no tóxico

e) No debe impartir color al material plástico al nivel de uso normal.

f) Debe ser resistente al agua o agentes limpiadores en ciertas aplicaciones.

g) Debe tener un costo que permita utilizarlo en los materiales y darle un precio competitivo a los mismos.

Esta disponible una variedad de estabilizadores ultravioleta en el mercado siendo los más importantes los siguientes:

1) Benzofenonas.- Que son derivadas de la 2-hidroxibenzofenonas, son las más comunes las que varían en sustituyentes a la molécula base para darle propiedades de compatibilidad, volátilidad y absorción. Protegen por absorción competitiva de luz ultravioleta. Los más utilizados en el PVC son la monohidroxibenzofenona y la 2,2-dihídrosi-4-metoxibenzofenona.

2) Benzotriazoles.- Que son derivados del --
2-2-hidroxifenilbenzotriazol que actúan como absorbedores -
primarios ultravioleta.

3) Acrilatos sustituidos.- También son absorer
bedores primarios de la luz ultravioleta en la región de --
300 a 320 nm del espectro. Un ejemplo típico es la etil-2-
ciano 3, 3 difenilacrilato y metil-2-carbometoxi-3 parameto
xifenil acrilato.

4) Esteres arilo.- Compuestos de éste tipo -
experimentan un rearrreglo fotoquímico en derivados de 2-hi-
droxibenzofenona cuando son expuestos a la luz ultravioleta.
Un ejemplo típico de éste es el salicilato de fenilo.

5) Compuestos que contienen níquel.- Son --
principalmente sales de níquel o complejas de tiobisfenoles,
ditiocarbamatos o fosfonatos. Evidencias recientes indican
que uno de estos tipos, el complejo tiobis clorotereftilfe--
nol níquel actúa con un agente de transferencia de energía -
y estabiliza el polímero removiendo la energía de las molé--
culas que han absorbido ya la luz ultravioleta.

6) Los pigmentos.- Pueden también absorber -
radiación ultravioleta y actuar así como agentes filtrantes.
El negro de humo es un ejemplo así como el dióxido de tita--
nio y el óxido de zinc.

En general los estabilizadores ultravioleta son utilizados en muy pequeñas concentraciones debido a su alto costo, por lo que hay que tomar en cuenta sus efectos de dispersión en la mezcla así como los efectos de procesamiento del compuesto ya que un polímero inicialmente degradado cuando está expuesto a la intemperie tiene una vida mucho más corta debido a que se combinan los efectos de oxidación con los de degradación por la incidencia de rayos ultravioleta.

f) ESTABILIZADORES NO TOXICOS.- Las excelentes propiedades del PVC, así como la transmisión controlada de gas y la claridad del mismo ha extendido su uso al campo de empaque así como la película y los laminados. Los estabilizadores utilizados en compuestos para estos usos, deben estar aceptados por la FDA que es una institución que se dedica a hacer pruebas toxicológicas midiendo la cantidad de materiales extraídos por los alimentos así como su efecto en el cuerpo humano.

Generalmente en compuestos flexibles se utilizan sistemas de estabilización de calcio-zinc con ayudas fuertes de aceites epoxidados debido a la pobre estabilidad que imparten éstos sistemas. En rígidos el uso de estabilizadores organo estanosos se ha casi generalizado tanto en compuestos de extrusión como en tubería, como en botellas donde adicionalmente se requiere de una gran transparencia.

D). CARGAS

En un principio las formulaciones de PVC no utilizaban ninguno de éste tipo de elementos, posteriormente se fueron conociendo materiales inertes, los que se utilizaron para bajar los costos en las formulaciones, es decir los utilizaban como extenders, sin embargo posteriormente surgieron otro tipo de cargas tales que se utilizan para obtener propiedades especiales en los compuestos.

En general es limitado el uso de cargas extenders debido a que se ven afectadas varias de las propiedades finales del compuesto en las siguientes: Incrementa la dureza, reduce la elongación, empobrece la retención de propiedades a bajas temperaturas, aumenta la absorción de agua y provoca que los productos terminados tengan superficies mate.

En general una carga debe satisfacer para su mejor provecho varios requisitos entre los que contamos:

a) Tiene que ser inerte frente al PVC y las influencias externas.

b) Tiene que incorporarse fácilmente en la mezcla y no debe influenciar negativamente en los demás componentes de la fórmula.

c) Debe ser uniforme y tener un tamaño de -- partícula entre 1 y 5 μ , ya que tamaños de partículas superiores a 5 μ dan problemas de homogeneización en la mezcla - afectando de esta manera las propiedades mecánicas de la -- misma así como la apariencia en los productos terminados; - por otro lado magnitudes de partículas inferiores de 1 μ presentan una superficie mucho mayor provocando con esto tam--bién una mayor absorción de plástificante dando como resul--tado una baja de eficiencia del mismo en el compuesto.

d) En general las cargas utilizadas en el -- PVC deben ser blandas ya que de otra manera pueden causar - serios daños a los equipos de procesamiento que normalmente tienen superficies cromadas.

e) Debe ser lo más pura posible ya que de no ser así puede afectar las propiedades de color de la mezcla o eléctricas cuando son requeridas.

La mayoría de las cargas son abrasivas por lo que cuando se utilizan cantidades muy grandes, la fricción interna que se manifiesta como calor provoca también proble--mas de estabilidad térmica. Por otro lado la carga da una ayuda muy grande a las propiedades de flujo del compuesto.

Debido a que la transformación del cloruro -

de polivinilo es influenciado por factores muy específicos, entre otros la formula empleada, el tipo de máquina utilizada en la transformación y las condiciones (temperatura), (velocidad), las cantidades de cargas que originan las propiedades óptimas tomando en cuenta el costo del producto -- pueden sólo ser determinadas prácticamente mediante ensayos.

Las cargas más importantes utilizadas en PVC son:

- 1) Carbonato de Calcio
- 2) Arcillas de Caolín
- 3) Asbesto
- 4) Bioxido de Titanio
- 5) Negro de Humo
- 6) Trióxido de Antimonio
- 7) Ferrita de Bario

Carbonato de Calcio.- Es la carga más utilizada en los compuestos de PVC debido a su bajo costo y a sus relativas buenas propiedades existen en el mercado varios tipos de carbonato de calcio, entre los más importantes están la calcita, que es obtenido directamente del mineral -- triturándolo, su pureza es del orden del 95% mínimo.

El carbonato de calcio precipitado, que se obtiene de soluciones de sales de calcio y posteriormente se--

parado, secado y calcinado tiene una mejor calidad que el natural con una pureza, del 98% mínimo y un mejor control del tamaño de partícula.

Existen otros tipos como el carbonato de calcio activado que contiene pequeñas cantidades de compuestos orgánicos y el carbonato de calcio micronizado cuyo tamaño de partícula es menor y puede obtenerse por cualquiera de los métodos antes escritos el cual es utilizado en compuestos rígidos a los que imparte ciertas propiedades de impacto.

La adición de carbonato de calcio en una formulación implica una baja en el costo del producto, pero también imparte una disminución en las propiedades generales -- por lo que es importante hacer una evaluación de las mismas para obtener las propiedades requeridas en el uso final aprovechando la economía que esto representa.

Arcillas de Caolín.- Esencialmente es un mineral de silicato de aluminio hidratado, existiendo varios tipos y calidades del mismo dependiendo de su pureza y de su tamaño de partícula, el más utilizado en el tipo calcinado -- que se usa en formulaciones para compuestos eléctricos por sus magníficas propiedades de aislamiento. Se ha encontrado experimentalmente que el uso de arcilla, en formulaciones --

para compuestos eléctricos tiene un óptimo, es decir, que la resistividad volumétrica va aumentando con la adición de pequeñas cantidades de este tipo de carga llegando a un máximo y volviendo a disminuir.

En general tiene menos disminución en las propiedades mecánicas y es menos poroso por lo que afecta en menor grado la dureza del compuesto y la absorción de agua que el carbonato de calcio.

Otro tipo de silicato que se utiliza como carga es el talco, que es un silicato de magnesio básicamente, debido a su partícula tan fina se usa en películas que requieren un buen terminado y con propiedades deslizantes.

Asbesto.- Con éste nombre genérico se conocen 6 diferentes minerales fibrosos, el más importante de estos es la crisolita que constituye el 93% de los asbestos utilizados en la industria los otros son la antropolita, crocidolita, amosita, actinolita, tremolita.

El tamaño de partícula es la gran importancia en éste tipo de cargas fibrosas, existiendo varios grados dependiendo de la longitud de las fibras, siendo los diámetros del rango de 180 a 300 °A (Amstrongs).

El principal uso de éste tipo de cargas es en los pisos de vinil asbesto en donde se utilizan cantidades muy grandes de este tipo de carga, del orden de 300%, por alguna razón desconocida los asbestos tienen un marcado efecto degradante en las formulaciones de PVC, por lo que se utilizan estabilizadores especiales para este tipo de formulaciones.

Bioxido de Titanio.- Esta substancia más que como carga es utilizada como pigmento blanco en los compuestos de PVC,. Normalmente por su costo se aplica en baja proporción. Tiene la propiedad de actuar como filtro de rayos ultravioleta, dándole así una estabilidad adicional al compuesto.

Existen dos tipos cristalográficos de bióxido de titanio el rutilico y el anatásico, el tipo rutilico es un poco más amarillo aunque posee un mayor poder cubriente. El grado anatásico aunque es más blanco se utiliza poco debido a que acelera la degradación del PVC.

Negro de Humo.- También éste se usa más como pigmento que como carga, aunque en cierto tipo de usos se aprovechan sus propiedades de tipo conductor para evitar la estática, como en el caso de los discos, como pigmento su poder cubriente es muy grande, su tamaño de partícula anda en el rango de 200 a 800 °A. En los compuestos viní-

licos incrementan la resistencia a la tensión y la resistencia al calor cuando es utilizado dentro de ciertos límites.

Se ha desarrollado últimamente un tipo de copo límero graft con carbón para producir un material libre de estática.

Trióxido de Antimonio.- Esta substancia se utiliza en cloruro de polivinilo para darle al compuesto propiedades incombustibles, es decir es un retardante de flama, se utiliza en pequeñas cantidades del orden del 3%, sobre todo en compuestos de usos eléctrico para altas temperaturas o con posible contacto con llamas intermitentes, chispas.

Ferrita de Bario.- Esta es una carga muy especial que se utiliza para compuestos con propiedades magnéticas, se utiliza del orden de 50 a 75% de carga en el compuesto, se procesa, se le da un tratamiento para magnetizarlo, resultando un material moldeable con magníficas propiedades magnéticas, siendo hasta ahora su uso mas importante el sellado de puertas herméticas.

Se utiliza también el aserrín el cual hasta ahora sólo ha encontrado aplicación en usos decorativos principalmente plafones.

También existe otro tipo de cargas altamente

dispersas que se utilizan para bajar el peso específico de los compuestos o para darle características de acabado mate.

También el grafito o la mica expandida son -- utilizados para masas aislantes del sonido. En otras partes se utilizan baritas que son minerales a base de sulfato de bario de muy alta pureza del orden del 98% son materiales -- que le dan magníficas propiedades de flujo a los plastisoles.

E) LUBRICANTES

El primer tipo de lubricación que se utilizó -- fué la lubricación externa sobre la superficie de los moldes para evitar que se pegara el plástico a las superficies metálicas sin embargo este método de lubricación ha sido desplazado por sustancias que se agregan desde la mezcla y cumplen además de ésta función (la de evitar que se pegue en las superficies metálicas de los equipos) otras que explicaremos a continuación.

En estudios recientes se ha demostrado como -- la estructura de la molécula de los lubricantes es determinante en su efecto como ayuda de proceso en los plásticos, -- siendo de especial interés el efecto sinérgico de combinaciones de lubricantes en el aumento de capacidad de los -- equipos.

Debido al gran número de aplicaciones y la -- gran variedad de equipo disponible en el procesamiento de plásticos, no se ha podido desarrollar un compuesto univer-sal que cumpla de la mejor forma en cada uno de los casos, - consecuentemente, debe considerarse un sistema para cada -- equipo y aplicación específica.

En los compuestos rígidos el problema es mayor ya que un compuesto plastificado ya de por sí tiene buenas - características de procesamiento.

Las características más importantes en el procesamiento del PVC, y por lo tanto las funciones de los lubricantes; son las de ayudar el flujo interno de la resina, reducir la tendencia del compuesto a pegarse al equipo de - proceso y obtener un producto terminado con determinadas características de apariencia, esto es una superficie brillante o mate, tersa, etc.

El que un lubricante actúe sobre una resina - interna o externamente, depende de su composición química, - hay dos factores determinantes la longitud de la cadena de carbono y la polaridad de las moléculas individuales. Estos dos factores juegan un importante papel para decidir si el lubricante será soluble o no en la resina del PVC, conseuentemente actuarán externamente, en cambio aquéllas con

cadena de carbono más cortas se dispersan mas fácilmente en la resina y tendrán así una influencia lubricante interna mayor. La compatibilidad de lubricantes con la resina es también influenciada por la polaridad, aquéllos lubricantes caracterizados por grupos funcionales polares serán - - teóricamente mas compatibles que los no polares. Además de éste tipo de efectos la cantidad de lubricante presente y las condiciones de operación tienen una marcada influencia, así por ejemplo un lubricante interno utilizado en exceso - a su límite de solubilidad con la resina, entonces éste saldrá a la superficie del PVC y promoverá así la acción lubricante externa.

La temperatura y la presión lógicamente actúan en la solubilidad de los lubricantes.

Clasificación:

a) Lubricantes Internos

1. Esteres de monoglicéridos
2. Alcoholes grasos (tipo estearilo)
3. Acido estearico
4. Jabones, entre los más importantes estearatos metálicos divalentes y estearatos de grupo amida.
5. Esteres parciales de ácidos grasos y poliglicoles.

b) Lubricantes Intermedios.- En este -- grupo encontramos también esterres de ácidos de cadena más - largas entre 28 y 32 carbonos, algunos de estos lubricantes son derivados de ceras naturales.

c) Lubricantes Externos

1. Ácidos grasos de cadenas largas
2. Parafinas o aceites hidrocarbónados.
3. Ceras de Polietileno
4. Amidas de ácido graso
5. Triglicéridos endurecidos

Como vemos en la clasificación anterior, si-- gue, las reglas antes descritas, es decir en los lubrican-- tes internos encontramos materiales con cadenas de carbono relativamente cortas y son polares en algún grado, estos - dos factores pueden ser utilizados para explicar porque -- productos como esterres de ácidos grasos, alcoholes grasos y ácidos grasos son considerablemente solubles en el PVC y -- por lo tanto lubrican la resina internamente.

En el siguiente grupo se encuentran materia-- les que son relativamente menos solubles en el PVC tal es - el caso del estearato de calcio y la etilenbis estearilami-- da, donde dos cadenas de hidrocarburos están unidas, por un

grupo polar y por medio de estos centros polares son absorbidos en su mayor parte incrementando así la lubricación interna.

El grupo de los lubricantes intermedios es de gran importancia debido a que ofrecen el mejor balance de los productos comerciales disponibles. Estos son materiales parafinicos o ceras naturales parcialmente saponificados con calcio es lo que hace materiales altamente dispersibles en PVC debido al centro polar, ocasionando así que actúe internamente, por otro lado debido a que las cadenas hidrocarbonadas son suficientemente largas producen propiedades de lubricación externa. Generalmente los ácidos carboxílicos de entre 28 y 32 carbonos son parcialmente esterificados con alcoholes dihidricos y después saponificados con calcio. Esto produce dos especies de lubricantes, en uno que es caracterizado por centros altamente polares y cadenas largas de hidrocarburos que son insolubles en la resina, como consecuencia se tienen dos tipos de lubricantes en uno con un balance de sus propiedades tanto externas como internas.

Los materiales agrupados, como externos son productos no polares y con muy baja solubilidad en el PVC por lo que deben ser usados con cuidado para no causar sobre lubricaciones y exudaciones u opacidades del producto termi-

nado.

Debido a la cantidad de combinaciones que pueden tenerse en cuanto a usos y equipos de proceso, se han desarrollado técnicas para determinar los sistemas de lubricación más apropiados, siendo los equipos de laboratorios más utilizados para esto los viscosímetros de alta presión, los extrusiómetros y los plastógrafos. En el primero tenemos como variables temperatura, presión, longitud de la tobera, obteniéndose como variable independiente el flujo del material. En un extrusiómetro pueden variar la velocidad del gusano y la contrapresión así como las demás variables y se obtienen tanto los datos de salida de material como la medida del torque en su proceso.

En un plastógrafo como el Brabender se obtienen curvas de torques contra tiempo de vida del material que siguen la historia del material desde su fusión, su equilibrio hasta la degradación completa del mismo, dando una información que puede ser interpretada fácilmente.

Mediante cualquiera de los métodos descritos anteriormente, es posible predecir de una manera aproximada si el compuesto tiene una inadecuada lubricación interna, externa o total, ya sea en exceso (sobrelubricación) o con una lubricación insuficiente y se puede comparativamen-

te variando tanto las concentraciones como los tipos de materiales para obtener sistemas de resultados satisfactorios.

F). PIGMENTOS



La selección de los pigmentos adecuados para utilizarse en cloruro de polivinilo, es un poco complicada por las propiedades que se requieren en los mismos, sin embargo a continuación hablaremos en forma general de los tipos de pigmentos disponibles, de las formas como los encontramos en el mercado y los tipos de procesamiento de los mismos.

El tipo de pigmento y el método de pigmentación afectan notablemente las propiedades físicas del producto terminado; el negro de humo por ejemplo es un buen conductor de electricidad, pero si se dispersa correctamente en la resina, se convierte en un buen aislante. Esto lleva la conclusión de que el color es la apariencia, pero el pigmento y el método deben ser también cuidadosamente seleccionados para obtener un producto final satisfactorio en todas sus características.

Los factores mas importantes que deben ser considerados para seleccionar un color son:

- 1) El tipo de material y las condiciones de procesos.
- 2) La concentración de pigmento
- 3) La aplicación final o uso que va a tener el material pigmentado.

El color lo podemos clasificar en pigmentos y colorantes.

Los pigmentos son compuestos orgánicos o inorgánicos insolubles en agua y en la mayoría de los disolventes comunes, los colorantes en cambio son productos químicos orgánicos y solubles.

Concentración de color.- La proporción de resina a pigmento afecta no solamente el tono del color, sino también las propiedades del producto terminado, aunque altas concentraciones de pigmento producen acabados con mayor solidez a la luz el uso de bajas concentraciones reduce la tendencia al sangrado.

Algunos pigmentos y colorantes como el óxido de hierro y las ftalocianinas tienen propiedades antioxidantes, los pigmentos rojos orgánicos pueden ser utilizados en aplicaciones de vinilo flexible por la baja temperatura de proceso, sin embargo en rígidos no pueden ser utilizados, lo que significa tener que usar pigmentos de cadmio que son

mas resistentes a la acción del calor.

