

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



**NORMALIZACION DE LA RESINA DE PVC Y
DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE
ALGUNAS VARIANTES DE OPERACION EN
UN PROCESO DE MANUFACTURA**

T E S I S
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A**

DANIEL ALBERTO DELGADILLO GARCIA

México, D. F.

1979



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 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.

TESIS 1979

M. C. 98

DE _____

FECHA _____

PROC. _____

CA _____



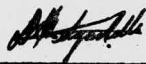
JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	<u>DR. HELIO FLORES RAMIREZ</u>
VOCAL	<u>M. EN C. NATALIA DE LA TORRE ACEVES</u>
SECRETARIO	<u>M. EN C. ABELARDO GARCIA LEON</u>
1er. SUPLENTE	<u>DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA</u>
2do. SUPLENTE	<u>DR. JOSE BELLIDO VELASCO</u>

Sitio donde se desarrollo el tema:

CENTRO DE INVESTIGACION DE MATERIALES. UNAM.

Nombre completo y firma del sustentante:


Daniel Alberto Delgadillo Garcia

Nombre completo y firma del asesor
del tema:

Abelardo Garcia Leon

CONTENIDO

Pag.

PRIMERA PARTE

OBJETIVOS	1
I. INTRODUCCION	4
I.1. IMPORTANCIA DEL PVC EN MEXICO (CLORURO DE POLIVINILO)	5
I.2. HISTORIA	7
II. ESTRUCTURA DEL PVC	11
II.1. SOLUBILIDAD DEL PVC	13
II.2. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL PVC	14
II.3. TABLAS DE PROPIEDADES DEL PVC	18
III. USOS DEL PVC	23
III.1. FABRICACION DE PRODUCTOS DE USO FINAL A BASE DE PVC	25
IV. POLIMEROS	27
IV.1. POLIMERIZACION	30
IV.2. MECANISMO DE REACCION	32
IV.3. TECNICAS EN LA POLIMERIZACION	35
IV.4. DIAGRAMAS DE PROCESO DE LA POLIMERIZACION DEL CV (CLORURO DE VINILO)	37
V. PROPIEDADES DEL CV	44
V.1. METODOS DE OBTENCION DEL CV	45
V.2. PRINCIPALES PRODUCTORES DE CV EN MEXICO	50
V.3. TABLA DE DESARROLLO DEL CV	52
V.4. PRINCIPALES PRODUCTORES DE CV EN EL MUNDO	55
V.5. LICENCIADORES DE PROCESO DEL CV	58
V.6. COPOLIMEROS Y SUS CARACTERISTICAS	59

	Pag.
VI. PRODUCCION DE PVC EN MEXICO Y PRODUCTORES	60
VI.1. TABLA DE DESARROLLO DEL PVC EN MEXICO	61
VI.2. PARTICIPACION RELATIVA DEL PVC EN LA PRODUCCION DE RESINAS SINTETICAS EN MEXICO	63
VI.3. TABLA DE DESARROLLO DE LAS EMPRESAS PRODUCTORAS DE PVC	64
VI.4. PRONOSTICO DE MERCADO DEL PVC	65
VI.5. TABLA DE DEMANDA DEL PVC DE 1979-1985	76
VI.6. ANALISIS DE MERCADO	76
VII. NORMAS NACIONALES PARA TUBERIA Y MANGUERAS DE PVC	80
VII.1. NORMAS NACIONALES PARA CONTROL DE CALIDAD DE LA RESINA DE PVC	81
VII.2. NORMA DE DESIGNACION	81
VII.3. RESULTADOS DE LA NORMALIZACION DE LAS RESINAS DE PVC FABRICADAS EN MEXICO	86
VII.4. CLASIFICACION DE LAS RESINAS ANALIZADAS	94
VII.5. TABLA DE COMPARACION DE LAS RESINAS ANALIZADAS	95
VIII. RESULTADOS DE LA CROMATOGRAFIA POR PERMEACION EN GEL DE LAS RESINAS ANALIZADAS	96
IX. RESULTADOS DEL ANALISIS POR ABSORCION EN EL ESPECTROFOTOMETRO DEL INFRARROJO EN LAS MUESTRAS ANALIZADAS	101
X. DIFERENCIAS ENTRE LAS RESINAS DE PVC	102
SEGUNDA PARTE	
XI. PESO MOLECULAR	104
XII. VISCOSIMETRIA	109
XII.1. DETERMINACION DE VISCOSIDADES INTRINSECAS EN RESINAS DE PVC ANALIZADAS	115
XII.2. DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES VISCOSIMETRICOS.	116
XII.3. DETERMINACION DEL NUMERO DE VISCOSIDAD Y DE "K" EN LAS MUESTRAS ANALIZADAS	117
XIII. REOLOGIA	121

	Pag.
XIII.1. IMPORTANCIA INDUSTRIAL DE LA REOLOGIA	125
XIII.2. SIMULACION DEL PROCESO DE MANUFACTURA INDUSTRIAL DE TUBERIA DE PVC	127
XIII.3. PRUEBAS REOLOGICAS REALIZADAS EN LAS MUESTRAS DE PVC ANALIZADAS	135
XIII.4. VARIABLES DE PROCESO A ANALIZARSE	138
XIII.5. RESULTADOS-GRAFICAS	139
XIII.6. VARIABLES DE PROCESO RECOMENDADAS PARA MANUFACTURAR RESINAS	154
XIII.7. ANALISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REOLOGICAS	155
XIV. PRUEBAS DE TENSION A RESINAS ANALIZADAS	158
XIV.1. CARACTERISTICAS DE ESPECIMENES DE PRUEBA	159
XIV.2. RESULTADOS-GRAFICAS	160
XV. CROMATOGRAFIA POR PERMEACION EN GEL A MUESTRAS ANALIZADAS	185
XV.1. METODO DE PERMEACION EN GEL	185
XV.2. DESCRIPCION DE LOS PROCESOS A QUE FUE SOMETIDA LA RESINA DE PVC PARA SIMULAR LA OBTENCION DE TUBERIA	190
XV.3. METODO DE EXTRACCION DEL PLASTIFICANTE EN COMPUESTOS A BASE DE PVC	195
XV.4. METODO DE EXTRACCION DE LA RESINA DE PVC DE UN COMPUESTO A BASE DE PVC	196
XV.5. RESULTADOS	199
XVI. DISCUSION DE RESULTADOS	204
XVII. CONCLUSIONES	210
XVIII. BIBLIOGRAFIA	213

Presidop.

eu serie.

Pipas

Depositor base

*2000
3000*

decano

Presiba

AGRADEZCO A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE
HICIERON POSIBLE ESTE TRABAJO, EN PARTICULAR

SRITA. ROCIO ARCINIEGA

Tubos Flexibles

SRA. AMIRA MARIN

Amitub

ABELARDO GARCIA LEON

CIM

CON TODO CARINO PARA MIS PADRES

SR. DANIEL DELGADILLO

SRA. CELIA DELGADILLO

OBJETIVOS DE TESIS

Se divide esta tesis en dos partes. En la primera de ellas se propone, y se lleva a cabo un estudio para normalizar el homopolímero cloruro de polivinilo (PVC) que actualmente se fabrica en México. En la segunda parte se trata de correlacionar cualitativamente un parámetro importantísimo dentro del campo de las macromoléculas como es el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de un polímero, con algunas de sus propiedades mecánicas. También se analizará la influencia que tienen las variables de proceso en las propiedades mecánicas, y de qué manera afectan dichas variables al peso molecular promedio y a su distribución de pesos moleculares.

JUSTIFICACION DE REALIZACION

Para justificar la realización y el análisis de esta tesis, en la primera parte se analiza la importancia, la trascendencia y la utilidad que puede aportar la elaboración de este estudio.

PLANTEAMIENTO DE REALIZACION

Para conocer la importancia del material a estudiar, se-

realizó una recopilación bibliográfica de las propiedades físicas y químicas del PVC, así como sus procesos de manufactura y usos finales. También se incluye un estudio de Pronóstico de Mercado (ó Proyección de la Demanda) de la resina virgen. Se cuantifica el lugar y la aportación que ocupa dentro del consumo y producción de resinas sintéticas en México.

Ya que es muy grande y muy amplio el campo de utilización del PVC, se estudió y se analizó el campo de aplicación del PVC en las diferentes industrias en los últimos años, para poder canalizar y encauzar los objetivos de esta tesis. Se encontró que el mayor índice de crecimiento en consumo de resina de PVC en las diferentes industrias que utilizan al PVC como materia prima es en la manufactura de tubería de plástico. Por lo tanto, en la segunda parte se analizan dos formulaciones a base de PVC para obtener tubería de plástico.

Para conocer la utilidad y el por qué de la normalización de la resina de PVC, dentro de la primera parte se encuentran todas las normas nacionales existentes para el control de calidad de la tubería de plástico, así como también todas las normas nacionales existentes para el control de calidad de la resina virgen, la cual es materia prima en la elaboración de dicha tubería.

Junto con este estudio de normalización se analizan las curvas de distribución de pesos moleculares de las resinas --

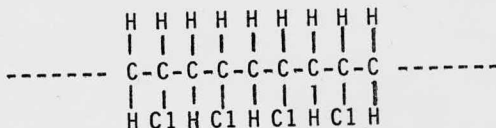
analizadas, así como sus espectros de absorción en el Infrarrojo.

En la segunda parte se trata de simular en un equipo de laboratorio el proceso de manufactura de tubería de plástico que se realiza en la industria. Esta simulación se lleva a cabo en las mismas condiciones de operación que en la industria, y se realiza un análisis de la influencia de algunas de las variables de proceso en las propiedades mecánicas del "producto manufacturado". Se trata asimismo de explicar y correlacionar de una manera cualitativa la "calidad" de dichas propiedades mecánicas con el cambio o la transformación de los pesos moleculares de las cadenas poliméricas.

I. INTRODUCCION

El cloruro de polivinilo (PVC) es una resina de tipo termoplástica que resulta de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo.

El PVC tiene la siguiente estructura:



Ha llegado a ser muy importante en la industria del plástico debido a su alta resistencia química, y también debido a que es soluble sólo en unos cuantos disolventes. Con la incorporación de plastificantes se puede preparar PVC desde rígido hasta semielástico. Formando copolímeros crecen notablemente sus propiedades y usos. (14)

El PVC es uno de los materiales sintéticos más versátiles en la actualidad.

Los usos y aplicaciones del PVC son numerosos y variados. Existen desde productos suaves, flexibles y elásticos parecidos al hule, hasta productos duros y rígidos. Combina cualidades sobresalientes como son su alta resistencia y tenacidad con una baja densidad, la cual varía desde 1.35 para --

PVC rígido hasta 0.35 para PVC rígido celular, es inmune al ataque de numerosas sustancias químicas, y posee cualidades sobresalientes para soportar el intemperismo.

Adecuadamente formulado es notable su propiedad dieléctrica, no hay limitación en pigmentarlo. Se le puede formular sin dificultad para obtener productos opacos, transparentes y aún con aspecto de cristal. Sus cualidades físicas pueden ser variadas significativamente por una selectiva combinación de polímeros, plastificantes y otros aditivos para lograr una gama de plásticos flexibles, semiflexibles y rígidos. (14)

I.1. IMPORTANCIA DEL PVC EN MEXICO.

En México el PVC se produce desde 1953, y en los últimos 10 años alcanzó un crecimiento de 15% promedio anual.

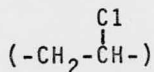
El PVC nació comercialmente en Alemania a principios de los años treinta y en los E.U. hacia el final de la misma década.

El PVC ocupa tanto en México como en todo el mundo un segundo lugar en consumo, tan sólo es precedido por el polietileno.

Es utilizado en diversas industrias como son la de la construcción, la de pinturas y esmaltes, la del calzado, la de fabricación de juguetes, la automotriz, la de envases, la

de fabricación de tubería, la del vestido, del mueble, de aislantes, de losetas para piso, en fin, ha llegado a competir y en muchas ocasiones a sustituir a materiales como la madera, los metales, el vidrio, la cerámica, las fibras, etc.

Los polímeros de PVC contienen la repetición de la Unidad



incluida en la adición a los copolímeros, cuyos monómeros más importantes son el vinilacetato, propileno, el cloruro de vinilideno, etc.

Actualmente existen en el país cinco empresas productoras con un 60% de capital mexicano que cubren toda la gama de tipos de resina utilizada comercialmente.

Por otra parte hay que ver la importancia del PVC en el consumo anual per cápita en los diferentes países como son:

Estados Unidos	9.71 Kg/cápita
Japón	9.5 Kg/cápita
México	1.2 Kg/cápita
Alemania Occ.	9.0 Kg/cápita
Italia	7.0 Kg/cápita
Argentina	2.0 Kg/cápita
Brasil	1.5 Kg/cápita

Por lo tanto se augura que crezca notablemente el uso del PVC en México, ya que se piensa seguir diversificando sus usos, y sobre todo estimular su uso en la construcción y en las zonas rurales (en las cuales no se cuenta con ningún pro-

ducto a base de PVC).

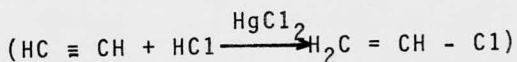
I.2. HISTORIA (22, 23)

La primera mención del PVC fue en 1872 por Baumann cuando él describió la formación de un polvo blanco por la acción de la luz solar sobre el cloruro de vinilo contenido en un tubo sellado. El no tenía idea de la composición del nuevo producto, pero al analizarlo se encontró con que no era soluble en muchos de los disolventes hasta entonces conocidos. La formación de un compuesto cuya fórmula era C_2H_3Cl había sido reportada anteriormente, en 1835, por Regnault. Pasaron 40 años sin que nadie mostrara interés alguno en realizar estudios sobre el cloruro de vinilo.

Se volvió a estudiar la potencialidad del cloruro de vinilo en Alemania a principios de siglo, ya que hubo una sobreproducción de acetileno (lo utilizaban para producir luz artificial). Esta sobreproducción trajo como resultado un abatimiento sustancial en el precio del acetileno alrededor de 1905. Debido a la abundancia de acetileno a precios económicos, Alemania puso en marcha un extenso programa de investigación para encontrar todos los posibles usos químicos que tuviera el acetileno.

En 1912 Klatte de Griesheim-Elektron registró una patente que trataba la manufactura del monómero de cloruro de vinilo

lo por medio de la reacción entre el acetileno y el cloruro de hidrógeno en presencia de un catalizador del tipo cloruro-mercúrico:



La formación del polímero por la acción de la luz ultravioleta fue confirmada, y en 1914 el uso de peróxidos orgánicos como aceleradores de la polimerización fue instituido.

Al mismo tiempo estaba trabajando sobre haluros de vinilo Ostromislensky en Rusia. El polímero estaba siendo usado como intermediario en un intento por producir hule sintético por dehidrocloración, usando alcohol y potasa en agua.

Ya se tenía confirmado que pocos solventes solubilizaban al PVC (se creía que era debido a las diferencias en los pesos moleculares).

Ostromislensky no continuó con sus estudios hasta después que emigró a los Estados Unidos.

En 1928 la publicación de gran número de patentes reveló que varios grupos industriales estaban trabajando sobre el PVC, y tres diferentes compañías habían descubierto que el procesamiento de los polímeros de cloruro de vinilo podían ser realizados por copolimerización de cloruro de vinilo con el acetato de vinilo para incrementar algunas de sus caracte-

rísticas. El verdadero descubrimiento fue hecho por Semon de la B.F. Goodrich que encontró que el PVC podía ser procesado y convertido en un producto de apariencia como la del hule, - mezclándolo y calentándolo con solventes de alto punto de ebullición.

El desarrollo industrial corrió paralelo en Estados Unidos y Alemania en los 30's. En 1931 apenas se empezó a estudiar en Inglaterra los procesos de manufactura del cloruro de vinilo y sus métodos de polimerización.

En Estados Unidos empezó la producción comercial a fines de 1930 por medio de la Unión Carbide y la B.F. Goodrich. Esta última junto con la General Electric desarrollaron el PVC-plastificado como aislante para alambres y cables. En 1932 se encontró la posibilidad de plastificar el PVC.

