

300618  
UNIVERSIDAD LA SALLE 3

ESCUELA DE QUIMICA  
INCORPORADA A LA UNAM 2y.



EVALUACION EXPERIMENTAL DE LA TEMPERATURA  
DE TRANSICION VITREA "Tg" EN BASE AL PORCENTAJE  
DE PLASTIFICANTE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A

CARLOS RAFAEL ESTRADA GOMEZ

MEXICO, D. F.

FALLA DE ORIGEN

1989.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

## INDÍCE

	PAGINA
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
CAPITULO I	
GENERALIDADES Y OBTENCION	
1.1 GENERALIDADES	3
1.2 ESTRUCTURA QUIMICA DEL PVC	3
1.3 SINTESIS DEL MONOMERO DE VINILO	5
1.4 POLIMERIZACION	6
CAPITULO II	
INFLUENCIA DE LOS COMPONENTES EN COMPUESTOS AISLANTES DE CLORURO DE POLIVINILO	
II.1 INFLUENCIA DEL TIPO DE RESINA	12
II.2 INFLUENCIA DE LOS PLASTIFICANTES	14
II.3 INFLUENCIA DE LAS CARGAS MINERALES	14
II.4 INFLUENCIA DE LOS ESTABILIZADORES	15
II.5 INFLUENCIA DE LOS PIGMENTOS	17
II.6 INFLUENCIA DE LOS LUBRICANTES	18
CAPITULO III	
TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA "TG"	
III.1 ANALISIS TERMICO	20
III.2 ACTIVIDAD TERMICA DE LOS POLIMEROS	22
III.3 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA	22
III.4 LOS PLASTIFICANTES Y TG	30
III.5 PLASTIFICANTES PARA PVC	31
CAPITULO IV	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
IV.1 INTRODUCCION	34
IV.2 DESCRIPCION DE LA RESINA	35
IV.3 METODOS DE EVALUACION	36
IV.4 ANALISIS TERMICOS	36

## INDICE

PAGINA

IV.5	EVALUACION DE LA TG DEL PVC PLASTIFICADO	37
IV.6	ANALISIS DEL METODO TEORICO	
CAPITULO V		
	CARACTERIZACION TERMICA DE FORMULACIONES A NIVEL INDUSTRIAL	
V.1	INTRODUCCION	52
V.2	EVALUACION DE LA TG	52
V.2.2	ESTABILIDAD TERMICA	56
CAPITULO VI		
	CONCLUSIONES	
VI.1	PORCENTAJES DE ERROR	68
VI.2	AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS	69
VI.3	TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA Y ESTABILIDAD TERMICA	70
VI.4	INTERPRETACION DE RESULTADOS	71
	ANEXO 1	72
	ANEXO 2	77
	BIBLIOGRAFIA	85

## R E S U M E N

Para la obtención de un buen compuesto de cloruro de polivinilo en la industria, ya sea en PVC rígido, semirígido o flexible, es necesario un buen balance de sus componentes en la formulación. Así pues, debe elegirse el plastificante y lubricantes adecuados para una determinada fórmula.

Con el fin de tener un mayor conocimiento técnico en el estudio y dominio de los materiales y componentes plásticos, se han desarrollado diferentes equipos a nivel de laboratorio e investigación para conocer y dominar el comportamiento en la producción a nivel industrial en la que deben de conocerse tanto las propiedades físicas como químicas del polímero durante su procesamiento, el cual influirá directamente en el producto ya terminado.

Dentro de los diferentes métodos de análisis con que se cuentan a nivel laboratorio, tanto para aplicación científica como industrial, para analizar polímeros, se encuentra el ANALISIS TERMICO, el cual sirve de base para el desarrollo experimental realizado en este trabajo. Aquí se involucra el análisis de la temperatura de transición vítrea y estabilidad térmica del cloruro de polivinilo para diferentes concentraciones de resina más plastificante.

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

En los últimos 25 años, se han incrementado exponencialmente el consumo de compuestos termoplásticos en diferentes sectores industriales, a nivel tanto nacional como internacional.

Dentro de estos compuestos termoplásticos configuran, entre otros, el cloruro de polivinilo debido a su gran versatilidad de aplicación en el campo industrial.

Debido a las grandes cualidades físicas y químicas de este polímero, se ha desarrollado un gran interés a nivel industrial de explicar sus diferentes cualidades en función de una adecuada formulación en cada tipo de producto. Por este motivo, se busca día a día un mayor control de sus propiedades, lo cual repercutirá en una mayor ampliación de la gama de productos y un mejor balance de sus componentes y, de esta manera, una mayor optimización de los procesos de obtención con su respectivo ahorro económico.

El estudio aquí descrito, está orientado precisamente en la evaluación de propiedades térmicas, lo que contribuirá a un mayor conocimiento del PVC para su aplicación en la industria de cables.

En este trabajo se plantean, básicamente, dos finalidades: La primera es dar a conocer los métodos y equipos experimentales utilizados en el análisis térmico para la evaluación de propiedades térmicas.

La segunda finalidad es conocer el comportamiento de la resina de PVC con plastificante, del cual destaca, principalmente, el DOP (DIOCTIL FTALATO), por ser el más usado a nivel industrial en las formulaciones de PVC en la industria cableera.

## CAPITULO I

## CAPITULO I GENERALIDADES Y OBTENCION

### I.1 GENERALIDADES

Las resinas de cloruro de polivinilo o también llamadas resina de PVC se utilizan para identificar una familia de polímeros y copolímeros derivados del monómero cloruro de vinilo.

El monómero llamado cloruro de vinilo ( $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ) es un gas clorado, conteniendo hidrocarburos cuyas propiedades son mencionadas más adelante.

En la industria de los plásticos es necesario mencionar la manera en que se ha infiltrado el PVC en diferentes tipos de aplicaciones y productos terminados. En la industria del alambre y cables eléctricos, por ejemplo, el PVC se ha involucrado desde hace más de 35 años.

Es una paradoja interesante que uno de los polímeros menos estables, de los existentes en el mercado, tenga que ser también, en términos de consumo por tonelada, uno de los dos materiales plásticos más importantes de los disponibles hoy en día.

Esta es la posición del cloruro de polivinilo (PVC), un producto cuyo éxito comercial ha repercutido en un extenso uso, debido al descubrimiento de buenos estabilizadores y otros aditivos que lo han hecho útil para elaborar compuestos termoplásticos.

### I.2 ESTRUCTURA QUIMICA DEL PVC

Es útil comparar las estructuras del PVC y del polietileno (PE) (Fig. 1), ya que ésto nos da la posibilidad de hacer predicciones, respecto a las propiedades de lo que se va a hacer.



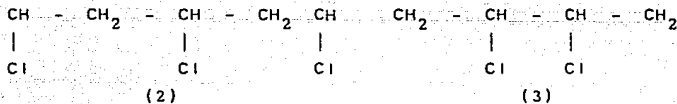


Fig. 1)

Ambos compuestos son polímeros lineales y substancialmente termoplásticos. La presencia de átomos de cloro provoca un aumento en la atracción de intercadena y trae aparejada un incremento en la dureza y rigidez del polímero. El PVC es, también, más polar que el polietileno, por el dipolo C-Cl. Por lo tanto, el PVC tiene un factor de fuerza y constante dieléctrica más alta que el polietileno, aunque a temperaturas por debajo de la transición vítrea (80°C), el factor de fuerza es comparativamente bajo (0.02-0.05 a 60 Hz), por la inmovilidad del dipolo.

Se han realizado muchos experimentos para dilucidar la estructura molecular del cloruro de polivinilo (PVC). En 1939, Marvel, Sample y Roy declararon el PVC con polvo de zinc, para dar estructuras cíclicas en cadenas.

Al anotar la cantidad de cloro que podía ser removido de esta manera, estuvieron aptos para determinar tanto, si el polímero estaba formado por cadenas de la cabeza a la cola (Fig. 2), o de cabeza a cabeza y de cola a cola (Fig. 3).

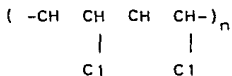


### ESTRUCTURAS DE LA POLIMERIZACION

En el caso de polimerización de cabeza a cola sería necesario esperar, porque la reacción no corre en etapas a lo largo de la cadena, sino que por casualidad un número de átomos de cloro no reactivos se aislarían y entonces no podría ocurrir la dechloración completa.

Los estudios de rayos X indican que el polímero de cloruro de vinilo, preparado en procesos comerciales, es substancialmente amorfo, aunque existen algunas cantidades de cristalinidad (aproximadamente 15% fue medido por los métodos de difracción de rayos X. En 1940 Full y posteriormente Natta y Carradini (1956) reportaron que el exámen de las zonas cristalinas indican una distancia repetida de 5.1 A, A, la que es consistente con una estructura sindiotáctica (alternado). Estudios posteriores, en los que se utilizaron las técnicas NMR, indican que el PVC convencional es aproximadamente 55% sindiotático y el resto grandemente atático.

El PVC tiene una estabilidad térmica limitada. Esto es contrario a lo que podría esperarse, ya que es sabido que los materiales de peso molecular bajo y que contienen estructuras similares, son más estables. Parecería entonces que esta inestabilidad es debida a imperfecciones o puntos débiles en la estructura, que pueden indicar el inicio de la degradación. El mecanismo de disminución de las propiedades del compuesto está lejos de ser bien entendido, ya que las distintas teorías enunciadas hasta la fecha y, que contribuyen al desarrollo de la tecnología del PVC, no serían aplicables aquí.



(Fig. 4)

#### ESTRUCTURA QUIMICA (GENERAL)

### I.3 SINTESIS DEL MONOMERO DE VINILO

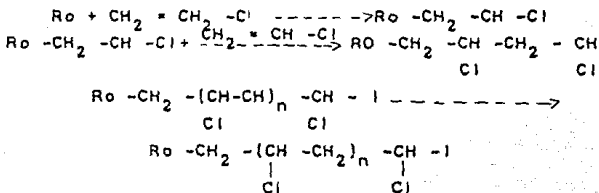
Preparación del cloruro de vinilo.

Hay tres métodos generales de interés para la preparación del cloruro de vinilo, una para síntesis de laboratorio y los otros dos para producción comercial.



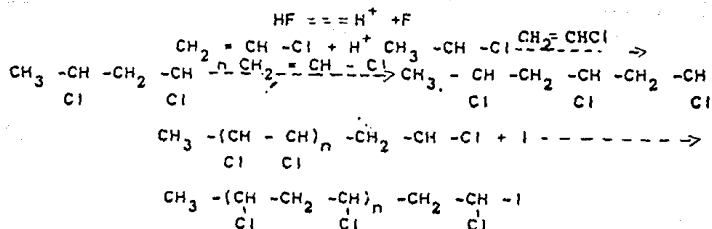
Aunque la polimerización del cloruro de vinilo se lleva a cabo primordialmente por el mecanismo de radicales libres, existe también la polimerización catiónica en menor grado, ambas se describen a continuación:

### MECANISMO DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES



### Polimerización Catiónica:

Esta se realiza en presencia de ácidos de Lewis.



### Polimerización en Masa

Es heterogénea, ya que el polímero es insoluble en el monómero la reacción es autocatalizada por la presencia del polímero sólido, mientras que la concentración del iniciador tiene poco efecto en el peso molecular.

Se cree que ésto es debido al efecto de fatiga de las reacciones de transferencia del monómero en la cadena larga.

El desarrollo de Pechiney-St. Gobain es un proceso de dos pasos:

El primer paso se lleva a cabo como un líquido, a una conversión de aproximadamente 15%, mientras que la segunda etapa se efectúa como un polvo que toma la conversión de 80 a 85%.

La presencia de dos pasos permite considerable flexibilidad para el proceso.

Las características de las partículas son determinadas por la operación de la primera etapa y el peso molecular promedio por la segunda fase.

Al principio de los años setentas, por lo menos 30 compañías, esparcidas en todo el mundo, habían obtenido licencias para operar este proceso.

Este procedimiento proporciona polímeros muy puros, pero bastante polidispersos, pues al hacerse la masa viscosa, se entorpece la agitación óptima, y, por consiguiente, el calentamiento ya no es uniforme. El producto logrado es un polvo arenoso blanco, con tamaño de partícula de 80-200 micras.

Algunas de las ventajas que ofrece esta polimerización pueden ser:

- El uso de un equipo simple y de más baja inversión.
- Reacción rápida y buena producción
- Polímero de alta pureza, con buena estabilidad térmica y excelente transparencia.

En cuanto a las desventajas se pueden mencionar:

- La agitación del medio se dificulta, debido a que cuando el polímero es soluble en el monómero, la viscosidad se incrementa considerablemente en el transcurso de la reacción.

#### 1.4 Polimerización en Suspensión

Las polimerizaciones de suspensión son, generalmente, fáciles de controlar.

La forma de la partícula, tamaño y distribución de tamaño, puede ser controlada al cambiar el sistema de dispersión y la agitación.

Una carga típica sería:

Monómero	Cloruro de vinilo	30-50 partes
Agente Dispensor	Gelatina	0-001 partes
Modificador	Tricloroetileno	0-1 partes
Iniciador	Peróxido caproyl	0-001 partes

Los tipos de agentes de suspensión y las cantidades empleadas afectan el tamaño y la distribución de las partículas, la porosidad y la configuración de las mismas.