El uso que se le da al producto final debe -- ser tomado en cuenta en la selección del pigmento, sobre to -- do cuando va a estar sujeto a determinadas condiciones; en - contacto con ácidos o alcalis, en uso eléctrico, a intempe -- rie, o si va a ser usado en contacto con alimentos, el pig -- mento deberá tener características no tóxicas, así como no - reaccionar con el alimento o migrar hacia él.

Características del Color.- Existen varios - puntos claves que se deben definir para poder seleccionar - el color adecuado por un lado deben definirse las caracte -- rísticas de brillo, poder tintorial, transparencia, etc., - por otra parte debe estar definida la resistencia térmica, la resistencia de la intemperie, a la migración del color - y la resistencia química del color.

Los pigmentos inorgánicos se clasifican en sin -- téticos y naturales, los primeros se constituyen a base de - óxidos metálicos, sulfuros, etc. Los naturales son minera -- les refinados.

Las características de los pigmentos inorgáni -- cos son que poseen una mayor resistencia térmica, que los -- orgánicos, que por regla general son mezclas que han sido --

calcinadas entre 600°C a 1000°C, sin embargo existen casos de pigmentos inorgánicos que se calcinan a temperaturas inferiores a los 500°C o solamente llevan un proceso de secado a 120°C, tal es el caso de los azules de hierro, amarillos y naranjas de cromo y los molibdatos.

Los pigmentos inorgánicos son insolubles, en la mayor parte de las resinas plásticas así como en los disolventes utilizados en ellas, en general se producen colores opacos, con algunas excepciones en las que se obtienen tonos translucidos al aplicarse a bajas concentraciones. Algunas de ellas producen colores con buen brillo a altas concentraciones, pero generalmente se obtiene mejor con los pigmentos y colorantes orgánicos.

Las principales ventajas de los inorgánicos, son su excelente resistencia térmica, a la luz y a la migración de color.

La resistencia química varía según el grupo de pigmentos, pero generalmente es bueno.

Los pigmentos orgánicos se dividen en dos grupos: Entonadores y lacas. A su vez los entonadores se subdividen en entonadores orgánicos insolubles y entonadores laca, la diferencia entre los pigmentos laca y los entonado-

res laca, es que los primeros son prácticamente puros y generalmente consistentes en sales organo metálicas insolubles y sin la carga, que generalmente llevan los pigmentos laca.

Los pigmentos laca son también derivados organo metálicos solubles en agua, que han sido coprecipitados o mezclados con sustancias que actúan como carga. Su poder tintorial es superior al de la mayoría de los pigmentos inorgánicos.

Las principales características de los pigmentos orgánicos son la limpieza de tono y el brillo.

Los colorantes son productos químicos orgánicos, naturales o sintéticos, solubles en la mayoría de los solventes comunes.

El efecto de color que se obtiene con los colorantes es muy distinto al obtenido con pigmentos; producen tonos brillantes, intensos, libres y transparentes, y sus principales características incluyen: Una gama ilimitada de colores, buena transparencia, alto poder tintorial y bajo peso específico. Sus principales desventajas consisten en su limitación de uso a altas temperaturas y al sangrado que producen en los vinilos flexibles.

Algunas Consideraciones Generales.- Normalmente un aumento de carga en el pigmento aumenta la resis-

tencia térmica, sin embargo existen algunas teorías acerca de que dicha resistencia no es afectada al aumentar la concentración.

Algunos pigmentos orgánicos pueden ser expuestos a altas temperaturas, pero no por largos períodos otros se descomponen cuando son expuestos de 5-10 minutos alrededor de 180°C temperatura que fácilmente se alcanza en el proceso del PVC. Los colorantes se descomponen a temperaturas arriba de 170°C casi instantáneamente.

La compatibilidad entre el pigmento y una resina puede tener un origen en el hecho de que hay una reacción entre ambos; un ejemplo es el azul ultramarino donde el HCl liberado por el PVC afecta el color de tal forma que esto resalta en una aparente inestabilidad térmica, puesto que la reacción se acelera al aumentar la temperatura.

Como regla general, los colorantes son menos resistentes a la luz que los pigmentos orgánicos y estos a su vez que la mayoría de los inorgánicos.

Algunos pigmentos tienen buena estabilidad a la luz, pero muy mala al medio ambiente; un ejemplo es el amarillo de Cadmio, que cuando es usado en aplicaciones de interior, tiene magnífica resistencia a la luz solar y artificial, pero a la intemperie el color se degrada completa-

mente.

Cuando son expuestos a la luz, algunos colores se desvanecen, otros se oscurecen y otros cambian de tono.

Cuando en la selección de un pigmento se ha llegado a la conclusión de que se debe escoger entre dos, ambos con mala estabilidad a la luz, es más recomendable usar uno que oscurezca a uno que desvanezca.

La regla anterior no es aplicable a blancos o tonos pastel.

Otra forma de comparar esta baja resistencia a la luz es usar una mezcla de pigmentos tales que uno se desvanezca y el otro oscurezca de manera que se compensen los efectos.

Resistencia a la Migración.- Existen 4 tipos de migración de pigmento en los materiales plásticos.

1) La migración del pigmento de un plástico a otro material con el cual se encuentra en contacto, que se conoce como sangrado.

2) Empañado es la migración del color la --
sup. del material pigmentado.

3) Bronceado, el cual se presenta generalmente
junto con el empañado como un efecto metálico en la su--
perficie.

4) Depósito de sólidos es la migración del --
pigmento a través del plástico hasta depositarse en la superficie
de los equipos de proceso. Algunos pigmentos que nor--
malmente no migran presentan este efecto con determinado tipo
de estabilizador y plastificante.

El sangrado y el empañado son las formas mas -
comunes de migración y es posible que aparezcan por separado.
Existen dos tipos de pruebas comunmente usadas para detectar
migración; la prueba para el empañado se debe hacer sobre --
materiales que hayan sido almacenados o añejados por un tiempo
mas o menos largo y consiste en frotar la superficie con -
un paño blanco.

Para detectar el sangrado, una pieza de mate--
rial pigmentado se pone en contacto con una sin pigmentar.--
Al cabo de una semana se separan lasdos partes y el material
sin pigmentar indicará si hay o no sangrado.

Muchos colorantes y algunos pigmentos orgánicos migran en vinilo, una expansión a altas temperaturas promueve toda clase de migración.

Resistencia química.- El ataque por sustancias ácidas, o alcalinas depende fundamentalmente de la permeabilidad del material y de la naturaleza del pigmento.

Es de suma importancia el uso de color en materiales que van en contacto con alimentos, estos deben de estar garantizados como no tóxicos y no deben de presentar reacción con ellos así como tener la aprobación de las instituciones de salud pública.

En caso de que presente migración esta debe estar en los límites de tolerancia que establece la ley.

Los pigmentos y sus características.- Verdes, Azules y Violetas inorgánicos.- Los verdes cromo, consisten en mezclas de amarillo cromo y azules de hierro y consecuentemente sus características dependen de las proporciones en la mezcla. En general tienen buen brillo y resistencia a la luz, bajo costo y baja resistencia a los álcalis.

Los verdes óxido de cromo son pigmentos opacos, oscuros y de tono muy distinto a los verdes cromo, --

tienen buena estabilidad química y alta resistencia térmica y a la acción de la luz, son de poder tintóreo débil y originan dificultades de dispersión.

Generalmente se usan para obtener verdes oscuros.

Los pigmentos de aluminato de cobalto están -- constituidos por una combinación cristalográfica de óxidos -- de cobalto y aluminio.

La resistencia al calor es muy alta y el rango de color varía desde el turquesa hasta el azul, dependiendo de la concentración de alúmina y de adiciones de pequeñas cantidades de cromo. El tono azul se obtiene con alúmina y cantidades de cromo menores a las que se usan para el turquesa. El tono violeta se obtiene con pequeñas adiciones de -- sílica.

Los aluminatos de cobalto son muy utilizados -- en plásticos por su facilidad de dispersión y además son -- resistentes a la luz y el calor, son químicamente inertes. -- Aunque el costo de estos pigmentos es bajo se requieren concentraciones muy altas en comparación con otros pigmentos -- azules y aumentan el costo total de la mezcla. Generalmente se usan para intentar pigmentos blancos en tonos pastel.

Los azules cobalto se consideran como parte de la familia de los azules ultramarinos; sin embargo, son una mezcla de azul ultramarino y pigmentos blancos como el óxido de zinc de lo cual resulta un azul limpio. En PVC pueden ocasionar problemas de migración y estabilidad térmica, por lo que se recomienda hacer pruebas exhaustivas antes de utilizarlos.

El óxido de cromo hidratado es un pigmento verde con gran poder tintorial, es incompatible con PVC.

Los azules de hierro tienen propiedades físicas muy semejantes a los pigmentos orgánicos azules la absorción de aceite es alta y se pueden obtener colores transparentes o translúcidos a concentraciones normales. Estos pigmentos no migran, poseen buena solidez a la luz y a los ácidos y su resistencia al calor y a la acción de los alcalis es baja. Como estos pigmentos contienen casi siempre trazas de hierro libre, causa problemas muy serios a la estabilidad térmica en el PVC.

El violeta mineral, también conocido como violeta de manganeso, manganeso azul o violeta permanente, consiste en una mezcla de cristales de sulfato de bario y manganato de bario. El brillo y la limpieza son buenos. Puede ser usado en combinación con pigmentos azules inorgánicos con tono rojo, su bajo poder tintorial y su baja intensidad

de color limitan su uso a entonador de pigmentos blancos.

Los azules ultramarinos tienen buena resistencia al calor, pero tienen la desventaja de tener poca resistencia a los ácidos, por lo que se limita su uso en PVC.

Verdes azules y violetas orgánicos. Los azules y verdes de ftalocianina son los más usados en la industria del plástico, su característica de resistencia son muy buenas y no migran, su brillo y limpieza son excelentes, los azules ftalocianina de tono rojo son pocos sólidos a la luz.

Los verdes ftalocianina son más estables a la acción del calor que los azules de tono rojo, pues estos --tienden al tono verdoso de una larga exposición. Son trans--lúcidos a una concentración normal. Comúnmente el verde - -ftalocianina es el único verde brillante usado en plásticos no obstante ser difíciles de dispersar. Los azules y ver--des de ftalocianina son magníficos para lograr tonos pastel en donde se requiere estabilidad de la luz.

Los entonadores de ácido fosfotungstico y fosfomolibdico (AFT y AFM) no son recomendables para utilizarse se en el PVC debido a que sangran fácilmente.

Naranjas y Amarillos Inorgánicos.- Los pigmen

tos amarillos de sulfuro de cadmio pueden venir en dos formas puros y cadmopones. Aunque el color natural del sulfuro de cadmio es naranja, adiciones de zinc hacen el color mas verdoso de tal forma que la gama que se puede obtener es muy amplia. Los pigmentos puros se caracterizan por limpieza y alto poder tintorial, los de tipo cadmopon se obtienen por coprecipitación del pigmento con sulfato de bario o caolines, el resultado es un pigmento de menor costo y la disminución en brillo y poder tintorial es pequeña relativamente.

Las características de resistencia de esta familia de pigmentos son excelentes con excepción de la acción de la intemperie.

Los naranjas y amarillos de cromo son pigmentos de cromato básico y de plomo y cromato de plomo. Algunos de ellos pueden ser reemplazados por mezclas de amarillo cromo y naranja molibdato.

Los pigmentos naranja de cromo son relativamente resistentes al ataque de los alcalis, pero tienen baja resistencia a los ácidos, lo que hace limitarse en su uso con PVC. Estan sujetos al estar en contacto con atmosferas azufrosas a la formación de sulfuro de plomo negro. Además tienden a obscurecerse a la acción de la intemperie.

Los pigmentos de titanio forman una familia - de pigmentos inorgánicos amarillos, incluyendo combinaciones de óxidos de titanio y níquel y de titanio y cromo. Estos pigmentos tienen buena estabilidad contra la exposición al medio ambiente y al calor, no son tan brillantes ni tan intenso como los de cadmio, pero su costo es menor.

Los naranja molibdato de cromo. Es el único entre los pigmentos inorgánicos que posee buen brillo y -- buen poder tintorial. Uno de sus usos más comunes es en -- combinación con pigmentos rojos orgánicos e inorgánicos para obtener rojos brillantes de bajo costo.

El amarillo de crotamo de zinc es incompatible con el PVC.

Naranjas y Amarillos Orgánicos.- La mayoría de éste tipo de pigmentos es incompatible con el PVC, a -- excepción de los níquel-azo que son pigmentos amarillos orgánicos con buen brillo y solidez a la luz, aún usándolas -- a bajas concentraciones. A altas concentraciones el color tiende hacia el tono verde. La principal limitación de éste pigmento es su tono verdoso.

Entre los incompatibles tenemos los naranjas y amarillos bencidina y los amarillos hansa.

Rojos Inorgánicos.- Los rojos y marrones de cadmio mercurio son una línea de cadmios relativamente nueva en la cual el mercurio sustituye al selenio. Las características físicas de los pigmentos Cd-Se y Cd-Hg son muy similares excepto que los primeros muestran una mayor resistencia al calor.

Aunque similares en su método de obtención los rojos y marrones de Cd-Se difieren en propiedades básicas con los amarillos de sulfuro de cadmio. Su preparación consiste en calcinación de una mezcla de sulfuro de cadmio (CdS) y Seleniuro de cadmio (Cd-Se). La precipitación como en el caso del sulfuro de cadmio, puede hacerse pura o como cadmopones al coprecipitar con sulfato de bario o caolín.

El rango de colores va del naranja amarillento al marrón oscuro y la proporción del seleniuro de cadmio dicta el tono, a manera que mientras mayor sea el contenido de éste más hacia el marrón oscuro es el color obtenido.

Aunque los rojos y marrones de cadmio son de alto costo y su brillo es inferior al de muchos rojos orgánicos, tienen una excelente resistencia al calor, a la luz y al ataque químico. Su principal limitación es su baja resistencia a la acción de la intemperie, principalmente en los tonos más claros y cuando existe humedad.

Los rosas como estaño se utilizan poco en -- PVC debido a su bajo poder tintorial.

Rojos Orgánicos.- Los rojos alizarina tienen un uso limitado debido a su bajo poder tintorial y poca solidez a la luz. Son colorantes de antraquinona precipitados en una base de hidróxido de aluminio o calcio.

Los marrones y rojos bon son precipitaciones de pigmento azo con manganeso del tipo ácido betaoxinafténico. Su brillo y resistencia a la luz son aceptable. La gama de rojos va desde el marrón claro al marrón oscuro siendo este último el más estable a la luz. Se usan poco en -- PVC debido a que desarrollan un olor rancio en medios oxidantes.

Los rojos litol son incompatibles con el PVC.

Los rojos naftol también ocasionan problemas de sangrado con el vinilo.

Los rojos paraclorados migran en cualquier -- formulación plastificada.

Los pigmentos rojo permanente 2B son conocidos generalmente como rojos rubí. Son similares a los rojos bon, pero en lugar de precipitarse con manganeso, se hacen

con calcio, bario y estroncio. Su brillo es excelente y su poder tintorial bueno. Tiene moderada resistencia térmica y su resistencia a la luz en el tinte es baja, se utiliza - en vinilos sin ningún problema.

Los pigmentos escarlata no sangran, tienen poca resistencia a la luz comparados con los pigmentos inorgánicos y se oscurecen en exposiciones, combinando con un rojo que desvanezca se aumenta su solidez a la luz.

Existen dos tipos de pigmentos escarlata, los precipitados con zinc y los precipitados con plomo, los que suelen presentar problemas por la formación de sulfuro de plomo negro.

Los rojos pirazolona se usan en vinilo con -- más frecuencia que otros rojos orgánicos porque tienen mayor viveza, en el tono. Sin embargo presentan tendencia a emigrar y en concentraciones bajas no tienen resistencia a la luz.

Los pigmentos inacridones son un nuevo tipo de pigmento orgánico rojo con muy buena aceptación. Tienen buena resistencia térmica y buena estabilidad a la luz. Resisten al sangrado y son muy utilizados en el PVC.

Los rojos y marrones tioindigoides cubren un alto rango de color que va del rojo al violeta y puede ampliarse hasta el amarillo claro. La resistencia a la luz y la migración varia de un color a otro, tiene uso limitado por su baja resistencia térmica.

Los rojos toluidina y rojos laca son incompatibles con el PVC. Otros dos tipos de pigmentos orgánicos rojos son la insoldolinona y perileno, que tienen buenas características generales para utilizarse con el vinilo.

Negros Cafés Inorgánicos.- Estan formados por una combinación de óxidos de cromo, cobalto, hierro y zinc. Como son calcinados a alta temperatura tienen buena estabilidad y alta resistencia térmica. En general son de buen poder tintorial y no migran son de uso limitado por la dificultad de mantener uniformidad de lote a lote, sus características de resistencia son buenas, aunque contienen impurezas que pueden causar serios problemas de estabilidad térmica del compuesto.

Negros Orgánicos.- Negros carbón es el nombre común que se les a dado a estos pigmentos incluyen el negro de humo y el negro de lámpara. Su resistencia a la luz y al calor son excelentes, además de tener propiedades de estabilización ultravioleta, como hemos explicado anteriormen-

te. Se requiere de partícula sumamente fina por su dificultad de dispersarse tienen un poder cubriente excelente.

Debido a que este grupo de pigmentos posee una alta absorción de aceite, el brillo de la resina puede ser fácilmente destruido, obteniéndose pigmentaciones poco brillantes. Otro inconveniente es su bajo peso específico y como su partícula es fina, origina por un lado bajas en el rendimiento y problemas de contaminación por el otro.

Blancos.- El bióxido de titanio es el pigmento más usado en la industria del plástico, su poder cubriente es excelente así como la resistencia a la luz, calor y migración. Es el blanco más opaco y su costo es bajo. Existen dos tipos cristalográficos, el rutilico y el anatásico, el primero es un poco más amarillo aunque posee mayor poder cubriente por lo que es más utilizado, por otro lado el anatásico tiene tendencia a acelerar la degradación del PVC.

Los pigmentos de plomo blanco son un grupo con características de buen brillo y moderado poder tintoreo. El contenido de plomo les da un alto peso específico y en general presentan buenas características de resistencia. Sin embargo el plomo causa problemas de manchado en atmósfera azul froza. Son tóxicos y se utilizan en PVC como ayuda de estabilidad térmica.

G) MODIFICADORES

Las aplicaciones del PVC por sus características de impacto y procesabilidad, se habían limitado casi exclusivamente a materiales plastificados; esto trajo como consecuencia que en los últimos 20 años se desarrollaran una serie de materiales poliméricos para impartir a los compuestos de PVC propiedades de procesabilidad, resistencia al calor y al impacto. De esta forma se logró una amplia gama de aplicaciones al PVC rígido principalmente.