Durante la Segunda Guerra Mundial se hicieron estudios del PVC en Estados Unidos, Inglaterra y Alemania, pero todos ellos eran para manufacturar productos con fines bélicos, sólo hasta después del término de la Guerra floreció el uso del PVC en productos de uso doméstico.

En Europa todas las primeras plantas de PVC usaron la técnica de emulsión para la polimerización del monómero siguiendo técnicas parecidas a la de la manufactura del hule sintético. El proceso de polimerización en suspensión fue implantado en las primeras fábricas que hubo en Estados Uni-

dos, y sólo hasta 1943 el Reino Unido utilizó dicha técnica - debido a que requería que el PVC manufacturado tuviera buenas propiedades eléctricas.

La manufactura de copolímeros fue iniciada por la Unión-Carbide en Estados Unidos usando el proceso en solución. Estos materiales fueron desarrollados para reducir las dificultades en el procesamiento del homopolímero. Un grupo de copolímeros de PVC con ésteres acrílicos fue producido en Alemania durante la Segunda Guerra (por ejemplo el llamado - - TROLULLOID).

Para comprender la importancia del uso del PVC y su desarrollo tan acelerado se puede mencionar que la producción mundial de PVC en 1945 fue de 50,000 toneladas, mientras que en 1967 alcanzó a ser de 4,000,000 de toneladas.

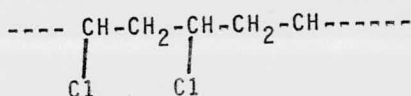
II. ESTRUCTURA DEL PVC

El cloruro de polivinilo es un polímero lineal y termo--plástico. La presencia del átomo de cloro causa un incremento en la atracción entre las cadenas moleculares, con lo cual se produce un incremento en la dureza y en la rigidez del polímero.

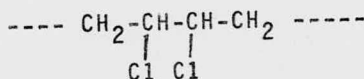
Debido también a la presencia del dipolo C-Cl el PVC es--bastante polar. (10)

Las cadenas moleculares pueden presentar los siguientes--arreglos (10), (45)

Cabeza-Cola



Cabeza-Cabeza,
Cola-Cola



Sin embargo el arreglo que predomina es el de cabeza-co--la.

Los rayos X indican que el PVC preparado por los métodos--industriales es sustancialmente amorfo, aunque presenta algo--de cristalinidad (5 a 10%). (10)

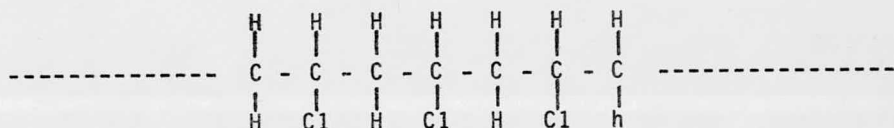
Se ha reportado que por análisis de las zonas cristali--

nas hay una distancia repetida de 5.1Å entre átomo y átomo de carbono, lo cual es consistente con la estructura sindiotáctica (alternante).

Por lo tanto el PVC tiene una estructura casi en su totalidad atáctica, pero posee algunos segmentos cortos que son -sindiotácticos (10,45).

La polimerización por radicales libres a bajas temperaturas (-40 °C) usando radiación o usando iniciadores altamente-activos como los alquil-boranos, incrementan favorablemente -la formación de estructuras sindiotácticas. (10)

EL PVC TIENE LA SIGUIENTE ESTRUCTURA:



En la práctica la molécula no es tan regular, sino algo-ramificada y los átomos de cloro están en su mayor parte irregularmente distribuidos alrededor de la cadena de carbón (distribución atáctica). De aquí que el PVC es principalmente un plástico amorfo que puede tener una baja proporción de material cristalino (10% aproximadamente). (22) Usando nuevas --técnicas de polimerización es posible en principio producir -un polímero estereo-regular. Con la mayor regularidad de la-estructura molecular, este tipo de PVC es altamente cristali-

no con un punto de ebullición arriba de 200°C. Debido al alto precio y a que se tienen mayores dificultades de proceso - éste tipo de PVC todavía no es explotado comercialmente.

Aún con plastificantes las resinas vinílicas están sujetas a la degradación cuando se sobrecalientan. Por ejemplo, - en el calandreo se expone a la resina a menor calor y esfuerzo mecánico que cuando se trata por extrusión o inyección. -- También no hay oportunidad para que el material se cuelgue -- en el equipo de calandreado. El sobrecalentamiento da como resultado la dechloración del PVC, liberando así el HCl, esto trae como consecuencia que en el equipo de procesado haya corrosión. La degradación es autocatalítica, con una pequeña cantidad de material descompuesto que esté presente se inicia la degradación. (17)

II.1. SOLUBILIDAD DEL PVC.

El parámetro de solubilidad del PVC es de 9.5, por lo tanto el polímero es resistente a los solventes no polares -- que tienen bajos parámetros de solubilidad. De hecho es muy limitada su solubilidad, los únicos solventes que son efectivos son aquellos que son capaces en alguna forma de interactuar con el polímero. (10)

Se sugiere que el PVC es capaz de actuar como un DEBIL DONADOR DE PROTONES, y así los solventes efectivos o que pue-

dan solubilizar a la resina son considerados como débiles receptores de protones. Estos incluyen a la ciclohexanona - - ($\delta = 9.0$) y al tetrahydrofurano ($\delta = 9.5$). (10)

SOLVENTES PARA PVC
DE ALTO PM (42)

Ciclohexanona, metilciclohexanona, dimetil-formamida, nitrobenzeno, tetrahydrofurano, óxido mesitílico.

SOLVENTES PARA PVC
DE BAJO PM (42)

Dipropilcetona, metilamilcetona, metil-isobutilcetona, acetnilcetona, metil-etilcetona, dioxano, cloruro de metileno.

Durante varios años el PVC ha ocupado la cuarta parte de la producción mundial de plásticos.

II.2. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL PVC. (22)

De todas las resinas vinílicas las de cloruro de vinilo se pueden obtener con el más alto punto de reblandecimiento. Tienen mejores condiciones mecánicas y mayor inercia frente a los agentes químicos; tienen además buenas propiedades eléctricas, y con los apropiados plastificantes resistencia a la flama. (12)

a) PVC RIGIDO.- Es rígido a la temperatura ambiente, es bastante duro y sin color. A bajas temperaturas llega a ser más duro y ligeramente frágil, de aquí que su dureza disminuye gradualmente cuando la temperatura se eleva. A 80°C llega a ser blando y elástico. En la región elástica el PVC puede-

ser moldeado rápidamente, y es entre 120 y 150°C cuando se --
moldea fácilmente por formación de vacío o doblándose simple-
mente. Arriba de 150°C la elasticidad decrece gradualmente y;
la plasticidad aparece. Alrededor de 170°C el PVC rígido lle-
ga a ser casi completamente plástico, y puede dársele forma -
arriba de esta temperatura por extrusión, moldeo, inyección o -
por calandreo. Alrededor de 180°C empieza a descomponerse rá-
pidamente, esto es acompañado con la separación del HCl y la -
decoloración de la resina. La descomposición puede ser dismi-
nuida añadiendo una pequeña cantidad de estabilizador. Las -
sustancias que pueden absorber la luz ultravioleta son emplea-
das cuando así se requiera, es decir, que servirán para incre-
mentar la resistencia a los cambios de la luz inducida; los -
antioxidantes también pueden ser añadidos. Como resultado de
estas adiciones, el PVC puede ser trabajado a temperaturas --
elevadas y tener una vida de servicio más larga.

Para aplicaciones tales como el envasado de alimentos y -
tuberías para agua la selección del estabilizador es restrin-
gida debido a que muchos estabilizadores (son a base de plo--
mo, de cadmio y bario) son tóxicos. Sin embargo los compues-
tos no tóxicos pueden ser hechos a base de epóxidos de zinc--
calcio y ciertos compuestos de dioctilos.

Comparado con muchos otros termoplásticos la resistencia
química del PVC es muy buena.

En particular es resistente a ácidos débiles, bases fuertes, alcoholes e hidrocarburos alifáticos. El PVC se hincha o se disuelve en cetonas, ésteres, hidrocarburos clorados e hidrocarburos aromáticos.

El PVC rígido llega a ser muy frágil a los 0°C. Esto restringe su uso en aplicaciones donde las fuerzas de tensión al impacto sean grandes.

La máxima temperatura de operación bajo carga para el PVC rígido es de 60°C.

Debido a su alto contenido de cloro (57%), el PVC es autoextinguible, al quemarse el PVC se desprende un olor muy penetrante y se forma una flama con humo (vapores de HCl).

b) PVC PLASTIFICADO.- Si los plastificantes son añadidos al PVC, el rango de productos obtenidos irá de semirrígidos a muy flexibles, dependiendo de la cantidad de plastificante añadido.

El PVC plastificado es una mezcla física, esto significa que el plastificante puede ser removido por extracción o evaporación. Puede ser exudado durante el proceso de manufactura como resultado de una composición incorrecta.

Los plastificantes tienen una gran influencia en las propiedades del PVC, entre otras: el módulo de tensión decrece, y la elongación (en %) aumenta. También la dureza y fragili-

dad va a ser determinada por el tipo de plastificante usado.- La resistencia química es también determinada por el plastificante.

La mayoría de las resinas vinílicas no son recomendadas para exposiciones continuas al calor por arriba de 72°C.

Algunas formulaciones de PVC son susceptibles al crecimiento bacterial. (22)

II.3. PROPIEDADES DEL PVC RIGIDO Y PLASTIFICADO A TEMPERATURA AMBIENTE. (22)

PROPIEDAD	(VALORES TIPICOS)		PVC PLASTIFICADO	NOTAS
	UNIDADES	PVC RIGIDO		
Densidad	g/cm ³	1.38-1.4	1.2-1.36	
Esfuerzo de tensión	kg/cm ²	500-600	150-200	32 DOP(1)
Elongación para ruptura	%	15	200-300	"
Módulo de elasticidad	kg/cm ²	30,000	13,000	25%
	"	30,000	500	50%
Tensión al impacto	kg-cm/cm ²	2	-	
Punto de fragilidad	°C	2	-16	20%
Distorsión al calentarse (VICAT)	°C	28-82	50-60	20%
Coefficiente lineal de expansión	°C ⁻¹	8 x 10 ⁻⁵	7-10x10 ⁻⁵	
Fuerza dieléctrica	kv/cm.	180	200-300	
Constante dieléctrica. (3)	..	3.2-3.4	3-9	
Factor de potencia. (3)	-	0.015-0.02	0.015-0.02	
Permeabilidad a gases (oxígeno)	ml/min/cm ² /seg) cm Hg x 10 ⁻¹⁰	0.5-1.2	6	23%
Absorción de agua	mg	20	20-100	

(1) Dioctil Ftalato

(2) Muy dependiente de la cantidad y tipo plastificante

(3) Dependiente de la temperatura, concentración del plastificante y frecuencia

Dentro de la gravedad específica o densidad que va de 1.38 a 1.4, ésta puede ser reducida a 1.16 con la incorporación de elastómeros altamente plastificados, o incrementada a 2 con la incorporación de minerales.

PROPIEDADES ESPECIFICAS

Densidad Relativa	1.2-1.16
Volumen específico (cm ³ /g)	0.036-.227
Calidad	Transparente-opaco
Posibilidad de ser coloreado	Ilimitado
Indice de refracción	1.544

PROPIEDADES TERMICAS

Calor específico (cal/g°C)	0.32-0.51
Coefficiente de dilatación térmica, 10 ⁻⁵ /°C	Variable según plastificante
Conductividad Térmica (cal/seg/cm ² /°C/cm)	3.9-4x10 ⁻⁴
Punto de reblandecimiento	Variable según plastificante.
Resistencia al calor continuo	80-100°C
Velocidad de Ignición Combustión	Muy lento

PROPIEDADES MECANICAS

Resistencia a la tensión (kg/cm ²)	352.1-633.8
% de alargamiento	2-500
Dureza brinell (bala de 2.5 mm.)	30-100 shore

PROPIEDADES ELECTRICAS

Resistividad volumétrica (Ω/cm)	0.88-2.6 x 10 ¹⁴
Resistencia dieléctrica a 60 cc:	
Tiempo corto (volt/mil)	600-2000
Paso a paso (volt/mil)	5.035
Constante dieléctrica a 60 cc	6.5-12
Constante dieléctrica a 1000 cc	5-6
Factor potencia a 60 cc	0.08-0.12
Factor de potencia a 1000 cc	0.10-0.16

PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

Efecto de la luz	ninguno
Efecto de envejecimiento	sin ser afectado
Efecto del agua:	
Fría	ninguno
Caliente	reblandecimiento
Absorción de agua (24 hs.)	0.05%
Efecto de los ácidos:	
ácidos débiles	ninguno
ácidos fuertes	ninguno
efecto de álcalis:	
débiles	ninguno
fuertes	ninguno
efectos de solventes orgánicos	Soluble en acetonas y <u>ésteres</u> .

Algo soluble en la mayor parte de los aceites, minerales, no-soluble en la gasolina.

REFERENCIA (4) (24)

NORMA ASTM

PVC RIGIDO

PVC PLASTIFICADO

PM ¹	Gravedad específica	D792	1.30-1.58	1.16-1.35
	Volumen específico (in ³ ./lb)	D792	20.5-19.1	23.8-20.5
	Esfuerzo de tensión (psix10 ³)	D638(D651)	6-7.5	1.5-3.5
	% de elongación	D638	2-40	200 - 450
	Módulo elástico de tensión(psix10 ⁵)	D638	3.5-6	-
	Esfuerzo de compresión (psix10 ³)	D695	8-13	0.9-1.7
	Esfuerzo de cedencia a la flexión (psix10 ³)	D790	10-16	-
	Tensión al impacto (ft-lb/in)	D256	0.4-20	-
	Dureza	D785	D65-85 shore	A50-100 shore
	Módulo elástico a la flexión (psix10 ⁵)	D790	3-5	-
Módulo de compresión (psix10 ⁵)	D695	-	-	
PT ²	Conductividad Térmica (cal/segcm-°Cx10 ⁻⁴)	D477	3.5-5	3-4
	Capacidad Calorífica (cal/g°C)	-	0.25-0.35	0.3-0.5
	Coefficiente de expansión térmica -- lineal (°C ⁻¹ x10 ⁻⁵)	D696	5-10.0	7-25
	Resistencia al calor continuo (°F)	-	130-175	150-175
PE ³	Temperatura de deflexión (°F a 66Psi)	D648	135-180	-
	Resistividad Volumétrica (-cm)	D257	7x10 ¹⁶	10 ¹¹ -10 ¹⁵
PO ⁴	Fuerza dieléctrica (volts/mil)	D149	350-1500	300-400
	Constante dieléctrica (a 60 cc)	D150	3.2-4	5-9
	Factor de disipación (a 60 cc)	D150	0.007-0.02	0.08-0.15
PO ⁴	Indice de Refracción (n _D)	D542	1.52-1.55	-
	Claridad	-	Transparente, traslúcido, ópaco	-
	% Transmitancia	-	76-82	-
	% Haze	-	8-18	-

<u>REFERENCIA</u>	<u>NORMA ASTM</u>	<u>PVC RIGIDO</u>	<u>PVC PLASTIFICADO</u>	
OP ⁵	% de Absorción de agua en 24 h.	D570	0.04-0.4	0.15-0.75
	Velocidad de inflamabilidad (in/min)	D635	autoestinguible	lento
	Efecto de la luz solar	-	varía con la -- formulación	varía con el estabilizador
	Efecto de ácidos débiles	D543	Ninguno	Ninguno.
	Efecto de los ácidos fuertes	D543	Ninguno-ligero	Ninguno-ligero
	Efecto de álcalis débiles	D543	ninguno	ninguno
	Efecto de álcalis fuertes	D543	ninguno	ninguno
	Efecto de solventes orgánicos	D543	soluble en ésteres, cetonas, hidrocarburos, clorados, hidrocarburos aromáticos	
	Calidad de moldeo		regular-bueno	bueno
	PP ⁶	Temperatura de moldeo por compresión (°F)		285-400
Presión de moldeo por compresión (psi)			750-2000	500-2000
Temperatura de moldeo por inyección (°F)			300-415	320-385
Presión de moldeo por inyección (psi)			10,000-40,000	8,000-25,000
Relación de compresión			2-2.3	2-2.3
Disminución de espesor por moldeo (in)			0.001-0.005	0.010-0.05
Calidad de maquinado			excelente	

NOTAS:

- 1.- Propiedades mecánicas
- 2.- Propiedades térmicas
- 3.- Propiedades eléctricas
- 4.- Propiedades ópticas
- 5.- Otras propiedades
- 6.- Propiedades de proceso

III. USOS DEL PVC (22)

Para analizar mejor este tema lo dividiremos en 2 partes:
a) Usos del PVC rígido, y b) Usos del PVC plastificado.

a).- PVC RIGIDO.- En la industria química el PVC rígido ha sido usado en gran escala en la forma calandreado y/o moldeado en hojas. Algunos ejemplos típicos son: carcazas para bombas, recipientes. Tubería unida o extruída es hallada en el mercado para el transporte de gases y líquidos, otras aplicaciones son para domos, tubería de drenaje, tubería para ductos eléctricos, etc. Las películas de PVC rígido producidas por calandreo o con la ayuda de películas planas o sopladadas son usadas para envases. Por ejemplo los recipientes de la margarina son hechos directamente o por vacío a partir de películas calandreadas. Para un número de aplicaciones el PVC es estirado biaxialmente, con lo que se incrementan sus propiedades mecánicas en ambas direcciones. Tapas magnéticas son hechas de películas estiradas en una sola dirección. Un rápido crecimiento en su uso en la industria del envasado es la botella no retornable para cerveza, vino y aceites comestibles. La esponja de PVC rígido de diferentes densidades es usada en construcciones, en la construcción de juguetes, de botes, en aislantes y para los separadores de batería. Los discos son casi todos hechos del polímero de PVC sobre una ba

se de acetato de vinilo. Un copolímero similar es también -- usado en las losetas para piso.