Estos aspectos fijan el comportamiento de la resina en cuanto a la absorción de plastificante, densidad aparente y procesabilidad del compuesto.

#### 1.5 Polimerización en Emulsión

La polimerización de emulsión fué el primer método desarrollado industrialmente y el único usado por el Reino Unido para producir PVC hasta 1944. Las patentes británicas, sobre la polimerización en emulsión del PVC, aparecen a partir de 1933 y están basadas en las aplicaciones obtenidas por Alemania en años anteriores.

En este proceso la polimerización del monómero es obtenida a partir de una dispersión relativamente estable en agua y el producto resultante es una suspensión constante o 'latex', de partículas muy finas del polímero en el líquido. La dispersión del monómero es alcanzada por agitación de la fase acuosa, con un agente emulsificante disuelto.

Existe mucha información en lo referente a la polimerización en emulsión, la cual ha sido publicada principalmente, en forma de patentes, sin detallar las especificaciones y procedimientos que son usados actualmente por los fabricantes. De este modo aparecen sólo trabajos que señalan los efectos de varios iniciadores y activadores que actúan sobre la velocidad de polimerización. Muy pocos datos precisos han sido mostrados acerca de sistemas de iniciación que se usen actualmente. Hasta hace poco se han divulgado algunos agentes emulsificantes, así como ciertas condiciones que prevalecen en la reacción.

#### 1.6 Polimerización en Solución

Es el método menos usado. Involucra una polimerización en un medio solvente con precipitación de varios niveles de peso molecular, por el uso de diferentes solventes.

Es posible efectuar una reacción más regular. El polímero puede ser soluble en el disolvente a precipitar, a partir de ciertos grados de polimerización. En este último caso, ésta da polímeros con buena homogeneidad, desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige una cantidad de disolventes bastante importante, para limitar la viscosidad del medio, el solvente debe ser eliminado. Existe la ventaja de que se limite la temperatura de reacción, con el punto de ebullición del disolvente. Al operar con solventes de bajo punto de ebullición se obtienen polímeros de peso molecular muy elevados, en reacciones muy exotérmicas. Este tipo de polimerización

se emplea, sobre todo, cuando el polímero final va a ser aplicado en forma disuelta; como por ejemplo, en adhesivos o barnices.



## CAPITULO I I

## CAPITULO II

### INFLUENCIAS DE LOS COMPONENTES EN COMPUESTOS AISLANTES CLORURO DE POLIVINILO (PVC)

Los principales componentes de un compuesto aislante de PVC se enumeran a continuación:

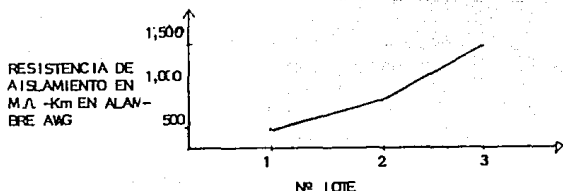
- 11.1 Resina de PVC
- 11.2 Plastificante
- 11.3 Cargas Minerales
- 11.4 Estabilizador
- 11.5 Pigmento
- 11.6 Lubricante

#### 11.1 INFLUENCIA DEL TIPO DE RESINA

Cada polímero que se encuentra en el mercado, presenta un comportamiento muy particular al emplearse en la preparación de un compuesto aislante.

La resistencia al calor, obtenida con un sistema de estabilización específico, varía grandemente de acuerdo al tipo de resina de PVC empleado, especialmente si se desean obtener productos claros, se ha observado que gran parte de la inestabilidad al calor o decoloración en el compuesto durante su proceso, es debido a la estructura química que presenta el PVC. De esta manera, es necesario, para un buen desarrollo del compuesto, utilizar estabilizadores, de los cuales se han desarrollado una gran gama.

El cloruro de polivinilo presenta, químicamente, algunas impurezas, las cuales, dependiendo del proceso de obtención de las resinas y el número de lote, serán las impurezas de éstas; ya que aún en resinas obtenidas por el mismo proceso se presentan gran número de variables que afectan de diferente manera. En la gráfica 2.1 se muestran las variaciones en las características eléctricas encontradas en resinas de suspensión en una formulación dada.



Grafica 2.1 VARIACION DE LA RESISTENCIA DE AISLAMIENTO EN LAS RESINAS DE SUSPENSION

Los polímeros de alto, medio y bajo peso molecular presentan facilidades de proceso y variaciones en sus características eléctricas muy similares. En la tabla □.1 se presentan los resultados encontrados en las propiedades al variar el peso molecular.

Tabla □.1 INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR DE LA RESINA EN LAS PROPIEDADES FISICAS Y ELECTRICAS DE LOS COMPUESTOS

COMPOSICION DE LA MEZCLA	1	2	3
RESINA DE PVC ALTO PM	100	-	-
RESINA DE PVC MEDIO PM	-	100	-
RESINA DE PVC BAJO PM	-	-	100
PLASTIFICANTE (D.O.P.)	50	50	50
ARCILLA GRADO ELECTRICO	10	10	10
SULFATO TRIBASICO DE Pb.	10	10	10
ACIDO ESTEARICO	1	1	1
CARACTERISTICAS			
ESFUERZO DE TENSION (KG/CM <sup>2</sup> )	152	146	140
ELONGACION A RUPTURA EN %	420	410	500
RESISTENCIA DE AISLAMIENTO			
ALAMBRE 18 AWG CON 0.31"			
ESPESOR EN (M.A.-KM)	953	836	90
DUREZA SHORE A a 25 C	95	93	90

Según se puede observar en la Tabla 11.1 el peso molecular tiene poca influencia sobre las características eléctricas, presentando una mayor influencia sobre las características físicas, mecánicas y físico-químicas.

## 11.2 INFLUENCIA DE LOS PLASTIFICANTES

Los plastificantes son compuestos orgánicos generalmente líquidos y de elevado punto de ebullición, aunque también pueden ser sólidos y de consistencia diversa. Químicamente, son ésteres de los ácidos ftálico, adípico, mélico, fosfórico, etc. (Consulte Capítulo III).

Tabla 11.2 EFECTO DEL NIVEL DE PLASTIFICANTE SOBRE LAS CARACTERISTICAS DE UN COMPUESTO AISLANTE

COMPOSICION DE LA MEZCLA	1	2	3
RESINA DE PVC	100	100	100
D.O.P.	50	50	60
CARACTERISTICAS			
ESFUERZO DE TENSION KG/CM	150	142	125
ELONGACION A RUPTURA %	450	480	520
ENVEJECIDO HORNO AIREADO A 100°C POR 7 DIAS			
RETENCION ESFUERZO %	110	112	115
ALAMBRE 118 AWG CON 0.031"			
ESPESOR A 15.6°C EN MIL-KM	1302	837	790
DENSIDAD EN GR/CM A 25°C	1.38	1.35	1.32
DUREZA SHORE A A 25°C	96	94	92

## 11.3 INFLUENCIA DE LAS CARGAS MINERALES

La adición de los materiales que actúan como cargas en los compuestos de PVC, tienden a disminuir las propiedades químicas de los compuestos. Sin embargo, en muchos casos, se observa una mejoría en las pruebas físicas. En términos generales, se observa una absorción muy ligera de los plastificantes por parte de las cargas; lo cual aumenta sensiblemente la dureza de los compuestos, así como también su resistencia mecánica.

En la mayoría de las aplicaciones las cargas minerales son de los tipos siguientes: carbonatos, silicatos, arcilla, negros de humo, etc.

La función básica de las cargas minerales consiste en abatir los costos en los compuestos y mejorar algunas propiedades físicas, así como características especiales en los compuestos, como los retardantes de flama que pueden ser: óxido de antimonio, fosfitos de sales metálicas y parafinas cloradas, entre otros.

#### 11.4 INFLUENCIA DE LOS ESTABILIZADORES

La razón para la adición de los estabilizadores a los compuestos de cloruro de polivinilo, consiste en proveer el material de una estabilidad térmica durante el proceso de manufactura y una estabilidad a la luz durante la vida de servicio. Una estabilidad térmica adecuada significa que la formulación no cambiará de color durante el proceso y una buena estabilidad a la luz asegura una razonable vida de servicio, sin decoloración y sin endurecimiento del producto.

La función del estabilizador es la de inhibir la descomposición del cloruro de polivinilo; así como la decoloración y otros síntomas de descomposición que no se observan a simple vista.

Las manifestaciones de la degradación son: desprendimiento de HCl, decoloración y aumento de la viscosidad del compuesto indicando que ya tuvo lugar un rompimiento de la cadena y formación de enlaces cruzados. La complejidad de las reacciones que tienen lugar durante la degradación del cloruro de polivinilo, dificultan la explicación del mecanismo por medio del cual el estabilizador ejerce su acción. Afortunadamente, los progresos prácticos han contribuido al desarrollo de la teoría y en la actualidad, se cuenta con estabilizadores eficientes que han

sido desarrollados empírica y analíticamente que actúan sobre los compuestos de cloruro de polivinilo dándoles protección contra los efectos del calor, luz y agentes atmosféricos.

Actualmente existen muchos desarrollos de estabilizadores diseñados analíticamente para el mejor funcionamiento del PVC, quedando atrás los desarrollos empíricos utilizados anteriormente como única vía de desarrollo debido al escaso conocimiento del polímero.

Tabla 11.3 EFECTOS DE LOS ESTABILIZADORES DE PLOMO SOBRE LOS COMPUESTOS AISLANTES DE PVC

COMPOSICION DE LA MEZCLA	1	2	3	4	5
RESINA DE PVC	100	100	100	100	100
PLASTIFICANTE	40	40	40	40	40
SULFATO DE PLOMO	X <sub>1</sub>	-	-	-	-
FTALATO DIBASICO DE PLOMO	-	X <sub>2</sub>	-	-	-
ESTABILIZADOR A	-	-	X <sub>3</sub>	-	-
ESTABILIZADOR B	-	-	-	X <sub>4</sub>	-
ESTABILIZADOR C	-	-	-	-	X <sub>5</sub>
<b>CARACTERISTICAS</b>					
ESFUERZO DE TENSION KG/CM	150	133	152	148	129
ELONGACION A RUPTURA %	300	380	290	280	300
ENVEJECIMIENTO EN HORNO					
AIREADO 168 HRS. A 12°C					
RETENCION DE ESFUERZO %	82	102	87	89	90
RETENCION DE ELONGACION %	50	55	58	59	50
RESISTENCIA DE AISLAMIENTO					
ALAMBRE 18 AWG COM 0.031"					
DE ESPESOR EN MΛ- KM	1300	1250	1050	1100	1080
DUREZA SHORE A A 25°C					
ESTABILIDAD TERMICA					
" HRS. A 180°C	B	B	B	B	B

NOTA: X<sub>1</sub> = X<sub>2</sub>; X<sub>1</sub> = 2X<sub>3</sub> = 2X<sub>4</sub> = 2X<sub>5</sub>

Según se observa en la tabla 11.3, el comportamiento de los estabilizadores es muy variable y así se tiene que el compuesto N° 1 con X partes de sulfato tribásico de Pb y el compuesto N° 5 con X partes de estabilizador "C" presentan comportamiento muy similar en las características eléctricas y de envejecido con diferentes niveles de estabilizador, la cual nos indica que el estabilizador "C" es más efectivo en este tipo de compuesto que el sulfato tribásico de plomo.

### 11.5 INFLUENCIA DE LOS PIGMENTOS

El problema de la pigmentación en los compuestos aislantes de PVC es complejo, ya que existe la posibilidad de una interacción de los pigmentos de la resina, plastificante y estabilizador. Esta interacción puede ser física, química o una combinación de ambas, a continuación se indican los factores importantes en la degradación de los pigmentos.

La resistencia de manufactura, normalmente se trabaja a temperaturas de 180 a 200°C, la degradación de los pigmentos es debida a la acción del ácido clorhídrico que se produce durante el proceso de elaboración y durante el envejecido natural o acelerado.

La resistencia a las condiciones antes mencionadas, así como la pureza del color, poder de pigmentación, buenas propiedades eléctricas y la no migración, son requisitos necesarios en cualquier tipo de colorante que se pretenda emplear en la pigmentación de compuestos aislantes en general. Los requisitos anteriores reducen, finalmente, el número de colorantes que pueden emplearse satisfactoriamente.

Los colorantes para su estudio, se clasifican en pigmentos orgánicos e inorgánicos.

Los pigmentos inorgánicos son básicamente sales metálicas. A continuación se presentan algunos ejemplos. Rojo de cadmio, verde olivo (óxido de cromo), amarillo (cromato de plomo), tonos café y beige (óxidos de hierro), polvos metálicos de aluminio y bronce para los tonos metálicos de dorado y plateado, etc.

Los pigmentos orgánicos son moléculas complejas pertenecientes a diversas familias de grupos cíclicos, principalmente.

Para la pigmentación de compuestos aislantes, los pigmentos inorgánicos presentan varias desventajas, en primer término su bajo poder de pigmentación y, en algunos casos, malas características eléctricas.

#### 11.6 INFLUENCIA DE LOS LUBRICANTES

La inclusión de lubricantes en los compuestos de cloruro de polivinilo, es necesaria por varias razones, las principales se enumeran a continuación.