Podemos definir que cuando el material polimérico al mezclarse con el PVC forma una solución, es decir, la mezcla es a nivel molecular. El efecto que esto imparte es como ayuda de proceso (modificador de Flujo), bajando la -- viscosidad de fusión de la mezcla. Cuando la mezcla es ho-- mogénea pero con dos fases, generalmente la fase dispersa es un polímero huloso; le imparten a la mezcla propiedades de - impacto.

A) Modificadores de Flujo - Los más utiliza-- dos son polímeros o copolímeros acrílicos, los cuales además

de dar una sola fase en la mezcla, son de una compatibilidad muy grande.

Las características que proporcionan al compuesto las podemos resumir en las siguientes:

- a) Mayor velocidad de proceso
- b) Imparten facilidad de proceso, incluso a polímeros de alto peso molecular.
- c) Reduce la temperatura de fusión, dando a la vez rapidez en la fusión y haciéndola completa.
- d) Le imparte buena apariencia al producto terminado (tersura y apariencia).
- e) Reduce la temperatura de transición -- cristal.
- f) Ayuda al moldeo posterior de los productos (propiedades de formado y estabilidad dimensional en estado plástico).

Sin embargo, también afecta algunas de las propiedades como la resistencia química y la temperatura de deformación.

B) Modificadores de Impacto - Como se comentaba anteriormente, el sistema que forman en la mezcla consis--

te en dos fases; sin embargo, la compatibilidad en la inter fase es imprescindible y es función de las polaridades de las moléculas de los polímeros. Los modificadores de impac to actúan en la mezcla absorbiendo los esfuerzos instantáneos y evitando el estrellamiento del material. Esto lo podemos ver más claro en forma gráfica.

En la figura (b) la deformación es absorbida por la fase hulosa sin transmitirla al seno del sistema.

Los principales polímeros utilizados como modificadores de impacto son B1) Polímeros y Copolímeros acrí licos, B2) ABS, B3) Polietileno Clorado, B4) EVA, B5) Poliuretanos y Poliesteres.

B1) Los polímeros y copolímeros acrí licos son generalmente utilizados en compuestos donde se requiere trans parencia, ya que es posible obtenerlos con índices de refracción bastante semejantes al del PVC, la transparencia mejora a medida que el tamaño de partícula disminuye, pero también baja la eficiencia como modificador de impacto, es decir, que hay que lograr un equilibrio de propiedades transparencia-impacto en cuanto a tamaño de partícula. Es importante también el hecho de que no afecte en forma considerable las propiedades de proceso; por lo que respecta a la estabilidad térmica es conveniente proteger la parte hulosa con antioxidantes, -- con lo cual también se lograrán mejores propiedades al añeja-

miento. Entre las ventajas que estos modificadores tienen, sobresale su transparencia, su estabilidad al calor y al color inicial, bajo olor y baja permeabilidad de gases. Sin embargo, hay que mencionar que reducen la resistencia química, las propiedades mecánicas (tensión y flexión) y la temperatura de deformación.

B2) Los terpolímeros ABS (acrilonitrilo, butadieno, estireno) son obtenidos por el sistema GARFT o por injerto, es decir, que un monómero acrilonitrilo es polimerizado disuelto en un copolímero estireno butadieno. Al variar las concentraciones de los monómeros se obtienen propiedades diferentes, lo cual en combinación con el peso molecular puede dar un gran número de posibilidades de productos para aplicaciones diversas de acuerdo con su flujo e impacto. En forma muy general podemos decir que al disminuir el acrilonitrilo se incrementa el flujo, pero disminuye la temperatura de deformación, la elongación y la resistencia al impacto. Cuando el butadieno existe en menor proporción, incrementa el flujo, la dureza y la temperatura de deformación pero baja la elongación y el estireno actúa proporcional a la temperatura de deformación y dureza pero en sentido inverso a la elongación y al impacto.

Por su módulo de resistencia a la tensión, podemos definir el comportamiento del ABS con respecto al -

PVC en la forma siguiente:

Polímeros de alto peso molecular (resistencia a la tensión de más de 2100 Kg/cm^2) actúan como ayuda de proceso dando cohesión a la fusión.

Los de módulo intermedio ($1400-2100 \text{ Kg/cm}^2$) - actúan como modificadores de impacto, pero no con buena eficiencia; su procesabilidad es muy buena y son utilizados en compuestos flexibles o semirígidos para impartir resistencia al calor y consistencia del material para transformado.

Y por último, los de bajo módulo (menos de 1400 Kg/cm^2) que son los modificadores de impacto comerciales para compuestos rígidos, son utilizados en compuestos opacos con muy buenas características de impacto y procesabilidad aunque con propiedades limitadas en la intemperie.

B3) Polietileno Clorado - Este material es obtenido a partir de polietileno de alta densidad elaborado en fase lodosa o pasta. El polímero así obtenido es de gran compatibilidad con el PVC, lo cual varía con el contenido de cloro presente en el polietileno, siendo de 25 a 46% el contenido del mismo.

Puede utilizarse en mezcla física con contenido medio de cloro del orden de 36% con magníficas propie-

dades de proceso y de impacto y sobre todo con gran resistencia a la intemperie.

También puede hacerse un copolímero GRAFT con el PVC obteniéndose un producto miscible en todas proporciones con los homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, dando ésto una mayor resistencia química y mejores propiedades de permeabilidad de gases, así como mayor resistencia a la intemperie con una mayor eficiencia de impacto. Se le puede dar materiales translúcidos u opacos debido a la diferencia de índices de refracción de la fase hulosa.

B4) Los copolímeros EVA (Etil Vinil Acetato) tienen también una gran compatibilidad con el PVC. La relación óptima de acetato de vinilo-etileno es del orden del 40% para lograr una mejor función como modificador de impacto.

Las concentraciones de este modificador van de 4 a 10% en la mezcla, dependiendo del nivel de impacto y de la temperatura a la cual debe resistirla.

También reduce la viscosidad de la masa fundida de la mezcla, facilitando el proceso. Sin embargo, ésto también afecta a la temperatura de deformación.

También en forma similar al polietileno clorado pueden obtenerse copolímeros por injerto de estos modificadores, dando productos con mejores características en concentraciones similares a las mezclas físicas. Tampoco pueden obtenerse productos transparentes con estos modificadores, pero sus características de resistencia a la intemperie lo hacen un producto de gran utilidad.

B5) Existen otros tipos de polímeros que aún son utilizados en muy pequeña escala y a nivel experimental; estos son los poliuretanos, ésteres del ácido acrílico y del ácido fumárico. También se han desarrollado elastómeros de poliuretano copolimerizados por injerto a base de olefinas y grupos polares de comonomeros portantes para dar compatibilidad a los materiales.

H) AGENTES ESPUMANTES

Las espumas plásticas en general y entre ellas las de PVC rígido o flexible, se han desarrollado para un gran número de aplicaciones, aprovechando que el hecho de darle al material una estructura celular, le imparte propiedades de ligereza, aislamiento térmico, absorción de esfuerzos, resistencia y otras.

Con este desarrollo, también se han generado -

varios procesos que podemos clasificarlos en a) Procesos mecánicos donde la espumación se lleva a cabo por frotación o sistemas similares de generación de superficie con ayuda de tensoactivos. b) Por la adición de agentes físicos. -- Esto se logra adicionando sustancias que cambian su estado físico en el proceso, generando una expansión gaseosa y con ésto los poros o celdas en el material. c) Los agentes químicos son materiales que se desdoblán dando un producto gaseoso por la temperatura o mediante una reacción.

El primer proceso es utilizado en pastas de PVC para la fabricación de laminados principalmente o para moldeo por llenado de moldes; algunas veces se combina la adición de agentes químicos con métodos mecánicos.

La adición de agentes físicos también es utilizada en PVC aunque con menor importancia comercial. Estos agentes físicos son sustancias del tipo de hidrocarburos líquidos a temperatura ambiente, compuestos aromáticos y compuestos halogenados; éstos los más utilizados en PVC por su compatibilidad. Generalmente tienen puntos de ebullición del orden de 110 °C o menor a la presión atmosférica. La vaporización del líquido es un proceso reversible y endotérmico, lo que permite una regulación térmica del proceso. Aunque su efectividad es buena, presentan problemas muy serios en su manejo por su toxicidad y por la elaboración de los --

procesos donde se requiere un control estricto de presiones y temperaturas.

Indiscutiblemente, el uso de agentes químicos ha tenido el mayor éxito comercialmente por la facilidad de operación que permiten.

Los podemos dividir en orgánicos e inorgánicos éstos los primeros que se utilizaron son materiales como el carbonato de amonio, bicarbonato de sodio, nitrito de amonio y cloruro de amonio. Su uso en la actualidad es limitado, ya que la única ventaja que presentan, es su bajo precio pero dan estructuras celulares poco uniformes con una distribución bastante irregular.

Con la llegada de los espumantes orgánicos,-- desdobladores de nitrógeno, se resolvieron todos estos problemas. Podemos enumerar las características ideales de -- los espumantes de la siguiente forma:

Debe poder incorporarse bien en el plástico y distribuirse o disolverse en forma homogénea.

La descomposición debe ocurrir en un intervalo de temperatura no demasiado grande y debe corresponder a la temperatura de proceso del material.

El desdoblamiento debe ser en forma lenta, no espontánea como en los explosivos. La reacción no debe ser excesivamente exotérmica, ya que dañaría el material termicamente.

El gas que se produce debe ser inerte y no debe contener ningún componente explosivo.

El espumante y los productos de descomposición deben ser inocuos, no deben influir negativamente en la estabilidad y no tener efectos corrosivos.

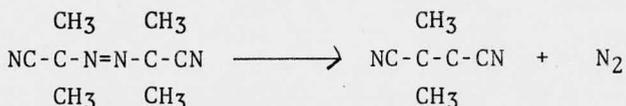
Los residuos de descomposición deben ser compatibles con el plástico, no dar eflorescencias y no originar coloración.

Poseer el mayor rendimiento de gas y ser de elaboración económica.

Este material ideal no existe, pero algunas de sus características pueden no ser de importancia para algunas aplicaciones.

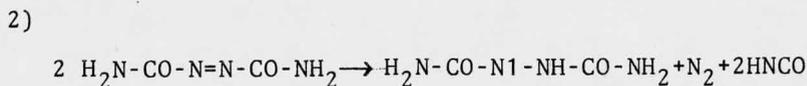
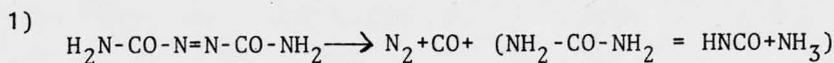
Los espumantes orgánicos que han tenido importancia comercial son compuestos azoicos $R-N=N-R'$, sulfohidrazidas $R-502-NH-NH_2$ y N-Nitroso derivados $R-N-R'$

De los compuestos azoicos en PVC se emplea en dinitrilo del ácido azoisobutírico o azubisisobutironitrilo que descompone a 95-98°C y con desdoblamiento de 130 cm³ de N₂/g, se convierte en dinitrilo del ácido tetrametilsuccínico.



Este nitrilo no es completamente inocuo por lo que hay que usarlo en forma adecuada.

El más utilizado de todos los espumantes químicos es sin duda la azodicarbonamida por sus excelentes resultados; es un polvo amarillo que en forma pura descompone a 230-235°C. La descomposición sigue dos tipos de reacción:



La hidrazodicarbonamida que se produce es un producto de partida para el uruzol, mientras que del producto intermedio ácido ciánico, se produce triclanógeno.

El rendimiento total es de 200-220 cm³ de --

gas/g, haciéndolo el espumante más rentable del mercado. -
Además, posee características de autoextinguible, lo que lo
hace de fácil manejo.

En el caso del PVC, el punto de descomposición
se abate hasta la temperatura de proceso, ya que los estabi-
lizadores de Ba, Cd, Zn, Pb y Sn actúan como activadores o
kickers, adaptándose de esta manera a la aplicación determi-
nada. Estas características hacen a este material el más -
parecido al espumante ideal.

Otros agentes recientemente desarrollados, son
los sulfohidrazidas; de este grupo está el difenilsulfon - -
3.3' disulfohidrazida que descompone a 148°C y suministra --
110 cm³ de N₂/g. Es recomendable cuando se requieren poros
muy finos, también de estructura cerrada.

Por último mencionaremos los N-nitrosos deri-
vados, entre los que sobresale la dimetildinitroso terefta-
lamida, mejor conocida como Nitrosan, el cual consiste de -
una mezcla a base de 70% de derivado nitroso y 30% de acei-
te mineral que se descompone a 105°C aproximadamente y des-
dobla de 130 a 135 cm³ de N₂/g. Este producto es utilizado
en espumación atmosférica (frothing), proceso exclusivo de
plastisoles.

I). INGREDIENTES DIVERSOS

Existen además otros materiales que son adicionados a los compuestos, con el fin de obtener propiedades muy especiales, tal es el caso de los agentes antiestáticos, fungicidas antioxidantes y en el caso de plastisoles agentes tensoactivos, depresantes de viscosidad, floculantes y otros.

Todos estos aditivos dan aún más flexibilidad en las posibilidades de uso al PVC al obtenerse compuestos con las características que se desea, dependiendo de las condiciones de proceso o de aplicación del producto terminado.

CAPITULO II

El proceso de los ingredientes antes mencionados se inicia con la mezcla de los mismos. Esta mezcla puede ser procesada en polvo (mezcla seca) o sujetando el material a una preplastificación obteniendo un granulado.

Posteriormente, esta mezcla es procesada por extrusión, inyección, calandreo o prensado para obtener los productos terminados. En algunas ocasiones estos productos son sujetos a procesos de formado, laminado, impresión, soldado. Toda esta línea de procesos ha originado una tecnología específica para PVC, desarrollándose equipos especiales, los cuales surgieron en principio de modificaciones a instalaciones para la industria hulera, pero al ampliarse el uso del PVC y descubrirse la maquinaria para obtener la calidad y la productividad que requería el creciente mercado de productos a base de PVC.

A) Mezclado.- Como hemos visto anteriormente, los ingredientes son materiales de muy diversa naturaleza: polvos finos, gruesos, líquidos ligeros o viscosos, pastas; adicionalmente a ésto tenemos que las proporciones en que se utilizan son muy variadas en algunos casos hasta - -

0.1%; estos factores hacen difícil la obtención de una mezcla homogénea para que las propiedades de los productos los sean también. Como mencionamos la absorción de los ingredientes debe ser en la proporción y en el momento requerido, evitando que otros ingredientes absorban estos productos. -- Todos estos problemas se han resuelto con el diseño de mezcladores especiales y con el desarrollo de las técnicas de mezclado.

Podemos hacer una clasificación de los mezcladores en la siguiente forma:

I.- Mezclado en polvo

- a) Rotatorios
- b) Mezclador de listones
- c) Mezcladores internos tipo Beken y Dough
- d) Mezcladores intensivos

II.- Preplastificadores

- a) Discontinuos
 - a1) Abierto, molino de rodillos
 - a2) Cerrados, mezcladores internos tipo Bambury
- b) Continuos
 - b1) Extrusores de 1,2 y 4 husillos
 - b2) Diseños especiales
 - b3) Arreglos de equipos

a) Mezcladores Rotatorios - Estos equipos, -- que aunque durante el inicio de esta creciente industria, -- fueron muy utilizados; actualmente su uso casi ha sido mar-

ginado para operaciones de pigmentado o de lubricación externa. Pueden ser del tipo cónico, de pantalón o simples - tambores con un sistema giratorio; cuando se utilizan en -- mezclado de compuestos, deben llevar un enchaquetado para - calentamiento con vapor. Los ciclos de mezcla son relativa- mente largos (1 hora aprox.) y la eficiencia de la mezcla -- deja mucho que desear. Es necesario un recipiente aparte -- para enfriar la mezcla. Se ha logrado aumentar esta eficien- cia con sistemas de vacío aplicado sobre los ingredientes só lidos e inyectando los líquidos posteriormente precalentados; sin embargo, la inversión y la calidad de mezcla obtenida, - así como el tiempo de mezclado, los hacen incosteables.

b) Mezclador de listones - Consiste básica- mente de un recipiente enchaquetado en que la agitación de - los ingredientes se hace por medio de dos tiras espirales -- montadas en una flecha central. Estas tiras empujan el mate- rial en direcciones opuestas obteniendo una muy buena homo- geneidad. Los ingredientes líquidos pueden ser esparcidos o inyectados por un tubo perforado; si se quiere reducir el ci clo, los líquidos se inyectan precalentados. El calentamien- to de la chaqueta puede ser por vapor o aceite mediante un - sistema de recirculación. Normalmente se utilizan dos reci- pientes, uno donde se hace el mezclado en caliente y otro -- que enfria la mezcla cuando se alimenta el polvo directamen- te a las tolvas de equipos de proceso. La versatilidad de - estos equipos les permite combinarse como mezcladores o en-

friadores en sistemas de proceso.

La inversión no es muy grande y los ciclos van de 45 min. a 1 hora para obtener mezclas secas siempre y cuando el enfriamiento sea en otro recipiente o no lo requiera como cuando de ahí se alimenta un molino o un bambury.

Se requiere que el material de construcción sea de acero inoxidable, cuando la chaqueta es para vapor requiere una resistencia de 75 psi. La descarga normalmente tiene una válvula de pistón.

c) Mezcladores internos tipo Beken y Dough. Estos mezcladores tienen un principio igual al mezclador de listón, solo que en este caso la agitación la producen un sistema de cuchillas que giran en sentido inverso y con una velocidad diferente. Las fuerzas de las cuchillas generan calor friccional secando el material con mayor rapidez y dando una eficiencia de mezclado muy buena. También tienen una chaqueta para calentamiento o enfriamiento. La inversión requerida es mayor a la de un mezclador de listón pero se obtienen ciclos de mezcla más cortos.

d) Mezcladores intensivos - Estos equipos son los de más reciente diseño; consiste de un recipiente

enchaquetado con un impulsor en la parte interior que gira a muy alta velocidad (500 a 3000 rpm). Tiene en el interior baffles o una paleta que hace que se genere una gran fricción en el material sin necesitar calentamiento externo. Los ciclos obtenidos son muy cortos (de 4 a 10 minutos). Normalmente requiere de otro recipiente para enfriar la mezcla y reducir los ciclos. Estos equipos tienen grandes ventajas además de su alta productividad, como facilidad de limpieza, tamaños disponibles y da una calidad de mezcla excelente. Requiere de buenos instrumentos de control, ya que por la fricción se generan temperaturas altas en corto tiempo y puede ocasionar daños térmicos a la mezcla.