El PVC clorado se usa como adhesivo para tubos de PVC y como un resistente material a la corrosión en plantas químicas. Su uso en tuberías de agua caliente está ganando terreno día a día. Copolímeros con 85 a 90% de cloruro de vinilideno son usadas como monofilamentos y recubrimientos para materiales de envase.

b).- PVC PLASTIFICADO.- Tabla de porcentaje de utilización en 1977

Telas plásticas 41%	}	vestido	2 %
		calzado	6
		automotriz	8
		muebles	7
		tapiz	16
		varios	2
Construcción 22%	}	aislantes	10
		losetas vinílicas	2
		tubería plástica	10
Calzado 18%			
Varios 12%	}	Sellos de envases	8
		mangueras	2
		recubrimientos	2
Plastisoles 7%	}	juguetería	4
		linoleums	2
		acabados	1

Tabla de porcentaje de aplicación en cada industria con respecto al consumo total (43)

	1965	1970	1975
Ornato	9	6	5
Construcción	5	6	10
Pisos	17	12	9
Aparatos caseros	16	15	12
Discos	5	4	3
Transporte	9	7	6
Alambres y cables	12	13	10
Envases	4	8	11
Tubería y conexiones	5	12	14
Otros	<u>18</u>	<u>17</u>	<u>20</u>
	100%	100%	100%

En donde se ha visto que ha crecido el % de aplicación es en los productos para la construcción, envases, tubería y conexiones. Han crecido casi un 10% en los últimos años.

III.1. FABRICACION DE PRODUCTOS DE USO FINAL A BASE DE PVC⁽²²⁾

Tanto el PVC rígido como el plastificado pueden ser trabajados para hacer productos semi ó completamente terminados, en equipos convencionales como extrudadoras, máquinas de moldeo por inyección y/o calandrias. (22)

Normalmente, después de una mezcla preliminar donde los compuestos son mezclados en máquinas tales como los rodillos de fricción, en mezcladores internos (Banbury, Ko-Kneter, - - etc.) ó en extrudadoras-mezcladoras. En esta etapa los estabilizadores, posiblemente también plastificantes, lubricantes internos y externos (para incrementar la fluidez y prevenir -

que se adhieran al equipo durante el proceso respectivamente), los modificadores (para crear ciertas propiedades y aumentar la moldeabilidad) y pigmentos son mezclados para formar una masa homogénea. Esto puede ser continuado directamente por el calandreo o por una granulación para subsecuente fabricación en extrudadoras o máquinas moldeadoras por inyección. (22)

La práctica de alimentación de mezcla seca directamente está ganando terreno rápidamente. La mezcla seca está libremente fluyendo y mezclándose con los polvos coagulados, variándolo según se desee. (22)

Un método frecuentemente empleado para hacer productos a base de PVC empieza por una pasta. Los granos de PVC (también los copolímeros) pueden ser preparados de dicha manera. Cuando se agita la resina con el plastificante puede dar una pasta que es estable a la temperatura ambiente. Esta pasta llamada también plastisol puede ser trabajada por extensión, vertiéndose por moldeo o por atomización.

IV.- INTRODUCCION A LOS POLIMEROS

DEFINICION.- Polímero es una sustancia que consiste de moléculas caracterizadas por la repetición (ignorando las extremidades, uniones de ramas y otras irregularidades menores) de uno o más tipos de unidades monoméricas. (1, 4, 8).

Los polímeros son mezclas de moléculas iguales de diferentes pesos moleculares (polidispersos). Esto es debido a la libertad del grado de polimerización. Un polímero está formado por monómeros, dímeros, trímeros, etc., por lo cual se presentan diferentes pesos moleculares. (4)

Los polímeros presentan generalmente una heterogeneidad de pesos moleculares, es decir que son polimoleculares o polidispersos. Esta diversidad de longitud de las moléculas se debe a numerosas causas, entre las cuales está: el carácter aleatorio de las reacciones de transferencia o de terminación, y la variación de reactividad de los centros activos. Otros fenómenos tales como la degradación pueden aumentar también estos efectos. (1, 4,8)

Esta polidispersidad caracteriza a los polímeros de otras sustancias orgánicas, y además es factor decisivo en las diferentes propiedades físicas y mecánicas que se observan en los productos manufacturados.

Los polímeros son macromoléculas construídas con enlaces covalentes. Son moléculas cuyo tamaño es superior al de las moléculas normales con lo cual presentan ciertas características especiales como son su dureza, durabilidad, elasticidad, y en general propiedades diferentes a las de los monómeros de formación. (2)

Este cambio en propiedades del monómero al polímero es debido al tipo de fuerzas que actúan entre átomos y moléculas en general, y además a la estructura y comportamiento de una molécula polimérica.

Las uniones entre átomos son debidas a fuerzas electromagnéticas que operan entre ellos manteniéndolos juntos (valencia). Estos enlaces o uniones requieren una considerable cantidad de energía para romperlos. Con respecto a las uniones entre las moléculas poliméricas se ha determinado que las fuerzas de unión son mucho más débiles que las interatómicas, y relativamente fáciles de romper. En el caso de los polímeros o macromoléculas la situación cambia en razón de la característica forma de la cadena que tienen, debido a lo cual las fuerzas intermoleculares aún cuando sean débiles al estar multiplicada por el número de veces que se repitan en la cadena se vuelven considerables. (44)

En base al valor de estas fuerzas entre las cadenas, se han clasificado las macromoléculas en: Fibras, Plásticos y Elastómeros. (44)

FIBRA.- Es un polímero en el cual las fuerzas de intercadenamamiento son muy grandes, es decir, cuando el polímero es tensionado las cadenas se orientarán en el sentido de las fuerzas aplicadas, y permanecerán más o menos con una configuración definida, esto es conocido como cristalización al esfuerzo y puede igualarse su efecto al de un material que haya sufrido un alto grado de reticulación.

PLASTICO.- Si las fuerzas de intercadenamamiento son moderadas, el polímero mostrará un comportamiento plástico, en otras palabras si la cadena polimérica es tensionada y parcialmente orientada retendrá su configuración aún después de que la fuerza tensil se elimine, o sea que no llega a obtenerse la cristalización al esfuerzo como en las fibras, y como un hecho observamos que por calentamiento fácilmente se pierde la configuración.

ELASTOMERO.- Es el resultado de débiles fuerzas de intercadenamamiento. Cuando la cadena es estirada por un proceso de extensión, ésta no posee la suficiente fuerza de atracción hacia las otras cadenas para mantener una configuración orientada, y sufre una retracción al eliminarse la fuerza del estiramiento. Esta es la base del comportamiento elástico.

Las macromoléculas tienen un tamaño de 100 a 10000 A.

Hay dos tipos de macromoléculas: Sintéticas y Naturales.

Macromoléculas Sintéticas

{	Polímeros de Adición
	Polímeros de Condensación

Macromoléculas Naturales

Los polímeros sintéticos resultan de los correspondientes monómeros por alguno de los dos mecanismos generales: el primero es por adición, y consiste en la adición de las unidades del monómero en la cadena creciente del polímero por un mecanismo en el que intervienen radicales libres, iones carbono (polimerización catiónica) ó carbaniones (polimerización aniónica).

El segundo tipo de reacción es el mecanismo de condensación, el cual normalmente separa agua al producirse la unión de monómeros.

IV.1. POLIMERIZACION

DEFINICION ANTIGUA.- Es una reacción, mediante la cual se logran unir 2 ó más moléculas de una misma sustancia para formar una nueva molécula con la misma composición química básica de la molécula original, pero con un peso múltiple de ésta. (44)

DEFINICION ACTUAL.- Es la reacción por medio de la cual se unen muchas moléculas de tamaño pequeño para formar una molécula bastante más grande, recibiendo el producto formado el nombre de polímero, y los compuestos simples o moléculas de -

formación el nombre de monómeros. (44)

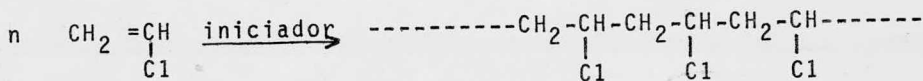
En la práctica comercial el cloruro de vinilo es polimerizado por radicales libres en masa, suspensión o en emulsión. Son poco importantes los métodos en solución. (10)

La polimerización en masa es heterogénea, ya que el polímero es insoluble en el monómero. La reacción es autocatalizada por la presencia de polímero sólido, mientras que la concentración del catalizador tiene poco efecto en la velocidad de polimerización. La presencia de oxígeno en la polimerización del cloruro de vinilo tiene un profundo efecto inhibitor. (10)

La polimerización en suspensión es más fácil de controlar, y hay poca pérdida en cuanto a claridad o propiedades eléctricas aislantes. La forma de la partícula, el tamaño y la distribución de tamaño puede ser controlada variando el sistema dispersante y la velocidad de agitación. (10)

Debido a su baja solubilidad en agua (0.09% a 20°C) el cloruro de vinilo puede ser polimerizado en emulsión, usando sulfonatos del alquilo secundarios, o álcalis de sales de sulfatos de alquilos como emulsificantes. La polimerización puede ocurrir libre de oxígeno. (10)

IV.2. MECANISMO DE REACCION DE LA POLIMERIZACION. (16)



cloruro de vinilo

policloruro de vinilo

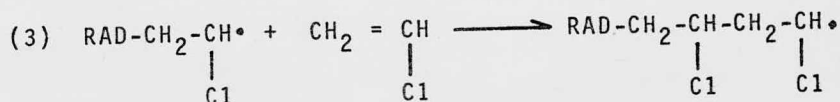
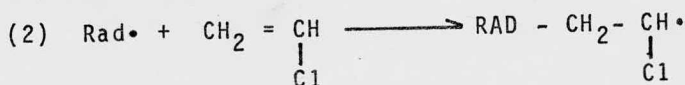
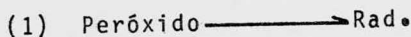
La reacción se realiza en los carbonos con doble enlace (los grupos vinílicos), por lo que se denomina polimerización vinílica. Se puede usar como iniciador a los peróxidos. ↓

La polimerización implica la adición de radicales libres al doble enlace del monómero:

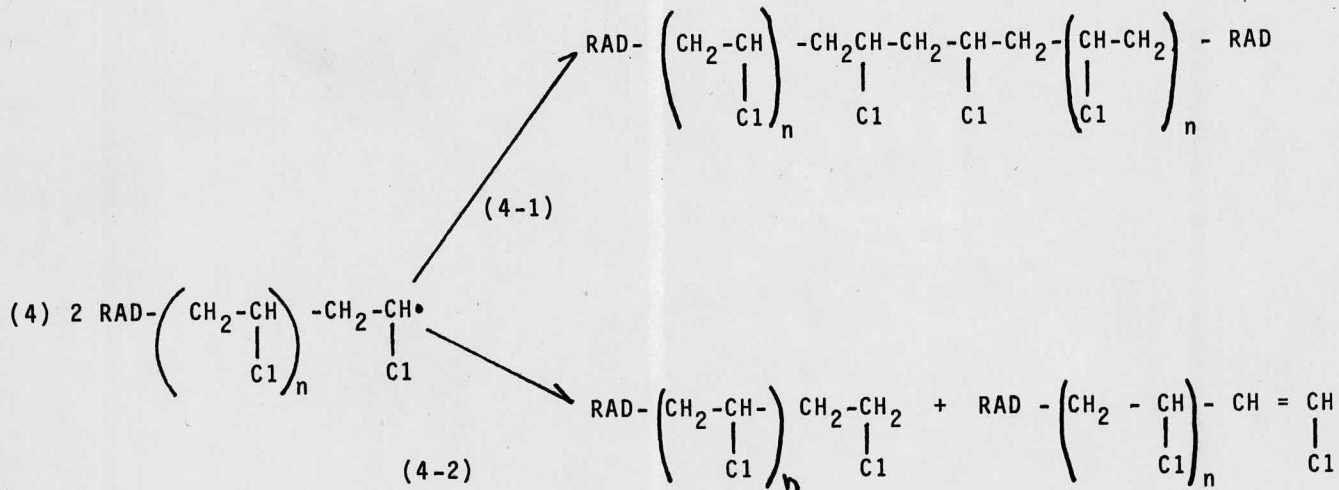
a) Primero la adición del radical libre generado por el iniciador, y luego

b) La adición de la molécula creciente del polímero.

Esto constituye una polimerización por reacción en cadena.



Se repite varias veces el paso (3) hasta que se acabe de consumir el $\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}$ y cese de crecer la cadena del polímero, por último:



Si sucede la reacción (4-1) se llama combinación

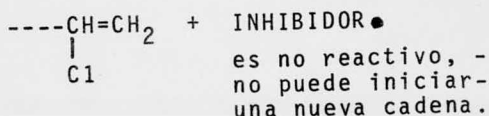
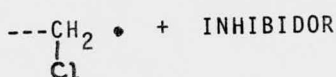
Si sucede la reacción (4-2) se llama desproporción

Los pasos (1) y (2) se llaman PASOS INICIADORES DE LA CADENA, el paso (3) se llama PASO PROPAGADOR DE LA CADENA, el paso (4) ya sea por cualquier vía se llama PASOS QUE TERMINAN LA CADENA.

El consumo de un radical libre es acompañado en cada paso por la formación de otro más grande. En un instante se interrumpe la cadena debido a etapas que consumen pero no generan radicales libre, esto ocurre cuando se presenta la combinación o desproporción de 2 radicales.

Añadiendo ciertos compuestos se puede modificar el proceso de polimerización drásticamente.

Un compuesto añadido puede reaccionar con el crecimiento del radical libre para generar un nuevo radical, que no es lo suficientemente reactivo para añadirse al monómero y la reacción en cadena es terminada, pero ninguna nueva es empezada. Tales compuestos se llaman INHIBIDORES. Aunque su exacto modo de acción no se conoce parece ser que se convierten en radicales libres que no se añaden al monómero, en lugar de éstos pueden combinarse o desproporcionarse, o combinarse con otro radical por crecer a la mitad de la segunda reacción de la cadena.



IV.3. TECNICAS DE POLIMERIZACION DEL MVC.