- a) Para prevenir o evitar que el material se adhiera a las superficies de los equipos de proceso como son: Molinos de rodillos, extrusores, inyectoras, mezcladores internos, etc.
- b) Para la disminución de la fricción interna y, en consecuencia, el calor generado durante el trabajo mecánico que sufre el material durante su proceso de elaboración, sobre todo tratándose de compuestos, los lubricantes aparentemente actúan como estabilizadores: su efecto realmente consiste en reducir la historia térmica de los materiales.

Es necesaria una selección adecuada de los lubricantes, ya que en la práctica se ha encontrado que el mejor lubricante interno puede no ser el mejor antiadherente, pudiendo



dar origen a otro tipo de problema. Por ejemplo, el ácido esteárico es el lubricante más comúnmente empleado para producir los dos tipos de ventajas pero, en cambio, presenta el inconveniente de exudar, si se emplea en niveles elevados.

Las sales metálicas de ácidos grasos presentan el mismo inconveniente como son: estearato de calcio, estearato de zinc o estearato de plomo; se emplean como lubricantes estabilizadores y, esta doble acción, es una de sus mayores ventajas. Otros lubricantes que pueden emplearse en compuestos de cloruro de polivinilo son los siguientes:

Ceras microcristalinas dentro de las cuales se encuentran las ceras polietilénicas, aceites minerales, etc.

CAPITULO III

## CAPITULO III TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA "TG"

### III.1 ANALISIS TERMICO

El análisis térmico se ha utilizado desde hace mucho tiempo para caracterizar sustancias. En su forma más simple, ha sido empleado para obtener puntos de fusión, lo cual en muchas ocasiones permite conocer el tipo de compuesto analizado.

En los últimos años, el análisis térmico ha evolucionado mucho, ya que por medio de éste se pueden detectar transiciones de fase, calcular cantidades termodinámicas, capacidades caloríficas, degradación térmica, etc.

El análisis térmico puede definirse como la técnica que nos permite medir cambios en las propiedades físicas y químicas de los sistemas como una función dinámica de la temperatura. Así cualquier propiedad del material que cambia cuando éste se somete a un programa de calentamiento, puede emplearse para su estudio térmico. A estos fenómenos se les llaman eventos térmicos.

Las propiedades dependientes de la temperatura que son evaluados con más frecuencia en este tipo de análisis, son la energía del sistema, las dimensiones y las propiedades eléctricas. Las propiedades mecánicas, la entalpia, calor de fusión, etc. Cada una de estas evaluaciones da lugar a un tipo especial de análisis térmico.

Las técnicas que más se han desarrollado son las que toman como variable a: la masa, termogravimetría (TGA), Entalpia (DSC), calorimetría diferencial de barrido, mecánica (TMA) análisis termomecánico.

#### TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Aquí los cambios en función de la masa del sistema se

registran como una función de a temperatura.

Se han desarrollado 3 modalidades para esta técnica.

- A) TERMOGRAVIMETRIA ISOTERMICA, el cambio de masa es observado manteniendo la temperatura constante.
- B) TERMOGRAVIMETRIA CUASIESTATICA, el cambio de masa es registrado aplicando un programa escalonado de calentamiento.
- C) TERMOGRAVIMETRIA DINAMICA, aquí es registrado el cambio de la masa del sistema cuando es aplicado un programa lineal de calentamiento.

El instrumento principal de este equipo es una termobalanza, la cual puede ser acoplada a un analizador de gases.

La rapidez del cambio de la masa del sistema con respecto al tiempo  $\frac{dq}{dt}$ , se puede registrar como función de la temperatura o del tiempo, así como las áreas bajo las curvas obtenidas son proporcionales al cambio de masa.

#### CALORIMETRIA DIFERENCIAL DEL BARRIDO (DSC)

En esta técnica, la muestra y la referencia se mantienen siempre a la misma temperatura aplicando la cantidad de energía necesaria para que ésto ocurra, al mismo tiempo, el sistema se somete a un calentamiento controlado. En este se registra el flujo de calor,  $\frac{dq}{dt}$  en función de la temperatura. Con esta técnica se pueden evaluar temperaturas de transición vítrea, calores de fusión, y otras propiedades térmicas utilizadas para la caracterización.

#### ANALISIS TERMODINAMICO (TMA)

En este caso se mide el cambio que ocurre en la longitud o el volumen de la muestra como función de la temperatura. Los materiales poliméricos tienen cambios importantes en sus dimensiones cuando sufren transiciones de fase del 1º y 2º orden. El elemento principal del aparato es el dilatómetro.

Dentro de las técnicas anteriormente mencionadas, la técnica de Termogravimetría (TGA), y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) son las utilizadas para la realización del estudio aquí comprendido.

### III.2 ACTIVIDAD TÉRMICA DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros son materiales que presentan una importante actividad térmica. Cuando se calienta una muestra desde la temperatura de Nitrógeno Líquido (80 K), a una velocidad constante, por ejemplo 10°C por minuto, observamos que se presentan varios eventos térmicos.

Primero, a bajas temperaturas el material pasa de un estado sólido amorfo a un estado líquido viscoelástico, este evento determina lo que se conoce como temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Si se continúa el calentamiento a mayores temperaturas se presentará una absorción de calor empleada para fundir el polímero, temperatura de fusión ( $T_m$ ).

Principalmente son éstos dos los eventos térmicos que nos proporcionan una valiosa información sobre la estructura y composición de los compuestos poliméricos.

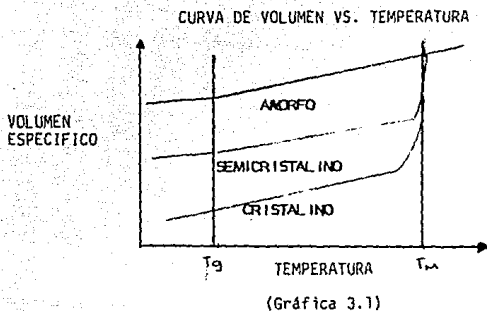
### III.3 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

Muchos polímeros, principalmente amorfos y algunos cristalinos, presentan un estado rígido y vidrioso a temperaturas por abajo de la temperatura conocida de transición vítrea. Puede decirse como definición que la temperatura de Transición vítrea es la temperatura a la cual un polímero pasa

de un estado viscoelástico o un estado vítreo (vidrio) donde la energía térmica es demasiado débil para vencer las fuerzas de interacción entre los segmentos de las cadenas. Los únicos movimientos moleculares posibles son las rotaciones y las vibraciones a nivel de las ligaduras de valencia. Cuando se incrementa la temperatura la energía térmica logra vencer las fuerzas de interacción de gran amplitud, ésto propicia que el polímero pase de un estado vítreo (rígido y quebradizo) a un estado visco-elástico.

A medida que un polímero es calentado, se somete a un proceso de transición similar a una transición termodinámica clásica de segundo orden. Por ejemplo, en termodinámica, una transición de primer orden significa, por ejemplo, un cambio de la energía interna o un cambio de volumen; mientras una transición de segundo orden es aquella que presenta cambios como son el coeficiente de expansión y/o los cambios en el  $C_p$  (capacidad calorífica), y por tanto, podemos concluir que la temperatura de transición vítrea " $T_g$ " está relacionada con una transición termodinámica del segundo orden, es decir, con la expansión térmica y la capacidad calorífica.

Este cambio propicia la variación de todas las propiedades físicas íntimamente asociadas a los movimientos moleculares del polímero (coeficiente de expansión, calor específico, propiedades mecánicas como el módulo de elasticidad, propiedades eléctricas como la tangente de pérdidas, etc).



A) Factores que favorecen el aumento o decremento de la Tg

↑ Tg

Rígidez de la cadena principal  
 Incremento de la polaridad  
 Rigidez de las cadenas laterales  
 Incremento del peso molecular  
 Reticulación  
 Incremento de la energía cohesiva

↓ Tg

Flexibilidad de la cadena  
 Incremento de la simetría  
 Cadenas laterales flexibles  
 Plastificantes  
 Incremento de la Tacticidad  
 Ramificaciones

B) Estructura Química de los Polímeros

Los polímeros, por su estructura química, pueden ser isotácticos, síndio tácticos o A-tácticos:

R	H	R	H	R	H	R	H	R	H	R	H
C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H

ISOTACTICO

R	H	H	H	R	H	H	H	R	H	H	H
C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
H	H	R	H	H	H	R	H	H	H	R	H

SINDIO-TACTICO

R	H	R	H	H	H	R	H	H	H	R	H
C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

A-TACTICO

La forma de agrupación de los monómeros en la polimerización, dependerá, por un lado de la estructura química del monómero, así como del método de polimerización utilizado.

Dependiendo de la estructura que presente un polímero será la utilidad de éste. Existen plásticos, como el polipropileno, que comercialmente presenta una estructura isotáctica, ya que es la única industrialmente útil, pues existe el polipropileno atáctico, el cual es muy difícil de procesar.

Existen muchos otros factores que intervienen en la valoración de la temperatura de transición vítrea "Tg" como son:

C) Factores Estructurales que Intervienen en la Tg.

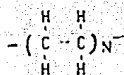
1. Flexibilidad de la cadena
2. Densidad de energía cohesiva
3. Simetría de la cadena
4. Impedimento estérico
5. Peso molecular
6. Distribución de pesos moleculares
7. Reticulación
8. Anudamiento entre cadenas



1. Flexibilidad de la cadena  
a mayor flexibilidad menor Tg.

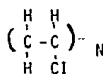
Polimero	(tg grados °C)
-O- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C <sup>n</sup> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -C <sup>n</sup>	69
POLIETILEN TEREFALATO	
-O- CH -O-C- CH -C-	-50
POLIETILEN ADIPATO	
-O- CH-O-C - CH ---C---	-68
POLITETRAMETILEN-ADIPATO	

2. Densidad de Energia Cohesiva  
a mayor densidad de energia cohesiva mayor Tg.



D.E.C. 62.4 CAL/CC  
Tg - 120 Cent.

POLIETILENO  
PE



D.E.C. 90.2 CAL/CC  
Tg. 87 Cent.

POLICLORURO DE VINILO  
PVC

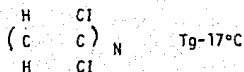


D.E.C. 82.2 CAL/CC  
Tg 100 Cent.

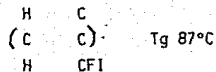
POLIESTIRENO  
PS

### 3. Simetría de la cadena

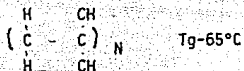
A mayor simetría de la cadena menor Tg.



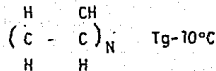
Policloruro de vinilideno



Policloruro de Vinilo



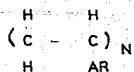
Poli-isobutileno



Polipropileno

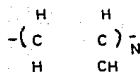
### 4. Impedimento Estérico

A mayor impedimento estérico mayor Tg



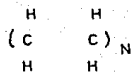
Tg 100 C

Poliestireno



Tg -10 C

Polipropileno



Tg -120 C

Poli-etileno

### El Peso Molecular y Tg

SISTEMA	PESO MOLECULAR	Tg GRAD. CENT.
PS-600	524	-40
PS-2100	2210	40
PS-4000	3100	62
PS-17400	15100	86
PS-37000	36000	94
PS-111000	111000	100

Ecuación de "Fox-Flory" desarrollada para relacionar el peso molecular de un polímero y su temperatura de transición vítrea.  
(Trabajo realizado en 1950).

#### Ecuación "Fox-Flory"

$$T_g = T_g^\infty - K_g / M$$

$T_g^\infty$   $T_g$  del Polímero de un peso molecular infinito  
(por extrapolación normalmente)

$K_g$  Constante

$M$  Peso molecular del polímero

$T_g$  Temperatura de transición vítrea del polímero

#### 6. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES

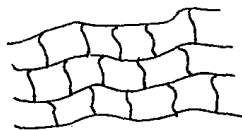
POLIESTIRENO	MW	MN	MW/MN	T <sub>g</sub> CENT.°
A	117 700	111 000	1.06	100
B	95 000	10 400	9.14	83
C	71 800	5 400	13.30	70
D	31 600	1 530	20.70	43
E	23 300	650	35.80	25

#### 7. RETICULACION

A mayor reticulación mayor  $T_g \uparrow$



Densidad de Reticulación Baja  
Mayor Movimiento Molecular



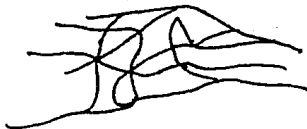
Densidad de Reticulación Alta  
Menos Movimiento Molecular

## 8. ANUDAMIENTO ENTRE CADENAS

A mayor anudamiento entre cadenas mayor tg.



Bajo Anudamiento  
Mayor Movimiento



Alto Anudamiento  
Menor Movimiento

### III.4 LOS PLASTIFICANTES Y LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA T<sub>g</sub>

Los plastificantes son adicionados a los plásticos para mejorar sus propiedades de flujo y aumentar su flexibilidad a temperatura ambiente. Esto se realiza debido a que el plastificante disminuye la temperatura de transición vítrea.

Un plastificante puede ser cualquier material que pueda ser incorporado dentro del polímero sin estar químicamente enlazado a él. Por ejemplo, cualquier solvente que disuelva al plástico puede ser considerado como plastificante. La compatibilidad y la permanencia son los dos factores más importantes para la selección de un plastificante.