II.- Preplastificadores

a1) Discontinuos abiertos - Molino de rodillos - Existen varios tipos de molinos adaptados a PVC, con velocidad variable y con controles de temperatura independientes a cada rodillo; pueden tener sistemas de vacío y existen de muy variadas capacidades: 16x24 para 30-60 lbs., 16x36 para 40-70 lbs., 16x42 para 50-80 lbs., 18x48 de 70 a 100 lbs., de 20x60 para 100-150 lbs. y de 22x84 para 150 a 200 lbs. Las temperaturas de moliendo son de 110 a 160°C y los ciclos van de 10 a 30 minutos, dependiendo del trabajo requerido por el compuesto. De estos equipos se obtienen tiras

para cortarse en gránulos o láminas para alimentar otros -- equipos de proceso.

a2) Mezcladores Internos tipo Bambury - Este equipo es una derivación de la industria hulera. Consiste de una cámara calentada por vapor donde tiene dos rotores dentados; el material es alimentado a la cámara y un pistón ejerce presión sobre el material hacia los rotores; con el calentamiento y el trabajo impartido por los rotores, el material se plastifica en ciclos muy cortos (30 a 120 seg.). Posteriormente se abre una válvula de pistón colocada en la parte interior de la cámara, obteniéndose una masa de material plastificado que se alimenta a otros equipos como molinos o extruders para obtener el producto deseado. La productividad de estos equipos es muy grande, lo cual lo hace rentable en la fabricación de compuestos de PVC.

b1) Contínuos - Extruders - Debido a la flexibilidad de operación y diseño de estos equipos, pueden -- ser alimentados de polvo plastificándolo y ejerciendo el -- trabajo necesario. Consiste básicamente de un gusano o husillo dentro de un cañón, que al girar, hace que el material vaya hacia adelante donde se hace pasar a través de un cabezal con un dado, que en el caso de fabricación de compuesto, puede ser de forma tal, que produzca una tira para cortarse en gránulos posteriormente o espaguetis que pueden ser cortados inmediatamente después de salir del dado en --

caliente, para formar pequeños cilindros o lentejas. El cañón tiene un calentamiento por medio de resistencias eléctricas.

Existen arreglos de dos husillos donde los filetes están intercalados dando una mejor eficiencia al mezclado y a la plastificación con una productividad mayor. -- Muy frecuentemente encontramos diseños con desgasificación para eliminar productos volátiles de la mezcla que causan porosidad y problemas de apariencia. Esta desgasificación se hace en un diseño especial de husillo en dos etapas, donde se comprime el material y vuelve a descomprimirse en la zona de desgastación para volver a comprimirse en la segunda etapa.

Existen muy diversos tamaños y formas de extruders, los que son alimentados por mezcladores de los tipos vistos anteriormente.

b2) Diseños Especiales - Existen también -- equipos especiales de plastificación en donde se hacen arreglos de mezcladores con plastificadores, todo en un mismo equipo. Los de más uso son el Ko Neider, que consiste de un extrusor con un gusano de diseño planetario y con cañón que puede abrirse en dos secciones para facilitar la limpieza. Tiene una cabeza pelletizadores acoplada al sistema. -- Este diseño planetario de cañón y husillo dentado también --

elimina los volátiles de la mezcla, aunado a su gran productividad y su facilidad de limpieza, lo hacen un equipo de gran flexibilidad. Otro tipo de plastificador es el llamado Kombiplast, que consiste básicamente de un doble husillo combinado con un husillo simple, en la primera sección se plastifica el material en polvo homogeneizando la mezcla para que en el mono husillo se termine la operación, dándole el trabajo necesario. Se han diseñado otros tipos de plastificadores de muy diversas formas con principios básicos similares buscando mayor productividad y calidad de producto.

B) Extrusión.

El principio básico de estos equipos fué explicado en el capítulo anterior, en el presente capítulo trataremos de hablar de las partes y diseños recomendables para una mejor operación, viéndolo desde un punto de vista de fabricación de productos terminados.

Las partes básicas de un extrusor son las siguientes:

- 1) Tolva de alimentación
- 2) Cañón
- 3) Sistemas de calefacción y enfriamiento
- 4) Husillo

5) Cabezal, plato perforado, mallas y dados

1) Tolvas - El tamaño de las tolvas debe -- ser adecuado a la capacidad de la máquina y puede ser de -- 20 a 500 Kgs.; puede ser de forma cónica que es la más recomendable o de pirámide invertida cuadrada, hexagonal u octagonal truncada. Es importante el ángulo de la misma que debe ser de 45 a 60° con la horizontal.

En muchas máquinas se utiliza un sistema de doble tolva con alimentación continua, por medio de un husillo transportador de velocidad variable para asegurar una - alimentación regular y continua a la máquina. Cuando se -- alimenta mezcla en polvo es conveniente poner un sistema de imanes para eliminar cualquier impureza metálica de la mezcla; algunas veces es necesario un anillo de enfriamiento - en la parte interior para evitar que el material se apelmace formando un puente. Es conveniente tener alarmas o pilotos que indiquen la discontinuidad en la alimentación. En - sistemas automáticos, la alimentación se hace por medio de sistemas neumáticos.

2) Cañón - Debido a las altas presiones y - esfuerzos desarrollados durante la extrusión, es necesario que el cañón sea fabricado de una sola pieza de acero de - alto grado de dureza. Debido a la corrosión que el PVC tiene al procesarse, ya que libera algo de ácido clorhídrico, -

también es necesario que el acero sea nitrurado o inoxidable.

Debe estar pulido a espejo para evitar cualquier retención de material. El claro que se tiene entre el filete del husillo y el cañón, debe ser de 1 a 3 milésimas de pulgada; no es conveniente menos, ya que si el material llegase a degradarse dentro, pueden pegarse las piezas y cuando el claro es mayor, el flujo de retroceso se incrementa.

3) Sistema de calefacción y enfriamiento -

El tipo de resistencias eléctricas es el más utilizado; sin embargo, existen algunos diseños con calentamiento por aceite. El rango de trabajo sobre todo en PVC rígido, es bastante estrecho, por lo que se requiere un calentamiento perfectamente controlado de $\pm 5^{\circ}\text{C}$, para lo cual se hace necesario un enfriamiento que actúe al apagar la resistencia regulada por un microswitch, que recibe la señal de un termopar que mantiene una temperatura constante. Este enfriamiento puede ser por medio de aire (ventiladores axiales) o por agua (serpentín a través del cañón).

Cada zona del husillo (alimentación, compresión, dosificación) así como el cabezal y el dado, deben tener su propia resistencia y control de la misma; ésto ha-

r a más fácil la operación y dará mayor flexibilidad de trabajo.

4) Husillo - El gusano es la parte vital -- del extrusor; el diseño del mismo será prácticamente el responsable de obtener la calidad y la productividad requerida. Aunque existen muy variados diseños, todos se apegan a las siguientes recomendaciones:

	Polvo Flex.	Polvo Rég.	Gran.Flex.	Gran. Rég.
Relación L/D	20:1 a 30:1	20:1 a 30:1	16:1 a 24:1	18:1 a 25:1
Relación de -				
Compresión	3:1 a 3.7:1	2.5:1a3.5:1	2.5:1a3.5:1	1:5:1a2.5:1

El tipo de diseño más usado es el husillo de - 3 zonas, de paso constante y núcleo progresivo; es importante que la compresión se lleve a cabo en un mínimo de 5 pasos y - que la dosificación tenga también 6 pasos mínimo, para asegurar por una parte que no haya un esfuerzo contante muy grande que ocasionaría la degradación del material y por otra parte que la descarga sea constante, libre de pulsaciones.

La profundidad de la estria y el ángulo del - filete son factores importantes del diseño, mientras mayor sea esta profundidad, mayor descarga tendrá la máquina; sin embargo, la limitación de este parámetro será el dado que -- permitirá un flujo máximo con calidad adecuada.

Las condiciones de operación estarán dadas - por la temperatura de stock del material y la calidad del - mismo que va de 140 a 180°C en flexibles y de 160 a 190°C en rígido. Esta temperatura será función de la velocidad del - husillo, de la relación de compresión, de las temperaturas - de la máquina, del contenido de mallas y el diseño del dado, ya que puede en un momento dado controlar la operación el ca lor generado por fricción del material.

Los materiales de construcción de husillo se recomiendan acero inoxidable, nitrurado o cromado altamente pulido por las razones antes expuestas.

5) Cabezal - El diseño del cabezal se reco- mienda de forma cónica, llevando el flujo del material hasta las dimensiones del dado; la forma debe ser aerodinámica, -- sin ninguna retención de material y perfectamente pulido. A la entrada generalmente se usa un plato perforado portamallas, donde en el caso de PVC flexible puede usarse mallas para au- mentar la contrapresión y darle un mejor acabado al material. Por lo que respecta al PVC rígido, deben usarse mallas abier- tas o definitivamente no usarse mallas para evitar un excesi vo esfuerzo cortante. El dado también debe tener el pulido - a espejo y de forma aerodinámica. La zona final del dado, don- de ya se tiene la forma del perfil, es el llamado land o zona de planchado; ésta debe tener un mínimo de 7:1 con respecto -

al espesor del perfil extruído. La relación de encogimiento debe tomarse de un 5 a un 30%, aunque lo más recomendable es 10% para evitar orientaciones el estirar demasiado el perfil.

Productos fabricados por extrusión - Por este proceso se fabrican un número muy grande de productos de PVC. Encontramos perfiles para empaques, mangueras, tubos, película, láminas, zoclos, puertas, v^ontanas, perfiles para muebles, etc., todo tipo de perfiles huecos o macizos. En este capítulo trataremos de describir algunos de estos procesos de fabricación.

a) Perfiles macizos - El PVC flexible utilizado en un gran número de perfiles para empaque de venta-nería, muebles, gaskets y el PVC rígido en la fabricación de rieles, varillas, perfiles estructurales para la industria de la construcción, lambrines y en fín cualquier forma imaginable de características contínuas en longitud es posible fabricarse por extrusión. El diseño del dado se hace con las recomendaciones antes mencionadas y en el caso de perfiles rígidos muy grandes, es necesario un formador a la salida del dado, donde con la forma del perfil se le dá el enfriamiento; cuando es un perfil sencillo, solo es necesaria una cuba de enfriamiento. El sistema de jalado y arrollamiento requiere de un motovariador para dar la velocidad necesaria regulada de acuerdo al gasto y las dimensiones --

del perfil.

b) Perfiles huecos - La tubería y la manguera de jardín de PVC rígido y flexible, respectivamente, son el caso típico de esta operación. Sin embargo, también por el mismo sistema pueden hacerse lambrines y perfiles estructurales, puertas, marcos para ventanas y un sin número de aplicaciones más. El diseño del dado se hace de la forma del perfil y el cabezal tiene un mandril sujetado por una estrella de tres o cuatro soportes, todo ésto perfectamente aerodinámico, es decir, el mandril a la llegada del material debe presentar una punta y los soportes un filo que solo hacen que el material pase por ellos para volverse a reunir detrás. Uno de los soportes es hueco hasta el corazón del mandril también hueco, donde se inyecta aire.

Al salir el material, aún en estado plástico, el aire hace que tienda a ensancharse pegándolo a un formador que está a la salida del dado. Este formador tiene unas pequeñas perforaciones a las que se les aplica vacío y tiene una chaqueta de enfriamiento por agua; el perfil se forma y se enfría. Posteriormente es cortado con una sierra viajera una vez que pasa por el jalador. Este proceso es para perfiles rígidos; en el caso de perfiles flexibles huecos, no hay necesidad de formador de vacío, basta con una cascada de agua y una cuba de enfriamiento.

c) Película soplada - Este mismo principio es utilizado en la película soplada, solo que aquí el espesor es más pequeño en el dado y de un diámetro mayor; el -- aire que se inyecta a presión hace que el tubo se infle formando una burbuja que se enfría por medio de aire. Requiere de un sistema de rodillos que gira con el flujo del plástico. El material al inflarse tiene una orientación transversal y con el jalador se le dá una orientación longitudinal, La relación de espesor del dado al que tiene la película puede ser de 5 a 15:1 y la relación de diámetros es de 5 a 15:1.

Por este proceso pueden obtenerse anchos hasta de 5 m. y espesores de 1 milésima de pulgada en película flexible.

d) Recubrimientos - El recubrimiento de cable eléctrico, es, sin duda, el más importante uso de este proceso. Sin embargo, también puede ser utilizado en recubrimientos de varillas, hojas y otros artículos. El cabezal es diseñado con un ángulo de 30, 45 y 90° y de la salida del extruder, de manera que el cable o alambre entre por -- el vértice del ángulo y sale por el dado ya recubierto, pasa a una cuba de enfriamiento, por el jalador y es enrollado -- posteriormente. Es un proceso muy similar al de los perfiles huecos, solo que en este caso el mandril hueco es el --

ducto por donde pasa el alambre.

e) Dado plano - La fabricación de láminas o películas por este procedimiento, ha cobrado gran importancia con el diseño de formulaciones, estabilizadores y lubricador para este fin. El cabezal requiere de un diseño muy especial, haciendo que el flujo vaya tomando la forma de la lámina o película. Posteriormente, pasa a un sistema de rodillos o calandreta donde es formado y enfriado para su posterior corte y almacenamiento.

f) Extrusión soplado - En los últimos años - ha cobrado gran importancia el proceso de soplado de botellas o artículos huecos de PVC rígido. Esto ha hecho desarrollar formulaciones grado alimenticio, cuando se trata de empaques de alimentos, transparentes y resistentes al impacto con una lubricación adecuada al tipo de proceso y uso -- final del producto.

El proceso consiste en extruir un tubo o parison, el cual es atrapado en un molde que corta la manguera y lo sella en uno de sus extremos, para pasar a una válvula que le inyecta aire y lo hace tomar la forma del molde - que está refrigerado con agua fría o salmuera; el molde se abre y deja caer la pieza moldeada. Existen varios diseños de mangueras con doble molde o doble cabezal, con sistemas-

transportadores de presión y molde fijo y en fin un sin número de posibilidades con el mismo principio.

C) INYECCION

Este proceso consiste en hacer entrar en un molde el material plastificado tomando la forma del molde donde solidifica y se extrae la pieza moldeada.

En PVC es necesario que la inyectora sea del tipo de husillo reciprocante, es decir, por medio del husillo el material se plastifica y se hace entrar en una cámara, mientras el husillo se hace hacia atrás; cuando llega a un límite acciona un microswitch que hace que el husillo vaya hacia adelante actuando como un pistón. De esta forma el material es impulsado a través de la boquilla hacia el molde.

El flujo del material a inyectar debe ser muy bueno; en el caso del PVC la viscosidad de masa fundida es muy alta aparte de cierta inestabilidad en el rango de temperaturas de trabajo; esto hace que las condiciones de operación sean muy limitadas y la máquina para procesarlo necesita ser lo más rápida posible en todas sus fases.

Todos los tipos de bloqueos de reflujo, boquillas de corredera y de cierre de aguja, tienen esquinas

muertas que perjudican las relaciones reológicas y no es posible utilizarlas en PVC rígido, ya que éste se fijaría en esos puntos que con el trabajo continuo conducirían a la -- descomposición. Como en extrusión, todas las piezas en con tacto con el material deben ser cromadas, nitruradas o de - acero inoxidable.

Existen en el mercado máquinas de capacidad desde 1 onza hasta 2 Kgs. con capacidad de cierre del molde hasta 400 toneladas.

Inyección de PVC flexible - Se fabrican un - gran número de piezas como empaques, tapas, juguetes, goggles, aletas, siendo el consumo más grande las suelas de zapatos - y tacones donde se utilizan inyectoras con mesas giratorias donde están dispuestos los moldes; de esta forma la producti vidad es mucho mayor, ya que el enfriamiento no se hace en - el mismo tiempo de inyección.

Se utilizan compuestos de diferentes durezas. Las temperaturas de stock del material son de 160 a 180°C. - Por lo que respecta a los moldes, debe considerarse el enco gimiento que va de .008 a 0.05 y siempre es mayor en senti- do longitudinal; el enfriamiento debe ser el más eficiente posible, ya que de ello dependería la productividad de la - máquina; la pieza debe ser extraída de 30 a 40°C para que - no haya deformación.

Son importantes los venteos en los moldes -- para eliminar el aire.

Existen problemas típicos en la inyección -- del PVC. Aunque son muchas las variables que intervienen - podemos resumirlas en los siguientes puntos:

1) Rechupes o depresiones en la pieza moldeada - Esto ocurre sobre la superficie como encogimiento del compuesto. Este problema es causado por alta temperatura - o por excesiva presión de inyección. Si al reducir la temperatura se presentan otros problemas o la presión no es su ficiente para llenar el molde, se hace necesario modificar la formulación dándole una mayor viscosidad para obtener - mayor cohesión en el material fundido.

2) Falta de llenado - Es un problema similar al anterior, solo que éste se presenta con pequeños huecos en las partes más delgadas del molde o en las más alejadas - de la entrada. Este problema es causado por baja fluidez - del material, lo cual involucra mayor temperatura en el cañón o mayor presión de inyección. Algunas veces se presenta por falta de alimentación de la inyectora. El excesivo enfriamiento del molde es una variable que también puede influir en este problema.

3) Excesiva rebaba - Esto se presenta cuando una cantidad excesiva de material hace que el molde se abra y se meta entre las puntas del mismo y es debido principalmente a la excesiva presión de inyección o a una muy alta fluidez de material o también cuando la presión de cierre es muy baja.

4) Terminado mate - Esto puede aparecer en partes de la pieza moldeada y tenderá a desaparecer conforme el molde se calienta. Evidentemente, para obtener una pieza con un brillo perfecto, es necesario que el molde esté cromado y la formulación del material tenga suficiente lubricación externa, así como que el tipo y contenido de carga sea muy pequeño. En ocasiones se requieren superficies mates; para ésto es recomendable utilizar moldes arenados y formulaciones de bajo brillo.

5) Distorsiones - Esto sucede cuando la pieza es inyectada sin el enfriamiento necesario.

Muchos de estos problemas pueden aparecer asociados y la solución de los mismos serán unas condiciones de equilibrio y una formulación adecuada.

PVC Rígido - El moldeo por inyección del PVC rígido ha sido un problema resuelto hasta hace muy poco, cuando pudieron fabricarse compuestos que resistieran -

temperaturas de 170 a 230°C. Se fabrican hoy en día muchas piezas como conexiones de tubería, cascos, piezas industriales, empaques y otras. Como es natural, la mayor viscosidad de la masa fundida y la menor resistencia térmica, lo hacen un problema muy especial en el moldeo. Debido a las elevadas temperaturas de trabajo, es necesario disminuir al máximo el tiempo de residencia y diseñar las boquillas y los moldes con la mayor facilidad de flujo posible. El encogimiento es menor; va de 0.001 a 0.005

D) CALANDREO

Este proceso utilizado en la fabricación de película u hojas consiste en alimentar una masa plástica de material y por medio de un sistema de rodillos presionar -- dicha masa hasta moldearla en el producto terminado.