Existen principalmente 3 técnicas de polimerización y son las que se llevan a cabo industrialmente, y éstas son: PROCESO EN EMULSION, EN SUSPENSION Y EN MASA (14,22).

a).- Proceso en Emulsión.- El cloruro de vinilo es emulsificado en agua por medio de agentes emulsificantes y presión, y después es polimerizado. La polimerización es llevada a un alto grado de conversión con una pequeña cantidad de monómero que es recirculado al proceso. El procedimiento usado puede ser tanto contínuo como discontinuo. El producto es obtenido como una emulsión que puede ser espreada para producir un fino polvo. El producto polimerizado puede ser además procesado por coagulación con un electrolito, después se lava y se seca. La emulsión puede ser también usada tal y como está para ciertos fines.

b).- Proceso de suspensión.- El monómero es mecánicamente suspendido en agua, y la suspensión es estabilizada con pequeñas cantidades de coloides protectores. La polimerización es llevada a un alto grado de conversión. Una pequeña cantidad de monómero es recuperada y recirculada. El producto gra

nular es obtenido por centrifugación y secado. El producto tiene un grano más grueso. Este producto es a menudo preferido para productos de colores claros y para aplicaciones eléctricas.

c).- Proceso en masa.- El cloruro de vinilo es polimerizado dentro del mismo cloruro de vinilo. La polimerización es detenida a una baja conversión y el polímero es separado del monómero residual, el cual es recirculado. El producto es un material en grano. Este método es bastante utilizado cuando la producción es a pequeña escala. Como ningún agente auxiliar es usado aparte del catalizador, el polímero que se obtiene es muy puro. El polímero resultante precipita, ya que es insoluble en el monómero. Después por filtración el monómero es removido.

Aparte de las diferencias en las técnicas de polimerización usadas, varios tipos de PVC difieren también en sus pesos moleculares promedio. Los pesos moleculares promedio son a menudo indicados por un cierto valor "K", que es derivado de la viscosidad de la solución diluida del polímero.

Mientras un amplio rango de productos pueden ser hechos por el primero y tercer procesos, están generalmente limitados a productos que no pueden ser hechos por el método de suspensión.

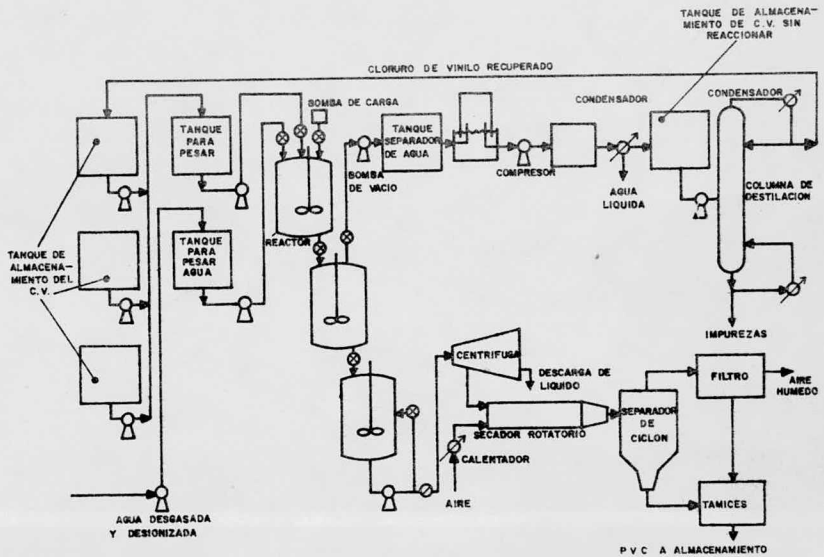
La proporción más grande de PVC en el Mundo es producida por el proceso de suspensión, debido a que requiere la menor inversión de capital y tiene los costos más bajos de operación.

Los tipos de productos determinan el tiempo de reacción. Después de que la reacción ha sido completada las pocas cantidades de cloruro de vinilo sin reaccionar son recuperadas por agotamiento al vacío, condensadas, destiladas y recirculadas.

El proceso tiene un rendimiento de 95%.

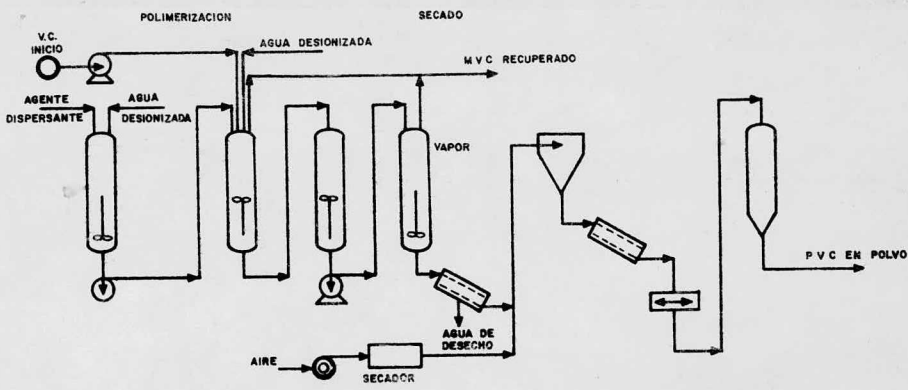
IV.4. DIAGRAMAS DE PROCESO PARA LA OBTENCION DEL CLORURO DE VINILO.

Se incluyen los diagramas de proceso tanto para la polimerización en masa como para la polimerización en suspensión.

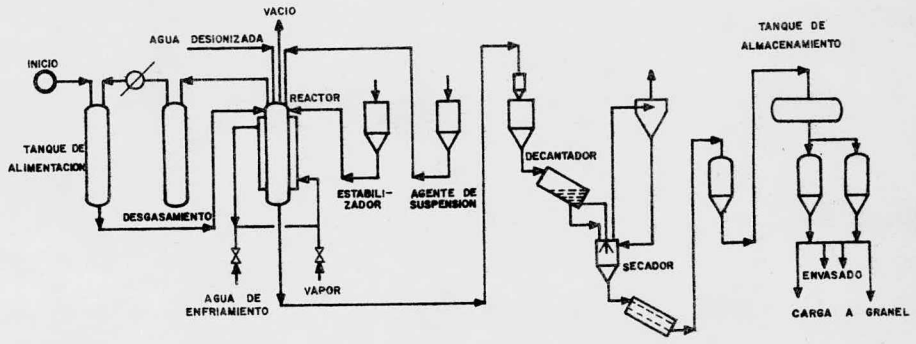


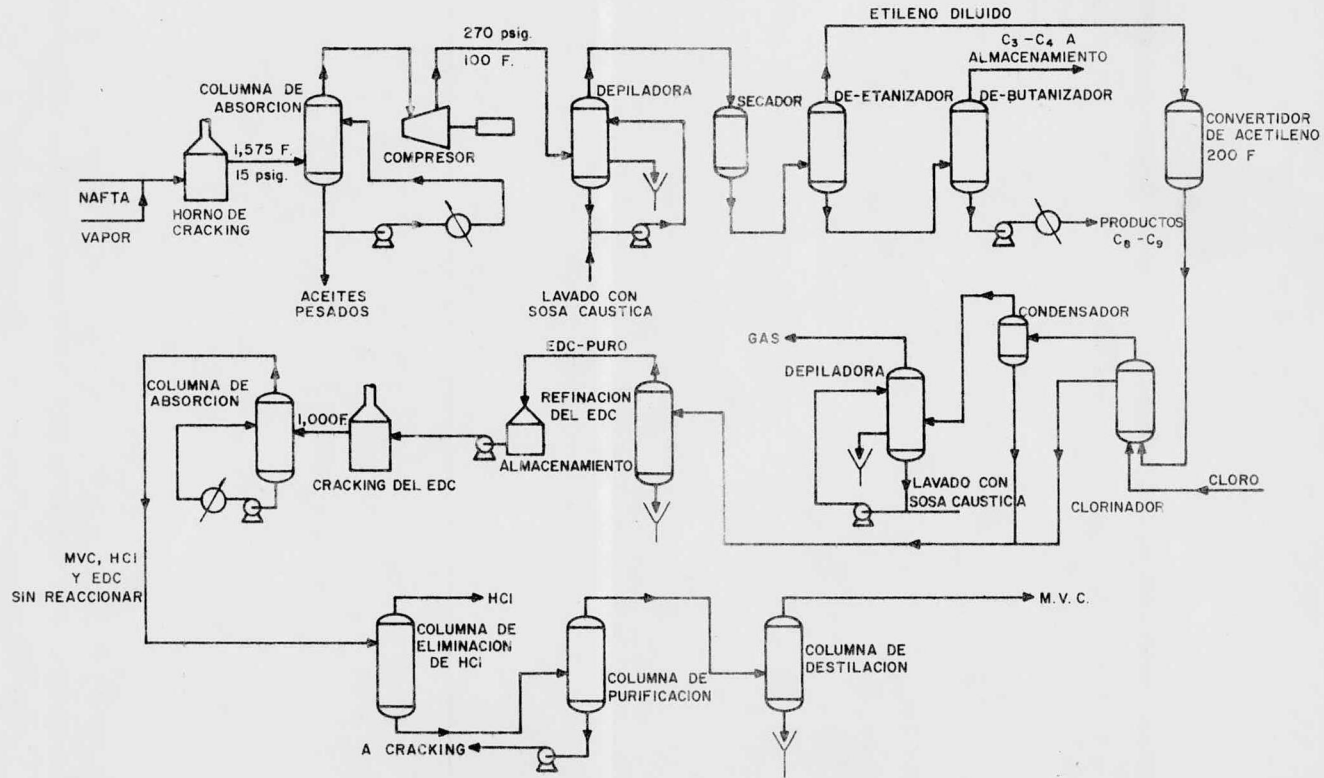
POLIMERIZACION EN SUSPENSION DEL CLORURO DE VINILO

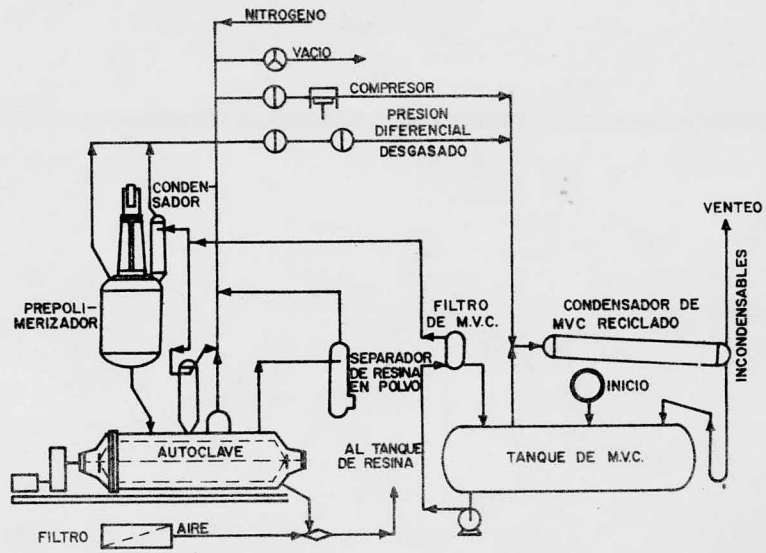
PROCESO HOECHST AG (POLIMERIZACION SUSPENSION)



PROCESO ATO CHIMIE (POLIMERIZACION EN SUSPENSION)

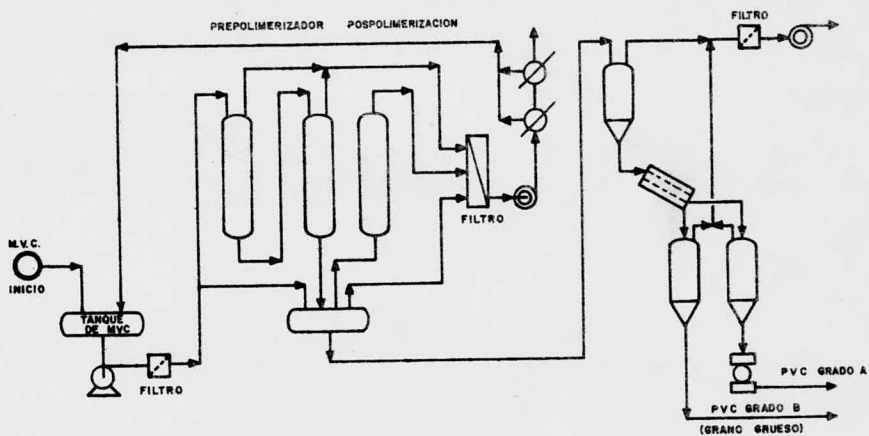






PROCESO PECHINEY-SAINTE-GOBAIN (POLIMERIZACION EN MASA)

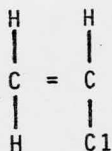
PROCESO RHONE-POULENC (POLIMERIZACION EN MASA)



V. PROPIEDADES DEL CLORURO DE VINILO (22, 35, 42)

El cloruro de vinilo es un líquido incoloro, con un punto de ebullición de -13.3°C ($+8^{\circ}\text{F}$). Su inflamabilidad en el aire (4 a 22% en volumen), junto con su alta densidad (ya que es más pesado que el aire) obliga a que se tengan muchas precauciones en su manejo. Es ligeramente soluble en agua - - (0.11%). Con la ayuda de catalizadores, normalmente peróxidos o persulfatos puede ser activado y polimerizado.

FORMULA:



Cloruro de vinilo (cloroetileno), $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ con un PM de - 62.50, cuya fórmula desarrollada es $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$.

Puede ser narcótico en altas concentraciones. Suspendido en el aire produce en el hombre ya sea inhalado ó absorbido por la piel cáncer en el hígado.

En E.U. la OSHA (Occupational Safety and Health Administration) permitía en años anteriores concentraciones de 500 - ppm de cloruro de vinilo en las áreas de trabajo. Pero a partir de 1975 sólo permite concentraciones de 1 ppm como máximo en el aire que esté dentro de las áreas de trabajo promediado

en 8 horas de trabajo al día.

Es soluble en CCl_4 , éter y alcohol

Gravedad específica	0.9834 a	20°C/20
Punto de ebullición	-	13.81°C
Punto de fusión	-	153.8°C
Flash Point	-	36.6°C

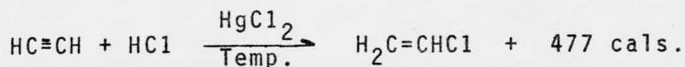
V.1. METODOS DE OBTENCION DEL CLORURO DE VINILO

Se pueden obtener principalmente a partir de 4 diferentes procesos (12, 14, 18, 43)

- 1) A partir del acetileno
- 2) A partir de etileno
- 2a) Oxidación balanceada
- 3) Balanceado.- A partir de etileno y acetileno
- 4) Proceso TRANSCAT.- Cloración en un paso sencillo con cracking del etano.

1) Este método se basa en la hidroclicación del acetileno catalizado. La reacción generalmente se lleva a cabo en tubos llenos con carbón activado impregnado con catalizador (cloruro mercuríco). La presión normalmente varía entre 1 y 1.5 atmósferas. La temperatura se va elevando a medida que la actividad del catalizador decrece con el tiempo. Se puede trabajar a la misma presión pero con temperaturas de 20 a ...

30°C cambiando el catalizador (gel de sílice impregnado de cloruro mercúrico).



CARACTERISTICAS. Es una reacción simple y de alto rendimiento, no hay productos de desperdicio, son bajos tanto los costos de operación, como los de inversión.

MATERIAL REQUERIDO:

BASE: 1 tonelada de cloruro de vinilo

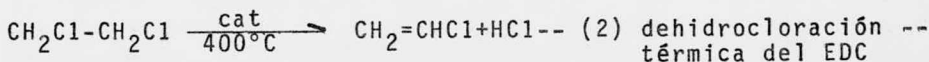
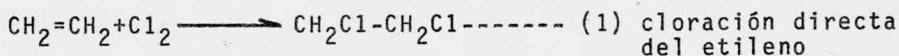
Acetileno----- 880 lb

Cloruro de Hidrógeno anhidro-----1200 lb

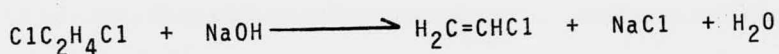
Cloruro mercúrico ----- 2 lb

2) La más versátil y económica ruta para obtener el cloruro de vinilo utiliza el etileno y cloro (o cloruro de hidrógeno) produciendo un producto intermedio (dicloruro de etileno).