En cuanto a compatibilidad, se requiere que el plastificante sea miscible con el plástico, y además presente una baja volatilidad, es decir, una baja presión de vapor. Ambos requerimientos son generalmente logrados con la utilización de plastificante de no muy alto peso molecular. Los plastificantes generalmente son líquidos, pero algunas veces también los hay sólidos.

Existen estudios teóricos para evaluar la temperatura de transición vítrea en función de la cantidad de plastificante adicionado a un polímero.

A continuación se describe la fórmula utilizada para calcular el T<sub>g</sub> mezcla en los valores experimentales:

$$\frac{1}{T_{gm}} = \frac{\%W_1}{T_{g1}} + \frac{\%W_2}{T_{g2}} + \dots + 1$$

T<sub>g</sub> = Temperatura de transición vítrea de la mezcla

%W<sub>1</sub> = Porcentaje en peso del PVC

%W<sub>2</sub> = Porcentaje en peso del plastificante

T<sub>g1</sub> = Temperatura de transición vítrea de la resina PVC

Tg2 = Temperatura de transición vítrea del plastificante

Existen otro tipo de ecuaciones para cálculo de temperatura de transición vítrea, en donde se involucran constantes relacionadas con la teoría de los volúmenes libres. A continuación se ejemplifica una fórmula para el cálculo de este tipo:

$$Tg_m = \frac{Tg1 + \frac{(KTg2 - Tg\%) W2}{1 - (1 - K)}}{W2} \dots\dots\dots 2$$

Tgm = Temperatura de transición vítrea de la mezcla

Tg2 = Temperatura de transición vítrea del plastificante

Tg1 = Temperatura de transición vítrea de la resina PVC

W1 = Porcentaje en peso de la resina PVC

W2 = Porcentaje en peso del plastificante

K = Cte en función de los volúmenes libres

### Medición del "Tg"

Como ya ha sido previamente discutido, la presencia de la temperatura de transición vítrea, se ve evidenciada por un cambio, tanto del coeficiente de expansión, como de la capacidad calorífica. Este tipo de cambios son detectados, como ya se mencionó, por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La capacidad de medición depende, obviamente de la fidelidad del equipo para monitorear la variación del "Cp" con la temperatura. Por conveniencia y facilidad de medición, es preciso que el equipo cuente con una escala lineal de temperatura a través del rango de operación.

### III.5 PLASTIFICANTES PARA PVC

Debido a que la temperatura de transición vítrea de la resina de PVC es bastante elevada, se han desarrollado una gran gama de plastificantes, los cuales además de disminuir considerablemente la "Tg", proporcionan un cierto número de propiedades que han permitido hacer del PVC uno de los plásticos más utilizados

en el área industrial.

Existen diferentes tipos de plastificantes, los que proporcionan diversas características al PVC según el uso que se le desee dar.

Dentro de los tipos de plastificantes más utilizados tenemos:

- 1) Ftalatos
- 2) Epóxidos
- 3) Diésteres alifáticos
- 4) Fosfatos
- 5) Poliésteres
- 6) Especiales

Dentro de estos plastificantes, los "ftalatos" son los que han alcanzado mayor demanda debido a su gran facilidad de mezclado, su bajo costo y a las características de procesabilidad que le confieren al PVC.

Aproximadamente el 63% del mercado de los plastificantes pertenece a los "ftalatos".

#### FAMILIAS DE PLASTIFICANTES

<b>FTALATOS</b>	USO GENERAL.- (DE BATALLA) BAJO COSTO, VARIAS APLICACIONES BUEN BALANCE DEL PRODUCTO.
<b>FOSFATOS</b>	RETARDANTE A LA FLAMA EXCELENTE COMPATIBILIDAD RESISTENTE A LOS SOLVENTES
<b>ADIPATOS</b>	EXCELENTE PROPIEDADES A BAJA TEMPERATURA
<b>POLIMERICOS</b>	MUY BAJA VOLATILIDAD RESISTENTES A LOS SOLVENTES NO MIGRANTES

TRIMELITATOS BAJA VOLATILIDAD, BUENAS PROPIEDADES A  
BAJA TEMPERATURA

EPOXICOS BUENA ESTABILIDAD AL CALOR

PRODUCTO DE PLASTIFICANTES EN E.U.A.  
EN MILLONES DE LIBRAS

	<u>1979</u>
FTALATOS	1292
(DOP)	302
ADIPATOS	75
FOSFATOS	125
POLIMERICOS	56
ESTERES EPOXICOS	119
TRIMELITATOS	21
OTROS	446
T O T A L	2133

Como puede observarse, la familia de los ftalatos es la de mayor producción, destacando entre ellos el DOP por ser actualmente el plastificante más utilizado a nivel industrial.



## CAPITULO IV

## CAPITULO IV

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### IV.1 INTRODUCCION

Como se ha mencionado, la temperatura de transición vítrea "Tg" del PVC sin la adición de plastificante es bastante elevada debido, principalmente, a las fuerzas de atracción producidas entre las cadenas por la presencia del cloro. De esta manera, la adición del plastificante es la de crear una solución en donde la presencia del plastificante disminuya los efectos del mismo. De esta manera, se obtiene un plástico con un grado de flexibilidad bastante elevado a medida que la cantidad de plastificante aumente en la resina.

#### EVALUACION DEL Tg DE LAS MATERIAS PRIMAS

Dentro de las materias primas a las que se les evaluaron la temperatura de transición vítrea tenemos a:

- 1) RESINA PVC
- 2) DOP (DIOCTIL-FTALATO)
- 3) DIDP (DI-ISODECIL-FTALATO)
- 3) DTDP (DITRICECIL-FTALATO)
- 5) TOTM (TRIOCTIL-TRIMELITATO)
- 6) CERECOLOR (PARAFINA CLORADA)

Los cuatro primeros plastificantes analizados (DOP, DIDP, DTDP, TOTM) son considerados plastificantes primarios y siendo únicamente el Cereclor un plastificante secundario.

Los plastificantes primarios son aquellos que tienen una gran compatibilidad con la resina. Sus temperaturas de transición vítrea son considerablemente bajas, con el objeto de disminuir al máximo posible, la "Tg" de la mezcla.

Los plastificantes secundarios se usan, generalmente, en mezcla con los plastificantes primarios con el objeto de mejorar las propiedades del plástico (PVC).

#### IV.2 DESCRIPCION DE LA RESINA UTILIZADA

La resina de PVC utilizada, presenta las siguientes propiedades:

- 1)  $M_w$  = Peso molecular promedio en peso = 189,666 gr/gr mol
- 2)  $M_n$  = Peso molecular promedio en número = 107,872 gr/gr mol
- 3)  $\frac{M_w}{M_n}$  = Polidispersidad = 1,758
- 4) Densidad = 1.4 gr/cm<sup>3</sup>

1) El peso molecular promedio en peso se define como:

$$M_w = \frac{\text{Sumatoria de los pesos de moléculas del mismo tamaño X sus respectivos pesos}}{\text{Peso total de todas las moléculas}}$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

2) El peso molecular promedio en número se define como:

$$M_n = \frac{\text{Peso total de todas las moléculas}}{\text{Número total de todas las moléculas}}$$

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum N_i}$$

Entendiéndose por  $M_i$  = peso molecular  
y  $N_i$  = Número de moles

### IV.3 METODOS DE EVALUACION

Para la evaluación o interpretación de la temperatura de transición vítrea, existen dos métodos que definiremos como método A y B, respectivamente.

#### METODO A

Este método consiste en definir el valor de la temperatura vítrea en el momento en que la muestra analizada cambia de "Cp" capacidad calorífica.

En la gráfica IV.2, puede notarse el momento en que se efectúa dicho cambio.

#### METODO B

En este medio se considera el valor de la temperatura de transición vítrea en el punto de inflexión en donde se produce el cambio de capacidad calorífica "Cp" de la muestra.

En la gráfica IV.3 puede notarse este cambio de "Cp".

### IV.4 ANALISIS TERMICOS

Una vez ejemplificando los dos métodos de interpretación de la temperatura de transición vítrea (Tg), encontraremos a continuación los valores obtenidos de análisis efectuados a los diferentes plastificantes (Ftalatos) y resina de PVC, mismos que nos servirán para el desarrollo experimental de este trabajo. (Pag. 42)

COMPUESTO	Tg (°K)
Resina PVC	360.5
DOP	197.5
DIDP	201.7
DTDP	202.0
TOTM	207.1
CERECLOR (PARAFINA CLORADA)	249.3

Los valores aquí reportados pertenecen al método B ya descrito anteriormente.

Como puede observarse dentro de los valores del "Tg" obtenidos para los diferentes plastificantes, se encuentran por el mismo rango de temperaturas excepto para el Cereclor el cual es un plastificante secundario.

En las gráficas obtenidas en el análisis térmico pueden observarse los valores de la temperatura de transición vítrea aquí reportados.

En estas gráficas pueden observarse los dos métodos para la evaluación de la temperatura de transición vítrea.

#### IV.5 EVALUACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA DEL CLORURO DE POLIVINILO PLASTIFICADO

Esta parte del estudio tiene el objeto de evaluar el cambio que sufre la temperatura de transición vítrea del PVC en función de la cantidad de plastificante adicionado a la resina.

Antes de comenzar con la descripción de los resultados obtenidos, es importante considerar los procesos de mezclado realizados en el turbomezclador (para equipo de proceso ver Anexo 2).

Con el objeto de realizar una buena absorción de la resina, sería de gran importancia considerar los siguientes factores:

- 1) La adición del plastificante debe de realizarse en caliente entre 60 y 70°C.
- 2) La temperatura desarrollada en el turbomezclador debe de llegar a los 100°C; temperatura a la cual la absorción de la resina es más aguda, debido a la apertura de las cadenas del PVC.
- 3) Para mejorar la eficiencia de mezclado debe de llenarse el turbomezclador entre 60 y 70 por ciento con respecto al volumen total del mismo.

El objeto de considerar estos factores de proceso tiene una gran trascendencia, pues en los primeros experimentos realizados fueron obtenidos valores poco significativos por el mal control de los procesos de mezclado (ver anexo 1).

#### IV.5.1 DESARROLLO

Para la evaluación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se desarrollaron 5 mezclas de PVC con diferentes porcentajes de plastificante. El PVC utilizado es el PVC-250, con un peso molecular de 189,666  $\frac{gr}{mol}$ , por su parte el plastificante utilizado es Dioctil ftalato (DOP).

En la siguiente tabla, se describen los porcentajes de plastificantes utilizados para la evaluación del " $T_g$ ".

MEZCLA	% PVC (250	% PLASTIFICANTE (DOP)	TOTAL
1	90	10	100
2	84	16	100
3	70	30	100
4	60	40	100
5	50	50	100

Las mezclas descritas en la tabla anterior fueron realizadas en un turbomezclador (Henschel). el mezclado, en todos los casos, se realizó hasta obtener temperaturas de entre 100 y 105°C, temperatura a la cual se ha observado que el PVC absorbe con mayor facilidad la resina. Sin embargo, cabe mencionar la gran dificultad por parte de la resina de PVC para absorber el plastificante para porcentajes por arriba del 40 por ciento.

#### IV.6 ANALISIS DEL METODO TEORICO

Para la evaluación teórica de la temperatura de transición vítrea "Tg" del cloruro de polivinilo plastificado con (DOP) se utilizó el modelo descrito en el capítulo III.

$$\frac{1}{T_{gm}} = \frac{W_r}{T_{gr}} + \frac{W_p}{T_{gp}}$$

##### IV.6.1 CALCULO DE LA "Tg" PARA LAS MEZCLAS UTILIZADAS

Para el cálculo, requerimos los valores previamente calculados de Tgr y Tgp.

Por consiguiente, la temperatura de transición vítrea del PVC fue:

$$T_g(K) = 360.5^\circ$$

y la temperatura de transición vítrea del plastificante DOP fue:

$$T_g(K) = 197.5^\circ$$

Así pues tenemos que la mezcla (1) está constituida por 90 partes de resina de PVC y 10 partes de plastificante (DOP) por 100 de mezcla. Por lo tanto:

$$1/T_{gm} = W_r/T_{gr} + W_p/T_{gp}$$

$$T_g = \frac{1}{\left(\frac{0.9}{360.5}\right) + \left(\frac{0.1}{197.5}\right)}$$

$$T_{g_1} = 333^\circ\text{K al } 10\% \text{ de D.O.P.}$$

Aplicando la misma fórmula, obtenemos la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las demás mezclas.

$$T_{g_1} = 333^\circ\text{K al } 10\% \text{ de D.O.P.}$$

$$T_{g_2} = 318.90^\circ\text{K al } 16\% \text{ de D.O.P.}$$

$$T_{g_3} = 309.4^\circ\text{K al } 20\% \text{ de D.O.P.}$$

$$T_{g_4} = 289^\circ\text{K al } 30\% \text{ de D.O.P.}$$

$$T_{g_5} = 271^\circ\text{K al } 40\% \text{ de D.O.P.}$$

$$T_{g_6} = 255^\circ\text{C al } 50\% \text{ de D.O.P.}$$

#### IV.6.2 ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados obtenidos en la valoración de la temperatura de transición vítrea de las mezclas anteriormente descritas, fueron bastante satisfactorias considerando la gran similitud de éstos comparados con los resultados obtenidos teóricamente en base a las fórmulas previamente descritas.