Evidentemente el tren completo de calandreo tiene en principio un sistema de mezclado pasando por un -- preplastificador como los mencionados anteriormente. Las -- combinaciones de equipo son generalmente después del mez-- clador un sistema preplastificador de alta producción como un bambury que descarga a uno o varios molinos de rodillos y de ahí a la calandria mediante bandas transportadoras, es conveniente hacer pasar el material antes de alimentar la -- calandria através de un strainer que es un extruder cuya --

alimentación puede ser de una masa plastificada y de una capacidad muy alta con una relación L/D corta donde se hace pasar por una malla para evitar que pasen a la calandria con taminaciones metálicas o de cualquier tipo además de darle un trabajo adicional al material.

Los tipos de calandria que existen en la actualidad provienen de la calandria hulera que consistía de tres rodillos la cual puede procesar PVC con algunas adaptaciones pero la calidad y capacidad son limitadas. La mayoría de las calandrias utilizadas en PVC requieren de una capacidad muy alta por la inversión también alta de la misma - esto solo es posible con sistemas de cuatro rodillos de los cuales los arreglos en L invertida y Z son los más utilizados aunque existen algunos equipos en forma I, L, y S como -- vemos en el esquema.

El tren de calandreo se completa con los rodillos jaladores y enfriadores y el sistema de embobinado, ocasionalmente se adaptan rodillos gravadores o impresores aunque en la mayoría de los casos estas operaciones se hacen en equipos por separado para no disminuir la capacidad. En este mismo caso se encuentra la operación de laminado en tela o papel que puede hacerse en el tren de calandreo o en forma separada en equipos especiales.

Como mencionábamos anteriormente la característica principal de estos equipos es su alta productividad y la uniformidad de la película obtenida la cual va de 10 a 50 m/min en PVC flexible y de 5 a 25 m/min en PVC rígido -- obviamente las necesidades para el proceso de PVC rígido -- obligan a un tipo especial de calandria como veremos adelante. Los anchos de la película pueden ir de 1.20 a 2.50 m y depende del tamaño de los rodillos los cuales están diseñados con una relación de largo diámetro de 2.5-2.75 a 1 en PVC flexible y de 2.0-2.5 a 1 en PVC rígido, las temperaturas de proceso van de 150 a 180 en PVC flexible y entre -- 170 a 200 en PVC rígido es decir que necesita un sistema -- especial de calentamiento; la velocidad de los rodillos es otra variable en la operación ya que con ésto se controla en función de la viscosidad del material el esfuerzo cortante requerido para un acabado adecuado y puede variar de 3 a 10% de un rodillo a otro. La abertura de los rodillos y la velocidad del jalado darán el espesor del material el cual puede ir de 2 mm hasta 25 milésimas de milímetro con una -- precisión de hasta 2.0 milésimas de milímetro esto depende de la afinación del diseño como veremos a continuación.

Los principales problemas a resolver en el diseño de las calandrias son la productividad o velocidad de calandreo y la calidad de la película obtenida donde las variaciones en el espesor son el principal problema; origi-

nalmente las calandrias se construyeron con un motor y un sistema de engranes que movían los rodillos, esto ocasionaba variaciones por los dientes de los engranes en la película a lo largo de la misma, esto hizo modificar los sistemas motrices y los cojinetes de los rodillos colocando motores separados para cada rodillo con sistemas especiales de lubricación. El otro problema por solucionar son las variaciones a lo ancho debidas a la fuerza que ejerce el material contra los rodillos la cual es posible calcular mediante ecuaciones desarrolladas ultimamente, esta fuerza provoca una separación mayor de los rodillos en el centro de la película modificando las dimensiones de la misma, este problema se ha solucionado por tres sistemas que son el acomodar los rodillos en el centro lo cual es operante cuando el sistema es diseñado para un tipo de material de viscosidad practicamente constante lo cual sería aplicable a un solo tipo de producto, otro método es el de los ejes cruzados con lo cual se puede graduar el defasamiento de los rodillos compensando el efecto de la fuerza de separación y el tercer sistema es el de aplicar un par de fuerzas en los extremos de los rodillos mediante un sistema mecánico o hidráulico dando un efecto similar al de los ejes cruzados; con esto se han logrado practicamente solucionar los problemas de variación de los espesores con una operación adecuada.

Los usos principales de la película calandrea

son en las industrias zapatera, automotriz, construcción, confección y empaque aunque ocasionalmente hay usos especiales como cintas eléctricas, juguetes y otras.

Ultimamente ha tenido un gran impulso la utilización de películas plásticas en la agricultura donde se han desarrollado múltiples usos.

La formulación de los compuestos para calandreo están básicamente influenciadas por el uso final del producto buscando cualidades de laminación, presión, transparencia o características físicas ya que por parte del proceso son pocos los problemas que por formulación se tienen, sin embargo es necesario utilizar estabilizaciones y sistemas de lubricación balanceados al equipo de proceso y cuidar que ninguno de los ingredientes tenga problemas de depósito (Plate out) o segreguen de la fórmula durante el proceso ya que esto causa problemas directos en el acabado de la película. Es posible procesar compuestos con muy alto contenido de carga como el caso de losetas y muros o películas soportadas que no requieran de altas propiedades mecánicas.

E) SOPLADO

Aunque esta operación puede ser considerada dentro de la extrusión por el desarrollo marcado que ha te

ido ultimamente la veremos en forma especial.

La fabricación de envases o piezas huecas en un principio se hacía por medio de la producción de dos partes que se unían por medio de adhesivos o sellado con calor, pero esta operación resultaba poco rentable por el ciclo de producción y la mano de obra requerida.

Esta necesidad llevó al desarrollo del proceso de soplado el cual podemos clasificar en extrusión o inyección-soplado.

El proceso de extrusión-soplado consiste en producir por extrusión un perfil hueco generalmente un tubo redondo llamado parison y hacerlo pasar por un molde abierto en el cual se encuentra maquinada la forma de la pieza - por moldear, al llegar al extremo del tubo a la parte inferior del molde este se cierra cortando el tubo y sellando - uno de los extremos, mientras una boquilla de soplado entra en el otro extremo y sopla aire obligando al material plástico a tomar la forma de la pieza, abriendo el molde con la pieza terminada después de un tiempo de enfriamiento repitiendo el ciclo la operación.

Existen varios arreglos o sistemas de extrusión soplado de acuerdo al arreglo de la unidad plastificadora y la unidad de soplado, así podemos ver máquinas de -

moldes múltiples, cabezales dobles pero la operación básica es la misma.

El proceso de inyección soplado consiste en la formación de una pieza preformada alrededor de un mandril hueco o inserto de soplado en un molde de inyección. El inserto (blow stick) y la pieza preformadas son transferidos a un molde de soplado, y la pieza es inflada a través del mandril hueco. Las dimensiones del cuello pueden ser formadas en el molde de inyección y no hay marca en el fondo de la pieza. Generalmente hay dos moldes de soplado que se alternan por cada molde de inyección y pueden emplearse estaciones con insertos de soplado múltiples.

El uso del PVC rígido en el moldeo por soplado ha cobrado una gran demanda en los últimos años debido a las propiedades que pueden tener las formulaciones; puede ser grado alimenticio, resistente al choque, transparente, de apariencia impecable, brillo, mate y con diversos grados de resistencia física y química.

El desarrollo tenido por esta industria es reciente y principalmente en Europa y Japón se han desarrollado los equipos de proceso para el PVC rígido que requiere de varias condiciones especiales sobre todo en el diseño de los cabezales y controles térmicos tomando en cuenta las características antes expuestas del PVC rígido en el -

diseño del tornillo.

Por lo que respecta a los moldes, pueden ser de aleaciones ligeras o de aluminio buscando siempre una me jo r co nd uct iv id ad de te rm ica tanto en el diseño del sistema de enfriamiento como en el material mismo de construcción, no requiere de moldes robustos ya que en este caso la fuerza de cierre es mínima comparada con las máquinas de inyección. Este mecanismo de cierre en la mayoría de las máquinas es neumático con válvulas controladoras en la sincronización del molde con los tiempos de soplado, enfriamiento y eiec- ción de la pieza.

Es importante tomar en cuenta que las propie dad es del producto terminado dependen mucho de las condicio ne s de proceso, en mayor grado la temperatura de stock y la de los moldes, así como que el material tenga una adecuada plastificación en la máquina.

Por lo que respecta a una formulación es ne ce sario cuidar la estabilización y la lubricación como pre ns ado, formado al vacío o a presión puede someterse a operaciones de corte o maquinado, puede ser impreso o grabado.

Evidentemente la formulación para utilizarse en cada una de estas operaciones requiere de un cuidado es-

pecial buscando en el caso del formado; la lubricación y -
plastificación deben ser las adecuadas cuando va a impri--
mirse el material y las propiedades mecánicas y la resisten
cia al impacto los mayores posible cuando se van a maquinar
barras extruídas o láminas de PVC.

CAPITULO III

CORRELACION DE INGREDIENTES Y PROPIEDADES.

Hasta esta parte hemos tratado de hacer una recopilación de los puntos importantes que un formulador debe tener en cuenta para diseñar un compuesto de propiedades determinadas, como habremos notado el número de variables es muy grande y aunque en base a la experiencia es posible obtener un compuesto que cumpla con las propiedades requeridas, es materialmente imposible para la mente humana llegar a tener el compuesto óptimo ya que esto implica tener en cuenta todas las variables que influyen en el proceso, y la forma como influye desde un punto de vista cuantitativo cada uno de los ingredientes de la formulación.

Esta situación que hasta la fecha ha prevalecido en nuestro medio, de hacer de la formulación un arte - debe ir desapareciendo aplicando criterios más exactos y seguros que con la ayuda de la computadora se han desarrollado con el éxito correspondiente.

En la presente Tesis, proponemos un sistema que correlaciona propiedades como resistencia a la tensión, % de elongación, dureza y peso específico con las concentra

ciones de plastificantes primario, secundario y carga.

Por medio de un modelo matemático del tipo cuadrático con interrelaciones obtenemos una buena predicción de propiedades comparable con el error que se tiene por la misma precisión de los aparatos y métodos de pruebas.

La selección del modelo y el diseño de experimentos del tipo rotacional ortogonalizado para obtener los efectos de las interacciones fué hecho de manera que la precisión de las propiedades predichas no fuera mayor de una desviación estandar de la prueba de laboratorio.

PRUEBAS DE LABORATORIO

A) PROPIEDADES MECANICAS.- Aunque existe un método estandar universal para determinar propiedades mecánicas proporcionado por la prueba ASTM D638-61T no define exactamente las dimensiones de la probeta o la forma de prepararla; puntos muy importantes en los resultados obtenidos ya que nunca serán los mismos resultados en una probeta molineada y prensada que una inyectada, por lo tanto los números o resultados obtenidos son relativos y dan una gran información del formulador siempre y cuando se comparen en condiciones similares de un compuesto a otro.

Las pruebas realizadas en esta correlación - fueron hechas con probetas de dimensiones estandar con un espesor de 1/16 de pulgada y fueron preparadas molineadas y prensadas, de esta forma los resultados obtenidos son numericamente menores que con probetas inyectadas; las evaluaciones se realizaron en el Tensiómetro de un Ingstron y se determinó elongación a la ruptura y tensión a la ruptura respectivamente para cada formulación.

B) DUREZA.- Esta propiedad fué determinada en el durómetro shore "A" por penetración de la aguja en forma instantánea para prueba fué determinada de acuerdo al ASTM D1706-64T con probetas de 1/8 de pulgada en este caso no hay una influencia grande en el espesor de la probeta o la forma de preparación de la misma, pero si influye grandemente el peso que hace la presión del aparato en este caso se usó la pesa de 1 Kg. A 25°C.

C) PESO ESPECIFICO- Este ensayo se efectuó con el método B de ASTM D792-64T con probetas de aproximadamente 2 cm. x 2 cm. y 1 mm. de espesor cuidando evitar la formación de burbujas. El método consiste en que por medio de un pignómetro se mide la diferencia en peso y volúmen y se obtiene el peso específico. Esta prueba se realiza a 23°C.

Aunque en este caso solo se determinaron estas propiedades que son tipo en la caracterización de materiales el método de correlación puede aplicarse a muchas -- otras que también son dependientes directos de los ingredientes en la formulación como lo hemos visto anteriormente.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

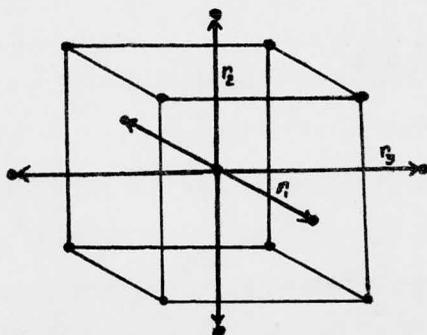
El tipo de fenómeno físico-químico que tratamos de explicar mediante un modelo matemático del tipo - ecuación de regresión con tres variables, supusimos desde - un principio que con la medición de los efectos cuadráticos se explicaría totalmente la regresión al nivel de error experimental lo cual lo comprobamos al final del presente análisis.

Por las características del problema planteado y teniendo un conocimiento previo de las variaciones tenidas en la zona experimental elegida se escogió un diseño rotacional del tipo ortogonal compuesto.

Este diseño consiste en efectuar un sistema - del tipo factorial- 2^k y adicionar $2k+1$ experimentos para de terminar los efectos cuadráticos (K =No. de variables) Ya -- que en caso contrario estos efectos no podrían separarse y - quedarían englobados en el término constante "Davis pag.534"

Específicamente en el presente trabajo se --
efectuaron $2^k+2k+1 = 2^3+2.3+1 = 15$ experimentos.

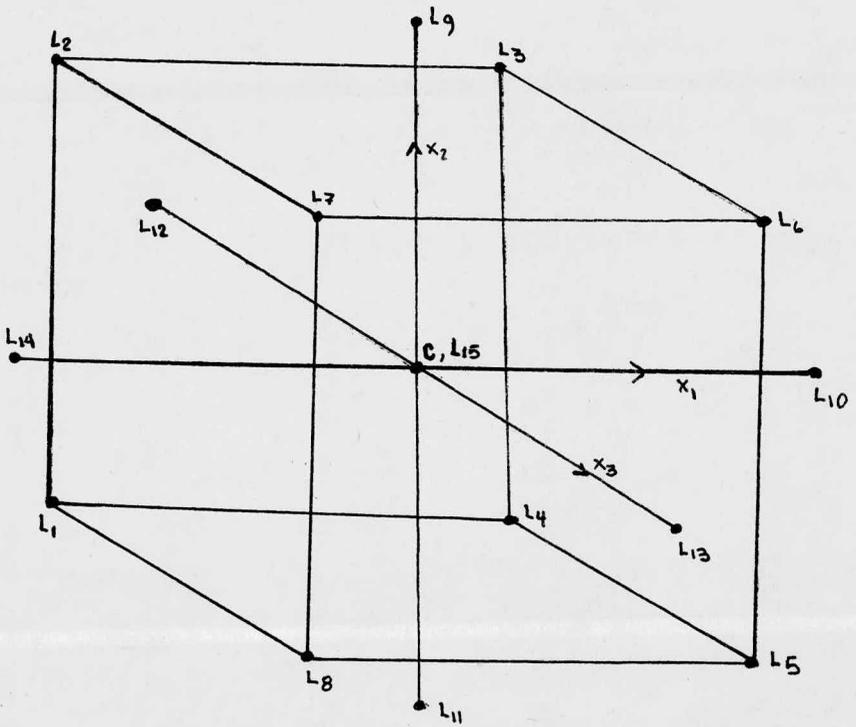
El diagrama muestra la experimentación efectua
da en este tipo de diseños; podemos ver la región delimitada
en el cubo del 2^k más los 6 experimentos fuera de la región -
con un radio ortogonalizado $r=1.215$ para 3 variables.



Diseño Compuesto 3 Factores

La adaptación al problema se hizo de la forma
siguiente; las variables que se tomaron fueron las concen--
traciones de plastificante primario (X_1) plastificante se--
cundario (X_2) y carga (X_3).

Los límites experimentales fueron los siguien
tes:



Para X_1 (Plastificante primario 20 a 100 phr
(partes por cien de resina)

X_2 (plastificante secundario) 0 a 50 phr

X_3 (Carga) 0 a 120 phr

El punto central quedó fijado en

C (60,25,60) C (0,0,0)

El radio del experimento está dado para no -
perder ortogonalidad por el 35% del rango dividido entre 2.
por lo tanto los radios para cada variable fueron:

$$r_1 = 28$$

$$r_2 = 17.5$$

$$r_3 = 43$$

de aquí que los puntos del cubo quedan integrados de la si-
guiente forma:

	Cifrado
L_1 (32,7.5,17)	(-1,-1,-1)
L_2 (32,42.5,17)	(-1,1,-1)
L_3 (88,42.5,17)	(1,1,-1)
L_4 (88,7.5,17)	(1,-1,-1)
L_5 (88,7.5,103)	(1,-1,1)
L_6 (88,42.5,103)	(1,1,1)
L_7 (32,41.5,103)	(-1,1,1)

L_8 (32,7.5,103) (-1,-1,1)

Y por último el cálculo de los puntos fuera de la zona están dados por $L=1.215r$ con los resultados siguientes:

L_9	(60,46,60)	(0,1.215,0)
L_{10}	(94,25,60)	(1.215,0,0)
L_{11}	(60,4,60)	(0,-1.215,0)
L_{12}	(60,25,8)	(1,1,-1.215)
L_{13}	(60,25,112)	(0,0,1.215)
L_{14}	(26,25,60)	(-1.215,0,0)

Estos puntos pueden ser observados de una manera más clara en la figura siguiente:

Una vez integrado el diseño de experimentos se procedió a la realización de los mismos. La mezcla se realizó en un mezclador intensivo de laboratorio mediante un procedimiento estandar adicionando resina y estabilizador llevando la temperatura a 55°C posteriormente el plastificante hasta 65° y por último la carga para bajar la mezcla seca a 110°C para enfriamiento.

Se tomaron muestras de cada uno de los quince compuestos y se realizaron las pruebas con los procedi-

mientos antes descritos integrando de esta forma la matriz de respuestas como a continuación se describe:

MATRIZ DE RESPUESTAS

Formulación	Peso Específico	Dureza	Tensión a la Ruptura
L ₁	1.339	90	3 014.7
L ₂	1.329	80.5	2 295
L ₃	1.243	64	1 136
L ₄	1.236	67	1 038
L ₅	1.451	71.5	700.4
L ₆	1.430	65.5	766.8
L ₇	1.579	87.5	1 376.3
L ₈	1.630	90.0	1 583
L ₉	1.390	70.5	715
L ₁₀	1.347	64	1 534
L ₁₁	1.417	82	657.1
L ₁₂	1.281	80.5	2 226
L ₁₃	1.533	79	950
L ₁₄	1.509	92	1 963
L ₁₅	1.400	77.5	606.5

Con estas respuestas, y una vez integrado - el diseño de experimentos se seleccionó un modelo cuadrático para detectar el campo experimental completo, conociendo de antemano que el comportamiento de estas mezclas plas-

ticas no tienen una respuesta lineal en algunas de sus propiedades.