El cloruro de hidrógeno producido en el cracking térmico del EDC (dicloruro de etileno) reacciona con el etileno que no ha reaccionado para producir más EDC (12)



Como variante del paso 2 se puede agregar sosa al EDC en solución alcohólica, llevándose a cabo la siguiente reacción:



rendimiento: 90%

2a) Para poder optimizar el proceso y darle un aprovechamiento adecuado al HCl producido se hace una oxiclорación.



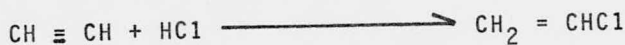
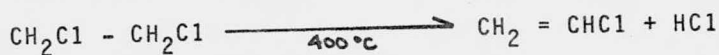
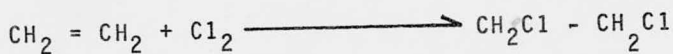
BASE: 1 ton. de cloruro de vinilo

EDC 3,300 lb.



RENDIMIENTO: 95%

3) Es una variante del proceso anterior, se caracteriza porque el HCl formado en el cracking del EDC es utilizado en el mismo proceso para producir el cloruro de vinilo a partir del acetileno.

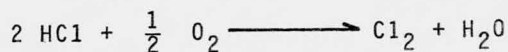
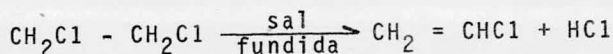
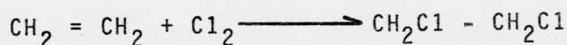
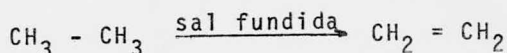


CARACTERISTICAS.- No se utiliza únicamente acetileno (ya que es caro como materia prima), además se utiliza íntegramente

te el HCl formado en el cracking.

Se reducen los costos de la materia prima y se tienen mejores rendimientos.

4) Este proceso (TRANSCAT) incluye el desarrollo del uso del etano. El etano, cloro, aire y exceso de HCl (si se desea) son alimentados a un baño con sal fundida, con un extremadamente corto tiempo de residencia y a alta temperatura, -- donde todas las reacciones aparentemente ocurren simultáneamente.



CARACTERISTICAS.- Se tiene un rendimiento del 95%, los productos clorados secundarios que se pudieran obtener se recirculan para aumentar la producción del cloruro de vinilo.

Las ventajas económicas de usar el etano como materia -- prima en lugar del etileno reduce notablemente los costos. Po -- siblemente sea el proceso a utilizarse ampliamente en el futu -- ro.

Las primeras plantas de cloruro de vinilo estaban basa--

das en el acetileno y en el HCl anhidro obtenido a partir de quemar el Cl_2 . Unas cuantas fábricas en los E.U., y otras -- más en Europa y Japón todavía están basadas en este tipo de operación. Ya que por lo general el acetileno resulta bastante más caro que el etileno, ha sido poco a poco sustituido -- por éste último como materia prima.

Durante los últimos años el etileno ha llegado a ser muy utilizado debido a su bajo costo, y ésto ha tenido un vital -- impacto en la tecnología y en los costos de producción del mo número de cloruro de vinilo.

El etileno es fácilmente clorado a dicloruro de etileno- (EDC), el cual sufre un cracking catalítico dando como resultado el cloruro de vinilo y una mol de HCl.

Las plantas de elaboración de cloruro de vinilo se han -- multiplicado últimamente por el advenimiento de la tecnología de la oxícloración del etileno, y por el aprovechamiento de -- lo barato que resulta el etileno. Ambas razones han hecho po sible el evitar la instalación de plantas de cloruro de vinilo a partir de acetileno, las cuales resultan extremadamente-costosas.

Las compañías ahora han hallado nuevos atractivos para -- planear las nuevas plantas de cloruro de vinilo con un proceso conocido como oxícloración balanceada con etileno.

Ahora hay un nuevo proceso llamado TRANSCAT, en donde la

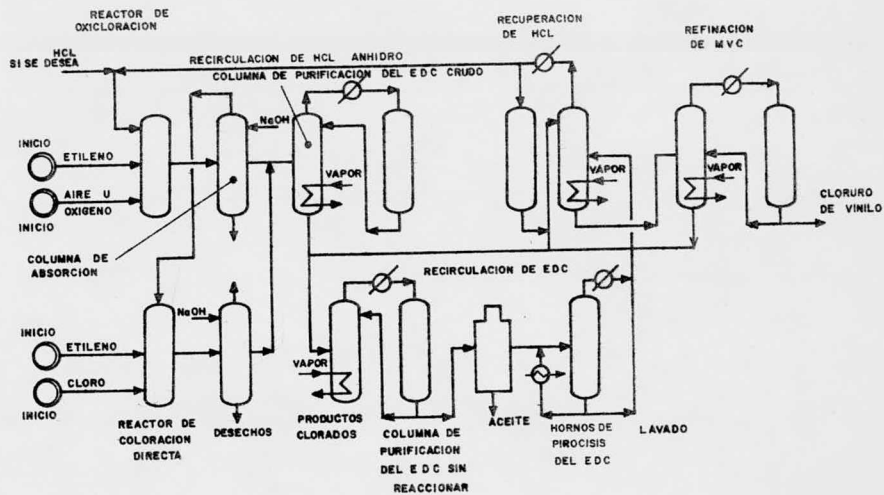
materia prima es el etano, el cual resulta ser más barato que el acetileno y el etileno, y que es muy poco utilizado en la Petroquímica actual. Este proceso aún está en plantas piloto, pero se prevee que se obtenga con él mejores rendimientos (cerca del 98%).

V.2. PRINCIPALES PRODUCTORES DE CLORURO DE VINILO EN MEXICO.

Ya que el cloruro de vinilo es considerado como un producto químico de interés socio-económico para el Estado, el cual pertenece por lo tanto a la Petroquímica Básica o Primaria, su producción está reservada en forma exclusiva al Estado a través de Petróleos Mexicanos.

A continuación se anexa el diagrama de proceso de una planta de PEMEX diseñada para la producción de cloruro de vinilo.

DIAGRAMA DE PROCESO DE LA OBTENCION DE V.C. EN UNA PLANTA DE PEMEX



V.3. DESARROLLO DEL CLORURO DE VINILO (EN TONELADAS) EN LOS 70'S (20)

Producción	18,767	21,119	16,091	16,117	50,250	44,635	60,159	55,745
Importación	17,973	23,519	38,479	29,570	5,835	10,080	18,767	18,945
Exportación	--	--	--	--	--	--	--	--
Consumo Aparente	36,740	44,638	54,570	45,687	56,085	54,715	78,919	74,690
Crecimiento del C.A.	4.4	21.5	22.2	16.2	22.7	2.4	44.2	5.3
Capacidad Instalada	19,500	19,500	19,500	89,500*	89,500*	70,000	70,000	70,000

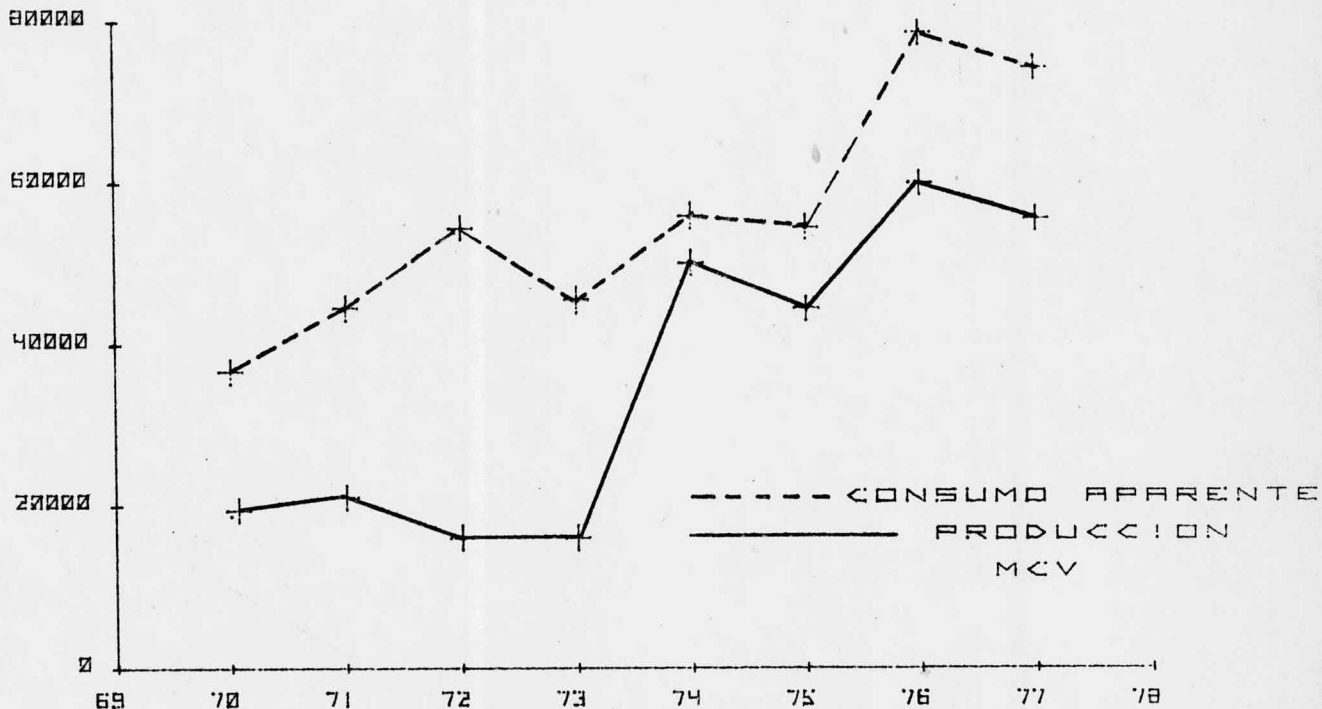
* Esta capacidad fue mal calculada, en realidad debe ser 70,000

FUENTES: PEMEX - Memorias de Labores
 S.P.P.- Dirección Gral. de Estadística
 S.H.C.P.Dirección Gral. de Aduanas

De aquí se puede ver que la producción nunca ha llegado a cubrir las necesidades del mercado, por lo que se ha tenido que importar en promedio anual la mitad del consumo nacional.

Existe el proyecto de ampliar la capacidad a 200,000 toneladas por año durante el transcurso de 1979.

TONS.



FINO

V.4. PRINCIPALES PRODUCTORES DEL MONOMERO DE CLORURO DE VINILO (32)

<u>EUROPA</u>	<u>COMPANIA</u>	<u>CIUDAD</u>	<u>CAP.ANUAL PROCESO (1)</u>
BELGICA	Basf	Antwerp	120 Stauffer
	Solvic	Jemeppe	200 Solvay-Icl
CHECOSLOVAQUIA	Limburgse Vinyl	Tessenderloo	200 Goodrich
	Techno Export	Novaky	50 Goodrich-Hoechst
FINLANDIA	Pekema oy	Porudo	Solvay-Icl
FRANCIA	Daufac		90 Ethylene
	Pechiney-Saint Gobain	La Vera	120 Propio
GRECIA	Rhone Puolenc		120 Etileno
	Solvay	Tavaux	200 A y E;
ITALIA	Ethyl Hellas		25 Craccking EDC
	Chimica Ravenna	Ravennt	60 Stauffer
NORUEGA	Montesud-Edison	Porto Marghera	350 Goodrich
	Pozzi	Cagliari	50
RUMANIA	Chimica Sarda		35 PPG
	Solvic	Cagliari	35 Goodrich-Stauffer
ESPAÑA	A K20	Botlek	300 Goodrich
	Shell	Pernis	75
SUECIA	Industrial Import	Rimnico Vilcea	36
	Monsanto Ibérica	Tarragona	50 Monsanto
INGLATERRA	Oxycros	Puertolland	80 Goodrich
	Vinicolor	Martorell	55 Solvay-Icl
RUSSIA	Kemanord	Stunungsund	75 Etileno
	B.P.Chemicals	Baglan Bays	260 Goodrich
ALEMANIA FED.	Britsh Geon		140 Acetileno
	1xl	Hillhouse	Oxicloración
ALEMANIA FED.	Otra	Runcorn	Oxicloración
	Techmashimport	Ajerjinski	30 PSG
ALEMANIA FED.	Otra	Gorki	33 Stauffer
	Basf	Marl	300 Balanceado
ALEMANIA FED.	Chem werkf Huels		365 Huls
	Hoechst	Knapsack	60 Goodrich Hoechst
ALEMANIA FED.	Knapsack AG	KoIn	100 Goodrich Hoechst
	Wacker Chemie	Burghausen	Acetileno
ALEMANIA FED.	Deutsche Solvay		20 Acetileno
	Dynamit Nobel		45 Etileno

(1) Capacidad anual en miles de toneladas métricas.

<u>EUROPA</u>	<u>COMPANIA</u>	<u>CIUDAD</u>	<u>CAP. ANUAL PROCESO</u>
SUIZA	Lonza		20 Acetileno
PORTUGAL	Cires		10 Acetileno
AUSTRIA	Halvic		20 Acetileno
<u>LATINOAMERICA</u>			
ARGENTINA	Electroclor Salc Industrias DOW	Capitán Bermidez Bahía Blanca	50 1c1 50 DOW
BRASIL	Consorcio Paulista Union Carbide	El Clor Sao Paulo	100 Solvay / 1c1 100 Solvay / 1c1
CHILE	Otro Empresa Nat. de Petróleo		85 Ay E 15
MEXICO	Petroquímica-DOW-ENAD	Concepción	15 DOW
VENEZUELA	PEMEX B.F. Goodrich IVP	Pajaritos El Tablazo	70 Diseño Esp. 50 B.F. Goodrich
<u>AFRICA</u>			
EGIPTO	General Organization for Industry	Alexandria	43
TURQUIA	Petquim Petrokimia	Izmit Aliaga Yarimca	30 Solvay-1c1 95 27
<u>ASIA</u>			
Australia	Goodrich	Altona	Goodrich
<u>JAPON</u>	Asahi-Penn Chemical Central Chem Chiba VCM Chisso Petrochemical Japanesse Geon Kanegafuchi Kaaei Mizushima Kureha Mitsubishi Monsanto Mitsui Mitsuituatso Nihon VCN Senpoku Petrochemical Toyo Sada	GOL Kawasaki Chiba Minamata Osaka Misushima Yokkaichi Nogoya Iwakuni Nihon Osaka Tokoyama	145 PPG 90 Toyo Soda 160 Stauffer 55 Toyo Sada 130 Goodrich 120 Stauffer 50 Monsanto 120 Balanceado 60 Mitsui 80 Stauffer 120 Mitsui 110 Toyo Soda

em

	<u>COMPARIA</u>	<u>CIUDAD</u>	<u>CAP. ANUAL PROCESO</u>
COREA	Korean Pacific Chemical	Ulsan	60 DOW
	Chinese Petroleum	Kaohsiung	64 Monsanto
	Tawwan VCM	Toufen	60 Union Carbide
TAILANDIA	Thai Plastic	Bangkok	40 Dynamit Nobel
E.U.	ALLIED	Baton Rouge La	135 Oxicloraçión
	American Chemical	Watson, Cal.	77 Stalffer
	Monochem	Geismar, La	135 Acetileno
	Conoco	Lake Charles, La	270 Stauffer
	DOW	Plaquemine, La	155 DOW
		Freeport, Tex.	82 DOW
		Oyster Creek, Tex.	320 DOW
	Ethyl	Baton Rouge, La	123 Etileno
	Goodrich	Calvert City, Ky.	455 Goodrich
		Houston	68 Etileno
	PPG	Lake Charles, La.	135 Oxicloraçión
		Puerto Rico	228 Oxicloraçión
	Shell	Houston	364 Stauffer
		Norco, La	364 Stauffer
	Tenneco	Houston	116 Acetileno

V.5. LICENCIADORES DE PROCESOS PARA FABRICACION DE CLORURO DE VINILO. (43)

1).- B.F. GOODRICH.- Proceso de OXICLORACION. Este fue el primer proceso por oxiclорación que tuvo éxito (1965) con una planta instalada en Calvert City.

El rendimiento es de aproximadamente 90%. La pérdida en rendimiento se debe a la producción de subproductos como son los orgánicos clorados, algunos de los cuales son utilizados como materia prima para la producción de solventes clorados - (CCl_4 , percloroetileno).