Por otro lado, los resultados obtenidos se asemejan, en buen grado, a aquellos reportados en la bibliografía (Sherwood)<sup>9</sup> para mezclas de PVC con DOP como plastificante.

En la siguiente tabla se pueden apreciar los diferentes resultados:



VALORES DE "T<sub>g</sub>" KELVIN

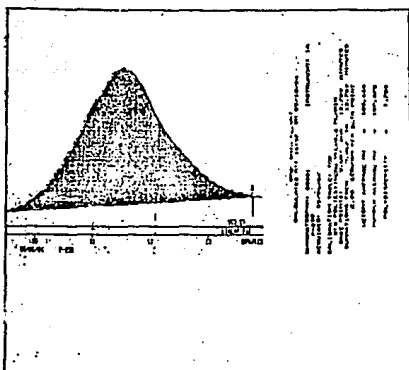
PORCENTAJE PLASTIFICANTE	TEORICO	EXPERIMENTALES	
		EVALUADOS	BIBLIOGRAFIA **
10%	333	328.9	331.0
16%	318.4	316.8	315.2
20%	209.42	307.1	303.0
30%	289.00	277.7	270.0
40%	271.0	265.5	239.0
50%	255.0	259.0	222.0

\*\* BIBLIOGRAFIA (T<sub>g</sub> AND PLASTICIZERS)

AUTOR: WILLIAM P. BRENNAN

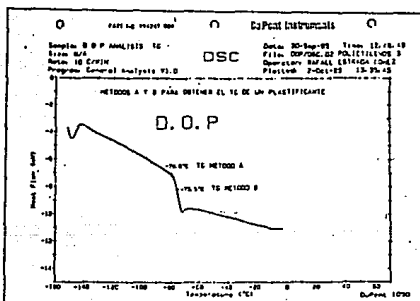
## GRÁFICAS EVALUADAS

GRAFICA IV.1



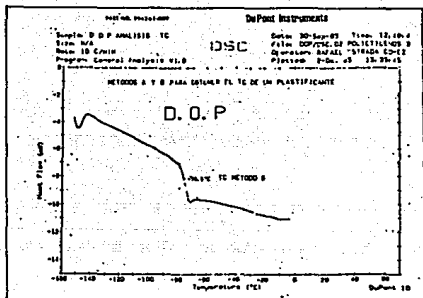
CURVA DE DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES  
DEL CLORURO DE POLIVINILO.

GRAFICA IV.2



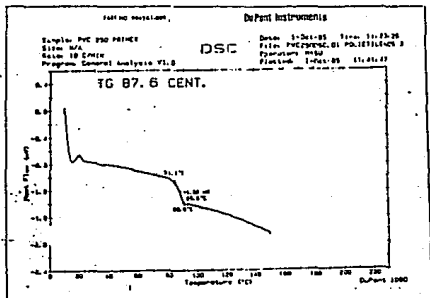
Evaluación de la Temperatura de Transición Vitrea del  
DIOCTIL-FTALATO (DOP) por el método A.

GRAFICA IV.3

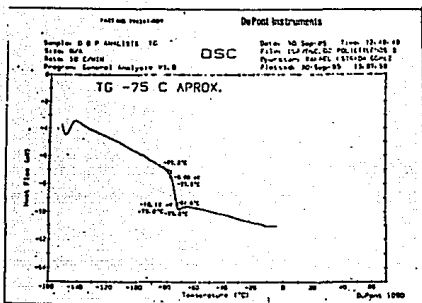


Evaluación de la Temperatura de Transición Vitrea del  
DIOCTIL-FTALATO (DOP) por el método B.

GRAFICA IV.4

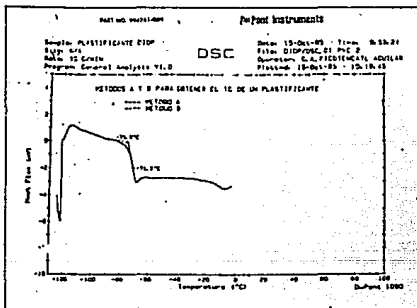


Evaluación Experimental de la Temperatura de Transición Vitrea de la resina de PVC.



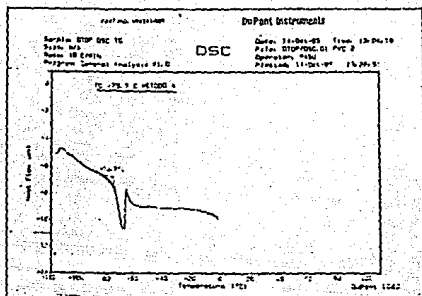
Evaluación de la Temperatura de Transición Vitrea del DOP (DIOCTIL-FTALATO) PLASTIFICANTE.

GRAFICA IV.6



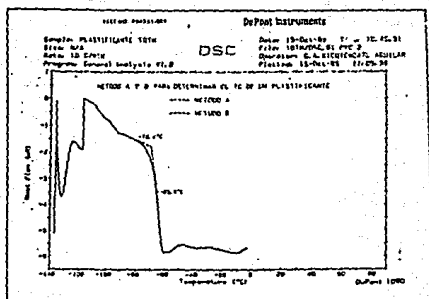
Evaluación de la Temperatura de Transición Vitrea del DOP (DIISODECIL-FTALATO) PLASTIFICANTE.

GRAFICA IV.7



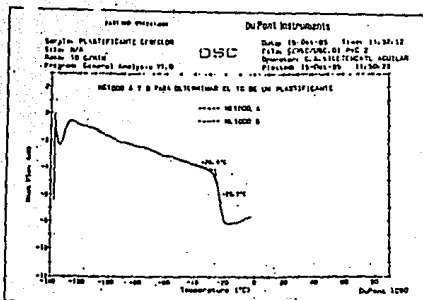
Evaluación de la Temperatura de Transición Vitrea

GRAFICA IV.8



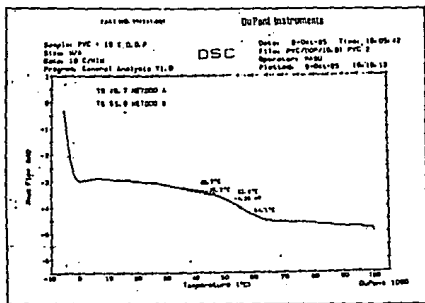
Evaluación de la Temperatura de Transición Vitrea  
 del TBTM (TRI-OCTIL-ÁRIMELITATO) PLASTIFICANTE.

GRAFICA IV.9

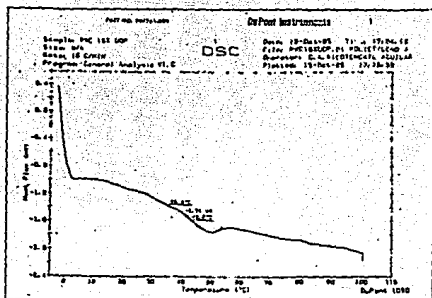


Evaluación de la Temperatura de Transición Vidrea del CERCILON (PARAFINA CLORADA) Plástificante.

Gráfico IV.10

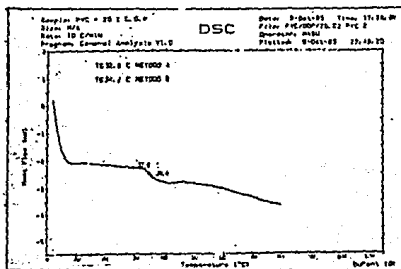


Evaluación de la Temperatura de Transición Vidrea del PVC con 10% de PLASTIFICANTE (DOP).



Evaluación de la Temperatura de Transición Vitrea del PVC con 10% de PLASTIFICANTE (DOP).

Gráfica IV.12

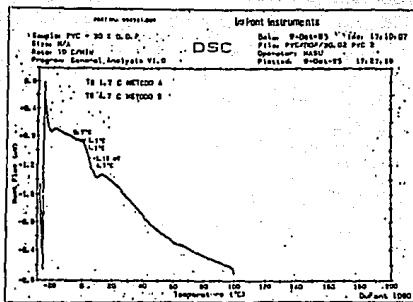


Gráfica IV.13

Evaluación de la temperatura de transición vitrea del PVC con 10% de plastificante (MBP).

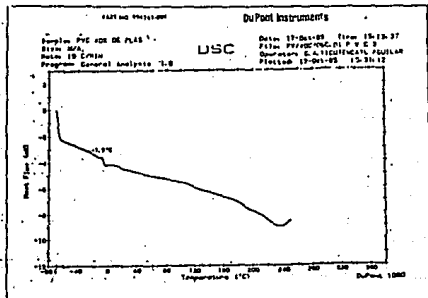


Gráfica IV.13



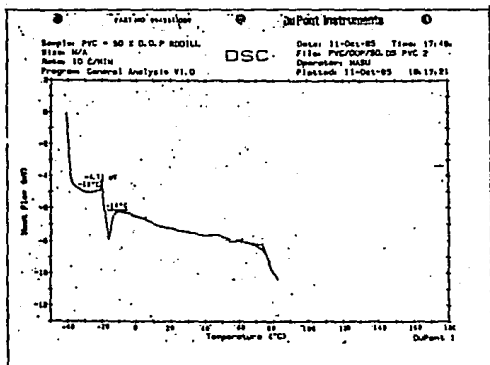
Evaluación de la Temperatura de Transición Vitrea del PVC con 30% de PLASTIFICANTE (DOP).

Gráfica IV.14



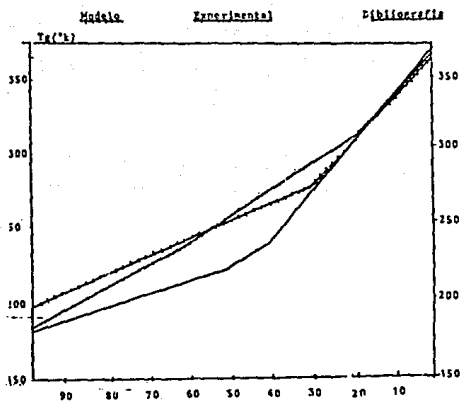
Evaluación de la Temperatura Vitrea del PVC con 40% de PLASTIFICANTE (DOP).

Gráfica IV.15



Evaluación de la Temperatura de Transición Vítrea  $T_g$  del PVC con 50% de PLASTIFICANTE (DOP).

RELACION DE VALORES OBTENIDOS



( (1) PLASTIFICANTE DOP)

GRAFICA IV.1

**NOTA:**

En la gráfica IV.15 con un 50% de plastificante, la muestra fue alimentada después de haber sido moldeada en una calandria (rodillos).

Las demás gráficas obtenidas se alimentaron en polvo.

## CAPITULO V

**CAPITULO V**  
**CARACTERIZACION TERMICA DE FORMULACIONES**  
**A NIVEL INDUSTRIAL**

**V.1 INTRODUCCION**

El objeto del estudio descrito en este capítulo, tiene la finalidad de evaluar la temperatura de transición vítrea "Tg", y estabilidad térmica en formulaciones de PVC específicas para aplicación en cables de energía.

Esta evaluación de propiedades térmicas nos permitirá conocer ciertas características de una formulación dada y, además puede utilizarse como una herramienta para detectar problemas de calidad o errores de fabricación.

**V.2 EVALUACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA**

El motivo de evaluar la "Tg" de una formulación específica con cargas, plastificantes y aditivos, es el de determinar si la temperatura de transición vítrea de un compuesto de PVC se ve afectada por la presencia de las cargas y aditivos en la fórmula.

De tal manera, compararemos los resultados obtenidos en este análisis con aquellos obtenidos tanto teóricamente como experimentalmente en el capítulo anterior.

Para la evaluación de la temperatura de transición vítrea, consideraremos dos formulaciones conocidas como A y B, conteniendo la 1ª un 36% de plastificante en base al peso total de la formulación y, la 2ª un 24% de plastificante en base al peso total de la formulación.

**V.2.1 EVALUACION DE LA "TG" EN LAS FORMULACIONES**

Para la evaluación de la temperatura de transición vítrea de

las formulaciones anteriormente descritas se utilizó el Análisis Térmico (DSC). La muestra es alimentada en forma de Pellet (obtenido directamente de planta). Los resultados obtenidos de la temperatura de transición vítrea para las formulaciones A y B fueron las siguientes:

ANÁLISIS	COMPUESTO	Tg°K
(Página 64)	A	267.8 °C
	B	272.0 °C

Para poder analizar los resultados anteriormente descritos con respecto a los valores teóricos de la temperatura de transición vítrea y los valores experimentales obtenidos en el análisis de resina y plastificante, es necesario reajustar o referir la cantidad de plastificante de cada formulación con respecto únicamente a la resina de PVC, de tal manera que consideremos que las cargas no absorben prácticamente nada de plastificante, lo que de ser así, los valores obtenidos de "Tg" deberá chequear con aquellos reportados en el Capítulo IV.

#### FORMULACION A

	PESO	%
CARGA + ADITIVOS	172 GRS.	17.2
RESINA PVC	468 GRS.	46.8
PLASTIFICANTE (DOP)	<u>360 GRS.</u>	<u>36</u>
	1000 GRS.	100.0%

Eliminando carga y aditivos nos queda que:

$$\% \text{ PLASTIFICANTE} = \frac{360 \text{ GRS.}}{(468 \text{ GRS.}) + 360 \text{ GRS.}} = \frac{360 \text{ GRS.}}{828 \text{ GRS.}} = 43\%$$

Este valor es el que aplicamos para la evaluación teórica de la "Tg".