El modelo propuesto es el siguiente:

$$Y = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_{11} X_1^2 + A_{12} X_1 X_2 + A_{13} X_1 X_3 + A_{22} X_2^2 + A_{23} X_2 X_3 + A_{33} X_3^2$$

Es decir el problema queda planteado con un diseño de 15 experimentos calcular los 10 coeficientes de regresión.

El programa de computadora adjunto muestra los resultados obtenidos para cada coeficiente y su significancia estadística.

El algoritmo empleado para la resolución es el siguiente:

Empleando símbolos matriciales el modelo es:

$$Y = X B$$

multiplicando por (X^1) la matriz de experimentos traspuesta - queda un sistema matricial soluble de 10 ecuaciones con 10 - incógnicas de la siguiente forma:

$$X^1 Y = X^1 X B$$

La solución del sistema matricial está dado por:

$$B = (X^1 X)^{-1} X^1 Y$$

De esta forma queda la matriz de coeficientes para el modelo matemático en cada respuesta.

El programa nos dá también un cálculo de los coeficientes variancia para cada experimento así como la matriz de correlaciones parciales en la cual mientras más se aproximen a cero sus elementos ésta experimentación será más ortogonal, excepción de la diagonal principal cuyos valores serán próximos a la unidad.

```

10REM *** FILE *** 7 ENE 1974 O. FABILA C.
20 DIM X(4)
25 DIM R(6), S1(3), S2(3)
30 SELECT PRINT 005
40 INPUT "NUM. OBSERVACIONES, FACTORES TOTALES",M,N
50 DATA SAVE /100, OPEN "DATOS"
55 FOR I=1 TO 6: READ R(I): NEXT I
56 S1(1)=(R(1)+R(2))/2: S1(2)=(R(3)+R(4))/2: S1(3)=(R(5)+R(6))/2
57 S2(1)=(R(2)-R(1))/2: S2(2)=(R(4)-R(3))/2: S2(3)=(R(6)-R(5))/2
60 FOR I=1 TO M: FOR J=1 TO N
70 READ X(I,J)
71 IF J=N THEN 80
72 X(J)=(X(J)-S1(J))/S2(J)
80 NEXT J
90 DATA SAVE /100, X(I)
100 NEXT I
110 DATA SAVE /100, END: REMIND /100
120 STOP "LECTURA ARCHIVO"
130 DATA LOAD /100, "DATOS"
140 FOR I=1 TO M: DATA LOAD /100, X(I)
150 PRINT I: FOR J=1 TO N: PRINT X(J)
160 NEXT J: PRINT
170 NEXT I: REMIND /100
175 DATA 32,88,7,5,42,5,17,103
180 DATA 60,25,60
185 DATA 1,4007
190 DATA 32,7,5,17
195 DATA 1,359
200 DATA 32,42,5,17
205 DATA 1,329
210 DATA 60,42,5,17
215 DATA 1,243
220 DATA 88,7,5,17
225 DATA 1,236
230 DATA 88,7,5,103
235 DATA 1,451
240 DATA 68,42,5,103
245 DATA 1,43
250 DATA 32,42,5,103
255 DATA 1,579
260 DATA 32,7,5,103
265 DATA 1,63
270 DATA 60,46,60
275 DATA 1,24
280 DATA 94,25,60
285 DATA 1,347
290 DATA 60,4,60
295 DATA 1,417
300 DATA 60,25,6
305 DATA 1,281
310 DATA 60,25,112
315 DATA 1,533
320 DATA 26,25,60
325 DATA 1,509

```

150

NUM. FACTORES INICIALES 3

NUM. OBSERVACIONES 15

NUM. FACTORES TRANSF. 9

F-ENTRAR 1.0000000E-03

F-SALIR 1.0000000E-03

TOLERANCIA CORRELACION 1.0000000E-04

NOMBRE FACTORES: X 1 = PLAS. PRI X 2 = PLAS. SEC X 3 = CARGA

TRANSFORMACIONES: X 4 = X1^2 X 5 = X2^2 X 6 = X3^2 X 7 = XIX2 X 8 = XIX3 X 9 = X2X3

DATOS ORIGINALES

OBS	X 1	X 2	X 3	P. ESPECIF (Y-OBS)						
1	0.0000	0.0000	0.0000	1.4007						
2	-1.0000	-1.0000	-1.0000	1.3390						
3	-1.0000	1.0000	-1.0000	1.3220						
4	1.0000	1.0000	-1.0000	1.2430						
5	1.0000	-1.0000	-1.0000	1.2360						
6	1.0000	-1.0000	1.0000	1.4510						
7	1.0000	1.0000	1.0000	1.4300						
8	-1.0000	1.0000	1.0000	1.5790						
9	-1.0000	-1.0000	1.0000	1.6300						
10	0.0000	1.2000	0.0000	1.3900						
11	1.2142	0.0000	0.0000	1.3470						
12	0.0000	-1.2000	0.0000	1.4170						
13	0.0000	0.0000	-1.2093	1.2810						
14	0.0000	0.0000	1.2093	1.5330						
15	-1.2142	0.0000	0.0000	1.5090						
SUMAS	0.0000	0.0000	0.0000	10.9489	10.8800	10.9248	0.0000	0.0000	0.0000	21.1147
PROMEDIO	0.0000	0.0000	0.0000	0.7299	0.7253	0.7283	0.0000	0.0000	0.0000	1.4076
NORMAS VECTORIALES	3.3069	3.2984	3.3052	3.5140	3.4852	3.5038	2.8284	2.8284	2.8284	5.4696
DESVIACIONES ESTANDARD	0.8543	0.8516	0.8534	0.5399	0.5326	0.5366	0.7302	0.7302	0.7302	0.1139
MATRIZ X'X CORREGIDA POR PROMEDIOS										
X 1	1.0749E+01	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-7.1371E-01
X 2	0.0000E+00	1.0740E+01	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-1.0740E-01
X 3	0.0000E+00	0.0000E+00	1.0924E+01	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	1.2477E+00
X 4	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	4.3562E+00	-1.8340E-02	-7.5621E-02	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-3.5848E-02
X 5	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	3.8740E-02	1.2775E-03	7.8268E-02	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-8.8115E-02
X 6	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	4.3521E-02	-5.6808E-02	4.3205E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-2.6064E-02
X 7	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	8.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-4.7000E-02
X 8	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	8.0000E+00	0.0000E+00	-1.3900E-01
X 9	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	8.0000E+00	-8.9000E-02
X 10	-7.1371E-01	-1.0740E-01	1.2477E+00	-3.5848E-02	-3.6115E-02	-7.6064E-02	-4.7000E-02	-1.3900E-01	-8.9000E-02	1.9460E-01

157

157

MATRIZ CORRELACIONES PARCIALES

X 1	0.9999																			
X 2	0.0000	1.0000																		
X 3	0.0000	0.0000	0.9999																	
X 4	0.0000	0.0000	0.0000	0.9999																
X 5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9999															
X 6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0059	0.0135	1.0000													
X 7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0176	0.9999	1.0000												
X 8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000											
X 9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000										
X 10	-0.4886	-0.0737	0.0000	0.8553	0.0389	-0.0396	-0.0284	0.0376	-0.1113	-0.0532	1.0000									

ERROR ESTANDAR DE Y = .1179592597137
 P. C. VARIACION EXPLICADO = 0
 TERMINO CONSTANTE = 1.407646666667

*** ETAPA NUM 1 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 3
 NIVEL F-ENTRADA: 35.42130931083

ERROR ESTANDAR DE Y = 6.34242542E-02
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .731550883573
 TERMINO CONSTANTE = 1.407646666667
 DETERMINANTE = .9999999999368
 GRADOS LIBERTAD = 13

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG ESCALADO
X 3 CARGA	.1142118316906	1.91888143E-02	35.426309513	855307478992

*** ETAPA NUM 2 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 1
 NIVEL F-ENTRADA: 96.74865506839

ERROR ESTANDAR DE Y = 2.19289116E-02
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .970377662188
 TERMINO CONSTANTE = 1.407646666667
 DETERMINANTE = .9999999999213
 GRADOS LIBERTAD = 12

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-6.51854613E-02	6.62717250E-03	96.748655068	-4886990675435
X 3 CARGA	.1142118316906	6.63449497E-03	296.3510395	855307478992

*** ETAPA NUM 3 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 8
 NIVEL F-ENTRADA: 7.91762043892

ERROR ESTANDAR DE Y = 1.74631559E-02
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .982775544261
 TERMINO CONSTANTE = 1.407646666667
 DETERMINANTE = .9999999999213
 GRADOS LIBERTAD = 11

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-6.51854613E-02	5.27819751E-03	152.52119454	-4886990675435

1427137

1142118316906 3. 28902503E-03 487. 16600010 835307478992
 X 8 -1.73749999E-02 6. 17496309E-03 7. 9176204387 - 1113457770903

*** ETAPA NUM. 4 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 2
 NIVEL F-ENTRADA: 4. 619182710937

ERROR ESTANDAR DE Y = 1. 51498126E-02
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .98821790788Z
 TERMINO CONSTANTE = 1. 407646666667
 DETERMINANTE = .999999999213
 GRADOS LIBERTAD = 10

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-6. 51854613E-02	4. 57847070E-03	202. 70320094	- 4886990675435
X 2 PLAS SEC	-9. 87132352E-03	4. 59276161E-03	4. 6191827109	-7. 37723770E-02
X 3 CARGA	. 1142118316906	4. 58332933E-03	820. 90066541	- 855307478992
X 8	-1. 73749999E-02	5. 35616764E-03	10. 522649076	- 1113457770903

*** ETAPA NUM. 5 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 9
 NIVEL F-ENTRADA: 3. 130381621308

ERROR ESTANDAR DE Y = 1. 37438602E-02
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .991272942122
 TERMINO CONSTANTE = 1. 407646666667
 DETERMINANTE = .999999999213
 GRADOS LIBERTAD = 9

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-6. 51854613E-02	4. 13357356E-03	246. 29617881	- 4886990675435
X 2 PLAS SEC	-9. 87132352E-03	4. 16671966E-03	5. 8125756554	-7. 37723770E-02
X 3 CARGA	. 1142118316906	4. 15816291E-03	754. 43042181	- 855307478992
X 8	-1. 73749999E-02	4. 85918838E-03	12. 785630647	- 1113457770903
X 9	-8. 62499999E-03	4. 85918838E-03	3. 1505816216	-5. 52723641E-02

*** ETAPA NUM. 6 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 3
 NIVEL F-ENTRADA: 1. 739564871469

ERROR ESTANDAR DE Y = 1. 31922015E-02
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .884684958841
 TERMINO CONSTANTE = 1. 413802346099
 DETERMINANTE = .999999999303
 GRADOS LIBERTAD = 8

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-6. 51854613E-02	3. 99866840E-03	267. 09261496	- 4886990675435
X 2 PLAS SEC	-9. 87132352E-03	4. 00129258E-03	6. 0842551339	-7. 37723770E-02
X 3 CARGA	. 1142118316906	3. 99307555E-03	818. 10140432	- 855307478992
X 5	-8. 48669099E-03	6. 39787450E-03	1. 7595648715	-3. 96662680E-02
X 8	-1. 73749999E-02	4. 66626891E-03	19. 86446797	- 1113457770903
X 9	-8. 62499999E-03	4. 66626891E-03	3. 4164784132	-5. 52723641E-02

*** ETAPA NUM. 7 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 4
 NIVEL F-ENTRADA: 1. 947061334321

ERROR ESTANDAR DE Y = 1. 24801423E-02

F. C. VARIACION EXPLICADA = .994403184781
 TERMINO CONSTANTE = 1.407794493322
 DETERMINANTE = .9998164027509
 GRADOS LIBERTAD = 7

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG.	ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-6.51854613E-02	3.77166155E-03	299.70057385	-	4886990675435
X 2 PLAS SEC	-9.87132352E-03	3.78359889E-03	4.8067623995	-	7.37723770E-02
X 3 CARGA	.1142118316906	3.77582892E-03	914.95045071		.855307478992
X 4	8.34437560E-03	5.98003886E-03	1.9470615345		3.94596466E-02
X 5	-8.60108438E-03	6.05034821E-03	2.0209039695	-	4.02009384E-02
X 6	-1.73749999E-02	4.41239663E-03	13.306027032	-	1113457770803
X 9	-8.62499999E-03	4.41239663E-03	3.8709303242	-	5.52723641E-02

*** ETAPA NUM. 8 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 7
 NIVEL F-ENTRADA: 2.034937754181

ERROR ESTANDAR DE Y = 1.16486956E-02
 F. C. VARIACION EXPLICADO = .99520601933
 TERMINO CONSTANTE = 1.407794493322
 DETERMINANTE = .9998164027509
 GRADOS LIBERTAD = 6

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG.	ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-6.51854613E-02	3.52039755E-03	342.86293113	-	4886990675435
X 2 PLAS SEC	-9.87132352E-03	3.53152961E-03	7.8131303123	-	7.37723770E-02
X 3 CARGA	.1142118316906	3.52427728E-03	1050.2242742		.855307478992
X 4	8.34437560E-03	5.58163930E-03	2.7349311761		3.94596466E-02
X 5	-8.60108438E-03	5.6472453E-03	2.3196910859	-	4.02009384E-02
X 7	-3.87499999E-03	4.11843585E-03	2.7849377842	-	7.64892915E-02
X 8	-1.73749999E-02	4.11343585E-03	17.798566024	-	1113457770803
X 9	-8.62499999E-03	4.11843585E-03	4.3858481881	-	5.52723641E-02

*** ETAPA NUM. 9 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 6
 NIVEL F-ENTRADA: 1.148206039375

ERROR ESTANDAR DE Y = 1.15074399E-02
 F. C. VARIACION EXPLICADO = .996601123938
 TERMINO CONSTANTE = 1.412015012934
 DETERMINANTE = .9994713571869
 GRADOS LIBERTAD = 5

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG.	ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-6.51854613E-02	3.47769823E-03	351.33199065	-	4886990675435
X 2 PLAS SEC	-9.87132352E-03	3.48970518E-03	8.7061224993	-	7.37723770E-02
X 3 CARGA	.1142118316906	3.48154080E-03	1076.1658709		.855307478992
X 4	8.37786239E-03	5.51404316E-03	2.3084900325		3.96180020E-02
X 5	-8.45575718E-03	5.57964963E-03	2.3184202719	-	3.97087297E-02
X 6	-5.93329495E-03	5.53714663E-03	1.1482060394	-	2.79426459E-02
X 7	-3.87499999E-03	4.06849442E-03	2.085202765	-	3.76492915E-02
X 8	-1.73749999E-02	4.06849442E-03	18.29520652	-	1113457770803
X 9	-8.62499999E-03	4.06849442E-03	4.494183053	-	5.52723641E-02

ANALISIS DE VARIANCIA Y ERRORES

NUM	Y-OBSERVADA	Y-CALCULADA	ERROR	ERROR ACML	DESVIACION UNITARIA						
					-3	-2	-1	0	1	2	3
1	1.4007	1.4120	-0.0113	-0.0113							
2	1.3390	1.3466	-0.0076	-0.0189							
3	1.3290	1.3324	-0.0034	-0.0224							
4	1.2430	1.2485	-0.0055	-0.0280							
5	1.2360	1.2393	-0.0033	-0.0313							
6	1.4510	1.4502	0.0007	-0.0305							
7	1.4300	1.4249	0.0050	-0.0255							
8	1.5790	1.5783	0.0006	-0.0249							
9	1.6300	1.6271	0.0028	-0.0220							
10	1.3900	1.3879	0.0020	-0.0199							
11	1.3470	1.3452	0.0017	-0.0181							
12	1.4170	1.4116	0.0053	-0.0128							
13	1.2810	1.2652	0.0157	-0.0029							
14	1.5330	1.5414	-0.0084	-0.0054							
15	1.5090	1.5035	0.0054	0.0000							

SC TOTAL	29.91683349
CMR POR PROM	29.72203707267
X 1	4.65237545E-02
X 2	1.06018014E-03
X 3	1.1425071489697
X 4	3.00321548E-04
X 5	3.06831150E-04
X 6	1.54647669E-04
X 7	2.76124999E-04
X 8	2.41912499E-03
X 9	5.93124999E-04
SC RESIDUAL	6.62105873E-04

155

REGRESION MULTIVARIABLES

PVC COMPST.