2).- TOYODA SODA (OXICLORACION).- Es un proceso muy similar al de la B.F. Goodrich. Las diferencias son el uso de un reactor de lecho fijo para la oxiclорación (la Goodrich -- utiliza uno de lecho fluidizado), y el uso de la refrigeración. Se tiene un rendimiento de 95%.

3).- STAUFFER CHEMICAL (OXICLORACION).- Es muy similar a los 2 primeros.

4).- MONSANTO (OXICLORACION)

5).- DOW (OXICLORACION)

6).- UNION CARBIDE.- Proceso balanceado de etileno-acetileno. Rendimiento de 98%.

7).- OTROS - LA PECHINEY-SAINT-GOBAIN, la DIAMOND SHAM--
ROCK.

v. 4
V.6. COPOLIMEROS Y SUS CARACTERISTICAS.

La copolimerización es normalmente usada para incremen--
tar la facilidad de procesamiento del cloruro de vinilo, o pa
ra aumentar su solubilidad o para incrementar ciertas propie--
dades mecánicas.

El cloruro de vinilo es copolimerizado con acetato de vi
nilo, acrilonitrilo, butilacrilato, cloruro de vinilideno y -
propileno principalmente.

El acetato de vinilo es usado generalmente en concentra--
ciones de 2 a 15% en peso. A más altas concentraciones mejo--
ra la fluidez y la solubilidad del cloruro de vinilo durante
su procesamiento. Sus aplicaciones son en discos, compuestos
para losetas de pisos y como recubrimientos.

Con el propileno incrementa la resistencia al impacto.

Con acrilonitrilo (35 a 40%) se hacen fibras.

Con cloruro de vinilideno forma copolímeros bastante uti
lizados y conocidos en el mundo. Con un 10% de cloruro de vi
nilideno se llama el copolímero "SARAN", que sirve como desen
grasante y en juntas adhesivas, con un 20% de cloruro de vini
lideno el copolímero se llama "GEON" (12, 13, 22).

VI. PRODUCCION DE PVC EN MEXICO Y SUS PRINCIPALES PRODUCTORES. (19, 20)

Existen sólo 6 permisos petroquímicos para la producción de PVC en México, aunque sólo 5 de ellas lo producen.

Las 6 empresas que tienen permiso para producir PVC en México son las siguientes:

- 1) INDUSTRIAS RESISTOL, S.A.
- 2) PLASTICOS OMEGA. S.A.
- 3) POLICYD. S.A.
- 4) POLIMEROS DE MEXICO. S.A.
- 5) PROMOCIONES INDUSTRIALES MEXICANAS. S.A.
- 6) ALDEVA. S.A.

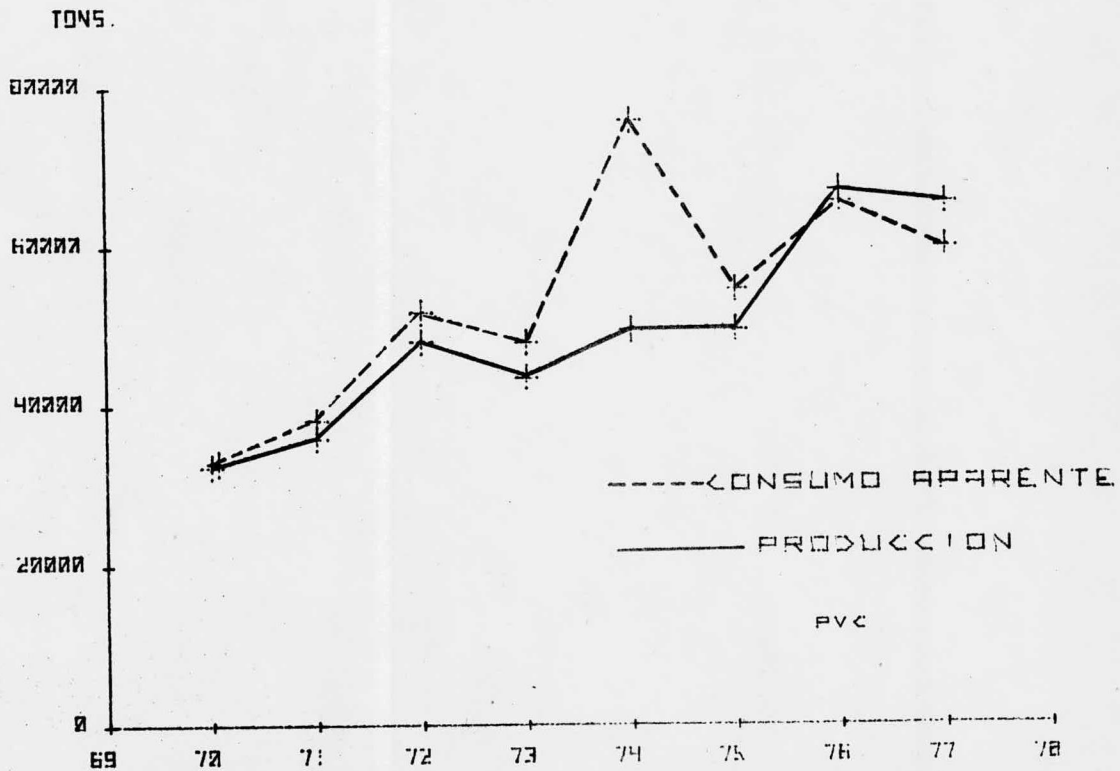
Las empresas que hacen uso de su permiso petroquímico y producen PVC en México son las 5 primeras de la lista anterior.

VI.1. TABLA DE DESARROLLO DEL PVC (EN TONELADAS) EN MEXICO EN LOS 70'S (20)

	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977
Producción	32,145	35,893	48,020	43,627	49,524	49,620	67,203	65,558
IMPORTACION	2,130	3,169	5,552	5,467	26,656	6,187	5,562	1,591
Exportación	1,859	880	1,840	1,184	311	1,204	7,155	7,257
Consumo Aparente	32,416	38,182	51,732	47,190	75,869	54,603	65,610	59,892
Crecimiento del C.A. (%)	0.4	17.8	35.5	7.4	58.3	28.0	20.1	8.7
Capacidad Instalada	--	--	--	--	69,300	97,800	101,000	117,000

De 1970 a 1975 la producción nacional casi no creció, en 1976 creció 20% aproximadamente, en -- 1974 se importó casi la tercera parte del consumo. De 1970 a 1975 la producción no ha podido cubrir el consumo del PVC en México, ésto ha sido porque a pesar de que se tiene la capacidad instalada adecuada no se ha contado con la suficiente materia prima (monómero de cloruro de vinilo).

Existe el proyecto de ampliar la capacidad instalada hasta 134,000 ton/año para el transcurso - de 1979.



FIN

VI.2. PARTICIPACION RELATIVA DEL PVC EN EL MERCADO DE RESINAS SINTETICAS (20)

PRODUCTO	PARTICIPACION EN %			
	1974	1975	1976	1977
Polietileno Baja Densidad	27.3	25.9	24.4	28.3
PVC	18.8	13.9	14.8	12.7
Poliestireno	7.8	10.1	9.7	10.3
Polietileno Alta Densidad	7.0	9.3	8.9	9.4

La Industria de Resinas Sintéticas que en México se encuentra integrada por más de 50 compañías, contribuyó en 1977 con el 9% aproximadamente al valor total de la producción de la Industria Química, con el 10% de la inversión fija bruta total del sector, y dio ocupación al 13% del total de la fuerza de trabajo empleada por la Industria Química en ese año.

VI.3. TABLA DE DESARROLLO DE LAS EMPRESAS PRODUCTORAS DE PVC (19)

EMPRESA	FECHA	CAPACIDAD AUTORIZADA EN DICHA FECHA (TON)	CAPACIDAD TOTAL (TONS)	INVERSION* EN DICHA FECHA	INVERSION* TOTAL	LUGAR
GEON DE MEXICO ⁽¹⁾	26-X-72	16,000	16,000		58.3	Tlalnepantla
	31-VII-73	16,000	32,000		88.3	Tlalnepantla
ALDEVA, S.A.	26-X-77	2,400	2,400	2.2	2.2	D.F.
INDUSTRIAS RESISTOL	17-XII-71	20,000	20,000	53.4	53.4	Lecherfa ⁽²⁾
	18-VII-74	20,000	40,000	111	166.4	Lecherfa
NITRIPEL ⁽³⁾	6-XII-68	14,000	14,000	22.1	22.1	San Martín Texmelucan;
ONYX MEX ⁽⁴⁾	18-IV-64	2,000	2,000	12	12	Edo. México
PLASTICOS OMEGA	16-XI-65	3,000	3,000	5	5	D.F.
POLICYD	7-IV-75	32,000	32,000	100.3	100.3	Tlalnepantla
	6-V-76	72,000	104,000	122.2	210.5	Coatzacoalcos
POLIMEROS DE MEXICO	3-VI-71	20,000	20,000	75.9	75.9	Moyotzingo ⁽⁵⁾
	23-VII-74	10,000	30,000	94.5	120.4	Puebla
PROMOCIONES INDUSTRIAS MEXICANAS	13-VI-66	5,100	5,100	30	30	Pastejé
	10-VI-67	4,000	9,100	--	30	Puebla
	7-VIII-73	9,100	18,200	24.9	54.9	Puebla
	21-VI-74	11,800	30,000	15.1	70	Puebla

* Datos en millones de pesos.

NOTAS.-

- (1) Cambió de razón social a POLICYD, S.A. en 7-IV-75
- (2) Esta planta perteneció a Monsanto Mexicana, S.A., operaba sin permiso
- (3) Cambió de razón social a POLIMEROS DE MEXICO el 3-VI-71
- (4) Desapareció
- (5) Adquiere el permiso dado a NITRIPEL el 6-XII-68

No. de Compañías con permiso	6
Capacidad total autorizada	209,400 T/A
Inversión total autorizada	616.2 MP
\$/Ton	2942.69

ACLARACION.- No es lo mismo capacidad autorizada que capacidad instalada.

VI.4. ESTUDIO SOBRE LA PROYECCION DE LA DEMANDA O PRONOSTICO DE MERCADO.

Tabla de Consumo Aparente del PVC en Toneladas

1963	7,200	1966	19,600	1972	51,732
1961	6,700	1967	25,200	1973	47,910
1962	7,000	1968	29,500	1974	75,869
1963	9,300	1969	35,900	1975	54,603
1964	13,200	1970	36,900	1976	65,610
1965	14,300	1971	38,182	1977	59,892

NOTA: Datos tomados del ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA EN 1977. Editado por la A.N.I.Q.- Julio, 1978 (20)

Se va a realizar un estudio estadístico con 3 modelos matemáticos regresivos simples: lineal, cuadrático y semilogarítmico. Se tratará de encontrar qué modelo puede llegar a pronosticar en la forma más aproximada el consumo aparente de PVC para los años de 1979 a 1985. Con esto se podrá determi-

nar la capacidad que habrá de instalarse, la velocidad de crecimiento de producción (en %), etc.

Para ver qué modelo es el que da un pronóstico más cercano a los valores reales, se hará un estudio estadístico de -- los datos que hay de 1960 a 1970. Para seleccionar el método más apropiado se tendrán dos criterios:

- 1).- El que tenga mejor coeficiente de correlación.
- 2).- Se compararán los datos pronosticados por el modelo en cuestión con los datos reales, y se escogerá el modelo que tenga la menor dispersión.

OBSERVACIONES. Se llamará y_i al consumo aparente en toneladas, y x_i al dígito asignado al año tomando como base el año de 1960, esto es, x_i es igual a cero para 1960, 1 para 1961, 2 para 1962, 3 para 1963, etc.

y_i	x_i
7,200	0
6,700	1
7,000	2
9,300	3
13,200	4
14,300	5
19,600	6
25,200	7
29,500	8
35,900	9
36,900	10

a).- MODELO LINEAL.- Se propone la ecuación:

$$\hat{y}_i = \hat{\alpha} + \hat{\beta} x_i$$

otros parámetros; - -

$$\hat{\beta} = \frac{\sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)/n}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}; \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}; \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\hat{\beta} = \frac{1.395 \times 10^6 - (55)(2.048 \times 10^5)/11}{385 - 3025/11} = 3372.73$$

$$\bar{y} = \frac{2.048 \times 10^5}{11} = 18618.18 \quad \bar{x} = \frac{55}{11} = 5$$

$$\hat{\alpha} = \bar{y} - \hat{\beta} \bar{x} = 18618.18 - (3372.73)(5) = 1754.53 \text{ por}$$

lo tanto la ecuación será:

$$\hat{y}_i = 1754.53 + 3372.73 x_i$$

cálculo del coeficiente de correlación:

$$\hat{\rho} = \hat{\beta} \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}} = 3372.73 \sqrt{\frac{110}{1.3378 \times 10^9}} = 0.9671$$

b) MODELO SEMILOGARITMICO

x_i	y_i	$y_i^* = \log y_i$	$x_i y_i^*$	x_i^2	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i^* - \bar{y}^*)^2$	\hat{y}_i
0	7,200	3.8573	0	0	25	0.1088	5,771
1	6,700	3.8261	3.8261	1	16	0.1304	7,023
2	7,000	3.8461	7.6902	4	9	0.1163	8,545
3	9,300	3.9685	11,9054	9	4	0.0478	10,397
4	13,200	4.1206	16,4823	16	1	0.0044	12,650
5	14,300	4.1553	20,7767	25	0	0.0010	15,392
6	19,600	4.2923	25.7535	36	1	0.0110	18.728
7	25,200	4.4014	30.8098	49	4	0.0459	22,788
8	29,500	4.4698	35,7586	64	9	0.0799	27,727
9	35,900	4.5551	40,9959	81	16	0.1354	33,736
10	36,900	4.5670	45,6703	100	25	0.1442	41.049
<u>55</u>		<u>46,0595</u>	<u>239,6679</u>	<u>385</u>	<u>110</u>	<u>0.8252</u>	

$$\bar{x}_i = 5 \quad ; \quad \bar{y}_i^* = 4.1872 \quad ; \quad \hat{y}_i = \hat{\alpha} + \hat{\beta} x_i$$

$$\hat{\beta} = \frac{\sum x_i y_i^* - (\sum x_i)(\sum y_i^*)/n}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n} = \frac{239.6679 - (55)(46.0595)/11}{385 - (3025)/11} = 0.0852$$

$$\hat{\alpha} = \bar{y}^* - \hat{\beta} \bar{x} = \frac{46.0595}{11} - 0.0852 \left(\frac{55}{11} \right) = 3.7613$$

Por lo tanto la ecuación de este modelo será:

$$y_i^* = 3.7613 + 0.0852 x_i$$

Y el coeficiente de correlación será:

$$\hat{\rho} = 0.0852 \sqrt{\frac{110}{0.8252}} = 0.9837$$

c) MODELO CUADRATICO SIMPLE

x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	x_i^3	x_i^4	$x_i^2 y_i$	\hat{y}_i
0	7,200	0	0	0	0	0	5,995
1	6,700	6,700	1	1	1	6,700	6,823
2	7,000	14,000	4	8	16	28,000	8,217
3	9,300	27,900	9	27	81	83,700	10,176
4	13,200	52,800	16	64	256	211,200	12,700
5	14,300	71,500	25	125	625	357,500	15,700
6	19,600	117,600	36	216	1,296	705,600	19,446
7	25,200	176,400	49	343	2,401	1,234,800	23,667
8	29,500	236,000	64	512	4,096	1,888,000	28,453
9	35,900	323,100	81	729	6,561	2,907,900	33,805
10	36,900	369,000	100	1,000	10,000	3,690,000	39,723
55	204,800	1,395.00	385	3,025	25,333	11,113.400	

Se establece la siguiente ecuación:

$$\hat{y}_i = \hat{\alpha} + \hat{\beta} x_i + \hat{\gamma} x_i^2$$

Para evaluar los valores de $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ y $\hat{\gamma}$ se establece un sistema, 3 ecuaciones con 3 incógnitas.

$$\begin{aligned} \sum y_i &= n\hat{\alpha} + \hat{\beta} \sum x_i + \hat{\gamma} \sum x_i^2 \\ \sum x_i y_i &= \hat{\alpha} \sum x_i + \hat{\beta} \sum x_i^2 + \hat{\gamma} \sum x_i^3 \\ \sum x_i^2 y_i &= \hat{\alpha} \sum x_i^2 + \hat{\beta} \sum x_i^3 + \hat{\gamma} \sum x_i^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 204,800 &= 11\hat{\alpha} + 55\hat{\beta} + 385\hat{\gamma} \\
 1,395,000 &= 55\hat{\alpha} + 385\hat{\beta} + 3025\hat{\gamma} \\
 11,113,400 &= 385\hat{\alpha} + 3025\hat{\beta} + 25333\hat{\gamma}
 \end{aligned}$$

Resolviendo el sistema encontramos los coeficientes $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ y $\hat{\gamma}$

Por lo tanto la ecuación será:

$$\hat{y}_i = 5995.80 + 545.22 x_i + 282.75 x_i^2$$

con un coeficiente de correlación de: $\hat{\rho} = 0.9913$

PRIMERA CONCLUSION. De los 3 métodos estudiados el que mejor coeficiente de correlación tiene es el MODELO CUADRÁTICO SIMPLE (0.9913), por lo tanto por el criterio (1) la ecuación que seleccionamos para que pronostique el comportamiento del consumo aparente del PVC es ésta última, es decir, la ecuación que nos proporciona el MODELO CUADRÁTICO SIMPLE.