## FORMULACION B

	PESO	%
CARGAS Y ADITIVOS	160 GRS.	16
RESINA PVC	600 GRS.	60
PLASTIFICANTE (DIDP)	240 GRS.	24

Eliminando cargas y aditivos tenemos que:

$$\% \text{ PLASTIFICANTE} = \frac{240 \text{ GRS.}}{(240 \text{ GRS.}) + (600 \text{ GRS.})} = \frac{240 \text{ GRS.}}{840 \text{ GRS.}} = 28\%$$

Este valor es el que aplicamos para la evaluación teórica de la "T<sub>g</sub>".

NOTA:

El objetivo de evaluar las características de la formulación B conteniendo DIDP (Di-isodecilo Ftalato) como plastificante tiene como finalidad el comparar que desviación puede presentar el modelo de cálculo de la "T<sub>g</sub>", ya que los resultados obtenidos en las demás formulaciones están referidos a DOP (Dioctilo-Ftalato) como plastificante.

## V:3 COMPARACION DE RESULTADOS

En la siguiente tabla, se pueden apreciar los valores de la temperatura de transición vítrea para ambas formulaciones y compararlos con los resultados teóricos y experimentales considerando únicamente la formulación obtenida del PVC + plastificante.

### VALORES DE LA "T<sub>g</sub>" EN °KELVIN

COMPUESTO	TEORICO*	EXPERIMENTAL (Formulación (Cargas y Adit))	EXPERIMENTAL (PVC-DOP) EXTRAPOLADO (Capítulo IV)
A	266°K	267.8°K	270°K
B	295°K	272°K	283°K



Como pudo observarse en la tabla de resultados, los valores de la temperatura de transición vítrea obtenidos para las formulaciones A y B coinciden con los datos obtenidos en el capítulo IV en donde se evaluó la "Tg" en formulaciones sin cargas ni aditivos, por lo que podemos concluir que para fines prácticos, el plastificante es absorbido entre 1 ó 2 por ciento por las cargas y aditivos.

- ° Para los resultados obtenidos teóricamente se utilizó la fórmula descrita en el Capítulo IV:

$$\left( \frac{1}{T_{gm}} = \frac{W_r}{T_{gr}} + \frac{W_p}{T_{gp}} \right)$$

## V.2.2 ESTABILIDAD TERMICA

### INTRODUCCION

El análisis utilizado para evaluar las temperaturas que involucran la descomposición térmica de un material es el análisis termogravimétrico (TGA)\*, (ver anexo 2 en descripción del equipo):

El objeto de caracterizar un material por medio de este tipo de análisis, permite conocer y determinar las condiciones de uso a las que deberá estar sometido.

Específicamente refiriéndonos al PVC, el cual, en caso de cables es utilizado, ya sea como aislamiento o cubierta, el objeto de caracterizarlo mediante análisis termogravimétrico (TGA) nos permitirá por un lado evaluar rápidamente problemas acontecidos en producción, o bien, problemas que se hayan presentado en operación. (Ver conclusiones.) así como checar problemas de calidad.

Para poder evaluar térmicamente una formulación, debe evaluarse y desarrollarse el método adecuado de análisis, el cual depende de las estabilidades térmicas de las distintas sustancias que constituyen una formulación.

En el caso de las formulaciones de PVC, el método de análisis dependerá de lo siguiente:

- 1) Estabilidad Térmica de la Resina de PVC
- 2) Estabilidad Térmica del Plastificante
- 3) Estabilidad Térmica del Estabilizador en la Resina de PVC

Dentro de este estudio se tiene como objetivo desarrollar los métodos adecuados para evaluar las formulaciones A y B anteriormente descritas por medio del análisis termogravimétrico. (TGA).

## 1) CONDICIONES

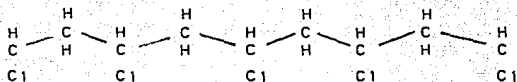
En los análisis termogravimétricos realizados a fórmulas de PVC lo que se busca es encontrar la temperatura a la que se comienza a perder el plastificante, y la temperatura a la cual se comienza a degradar el PVC con el objeto de diseñar un método de análisis que permita obtener una gráfica de porcentaje en peso de la muestra contra temperatura, en donde se observan, tanto la pérdida del plastificante, como la degradación del PVC mediante una curva en donde se ejemplifiquen dichos cambios.

Debido a los factores antes mencionados, el desarrollo del método adecuado se torna un poco complicado, sobre todo cuando las temperaturas de descomposición de PVC y plastificante se encuentran en rangos similares, por lo que se tiene que recurrir a la experimentación sucesiva de este tipo de análisis.

## 2) QUIMICA DE LA ESTABILIZACION

La acción nociva del calor y la luz, encontrada durante la vida de un producto plástico de vinilo, da lugar a cambios de color y de las características físicas de la composición de vinilo inestabilizado.

Estudios por rayos X y análisis químicos, han demostrado la siguiente estructura del cloruro de polivinilo:



### 3) DEGRADACION POR EL CALOR

Al calentar las resinas de cloruro de polivinilo a 80°C y, continuando con el aumento de temperatura, se producen una serie de cambios en el color de éstas; esta reacción produce primero una coloración amarillo clara, la cual cambia rápidamente a amarillo oscuro, a anaranjado, a café rojizo y, finalmente hasta un negro carbonizado. El desprendimiento de HCl durante esta reacción, sugiere que se ha degradado el polímero por la eliminación del cloro en combinación con un hidrógeno tomado de un carbón adyacente.

La continua degradación por calentamiento lleva irremediablemente a una oxidación total del polímero.

Sobre esta base se tiene la hipótesis de que la forma más simple de la degradación de cloruro de vinilo por el calor, procede a través del rompimiento, al azar, de una molécula de HCl, favorecido por un átomo de cloro con un vecino de hidrógeno.

Actualmente, el mecanismo de la degradación no está muy esclarecido, llevándose a cabo simultáneamente otra clase de reacciones. Las curvas características de absorción de la luz, muestran una cima en 1730<sup>Å</sup>, lo cual indica la presencia de grupos carbonilo (C=O) que se supone pueden formarse mediante una reacción de oxida-

ción en la estructura sin saturar, producida por el desprendimiento de HCl favorecido por las condiciones de presión y temperatura en la reacción.

#### 4) DEGRADACION POR LA LUZ

Para procesar a los compuestos de cloruro de polivinilo, se sujetan a temperaturas altas, y por lo tanto, en el producto terminado al exponerlo a la luz, se presenta cierta insaturación en las moléculas. Este grupo de dobles ligaduras absorbe la luz entre los límites de los rayos ultravioleta. Esta absorción de la luz origina la energía suficiente para activar al polímero favoreciendo la oxidación y la pérdida de HCl. Como la luz ultravioleta es un catalizador oxidante, es factible que esta sea la causa de la degradación al exponer un compuesto vinílico a la luz. Los efectos del calor y la luz están sumamente relacionados sobre los compuestos vinílicos y los dos originan una oxidación y una pérdida de HCl; un compuesto vinílico conteniendo algún estabilizador puede tener resistencia al calor y a la luz, pero algunas veces un estabilizador puede dar resistencia al calor y no a la luz, o viceversa. Esto puede ser explicable debido a que generalmente existen reacciones secundarias con interferencias producidas por las cargas, pigmentos o plastificante con el estabilizador.

#### 5) REQUISITOS DE UN ESTABILIZADOR IDEAL

Puesto que el HCl en la reacción de deshidrocloración tiene una naturaleza autocatalítica durante la degradación, se hace necesario eliminarlo combinándolo químicamente. Para fines eléctricos del compuesto vinílico, es esencial que la combinación química no resulte en un conductor electrolítico, o sea, combinar al HCl en un producto insoluble y no ionizable. De todos los metales conocidos, solamente la plata, el mercurio en su forma mercuriosa y el plomo, forman cloruros insolubles; como resultado,

algunos compuestos de plomo son más prácticos y apropiados receptores de HCl, sin embargo, algunas veces no se recomienda el plomo y resultan más apropiados otros metales, como por ejemplo, el bario, cadmio, estaño y sodio.

En general, para la obtención de una estabilidad ideal, se requieren cuatro condiciones principales en el estabilizador:

1. Recepción de ácido clorhídrico
2. Molécula reactiva para las dobles ligaduras
3. Antioxidación
4. Filtración de la luz ultravioleta

Ningún estabilizador reúne todas estas características deseadas, pero mezclando convenientemente diversas clases, se llegan a obtener dichas condiciones para la estabilización.

## 7) ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS (TGA)

Dentro de los análisis termogravimétricos realizados para caracterizar las formulaciones de PVC, se encuentran los siguientes:

### FORMULACION A

#### METODO

COMPUESTO	RANGO TEMPERATURA	TIEMPO (Min)
PVC-250	(0° - 700°)°C	61
PVC-250	(0-250)°C (ISOTERMICO)	60
DOP	(0-400)°C	60
DOP	(0-250)°C (ISOTERMICO)	60
PVC-620	(0-700)°C	92
(FORMULACION A)	(0-245)°C (ISOTERMICO)	50

## FORMULACION B

### METODO

COMPUESTO	RANGO TEMPERATURA	TIEMPO (Min)
PVC-250	(0-700)°C	61
PVC-250	(0-250)°C (ISOTERMICO)	60
DIDP	(0-250)°C (ISOTERMICO)	60
DIDP	(0-400)°C	60
PVC 700	(0-700)°C	92
(FORMULACION B)	(0-250)°C (ISOTERMICO)	38

Como podrá haberse notado en función de los análisis realizados, para la caracterización de las formulaciones fue necesario evaluar térmicamente al PVC y al plastificante por separado para poder desarrollar el método adecuado de caracterización para ambas formulaciones.

Después de haber realizado varias pruebas termogravimétricas, se pudo desarrollar el método adecuado de caracterización.

## 8) METODOS DE CARACTERIZACION

### FORMULACION A

Para caracterizar adecuadamente cualquier formulación del tipo A con 36% de plastificante (DOP), se requiere calentar la muestra a 250°C y mantenerla a esta temperatura (isotérmicamente) por un lapso de 50 minutos, período en el cual el plastificante se evapora totalmente de tal forma que en la gráfica del análisis termogravimétrico se pueda apreciar este cambio. Posteriormente, se comienza a aumentar la temperatura gradualmente hasta llevar a los 700°C temperatura a la cual todo el PVC se degrada quedando únicamente un remanente de este de aproximadamente un 8% ó 7% más el porcentaje de cargas y aditivos los cuales a esta temperatura quedan intactos casi en su totalidad.

En el caso del tipo A, éste lleva un 16% de cargas y aditivos de los cuales se pierde del 1 al 2%. En la siguiente gráfica puede observarse la curva obtenida en el análisis térmico para este método. (Página 67)

Como anteriormente se ha mencionado, la formulación A es la siguiente:

COMPUESTO	PORCENTAJE
Resina PVC	47.37%
Plastificante (DOP)	36.40%
Cargas y Aditivos	16.0%
	<hr/>
	100.0%

Como se puede apreciar en la tabla de porcentaje en peso de la muestra contra la temperatura y el tiempo, quedará un remanente de 21 a 22 por ciento en peso de la muestra total, lo que constituye el 15% de las cargas más 1% que se pierde y un remanente de 7% de PVC degradado.

#### 9) FORMULACION B

Para caracterizar formulaciones del tipo B con 24% de plastificante, es necesario calentar la muestra a 250°C y mantenerla a esta temperatura (isotérmicamente) por un lapso de 38 minutos, período en el que el plastificante se pierde completamente de tal forma que en el análisis termogravimétrico se puede apreciar este cambio. Posteriormente se comienza a aumentar la temperatura hasta los 700°C, temperatura a la cual la resina de PVC se degrada totalmente quedando solo un remanente de 7% más las cargas y aditivos, los cuales no se pierden a esta temperatura.

Como anteriormente se ha mencionado, la formulación del tipo B es la siguiente:



COMPUESTO	PORCENTAJE
RESINA (PVC)	59.88%
PLASTIFICANTE	24.0%
CARGAS Y ADITIVOS	16.0%
	<hr/>
	100.00%

Como podrá apreciarse en la tabla de porcentaje en peso de la muestra contra temperatura y tiempo, quedará un remanente de 23 a 24 por ciento en peso de la muestra total lo que constituye el 16% de las cargas más un 7% de remanente de PVC. (Página 67)

En las gráficas mostradas a continuación para las formulaciones A y B respectivamente, se podrá apreciar perfectamente el punto en donde se pierde el plastificante y comienza a degradarse el PVC (resina).

Además, se puede observar que el punto de pérdida de plastificante corresponde con el porcentaje en peso en la formulación.

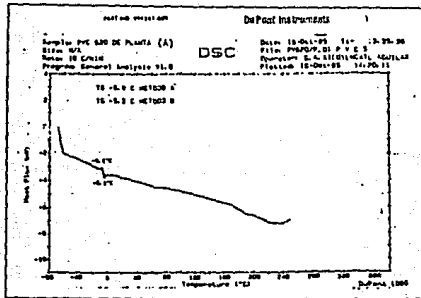
Por otro lado, es importante mencionar la influencia del estabilizador en la resina de PVC, pues con la ayuda de este estabilizador el PVC resiste mucho más térmicamente que sin el.