A. HINOJOSA/OPC

25NV75/R. 40

NUM. FACTORES INICIALES 3

NUM. OBSERVACIONES 15

NUM. FACTORES TRANSF. 9

F-ENTRAR 1.0000000E-03

F-SALIR 1.0000000E-03

TOLERANCIA CORRELACION 1.0000000E-04

NOMBRE FACTORES: X 1 = PLAS; PRI X 2 = PLAS; SEC X 3 = CARGA

TRANSFORMACIONES: X 4 = X1^2 X 5 = X2^2 X 6 = X3^2 X 7 = X1X2 X 8 = X1X3 X 9 = X2X3

DATOS ORIGINALES

OBS X 1 X 2 X 3 DUREZA S(Y-OBS)

1	0.0000	0.0000	0.0000	77.5000
2	-1.0000	-1.0000	-1.0000	90.0000
3	-1.0000	1.0000	-1.0000	80.5000
4	1.0000	1.0000	-1.0000	64.0000
5	1.0000	-1.0000	-1.0000	67.0000
6	1.0000	-1.0000	1.0000	71.5000
7	1.0000	1.0000	1.0000	65.5000
8	-1.0000	1.0000	1.0000	87.5000
9	-1.0000	-1.0000	1.0000	90.0000
10	0.0000	1.2000	0.0000	70.5000
11	1.2142	0.0000	0.0000	64.0000
12	0.0000	-1.2000	0.0000	62.0000
13	0.0000	0.0000	-1.2093	80.5000
14	0.0000	0.0000	1.2093	79.0000
15	-1.2142	0.0000	0.0000	92.0000

SUMAS

0.0000	0.0000	0.0000	10.9489	10.8800	10.9248	0.0000	0.0000	0.0000	1161.5000
--------	--------	--------	---------	---------	---------	--------	--------	--------	-----------

PROMEDIO

0.0000	0.0000	0.0000	0.7299	0.7233	0.7283	0.0000	0.0000	0.0000	77.4333
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---------

NORMAS VECTORIALES

3.3089	3.2984	3.3032	3.5140	3.4852	3.5038	2.8284	2.8284	2.8284	302.1694
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	----------

DESVIACIONES ESTANDAR

0.8543	0.8516	0.8534	0.8389	0.8326	0.8366	0.7302	0.7302	0.7302	9.5461
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

MATRIZ X'X CORREGIDA POR PROMEDIOS

X 1	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-1.1400E+02
X 2	0.0000E+00	1.0880E+01	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-3.4800E+01
X 3	0.0000E+00	0.0000E+00	-1.0924E+01	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-1.1186E+01
X 4	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	4.3562E+00	5.8340E-02	7.5621E-02	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-1.7955E+00
X 5	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	5.8340E-02	4.2555E+00	7.5860E-02	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-6.8746E+00
X 6	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	7.5621E-02	7.5860E-02	4.3205E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-3.3091E+00
X 7	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	3.0000E+00
X 8	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-1.0000E+00
X 9	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	-4.0000E+00
X 10	-1.1400E+02	-3.4800E+01	1.1186E+01	-1.7955E+00	-6.8746E+00	-3.3091E+00	3.0000E+00	-1.0000E+00	4.0000E+00	1.3667E+03

156

1442709

MATRIZ CORRELACIONES PRECIALES

X 1	0.9999											
X 2	0.0000	1.0000										
X 3	0.0000	0.0000	0.9999									
X 4	0.0000	0.0000	0.0000	0.9999								
X 5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0135	1.0000							
X 6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0059	0.0176	0.9999						
X 7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000					
X 8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000				
X 9	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000			
X 10	-0.9318	-0.2853	0.0915	-0.0232	-0.0701	0.0430	0.0288	-0.0093	0.0382	1.0000		

ERROR ESTANDAR DE Y = 9.881199079247
 P. C. VARIACION EXPLICADO = -2.20000000E-11
 TERMINO CONSTANTE = 77.433333333333

*** ETAPA NIM. 1 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 1
 NIVEL F-ENTRADA: 85.73754982761

ERROR ESTANDAR DE Y = 3.720767163738
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .868337830714
 TERMINO CONSTANTE = 77.433333333333
 DETERMINANTE = .9999999999845
 GRADOS LIBERTAD = 13

VARIABLE COEFICIENTES REGRESION ERROR EST. COEF. SIGNIFICANCIA F COEF. REG. ESCALADO

X 1	PLAS PRI	-10.41192917066	1.124464297679	85.737549835	-9318464630774
-----	----------	-----------------	----------------	--------------	----------------

*** ETAPA NUM. 2 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 2
 NIVEL F-ENTRADA: 19.45261729594

ERROR ESTANDAR DE Y = 2.39208041271
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .949767422642
 TERMINO CONSTANTE = 77.433333333333
 DETERMINANTE = .9999999999845
 GRADOS LIBERTAD = 12

VARIABLE COEFICIENTES REGRESION ERROR EST. COEF. SIGNIFICANCIA F COEF. REG. ESCALADO

X 1	PLAS PRI	-10.41192917066	1.124464297679	85.737549835	-9318464630774
X 2	PLAS SEC	-3.196827411713	7252058970409	19.452617296	2853867074683

*** ETAPA NUM. 3 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 3
 NIVEL F-ENTRADA: 2.202172837173

ERROR ESTANDAR DE Y = 2.280571490568
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .958146408341
 TERMINO CONSTANTE = 77.433333333333
 DETERMINANTE = .9999999999213
 GRADOS LIBERTAD = 11

VARIABLE COEFICIENTES REGRESION ERROR EST. COEF. SIGNIFICANCIA F COEF. REG. ESCALADO

X 1	PLAS PRI	-10.41192917066	.6892184071797	228.21728944	-9318464630774
X 2	PLAS SEC	-3.196529411713	.69139978968	21.401401306	-2853867074683
X 3	CARGA	1.023910891117	.689979935729	2.2021728373	9.15367997E-02

157

FORMULARIO 10/11/73

VARIABLE ENTRANTE: X 5
NIVEL F-ENTRADA: 2.40875999394

ERROR ESTANDAR DE Y = 2.147216526989
P. C. VARIACION EXPLICADO = .966270931438
TERMINO CONSTANTE = 78.60507319029
DETERMINANTE = .999999999303
GRADOS LIBERTAD = 10

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-10.41192917066	.6489168002104	257.44494816	-9318464630774
X 2 PLAS SEC	-3.198529411713	.6509706279534	24.142259203	-2653587074683
X 3 CARGA	1.0239108911117	.6496337937217	2.4842031093	9.15367997E-02
X 5	-1.615450170454	1.040870743682	2.4087599934	-9.01361364E-02

*** ETAPA NUM. 5 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 6
NIVEL F-ENTRADA: .5657064316922

ERROR ESTANDAR DE Y = 2.195418487031
P. C. VARIACION EXPLICADO = .968265635244
TERMINO CONSTANTE = 78.03666925293
DETERMINANTE = .9996870017863
GRADOS LIBERTAD = 9

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-10.41192917066	.6634840604514	24.6.26427964	-9318464630774
X 2 PLAS SEC	-3.198529411713	.6655339937093	23.099776509	-2653587074683
X 3 CARGA	1.0239108911117	.6642171545606	2.376315766	9.15367997E-02
X 5	-1.62961373913	1.064403404261	2.3439958869	-9.09264111E-02
X 6	.7945353174953	1.056373945684	.56570643171	4.46690982E-02

*** ETAPA NUM. 6 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 9
NIVEL F-ENTRADA: .3866718000894

ERROR ESTANDAR DE Y = 2.27427903407
P. C. VARIACION EXPLICADO = .969728764389
TERMINO CONSTANTE = 78.03666925293
DETERMINANTE = .9996870017863
GRADOS LIBERTAD = 8

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-10.41192917066	.6873167448657	229.4919655	-9318464630774
X 2 PLAS SEC	-3.198529411713	.6894921087928	21.519991578	-2653587074683
X 3 CARGA	1.0239108911117	.6880761770877	2.7143756025	9.15367997E-02
X 5	-1.62961373913	1.10263731512	2.1642562449	-9.09264111E-02
X 6	.7945353174953	1.094319351439	.52715490866	4.46690982E-02
X 9	.5000000000191	.8040770636638	.38667180009	3.82508711E-02

*** ETAPA NUM. 7 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 7
NIVEL F-ENTRADA: .1956338937043

ERROR ESTANDAR DE Y = 2.378027790805
P. C. VARIACION EXPLICADO = .970551774534
TERMINO CONSTANTE = 78.03666925293
DETERMINANTE = .9996870017863
GRADOS LIBERTAD = 7

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-10.41192917066	.7247152308853	204.40852611	-.9318464630774
X 2 PLAS SEC	-3.192529411713	.7270097613704	19.3562476	-.2833597074683
X 3 CARGA	1.023910891117	.7255159802903	1.9917295174	9.15367997E-02
X 4	-1.62561373913	1.162634349271	1.9646403324	-9.09264111E-02
X 5	.7945353174953	1.153363786081	.478131716	4.46670932E-02
X 6	.3750000000143	.8478308561899	1.956338937	2.86881533E-02
X 7	.5000000000191	.8478308561899	.34779358981	3.82508711E-02

*** ETAPA NUM. 8 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 4
NIVEL F-ENTRADA: 1.030906081996

ERROR ESTANDAR DE Y = 2.368196933149
P C VARIACION EXPLICADO = .971049200456
TERMINO CONSTANTE = 78.31954250034
DETERMINANTE = .9994713571869
GRADOS LIBERTAD = 6

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-10.41192917066	.7761425620264	179.9614196	-.9318464630774
X 2 PLAS SEC	-3.192529411713	.7705990604957	16.876133276	-.2833597074683
X 3 CARGA	1.023910891117	.777000134309	1.7365293874	9.15367997E-02
X 4	-.3951202767556	1.230608091784	1.030906082	-2.23054532E-02
X 5	1.62423707708	1.24524950942	1.7013190839	9.08264133E-02
X 6	.7967840541157	1.235764256639	4.1572870181	4.47952531E-02
X 7	.3750000000143	.9079947334409	1.1705673399	2.86881533E-02
X 9	.5000000000191	.9079947334409	3.082308265	3.82508711E-02

*** ETAPA NUM. 9 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 8
NIVEL F-ENTRADA: 1.58433157E-02

ERROR ESTANDAR DE Y = 2.808972119697
P C VARIACION EXPLICADO = .971140646027
TERMINO CONSTANTE = 78.31954250034
DETERMINANTE = .9994713571869
GRADOS LIBERTAD = 3

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-10.41192917066	.8488777380141	150.44304726	-.9318464630774
X 2 PLAS SEC	-3.192529411713	.8515644439958	14.109006715	-.2833597074683
X 3 CARGA	1.023910891117	.8493156765314	1.4516932201	9.15367997E-02
X 4	-.3951202767556	1.345992905171	8.418105663E-02	-2.23054532E-02
X 5	1.62423707708	1.361946700839	1.4222583259	-9.08264133E-02
X 6	.7967840541157	1.351572273211	.34753833937	4.47952531E-02
X 7	.3750000000143	.993086261678	1.14256084196	2.86881533E-02
X 8	.1250000000047	.993086261678	1.58433157E-02	-9.56271779E-03
X 9	.5000000000191	.993086261678	.25349305237	3.82508711E-02

ANALISIS DE VARIANCIA Y ERRORES

NUM	Y-OBSERVADA	Y-CALCULADA	ERROR	ERROR ACHL	DESVIACION UNITARIA
					-3
					-2
					-1
					0
					1
					2
					3

X Y 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 1 10 -0.5347 -0.0713 -0.5687 0.4233 -0.0873 0.1760 0.1316 0.2012 0.0600 1.0000

ERROR ESTANDAR DE Y = 776.0972754316
 P. C. VARIACION EXPLICADO = -4.00000000E-12
 TERMINO CONSTANTE = 1323.533333333

*** ETAPA NUM 1 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 3
 NIVEL F-ENTRADA: 6.214662118911

ERROR ESTANDAR DE Y = 662.4663156416
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .323433328174
 TERMINO CONSTANTE = 1323.533333333
 DETERMINANTE = .9999999999368
 GRADOS LIBERTAD = 13

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 3 CARGA	-499.6493564595	200.4271594537	6.2146621195	-5687119905528

*** ETAPA NUM 2 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 1
 NIVEL F-ENTRADA: 8.782890707717

ERROR ESTANDAR DE Y = 523.9411390624
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .609351741484
 TERMINO CONSTANTE = 1323.533333333
 DETERMINANTE = .9999999999213
 GRADOS LIBERTAD = 12

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-469.2609506146	158.341836163	8.7828907073	-3347133936173
X 3 CARGA	-499.6493564595	158.5167905805	9.9352802773	-5687119905528

*** ETAPA NUM 3 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 4
 NIVEL F-ENTRADA: 7.325853102465

ERROR ESTANDAR DE Y = 402.5767891156
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .788587921874
 TERMINO CONSTANTE = 893.581305967
 DETERMINANTE = .9888888888144
 GRADOS LIBERTAD = 11

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REG. ESCALADO
X 1 PLAS PRI	-469.2609506146	121.6639489299	14.876645528	-3347133936173
X 3 CARGA	-499.6493564595	121.7983773655	16.828587287	-5687119905528
X 4	589.0302704747	192.8827231085	7.325853102	-4233627417073

*** ETAPA NUM 4 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 8
 NIVEL F-ENTRADA: 2.36991174142

ERROR ESTANDAR DE Y = 379.6310916459
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .829091684302
 TERMINO CONSTANTE = 893.381305967
 DETERMINANTE = .9999999999144
 GRADOS LIBERTAD = 10

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REQ. ESCALADO
X 1 PLAS. PRI	-469.2609506146	114.7294603041	16.729344744	-5347133936173
X 3 CARGA	-499.6493564595	114.8562267127	18.924376316	-5687119905528
X 4	589.0302704747	181.8889730185	10.48727089	4233629417075
X 8	206.6250000014	134.2198596282	2.3697117413	2012554655359

*** ETAPA NUM 5 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 6
NIVEL F-ENTRADA: 1.925169365924

ERROR ESTANDAR DE Y = 363.2015427722
P. C. VARIACION EXPLICADO = .859208146825
TERMINO CONSTANTE = 718.040646892
DETERMINANTE = .9999651210002
GRADOS LIBERTAD = 9

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REQ. ESCALADO
X 1 PLAS. PRI	-469.2609506146	109.764236652	18.777092473	-5347133936173
X 3 CARGA	-499.6493564595	109.8855169059	20.675201642	-5687119905528
X 4	587.6042827351	174.0202770395	11.401715326	4223380192299
X 6	242.4499416349	174.7381014478	1.9231693637	173543979985
X 8	206.6250000014	128.4111369179	2.5891687159	2012554655359

*** ETAPA NUM 6 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 7
NIVEL F-ENTRADA: 1.122355723617

ERROR ESTANDAR DE Y = 360.7575572802
P. C. VARIACION EXPLICADO = .876330267013
TERMINO CONSTANTE = 718.040646892
DETERMINANTE = .9999651210002
GRADOS LIBERTAD = 8

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REQ. ESCALADO
X 1 PLAS. PRI	-469.2609506146	109.0256324053	18.525571014	-5347133936173
X 3 CARGA	-499.6493564595	109.1460565635	20.95628267	-5687119905528
X 4	587.6042827351	172.8492934882	11.556722563	4223380192299
X 6	242.4499416349	173.5622676515	1.951342198	173543979985
X 7	135.1250000009	127.5470575606	1.1223557237	1316135258586
X 8	206.6250000014	127.5470575606	2.6243686727	2012554655359

*** ETAPA NUM 7 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 5
NIVEL F-ENTRADA: .5669654736764

ERROR ESTANDAR DE Y = 370.9364872652
P. C. VARIACION EXPLICADO = .885781409481
TERMINO CONSTANTE = 813.232760014
DETERMINANTE = .9994713571875
GRADOS LIBERTAD = 7

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REQ. ESCALADO
X 1 PLAS. PRI	-469.2609506146	112.1018976196	17.522794531	-5347133936173
X 3 CARGA	-499.6493564595	112.2257097264	19.621932428	-5687119905528
X 4	589.4040483916	177.7423829436	10.976240566	4236315922573
X 5	153.4272536717	179.6571739402	3.6694567360	5.62041449E-02
X 6	244.8171397644	178.4871115329	1.8813513845	1752384040659
X 7	135.1250000009	131.1458527695	1.9616023769	1316135258586
X 8	206.6250000014	127.5470575606	2.6243686727	2012554655359

VARIABLE ENTRANTE: X 2
 NIVEL F-ENTRADA: .279822821984

ERROR ESTANDAR DE Y = 391.6271792837
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .890671912511
 TERMINO CONSTANTE = 813.232760014
 DETERMINANTE = .9994713571875
 GRADOS LIBERTAD = 6

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REQ.	ESCALADO
X 1 PLAS. PRI	-469.2609506146	118.3548337261	15.720153272	-5347133936173	
X 2 PLAS. SEC	-62.81249999944	118.7294280926	.279822822	-7.13477612E-02	
X 3 CARGA	-499.6493564595	118.485608677	17.78272647	-5687119905528	
X 4	589.4040483916	187.6567827895	7.8650137568	4236315929573	
X 5	-135.4272536717	189.8895362153	5.0863949039	-9.62066149E-02	
X 6	244.8171397644	188.4430522459	1.687809318	1752384040659	
X 7	135.1250000009	138.4611167329	.9733920333	1316133296586	
X 8	206.6250000014	138.4611167329	2.2269479842	2012554655359	

*** ETAPA NUM. 8 ***

VARIABLE ENTRANTE: X 9
 NIVEL F-ENTRADA: .1707092572583

ERROR ESTANDAR DE Y = 421.8648967712
 P. C. VARIACION EXPLICADO = .894474740254
 TERMINO CONSTANTE = 813.232760014
 DETERMINANTE = .9994713571875
 GRADOS LIBERTAD = 5

VARIABLE	COEFICIENTES REGRESION	ERROR EST. COEF.	SIGNIFICANCIA F	COEF. REQ.	ESCALADO
X 1 PLAS. PRI	-469.2609506146	127.4930662765	13.547392065	-5347133936173	
X 2 PLAS. SEC	-62.81249999944	127.8965830239	2.24119831792	-7.13477612E-02	
X 3 CARGA	-499.6493564595	127.6339251967	15.324924524	-5687119905528	
X 4	589.4040483916	202.1458513968	8.5015196591	4236315929573	
X 5	-135.4272536717	204.5509965485	4.3933782025	-9.62066149E-02	
X 6	244.8171397644	202.992882872	1.4545285441	1752384040659	
X 7	135.1250000009	149.1517646282	8.070705051	1316133296586	
X 8	206.6250000014	149.1517646282	1.9191500929	2012554655359	
X 9	61.62500000041	149.1517646282	.17070925726	6.00235598E-02	

ANALISIS DE VARIANZA Y RESIDUOS

NUM	Y-OBSERVADA	Y-CALCULADA	ERROR	ERROR ACML	DESVIACION UNITARIA										
					-3	-2	0	1	2	3					
1	607.0000	813.2327	-206.2327	-206.2327	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
2	3015.0000	2947.1243	67.8756	138.3572	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
3	2225.0000	2427.9995	-132.9995	-271.3567	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
4	1136.0000	1346.4776	-210.4776	-481.8343	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
5	1039.0000	1323.1026	-286.1026	-767.9369	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
6	700.0000	813.8038	-113.8038	-683.7408	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
7	767.0000	883.6768	-116.6768	-600.4197	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
8	1376.0000	1138.7007	237.2992	563.1205	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
9	1573.0000	1411.3257	161.6742	-401.4463	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
10	715.0000	542.8425	172.1574	-229.2888	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
11	1534.0000	1112.4861	421.5138	192.2250	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
12	637.0000	613.5925	23.4075	155.6325	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
13	2226.0000	1775.4834	450.5165	606.1490	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1

164

14220

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Es evidente que la optimización de la formulación de un compuesto de PVC no es posible lograrla con la metodología empleada normalmente por ensayos y tanteos; de esta forma obtenemos resultados pero nunca es posible estar seguros de que éstos sean los mejores. Hemos planteado en el presente estudio un sistema, el cual por medio de pocos experimentos de laboratorio nos permite correlacionar en un campo muy amplio de las propiedades de la formulación con los ingredientes de la misma, con resultados ampliamente satisfactorios. En este trabajo las propiedades de proceso del material no se incluyeron ya que por la experiencia obtenida aunque son función de los ingredientes, por medio de los aparatos de simulación como reómetros, plastógrafos o equipos piloto una vez teniendo una formulación base es muy sencillo optimizar, sin embargo estas propiedades perfectamente medibles también pueden ser determinadas por relaciones funcionales de los ingredientes.