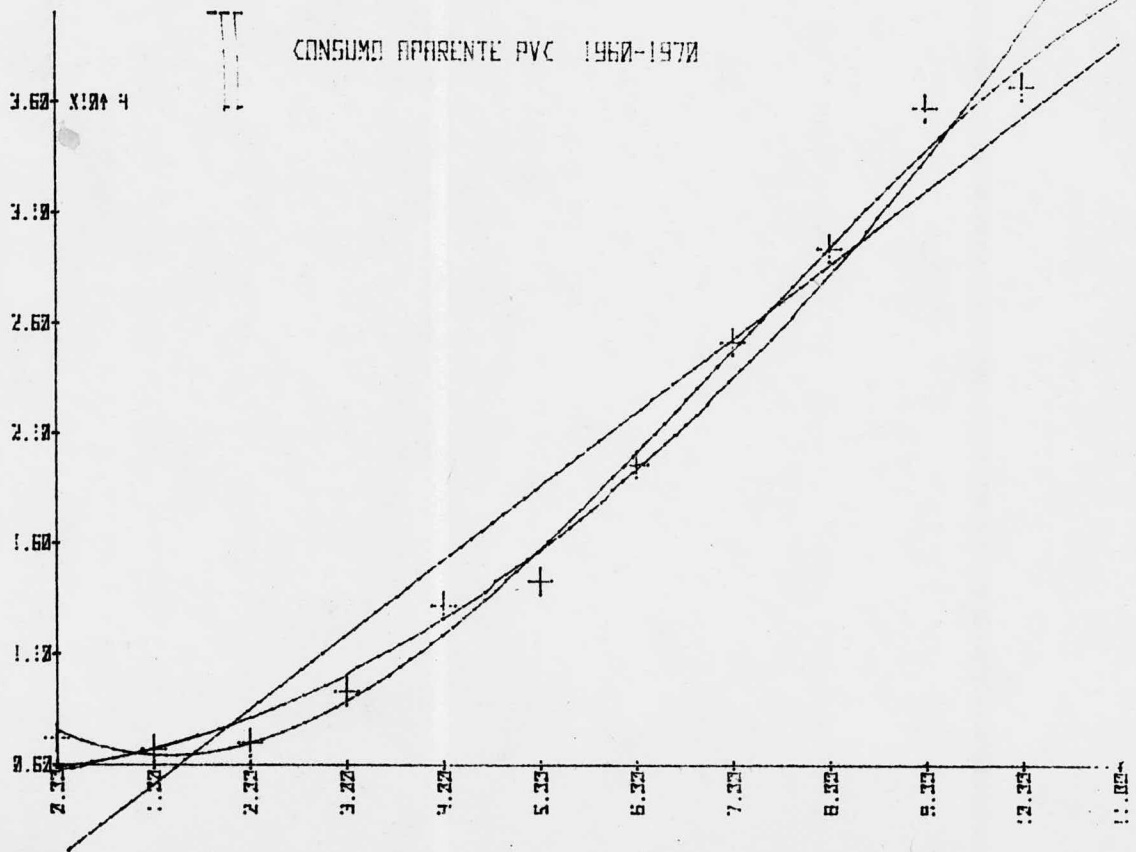
Ahora para verificar el criterio (2), tendremos que comparar los datos pronosticados por cada modelo contra los datos reales, esta comparación se hará del año de 1971 a 1977.

	D. REALES	D. CALCULADOS POR EL LIN.	D. CALCULADOS POR EL SEMI-- LOG.	D. CALCULADOS POR CUADRAT.
1971	38,182	38,854	49,946	46,202
1972	51,732	42,227	60,772	53,250
1973	47,910	45,600	73,943	60,863
1974	75,869	48,973	89,970	69,042
1975	54,603	52,345	109,471	77,786
1976	65,610	55,718	133,199	87,096
1977	59,892	59,091	162,069	96,971

De la tabla anterior podemos observar que el modelo que proporciona menor dispersión con los datos reales es el modelo lineal simple, pero si calculáramos con este modelo el consumo aparente no estaríamos en posibilidad de cubrir las necesidades de la demanda en un momento dado, con ello limitaríamos el mercado del PVC.

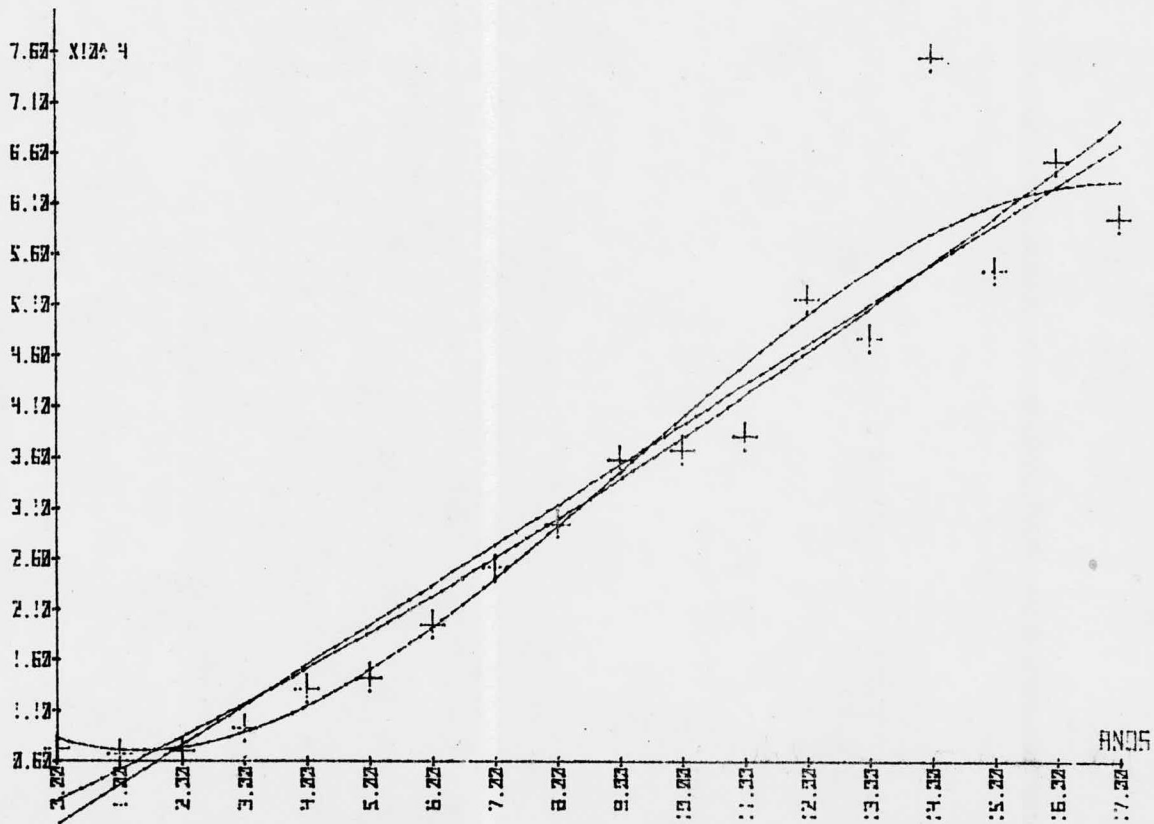
El modelo semilogarítmico es bastante optimista, si calculamos la capacidad de las fábricas con dicho modelo sólo estarían trabajando el 35% de la capacidad instalada en dichas plantas.

CONSUMO APARENTE PVC 1960-1970

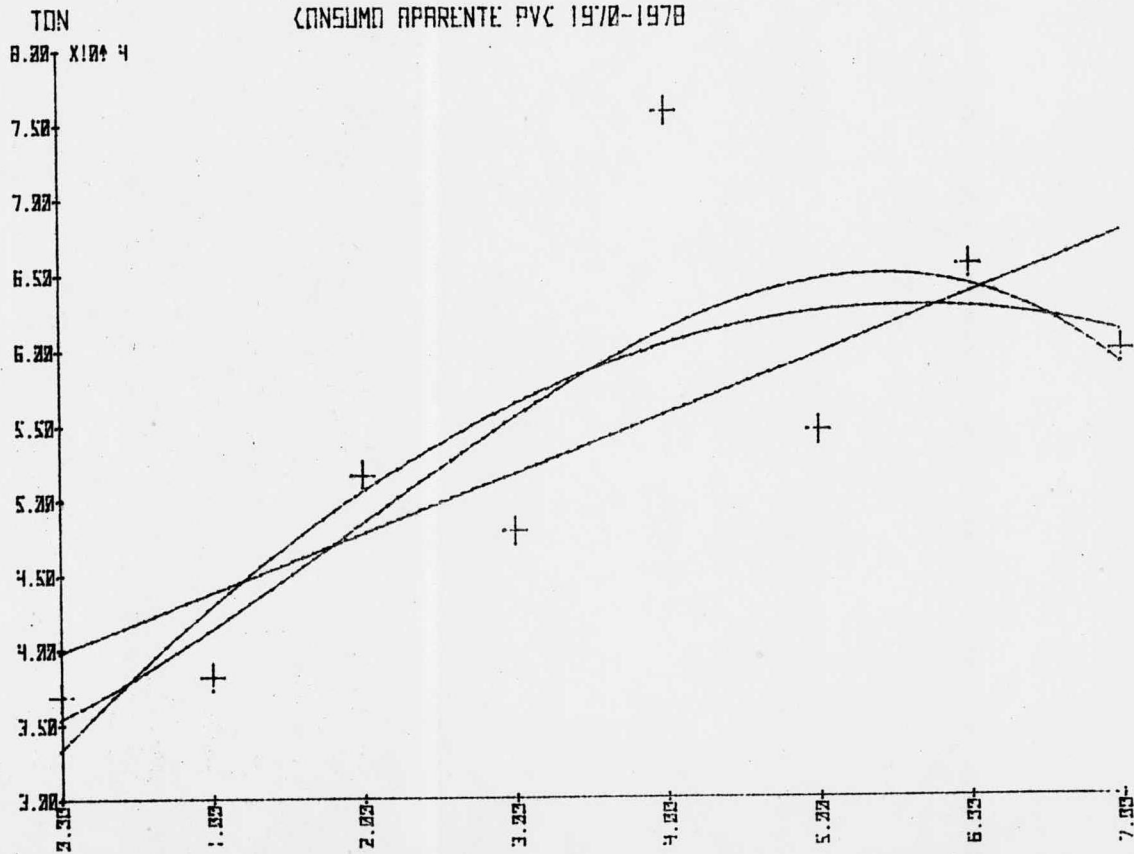


TON

CONSUMO APARENTE DE PVC 1967-1977



CONSUMO APARENTE PVC 1970-1978



Ahora analizando el último modelo encontramos que es optimista sin ser exagerado, cubre totalmente las necesidades del mercado, y en caso de que recupere el mercado de PVC su ritmo acelerado que trafa hasta antes de 1972 tiene un margen de reserva que llegaría a cubrir en un momento dado la capacidad instalada calculada por este modelo.

SEGUNDA CONCLUSION.- Tomando en cuenta los dos criterios de selección del modelo apuntados al principio del estudio, se ve que el MODELO CUADRATICO SIMPLE cumple con los dos criterios, y por lo tanto la ecuación que se desprende de dicho modelo nos permitirá calcular el consumo aparente del PVC en México, con ello podremos determinar la importancia que tiene dicho producto, podremos analizar que ritmo de crecimiento -- tendrá, también de una manera indirecta podremos calcular la capacidad que hay que instalar. Es decir que podremos obtener para el objetivo de esta tesis la importancia que se requiere que se le de a estudios sobre el PVC a fin de sustituir o implementar el uso de productos a base de PVC.

La ecuación que nos permite el cálculo del consumo aparente del PVC es:

$$\hat{y}_i = 5995.80 + 545.22 x_i + 282.75 x_i^2$$

donde: \hat{y}_i : es el consumo aparente de PVC en toneladas.

x_i : es el dígito que le corresponde al año en cues--

ti3n tomando en cuenta que para el año base (1960) se le asignó el valor de 0, a 1961 el 1, a 1962 el 2, y así sucesivamente.

VI.5. TABLA DE DEMANDA ESPERADA PARA EL PVC EN TONELADAS.

1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
120,232	132,000	144,343	157,262	170,756	184,825	199,470

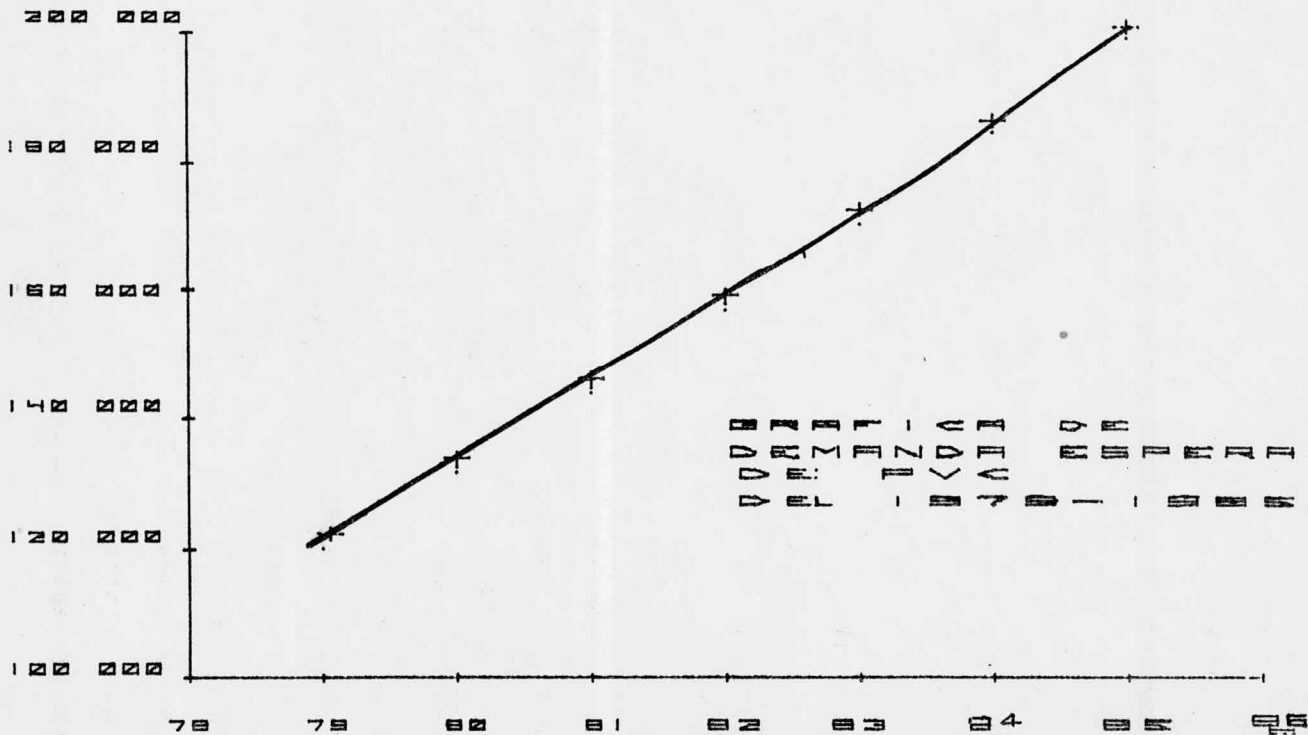
VI.6. ANALISIS DEL MERCADO DEL PVC EN LA DECADA DE LOS 70'S - (20, 41).