En las gráficas a continuación, se puede observar como la resina de PVC sin estabilizador se degrada completamente a 250°C isotérmico 1 hr. a diferencia en la prueba a la formulación, el PVC resistió perfectamente la prueba más drástica que fue la formulación A en donde la muestra se mantuvo a 245°C isotérmico durante 50 minutos (como podrá observarse).

#### GRAFICAS EVALUADAS

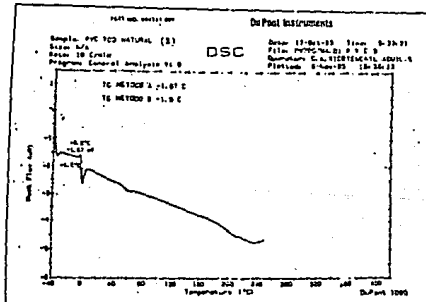
A continuación se describen los análisis de "Tg" y termogravimétricos descritos en los puntos V.2.1. y V.2.2. respectivamente.

GRAFICA V.1



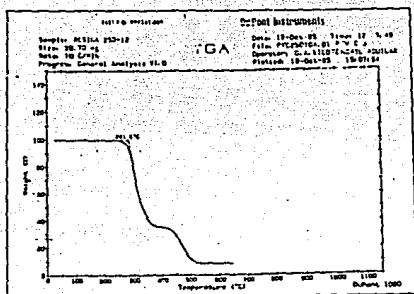
Evaluación de la Temperatura de Transición Vítrea del PVC formulado con Plastificante (DOP) y aditivos para aplicaciones en compuestos aislantes -- (Formulación A).

GRAFICA V.2



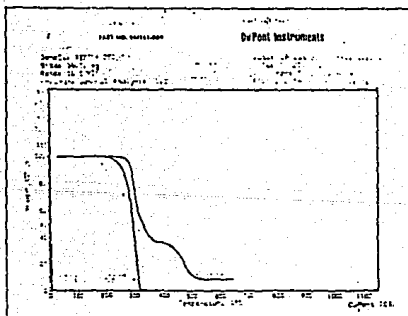
Evaluación de la Temperatura de Transición Vítrea del PVC formulado con Plastificante (DOP) y aditivos para aplicación en compuestos aislantes - (Formulación B).

GRAFICA V.3



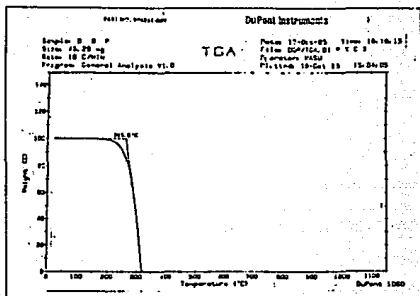
Estabilidad Térmica de la Resina de PVC, graficando pérdida de peso en función de la temperatura.

GRAFICA V.4



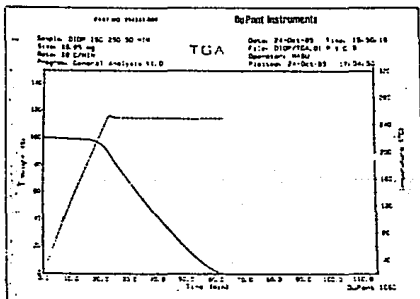
Estabilidad Térmica de la Resina de PVC con respecto al DOP.

GRAFICA V.5



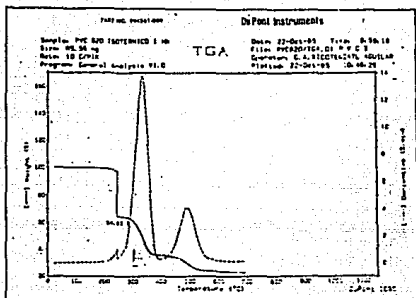
Estabilidad Térmica del DOP (graficando pérdida de peso en función de la temperatura).

GRAFICA V.6



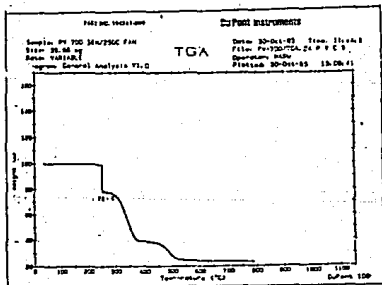
Estabilidad térmica del DIDP, graficando pérdida de peso en función de la temperatura.

GRAFICA V.7



Estabilidad Térmica de la Formulación A.  
Pérdida de Peso contra Temperatura.

GRAFICA V.8



Estabilidad Térmica de la Formulación B.  
Pérdida de Peso en función de la Temperatura.

## CAPITULO VI

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

De acuerdo con el estudio realizado, podemos considerar que los objetivos trazados dentro de este trabajo fueron cubiertos.

En este capítulo discutiremos los resultados obtenidos en la evaluación experimental de la temperatura de transición vítrea "Tg", comparándolos con aquellos obtenidos teóricamente.

#### VI.1 PORCENTAJES DE ERROR

El porcentaje de error se basa en la diferencia o desviación de los valores experimentales con respecto a los valores teóricos.

El porcentaje de error se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$\% E = \frac{\text{Valor teórico} - \text{Valor experimental}}{\text{Valor teórico}} \times 100$$

En la tabla siguiente pueden verse los resultados de estos porcentajes en base al plastificante.

PORCENTAJE DE PLASTIFICANTE (DOP)	PORCENTAJES DE ERROR
10	0.93
16	0.50
20	0.73
30	3.92
40	2.11
50	1.54

Como puede observarse el porcentaje de error es relativamente pequeño, por lo que podemos concluir que el modelo utilizado si cumple con el objetivo en este trabajo.

Cabe señalar que el porcentaje de error aumenta a medida que aumenta el porcentaje de plastificante, como puede observarse en los porcentajes del 10 al 40 P.C. Con lo que respecta a la formulación con 50% de plastificante, ésta no cumple con la tendencia de los demás resultados. Lo que puede atribuirse a una inexacta medición del valor de "Tg" debido a problemas de absorción de plastificante por parte de la resina de PVC para concentraciones elevadas de plastificante, lo cual repercute en el análisis experimental.

## VI.2 AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS

Los resultados obtenidos experimentalmente de la "Tg" se ajustaron por mínimos cuadrados, quedando de la siguiente manera:

$$y = mx + b$$

$$Tg = m (\%P) + b$$

Tg = Temperatura de transición vítrea

m = Pendiente

%P = Porcentaje de plastificante

b = Constante

## RESULTADOS

$$R = 0.9623 \quad M = 344.82 \quad B = -190.934$$

### VALORES EXPERIMENTALES CONTRA PROYECTADOS

EXPERIMENTALES Tg°K	PROYECTADOS Tg°K	APROXIMACION	PORCENTAJE PLASTIFICANTE
328.9	325.72	97%	10%
316.8	314.27	99%	16%
307.1	306.63	99%	20%
277.7	287.53	96%	30%
365.5	268.44	98%	40%
250.0	249.35	97%	50%



Como podrá observarse los valores proyectados son bastante aproximativos con respecto a los valores experimentales.

### V1.3 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA "Tg" Y ESTABILIDAD TERMICA

Dentro de los análisis térmicos descritos en el Capítulo V, podemos mencionar como conclusión la gran importancia que tiene el poder sustentar los resultados de un análisis por métodos de evaluación diferentes, como lo es el de la evaluación de la "Tg" y el análisis termogravimétrico.

La temperatura de transición vítrea "Tg" y la estabilidad térmica son propiedades que para efectos de producción y control de calidad presentan un gran vínculo. La estabilidad térmica de una determinada formulación de PVC evaluada mediante análisis termogravimétrico, nos permite conocer los porcentajes de los componentes de una formulación. Estos porcentajes pueden ser a su vez correlacionados con la temperatura de transición vítrea "Tg" de una formulación dada.

#### **- EJEMPLO -**

Supongamos que tuvieramos un rechazo de un cable en control de calidad producido por fallas eléctricas debido a baja resistencia mecánica. Este cable con aislamiento de PVC presenta en su formulación un 36% de plastificante "D.O.P." (Formulación A) y que de acuerdo a la formulación del compuesto, éste no debería presentar falla alguna, por lo que tiene que caracterizarse para conocer cual fue la falla a través del siguiente análisis:

- 1) Como medida de control de calidad se evalúa la temperatura de transición vítrea "Tg" del compuesto.
- 2) Se realiza un análisis termogravimétrico para obtener los porcentajes exactos de los componentes de la formulación.

- 3) Con el porcentaje de plastificante, se evalúa la temperatura de transición vítrea "Tg" teóricamente, lo que permite tener una buena orientación respecto al resultado obtenido experimentalmente. De esta manera puede conocerse si el compuesto está mal fabricado, ya sea por errores de proceso o por carencia de sus componentes.

Así pues, el caracterizar una formulación en laboratorio permite conocer las condiciones exactas de proceso a las que debe someterse un compuesto de producción.

#### VI.4. INTERPRETACION DE RESULTADOS

Para concluir, es muy importante remarcar y tomar en cuenta que todos los valores obtenidos experimentalmente a lo largo de este estudio han sido obtenidos para condiciones específicas de proceso, y por otro lado fueron evaluadas con materias primas con propiedades específicas. Por esto motivo, los resultados obtenidos no deberán ser generalizados como absolutos, sino únicamente podrán ser utilizados de una manera comparativa para estudios similares.

**ANEXO 1**

## ANEXO I

En este anexo, se mencionan los problemas acontecidos para la evaluación de la Temperatura de Transición Vítrea cuando se tienen mezclas no homogéneas de resinas de PVC + Plastificante debido, principalmente a un mal control de la Temperatura.

Las primeras mezclas realizadas dentro de este estudio, mostraron resultados poco satisfactorios de la Temperatura de Transición Vítrea comparados, tanto con los valores teóricos, como con los experimentales obtenidos en este estudio. Dentro de los análisis obtenidos se pudieron apreciar problemas de mezclado, ya que para una misma muestra hubo varios cambios de "Cp", lo que significa que debido al mal mezclado, de la resina de PVC presentó diferentes absorciones de plastificante y, consecuentemente diferentes valores de "Tg" en la muestra. Por otro lado, en otros análisis se demostró que la absorción del plastificante no era el adecuado, ya que los valores obtenidos para un porcentaje dado eran de poca validez.

Debido a este tipo de problemas se consideró que el problema radicaba en que durante el mezclado no se tenía un control adecuado de la temperatura y del mezclado, las mezclas para un mismo porcentaje no eran iguales en cuanto a homogeneidad de absorción de plastificante.

a continuación se describen las consideraciones de adición más adecuadas para obtener formulaciones homogéneas.

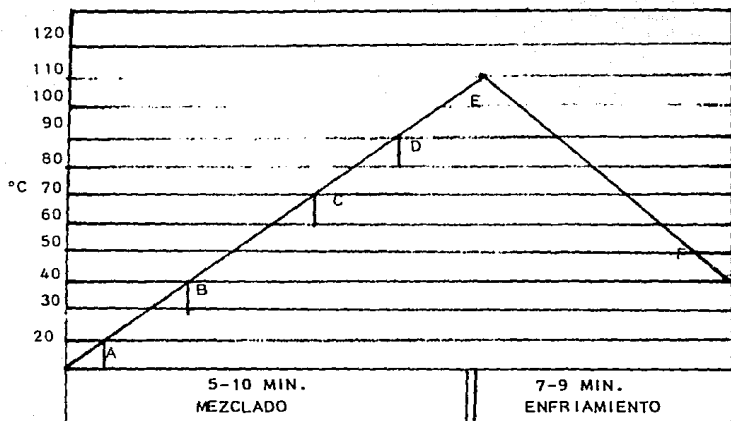
## CONSIDERACIONES DE ADICION

### INTRODUCCION

- Un aspecto muy importante para lograr una buena producción y acabado de un producto de PVC depende fundamentalmente de la adecuada preparación de un compuesto, considerando para ello una formulación balanceada y una correcta técnica de mezclado.
- El proceso de mezclado opera sobre el principio básico de que todos los ingredientes son incorporados y mezclados en una sola operación para un polvo seco cuando se utiliza resina de suspensión o masa, o bien, para producir una pasta o plastisol cuando se utiliza una resina de dispersión
- Ya que la operación de mezclado es un proceso intermitente, es muy importante seguir una técnica de mezclado adecuada y definida, con lo cual se debe lograr una mezcla homogénea y de calidad uniforme y consistente.
- Cada departamento de mezclado de las plantas que preparan mezclas de PVC, han instituido y desarrollado su propia técnica, reportando resultados positivos que cumplen con el objetivo del procedimiento que consiste en obtener un producto en forma de mezcla seca.

## GUIA PARA MEZCLAR

### PVC RIGIDO



-A: Cargar resina al mezclador y arrancar en baja velocidad.

-B: Calentar resina hasta 40°C - 45°C y agregar estabilizador y pigmento. Conectar alta.