Es además de un sistema de optimización, un arma más para conocer de una manera cuantitativa la función de cada uno de los ingredientes para cada propiedad, así co-

mo del conocimiento profundo de la formulación misma y sus posibilidades de cambio en un momento dado.

CONCLUSIONES Y RESULTADOS

En el presente estudio se correlacionaron en modelos matemáticos propiedades sencillas en su medición como un ejemplo como vemos a continuación la información que se obtiene de unos cuantos experimentos nos permite movernos en campos que no encontramos en la literatura integrando en la correlación plastificante primario, plastificante secundario y carga.

Como primer propiedad se estudió el peso específico la cual es el primer paso en una optimización de costo ya que puede incrementarse en un momento dado el costo por volúmen al incrementar la cantidad de carga por ejemplo.

En la primera gráfica construida a partir del modelo siguiente:

$$Y=1.408-0.0652X_1-0.00987X_2+0.114X_3-0.174X_1X_3-0.00862X_2X_3$$

en el cual las variables están cifradas, fue necesario transformarlas para utilizarse los valores directos de concentra-

ción mediante las relaciones siguientes:

$$X_1 = \frac{X_1 - 60}{20} ; \quad X_2 = \frac{X_2 - 25}{17.5} ; \quad X_3 = \frac{X_3 - 60}{43}$$

esto es debido a que el programa de computadora no da los modelos para aplicación directa; por lo tanto el modelo que do como a continuación se describe:

$$Y = 1.35019 - 0.00146X_1 - 0.000564X_2 + 0.00352X_3 - 0.0000144X_1X_3$$

De este modelo se hizo la gráfica 1 y 2 como se ve en la ecuación el peso específico es una propiedad -- descrita y por lo tanto su comportamiento contra la concentración de los ingredientes se presenta con líneas rectas; en la gráfica 1 se muestran las líneas que varían en sus -- pendientes de acuerdo a las concentraciones de los plastifi cantes; en la gráfica 2 la concentración de plastificante - primario y su efecto en el peso específico a partir del mis mo modelo con un 97% del fenómeno explicado, el resto se de be al error experimental.

La segunda propiedad seleccionada fué la du- reza; el modelo seleccionado:

$$Y = 78.037 - 10.412X_1 - 3.198X_2 + 1.024X_3 - 1,6296X_2^2 + 0.7945X_3^2$$

el cual al ser descifrado quedó como sigue:

$$Y=93.714-0.3719X_1+0.0833X_2-0.0278X_3-0.00532X_2^2+0.00043X_3^2$$

La gráfica construida a partir de este modelo nos muestra el efecto del plastificante primario en la dureza, el cual en un rango amplio del campo experimental es una recta, también puede observarse que el efecto de la carga en la dureza es muy pequeño; en este caso la carga -- utilizada un carbonato de calcio tratado la absorción de -- plastificante es prácticamente nula, lo cual no sucede con cargas normales donde se tienen efectos considerables.

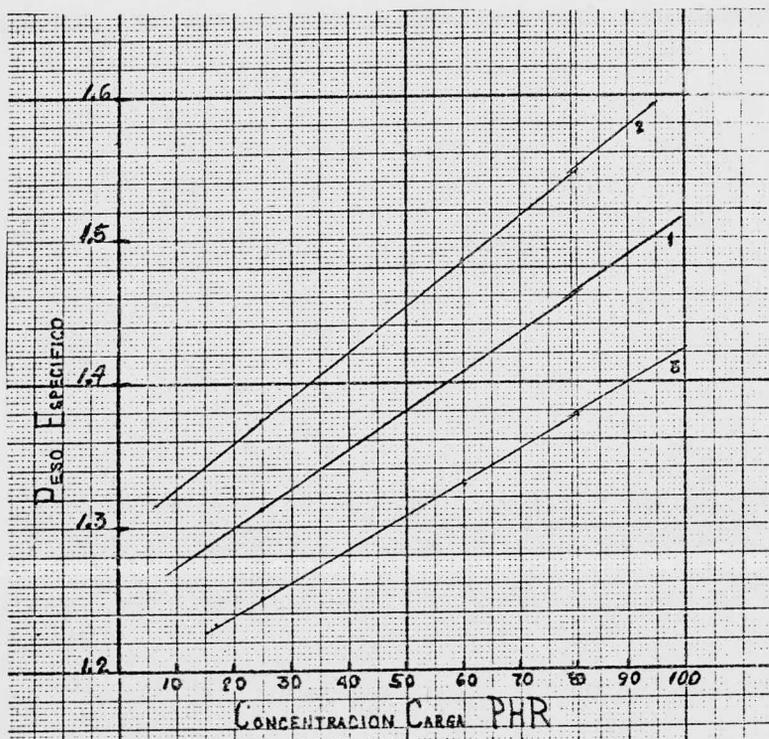
Por último, una de las propiedades mecánicas, la tensión a la ruptura se correlacionó con el modelo

$$Y=718.04-469.261X_1-499.261X_1-499.649X_3+587.604X_1^2+242.45X_3^2+135.125X_1X_2+206.625X_1X_3$$

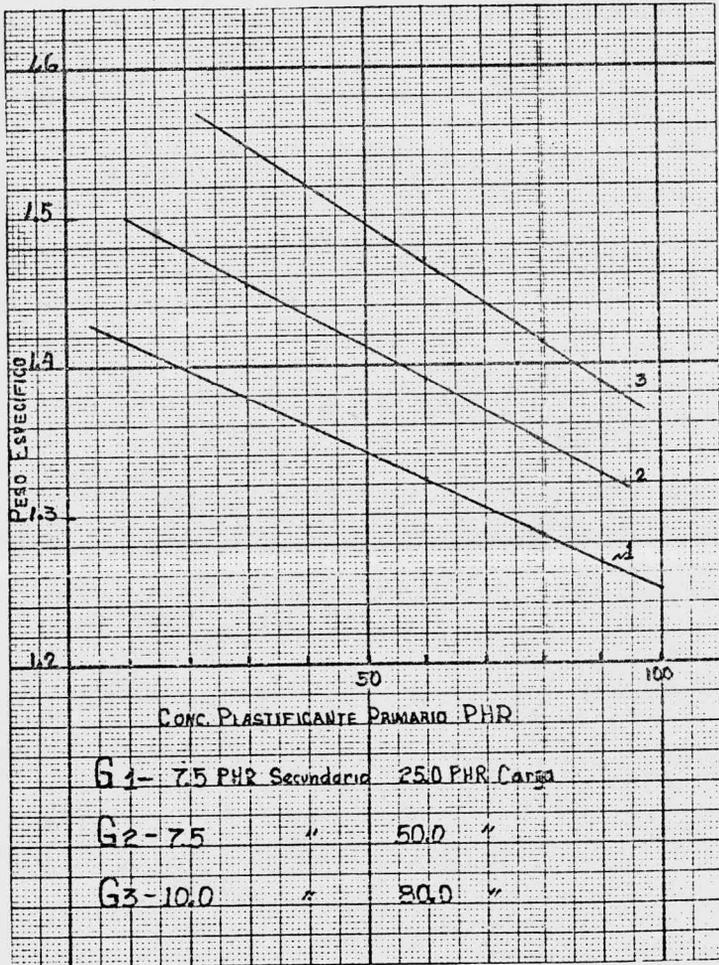
el modelo descifrado es el siguiente:

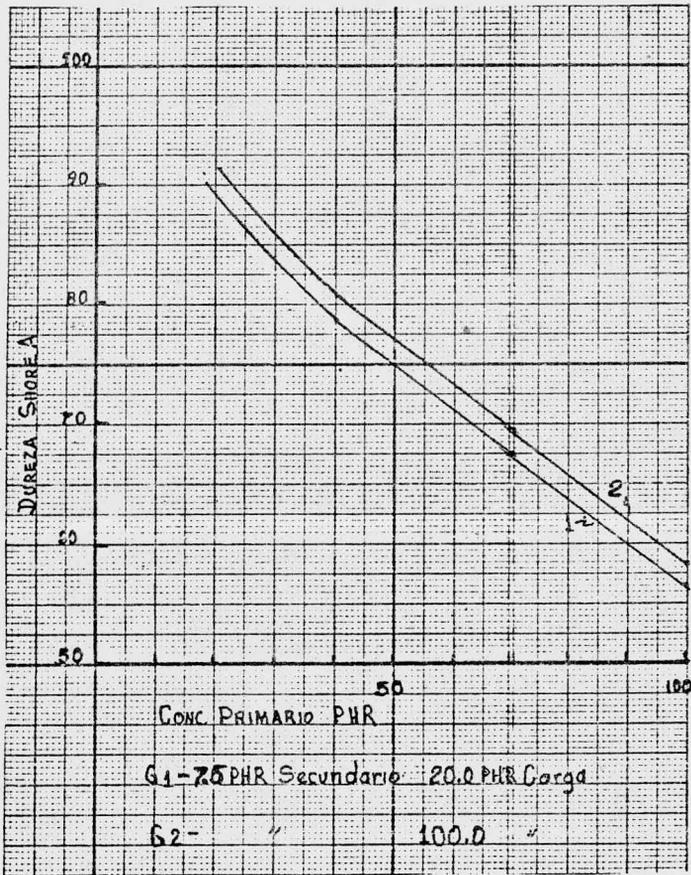
$$Y=6006.544-113.59X_1-27.419X_3-16.542X_2+0.1316X_3^2+0.2757X_1X_2$$

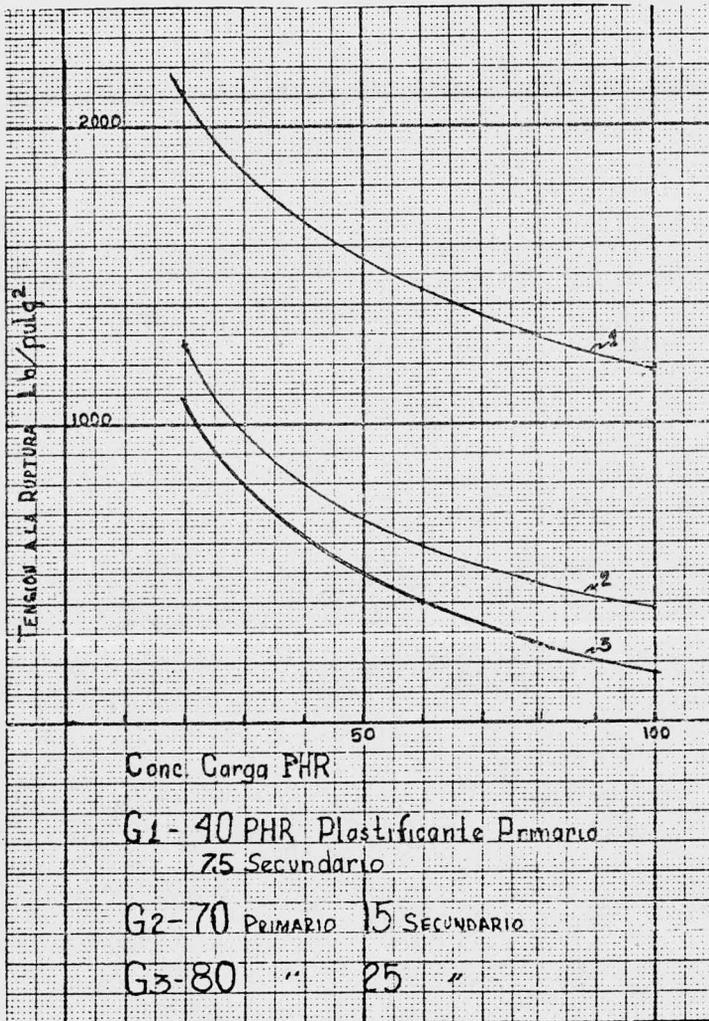
Se construyeron las gráficas 4 y 5 a partir de este modelo las cuales nos muestran los efectos de carga y plastificante en la tensión como puede notarse en niveles

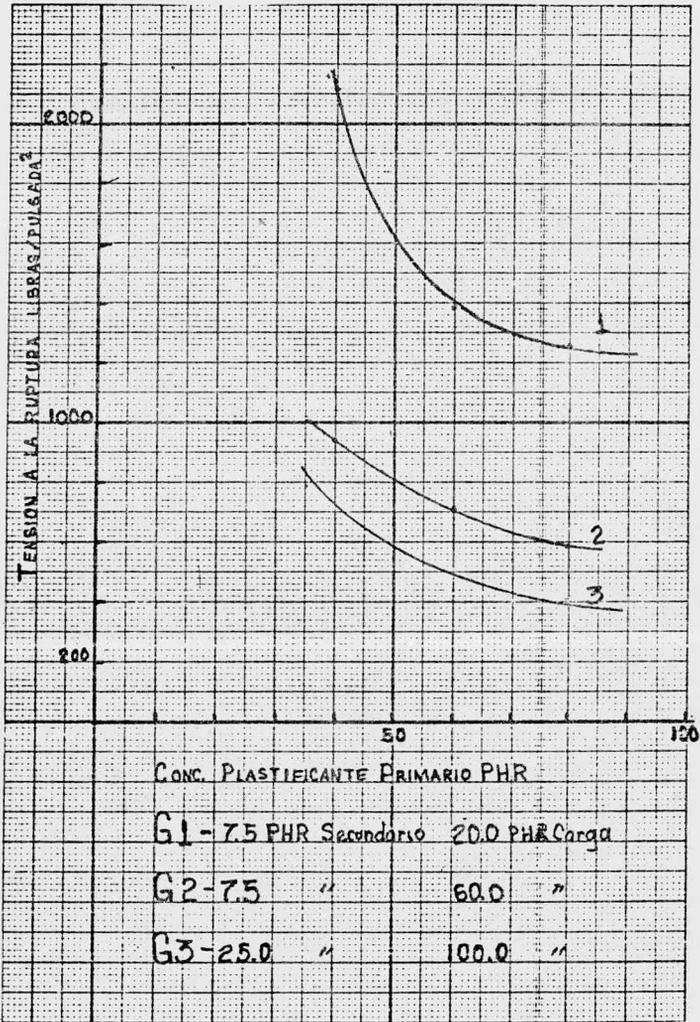


G1-80	PHR Plastificante Primario	25	Secundario
G2-32	"	75	"
G3-88	"	42.5	"









relativamente bajos de carga la curva tiene una pendiente - considerable modificandose posteriormente lo cual nos da un criterio para la optimización de esta propiedad.

Como se explicó desde el inicio de este estudio estas propiedades se muestran como un ejemplo del uso de modelos de regresión en la predicción y optimización de las mismas, los alcances de utilizar estos modelos son bastante mas amplios en particular la optimización de costos -- que es una función directa del costo de los ingredientes -- empleados y se puede expresar como una función directa de las concentraciones; otras propiedades físicas como elongación, módulo, propiedades eléctricas y propiedades reológicas o de proceso también pueden ser correlacionadas con resultados satisfactorios.

Debe tenerse cuidado en el empleo de estos modelos cuando se utilizan extrapolando valores fuera del campo experimental ya que en la mayoría de los casos el comportamiento de los materiales no es contínuo o físicamente pueden expresarse situaciones especiales en las propiedades.

Queremos terminar este trabajo diciendo que el avance en la aplicación de las técnicas matemáticas y computacionales nos permitirá en un presente obtener mejores -- beneficios en la fabricación de materiales que constituirán

un logro en la satisfacción de las necesidades de la vida
diaria de la humanidad.

B I B L I O G R A F I A

LIBROS

- 1.- Polyvinyl Chloride Harold A. Sarvetnick, Reinhold Book Company 1969
- 2.- PVC Technology W.S. Penn B. Sc. Mc. Laren and Sons Ltd London 1972
- 3.- Encyclopedia of Polymer Science and Technology vol. 14 Ed Board John Wiley and Sons Inc. 1971
- 4.- Modern Plastics Encyclopedia vol.48 Mac Grawn-Hill Inc. 1971-1972
- 5.- Encyclopedia of PVC Leonard I Nass vols. 1,2,3 Marcel Dekker Inc. New York 1977.
- 6.- Plasticos 1969 Edicion Extraordinaria de la revista Plásticos Modernos Juan de la Cierna Madrid 1969.
- 7.- Design and Analysis of Industrial Experiments Second Edition Owen L. Davies, Oliver and Boyd London 1967.
- 8.- ASTM Standards of Plastics, American Society for Testing Materiales XII Edition Philadelphia 1961.
- 9.- Theory and Practice of Vinyl Compounding, Victor R. Struber Argus.
- 10.- Polymer Reaction Engineering Mc. Master University Hamilton Ontario Canada, Hamilec and H. Kahn.

ARTICULOS

- 1.- Diseño de Proceso^s de Polimerización continuos y discontinuos Norbert Plazter Revista de Plásticos Modernos Octubre 1973.
- 2.- Schild Knecht C.E. Polymer Process 10, 1956.
- 3.- Backmann D and H. Gerstenberg Chem., Ing. Techn. 29 (1957).
- 4.- Bier G. Kunststoffe 55 1965
- 5.- Plasticizers for Vinyls H.S. Bergen E. Cowell and Waychoff Modern Plastic Noviembre 1953 New York.
- 6.- Processability of Plasticized PVC Alfred Rudin SPE Journal, February 1970 vol. 26 .
- 7.- Plasticizers PW Spink and Waychoff Modern Plastic Encyclopedia New York 1958.
- 8.- Technical Bulletin Ferro Enamel de México, S.A. de C.V., Selección del Estabilizador apropiado México D.F. 1972.
- 9.- Tinuvin P. Tinuvin 320, Light Stabilizers Ciba-Geigy, Publ. No. 37098 Switzerland.
- 10.- Characteristics of components and General Principles of Formulation of PVC compounds. H. Jones Technical Bulletin Geigy Co. Ltd 1968.
- 11.- Nuevos Lubricantes para la transformación de PVC Warschech Wolf Kunststoffe Plasticos No. 3 1972.
- 12.- Vinyl Resins and compounds Technical Service Bulletin No. TSB-2735 A Monsanto St. Louis Missouri USA 1968.
- 13.- Dry Blending of Oplalon Polivinyl Chloride resins Product Information Bulletin No. 112 Plastics Division Monsanto.
- 14.- Fundamentals of Termoplastics extrusion Product Information Bulletin No. 1029 Plastics Division Springfield, Mass. U.S.A.
- 15.- El desarrollo de las mezcladoras frías para la preparación de Cloruro de Polivinilo Rothenpider y Bornemann Kunststoffe Plasticos No. 3 año 16, 1972.
- 16.- Plastificator for Plasticized PVC Compounds Edited in Stuttgart Germany 1972.
- 17.- Computer Aided Vinyl Formulating Y.P. Tang and E.B. Harris Union Carbide Co. SPE Annual Technical Conference 1967.
- 18.- Formulating PVC Compounds Statistically. G. Boreich SPE Journal April 1970 vol. 26