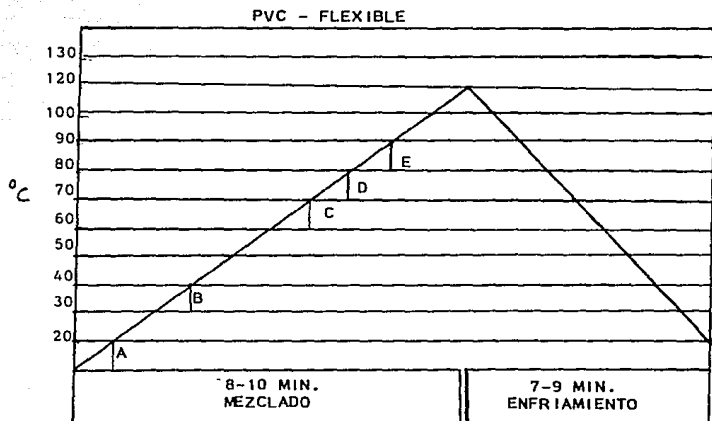
-C: Adición de modificador de impacto y ayuda de proceso.

-D: Adición de lubricantes a 90-100°C ó 20°C antes de llegar a la temperatura de descarga.

-E: Temperatura de descarga, 120°C ± 5°C.

-F: Temperatura de enfriamiento, 50°C ± 5°C.

## GUIA PARA MEZCLAR:



- A: Cargar resina al mezclador y arrancar en baja velocidad.
- B: Adición de estabilizador, mitad de plastificante y pigmento, conectar alta.
- C: Adición de la segunda mitad del plastificante.
- D: Adición de carga.
- E: Adición de lubricantes.
- F: Temperatura de mezclado,  $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ .
- G: Temperatura de enfriamiento,  $30^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ .

## ERRORES DE PROCESO DE MEZCLADO

En la siguiente tabla se puede observar la variación de los valores obtenidos experimentalmente con respecto con respecto a los valores teóricos y experimentales reportados en la bibliografía (Sherwood).

PORCENTAJE DE PLASTIFICANTE	VALORES DE "TG" EN "K"	
	TEORICO	EXPERIMENTAL BIBLIOGRAFIA
9%	335.3	338.0
20%	309.57	303.0
28%	292.89	250.0
40%	271.24	239.0
50%	268.2	223.0

Como puede observarse, los valores obtenidos para los diversos porcentajes de plastificante son bastante contradictorios y poco explicativos. Para el 50% de plastificante se reportaron dos valores del "Tg", ya que en la muestra analizada se obtuvieron dos cambios de "Cp", debido como ya se había mencionado, a una mala absorción de la resina.



**ANEXO 2**

## DESCRIPCION DE EQUIPO EXPERIMENTAL

En este anexo se describe el equipo utilizado para realizar las mezclas y los análisis térmicos.

Para realizar las mezclas y formulaciones se requiere el siguiente equipo de laboratorio:

- 1) Una balanza
- 2) Matríz de 800 ml para agregar plastificante
- 3) Plancha para calentar plastificante
- 4) Turbomezclador (HENSCHEL)
- 5) Termómetro digital

Para realizar los análisis de la Temperatura de Transición Vítrea y el análisis termogravimétrico, se utilizaron los siguientes módulos del Análisis Térmico (DUPONT).

- 1) CALORIMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)
- 2) ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)
- 3) NITROGENO LIQUIDO (MEDIO DE ENFRIAMIENTO)

## 1) CALORIMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO

Para la evaluación de la temperatura de transición vítrea, tanto de la resina como de los plastificantes, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) el cual se utiliza para detectar y cuantificar cambios en las propiedades físicas o químicas de una material producidos por cambios controlados de temperatura.

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) consta de una celda de plata que tiene en su base transferencia de calor. La celda cuenta con dos posiciones (muestra-referencia) donde se colocan las cazuelillas de prueba. El Diferencial de calor entre muestra-referencia es monitoreado por un termopar de cromel-constatan.

El equipo, así, ejecuta un programa de variación de temperatura pre-determinado en la celda, midiendo el gradiente térmico entre muestra-referencia y calcula el calor involucrado en la prueba.

Este equipo puede detectar y cuantificar:

- 1) "Temperatura de Transición Vítrea
- 2) Punto de fusión
- 3) Capacidad calorífica
- 4) Mezcla de polímeros
- 5) Otras

## 2) ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS TGA

Este equipo consta de una termobalanza. En un extremo del brazo se coloca la muestra en una cazuelilla. Esta se introduce en el horno, en donde se calienta

a una velocidad determinada y controlada. El otro extremo es controlado por dispositivos fotosensitivos que mantienen la posición original compensando la pérdida en peso de la muestra.

Este equipo puede detectar y cuantificar:

- 1) Estabilidad térmica
- 2) Composición cuantitativa en peso
- 3) Porcentaje de humedad

**NOTA:**

Es importante mencionar que para el análisis térmico de las mezclas de PVC con plastificante (DOP) SE ALIMENTO LA MUESTRA EN POLVO (DRY BLEND).

Para el análisis de las formulaciones, tanto en el DSC como el TGA, la muestra SE ALIMENTO EN PELLET.

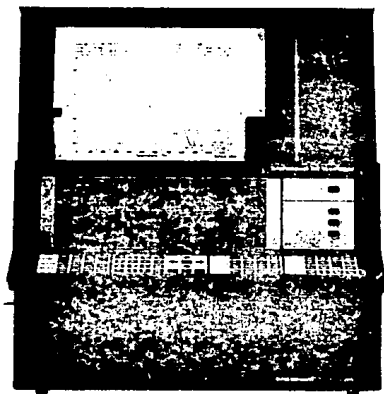
Para la interpretación de los resultados obtenidos tanto en el método de Calorimetría Diferencial de Barrido, como el Análisis Termogravimétrico, se utilizó una computadora, la cual se encuentra equipada con un graficador que transmite los resultados experimentales evaluados. (De esta manera, se obtuvieron todas las gráficas presentadas en este trabajo).

### 3) NITROGENO LIQUIDO

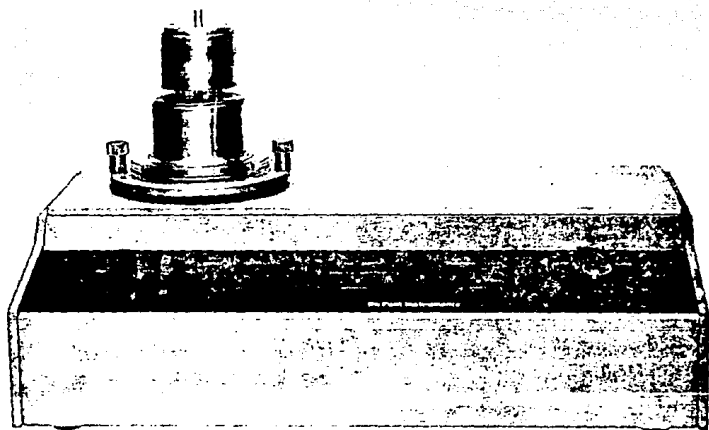
Para la evaluación de la "Tg" se utilizó una corriente de nitrógeno líquido de 75-85 ml/min., que además de utilizarse como medio de enfriamiento, se obtiene una atmósfera inerte y protege la celda contra el

ácido clorhídrico desprendido al calentarse el PVC a altas temperaturas.

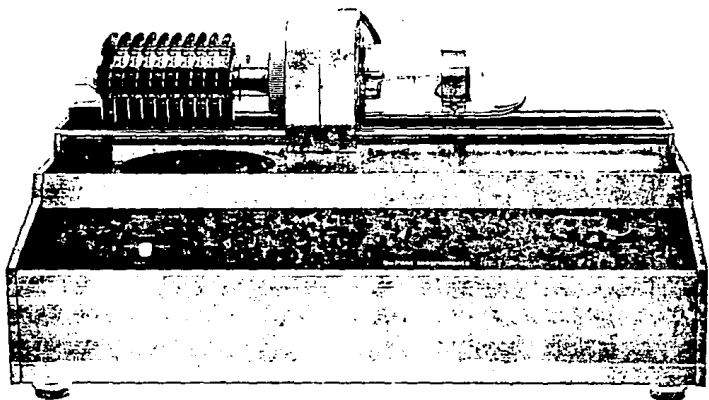
A continuación se pueden apreciar los módulos para realizar y medir cada análisis.



COMPUTADORA EQUIPADA CON UN GRAFICADOR PARA INTERPRETAR  
LOS DATOS OBTENIDOS DEL (DSC) Y (TGA) OBTENIDOS EN  
ESTE TRABAJO

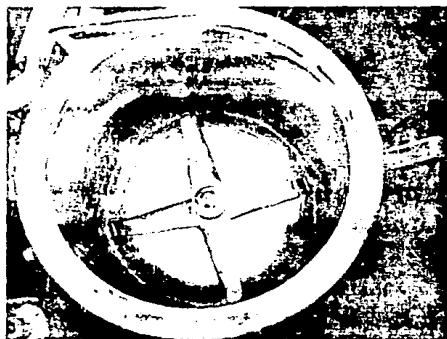


MODULO ANALIZADOR DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA  
"T<sub>g</sub>" (DSC)



MODULO ANALIZADOR DE PRUEBAS TERMOGRAVIMETRICAS (TGA).





**TURBOMEZCLADOR HENSCHEL UTILIZADO PARA REALIZAR LAS  
MEZCLAS DE RESINA PVC Y PLASTIFICANTES**

**BIBLIOGRAFIA**

AUTOR: EDITH A. TURI  
TITULO: THERMAL CHARACTERIZATION OF POLIMERIC MATERIALS  
EDITORIAL: ACADEMIC PRESS 1981

AUTOR: LEONARD NASS  
TITULO: ENCYCLOPEDIA OF PVC  
EDITORIAL: MARCEL DEKKER

AUTOR: FREDERICK R. EIRICH  
TITULO: SCIENCE AND TECHNOLOGY OF RUBBER  
EDITORIAL: ACADEMIC PRESS INC. 1982

AUTOR: HOBART H. WILLARD & JOHNSON A. DEAN  
TITULO: METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS  
EDITORIAL: COMPAÑIA EDITORIAL CONTINENTAL

AUTOR: ORVILLE J. SWEETING  
TITULO: THE SCIENCE & TECHNOLOGY OF POLYMER FILMS  
EDITORIAL: YALE UNIVERSITY

AUTOR: J. HASLAM & H.A. WILLIS & D.C.M. SQUIRREL  
TITULO: IDENTIFICATION AND ANALYSIS OF PLASTICS  
EDITORIAL: HEYDEN

AUTOR: I. MELLAN (POLYCHROME CORPORATION)  
TITULO: POLYMER MIXING TECHNOLOGY  
EDITORIAL: PERGAMON PRESS N.Y.

AUTOR: PAUL F. BRUINS  
TITULO: PLASTICIZER TECHNOLOGY  
EDITORIAL: REINHOLD PUBLISHING CORPORATION 1965

AUTOR: IBER MELLAN  
TITULO: THE BEHAVIOR OF PLASTICIZERS  
EDITORIAL: PERGAMON PRESS 1971

AUTOR: A.P. GRAY  
TITULO: PURITY DETERMINATION BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY  
EDITORIAL: THE PERKIN ELMER CORPORATION. VOL. 16 Nº 3.

AUTOR: FREED W. BILLMEYER  
TITULO: TEXTBOOK OF POLYMER SCIENCE  
EDITORIAL: 1962 CHEMICAL SOC.

AUTOR: PAUL E. WILLARD  
TITULO: POLYMER CHARACTERIZATION BY THERMAL METHODS OF ANALYSIS  
EDITORIAL: JEN CHIV. MARCEL DEKKER, NEW YORK 1974

AUTOR: BRYANT W.M.D. F.W.  
BILLMEYER JR. L.T. J.T. ATKINS  
CHEM. SOC. 81,3219 (1959)  
FARBENFABRIKEN BAYER  
A.G. LEVERKUSEN  
NOV. 1982  
BAYER CO.

AUTOR: J.D. FERRY  
TITULO: VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMERS, 2ND EDITION.  
EDITORIAL: WILEY, NEW YORK 1962

AUTOR: A.V. TOBOLSKY  
TITULO: PROPERTIES AND STRUCTURE OF POLYMERS  
EDITORIAL: WILEY, NEW YORK 1960

AUTOR: WILLIAM P. BRENNAN  
TITULO: T<sub>g</sub> AND PLASTICIZERS  
EDITORIAL: PERKIN ELMER CORPORATION  
NORWALK, CONN. 06856

AUTOR: O'NEILL, M.J.  
TITULO: MEASUREMENT OF SPECIFIC HEAT FUNCTIONS BY DIFFERENTIAL  
SCANNING CALORIMETRY  
EDITORIAL: ARAL. CHEM. 38, 1331 (1966)

AUTOR: GRAY, A.P.  
TITULO: RAPID HEAT CAPACITY MEASUREMENT OF POLYMERS  
EDITORIAL: POLYM. PREPR. ACS. DIV. POLYM. CHEM., 6(2)956 1966

AUTOR: DUNLAP, L.H., FOLTS, C.R., AND MITCHELL, A.G.  
TITULO: SPECIFIC HEATS OF POLY (VINYL CHLORIDE) COMPOSITIONS  
EDITORIAL: J. POLY SCI: POLI. PHYS, ED. 10, 2223 (1972)

AUTOR: ROSIN, H., DAREN, S.L.J., ASSHER, M., AND VAFAI, D.  
J. APPL. POLY. SCI., 16, 1687 (1972)