En 1973 el PVC ocupó en tonelaje el segundo lugar en la producción nacional con 47,910 ton., lo que representa el 19.8% del total producido de resinas sintéticas. Decreció con respecto a 1972 debido a la poca disponibilidad que se tuvo del monómero de cloruro de vinilo, originada por un retraso en el arranque de la planta de 70,000 tons. de PEMEX; y la imposibilidad de obtener suficiente material en el exterior.

El consumo de PVC había venido aumentando en el período de 69-72 a un promedio de 17% anual acumulativo, pero el tropiezo de 1973 hizo caer este crecimiento a 12%.

En 1975 se caracterizó por un volumen de ventas inferiores a las esperadas, esto fue debido a una baja demanda del mercado ocasionada por los altos inventarios de resina provocados por los permisos de importación concedidos en 1974, los

T O N S



0 2 2 2 1 - 0 0 1 1 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

0 2 0

cuales resultaron superiores a las necesidades reales de los consumidores.

Por otra parte se sintieron los efectos de las importaciones provenientes del ALALC (1), sobre la base de una cuota de 1000 toneladas por año, que estará vigente hasta 1982.

Por otra parte no se pudo exportar en este año (1974) casi nada debido a que el mercado internacional estuvo contraído debido a la crisis económica mundial de este año.

A fines de 1975 y principios de 1976 hubo dos importantes ampliaciones de producción de PVC, una en Tlaxcala con capacidad de 20,000 Ton.s, y otra en el Istmo de Tehuantepec con 70,000 tons.

La capacidad de producción se incrementó en 1975 en un 25% al pasar de 80,000 a 100,000 tons.

En 1976 PEMEX sólo cubrió el 75% de las necesidades de materia prima que tuvieron los productores.

El cloruro de vinilo se siguió importando en 76 y 77 debido a que la nueva planta que iba a arrancar en 1976 lo hizo hasta 1978.

Para visualizar mejor el comportamiento que el cloruro de vinilo (producido exclusivamente por PEMEX) ha desarrolla-

(1) ALALC, siglas de ASOCIACION LATINOAMERICANA DE LIBRE COMERCIO.

do en el País, se hará la siguiente tabla:

Ver tabla en V.3



VII. NORMAS OFICIALES EXISTENTES EN MEXICO PARA TUBERIA Y MANGUERAS DE PVC

- E-22-1977 Tubos y conexiones de PVC para abastecimiento de agua potable.- Parte 1: Tubos. Parte 2: Conexiones.
- E-12-1978 Tubos y conexiones rígidas de PVC
- E-13-1966 Métodos de prueba para la determinación de la resistencia a la presión hidráulica interna sostenida por largo período en tubos de plástico.
- E-14-1966 Métodos de prueba de aplastamiento en tubos de plástico rígido.
- E-15-1969 Método de prueba de inmersión en acetona de tubos rígidos de PVC
- E-16-1976 Métodos de prueba para la determinación de la resistencia al reventamiento por presión hidráulica interna de tubos de plástico y sus conexiones.
- E-21-1976 Método de prueba para la determinación de dimensiones en tubos lisos de plástico rígido
- E-28-1969 Métodos de extracción de sustancias contenidas en tubos de plástico por contacto de agua potable
- E-29-1969 Métodos de prueba para la determinación de resistencia al impacto en tubos y conexiones de plástico rígido
- E-30-1969 Cementos disolventes para tubos y conexiones rígidas de PVC
- E-31-1970 Compuestos rígidos de PVC
- E-32-1969 Método de prueba para la determinación de resistencia de los plásticos a los reactivos químicos
- E-63-1970 Método de prueba para la determinación del plomo - (en agua que ha estado en contacto con tubos de plástico)
- E-46-1977 Determinación de la resistencia a la tracción en plásticos tubulares ó de anillo, por el método de disco dividido.
- E-84-1972 Norma oficial de calidad para mangueras de PVC - - plastificado para la conducción de gas licuado de-

petróleo a baja presión en aparatos domésticos.

VII.1. NORMAS NACIONALES EXISTENTES EN MEXICO PARA EL CONTROL DE CALIDAD DE LA RESINA DE PVC

- E-55-1978 Determinación del pH de extractos acuosos en resinas de PVC
- E-65-1978 Determinación de materia volátil en resinas de PVC
- E-71-1978 Determinación de impurezas y materias extrañas en resinas de PVC
- E-53-1979 Determinación del número de viscosidad en resinas de PVC en solución diluida
- E-68-1978 Determinación de cenizas y cenizas sulfatadas para resinas de PVC

VII.2. NORMA DE DESIGNACION

INTERNATIONAL STANDARD - ISO 1060 - 1975 (E)

- Designación de resinas de PVC -

INTRODUCCION.- El método de designación de las resinas de cloruro de polivinilo muestra en esta norma el intento por usarla como base para una especificación.

Es necesario enfatizar algunas de las combinaciones de las propiedades obtenibles para varias clases de resinas.

1.- PANORAMA Y CAMPO DE APLICACION.- Esta norma provee un medio para designar a la resina de PVC en función de:

- a) sus usos
- b) el proceso de polimerización
- c) sus principales y secundarias propiedades.

También provee grados de designación teniendo en cuenta las propiedades importantes para usos finales particulares.

Dos tipos de usos son definidos:

- resinas para uso general: "G" para propósitos generales
- resinas para pastas: "P" para plastisoles

Cada una de las combinaciones de las propiedades mostradas en la tabla que pueden ser llevadas a la práctica constituye un grado.

2.- REFERENCIAS

ISO/R60	Determinación de densidad aparente de materia les moldeables que pueden ser vaciados a través de un embudo específico.
ISO/174	Determinación del número de viscosidad de resinas de PVC en soluciones diluidas.
ISO/1264	Determinación del pH en extractos acuosos para resinas de PVC
ISO/1269	Determinación de materia volátil (incluyendo agua) para resinas de PVC
ISO/R1624	Determinación de tamaño de partícula para resinas de PVC

3.- DEFINICION - Para los propósitos de esta norma, el término de resinas de PVC significa un homopolímero de cloruro de vinilo ($H_2C=CHCl$) en forma de polvo.

Este polvo se intenta usarlo junto con los aditivos necesarios para formar compuestos usados en la fabricación de productos termoplásticos.

Puede también contener en pequeñas cantidades sustancias no polimerizadas usadas durante el proceso de polimerización (emulsificantes ó agentes de suspensión, residuos de calor, etc.) ó añadidos deliberadamente en el curso de la polimerización para estabilizar la resina.

4.- METODOS DE MANUFACTURA.- Hay varios métodos de polimerización del cloruro de vinilo. Los más usados son:

- a) por emulsión (e)
- b) por suspensión (s)
- c) en masa (m)
- d) métodos en solución (sl)
- e) métodos especiales (sp) (son mezcla de los anteriores y algunas nuevas técnicas).

5.- REQUERIMIENTOS GENERALES.- Las resinas de PVC a que se refiere esta norma son designadas como sigue:

- a) por indicación general de su uso final, "G" ó "P", y según el proceso de polimerización: e,s,m,sl. ó sp.
- b) como una función de los valores que tienen para las principales y secundarias propiedades físicas según la tabla, cada propiedad de la resina listada en la tabla es colocada con un número correspondiente a la clase en que la-

resina cae. Si cualquier propiedad no es tomada en consideración el número 0 (cero) es colocado en el lugar -- apropiado en la designación.

- c) es posible indicar una estructura particular a la norma-
de designación.

6.- REQUERIMIENTOS PARTICULARES - Los valores y métodos de -
prueba para ser incluidos en estas propiedades deberán ser to
mados de común acuerdo entre consumidor y fabricante.

7.- METODOS DE PRUEBA - Los métodos de prueba son indicados -
en la columna 3 de la tabla.

NUMERO	PROPIEDAD	METODO DE PRUEBA	CLASE										UNIDAD	
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
	a) PRINCIPALES													
I	NUMERO DE VISCOSIDAD	150 174	NE ¹	< 70	70 a 80	> 80 a 90	> 90 a 105	> 105 a 120	> 120 a 135	> 135 a 155	> 155 a 175	> 175	ml/g	
II	DENSIDAD APARENTE	150/R60	NE	< 0.25	0.25 a 0.35	> 0.35 a 0.45	> 0.45 a 0.55	> 0.55 a 0.65	> 0.65	—	—	—	g/ml	
III	TAMAÑO DE PARTICULA 0.063 mm	150/R 1624	NE	< 0.5	0.5 a 5	> 5 a 20	> 20 a 50	> 50 a 90	> 90	—	—	—	%	
IV	TAMAÑO DE PARTICULA 0.250 mm	150/R 1624	NE	< 0.5	0.5 a 5	> 5 a 20	> 20 a 50	> 50 a 90	> 90	—	—	—	%	
V	CENIZAS SULFATADAS	150 1270	NE	< 0.20	0.20 a 0.40	> 0.40 a 0.80	> 0.80 a 1.60	> 1.60	—	—	—	—	%	
	b) SECUNDARIAS													
VI	MATERIA VOLATIL	150 1269	NE	< 0.30	0.30 a 1	> 1 a 3	> 3	—	—	—	—	—	%	
VII	PH DE EXTRACTOS ACUOSOS	150 1264	NE	< 6.5	6.5 a 8.5	> 8.5 a 10.5	> 10.5	—	—	—	—	—	PH	
	c) PARTICULARES	POR ACUERDO ENTRE CONSUMIDOR Y FABRICANTE	VALORES ACORDADOS ENTRE EL CONSUMIDOR Y EL FABRICANTE											

1 NE—NO ESPECIFICADO

VII.3. RESULTADOS

I.- NUMERO DE VISCOSIDAD

DETERMINACION DEL NUMERO DE VISCOSIDAD A RESINAS DE
PVC EN SOLUCION DILUIDA.

Esta determinación se hizo de acuerdo a la norma nacional E-53-1979 (basada en la norma internacional ISO 174-1974 (E)).

TABLA DE DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS

RESINA	t_0	t_s	$C \times 10^3$	t_0	t_s	$C \times 10^3$
A	233	319.85	5.008	227.45	313.7	5.008
J	233	369.1	5.006	227.45	362.25	5.008
M	233	382.75	5.002	227.45	392.35	5.0004
B	233	325.9	5.014	227.45	324.8	5.000
K	234	360.4	5.006	231.3	362.45	5.006
E	234	346.85	5.012	231.3	345.48	5.014
F	234	347.9	5.012	231.3	348.8	5.010
C	234	318.0	5.004	231.3	316.9	5.014
G	232.1	354.8	4.988	232.1	358.5	4.994
D	234.5	317.75	4.996	233.25	318.64	4.998
H	234.5	348.65	5.034	233.25	346.6	5.006
I	234.5	352.45	5.008	233.25	353.5	5.006
L	234.5	365.0	5.00	233.25	363.4	5.006

donde:

t_o : es el tiempo de flujo del solvente a través del viscosímetro (en segundos)

t_s : es el tiempo de flujo de la solución de PVC a través del viscosímetro (en segundos)

c : concentración en gramos de resina por mililitro de solución

TABLA DE RESULTADOS

RESINA	No. de (1)	VISCOSIDAD (2)	ERROR MAXIMO	No. DE VISCOSIDAD p.
A	74.4303	75.7197	1.7%	75.075
J	116.684	118.322	1.4	117.5131
M	128.4894	129.3668	0.68	128.9281
B	75.5198	75.9283	4.52	75.724
K	107.9047	113.2701	4.74	110.587
E	96.2221	98.4567	2.27	97.339
F	97.1173	101.400	4.22	99.258
C	71.7375	73.8102	2.81	72.773
G	105.9801	102.15	3.61	104.065
D	71.058	73.252	2.99	72.155
H	96.698	97.075	0.38	96.886
I	100.436	102.984	2.47	101.710
L	111.300	111.463	0.14	111.381

En la primera columna se enuncian los nombres de las diferentes muestras de PVC analizadas. En la 2a. y 3a. columnas - se encuentran respectivamente el número de viscosidad encontrado en una primera y en una segunda determinación respectivamente. La siguiente columna da el error máximo que hay entre las dos determinaciones. En la última columna para fines prácticos se encuentra el número de viscosidad promedio.

El No. de Viscosidad se expresa en ml por gramo, y se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$\text{No. de VISCOSIDAD} = \frac{t_s - t_o}{t_o C}$$

II.- DENSIDAD APARENTE

DETERMINACION DE LA DENSIDAD APARENTE EN RESINA DE PVC DE ACUERDO A LA NORMA INTERNACIONAL ISO-60-1977

RESINA	I	II	ERROR MAXIMO %	PROMEDIO
A	0.59218	0.59219	0.0016	0.5921
J	0.50190	0.50205	0.028	0.5019
M	0.4997	0.50032	0.1239	0.5001
B	0.6649	0.66624	0.1958	0.6655
K	0.6123	0.614338	0.3245	0.6130
E	0.6030	0.602791	0.0466	0.6029
F	0.5964	0.5992	0.4647	0.5978
C	0.5734	0.5720	0.2457	0.5729
G	0.5196	0.5194	0.045	0.5195
D	0.6638	0.6635	0.047	0.6636
H	0.5682	0.56995	0.3010	0.5695
I	0.6377	0.6390	0.2073	0.6382
L	0.5325	0.5332	0.1395	0.5329

NOTA.- La densidad aparente está dada en g/cm³

III.- TAMAÑO DE PARTICULA

DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PARTICULA DE ACUERDO A
LA NORMA INTERNACIONAL ISO/R 1624-1970 (E)

TABLA DE DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS

RESINA	\bar{M}_1	\bar{M}_2
A	1.67	21.6
J	0.25	24.69
M	1.85	22.82
B	0.27	24.68
K	0.375	24.66
E	2.12	22.37
F	1.81	23.25
C	0.60	24.20
G	0.08	24.90
D	0.183	24.48
H	0.433	24.63
I	0.366	24.70
L	0.216	24.65

donde:

\bar{M}_1 : es la media aritmética en gramos del residuo (cantidad de resina que es de diámetro de partícula mayor a 0.25 mm) que queda en la criba cuya malla tiene un valor de 60

\bar{M}_2 : es la media aritmética en gramos del residuo (cantidad- de resina cuyo diámetro de partícula está entre 0.063 y 0.25 mm) que queda en la criba cuya malla tiene un va- lor de 250

\bar{M} : es la cantidad de resina que se tamiza

TABLA DE RESULTADOS.- Por ciento en peso de resina cuyo diá- metro de partícula es mayor de 0.25 mm. ó está entre 0.063 y- 0.25 mm.

RESINA	R250	R63
A	6.68	86.40
J	1.00	98.76
M	7.35	91.28
B	1.08	98.72
K	1.5	98.64
E	8.48	89.48
F	7.24	93.00
C	2.4	96.80
G	0.32	99.60
D	0.732	97.932
H	1.732	98.52
I	1.464	98.80
L	0.864	98.60

donde:

R63: es el residuo que queda en la criba cuyo tamaño de abertura es de 0.063 mm (malla 250) y se calcula por la expresión:

$$R63 = \frac{\bar{M}_2}{\bar{M}} \times 100$$

R250: es el residuo que queda en la criba cuyo tamaño de abertura es de 0.25 mm (malla 60) y se calcula por la expresión:

$$R250 = \frac{\bar{M}_1}{\bar{M}} \times 100$$

IV.- CENIZAS Y CENIZAS SULFATADAS

DETERMINACION DE CENIZAS Y CENIZAS SULFATADAS PARA RESINAS DE PVC DE ACUERDO A LA NORMA NACIONAL E-68-1978 (BASADA EN LA NORMA INTERNACIONAL ISO-1270-1975).

RESINA	% DE CENIZAS	% DE CENIZAS SULFATADAS
A	0.03980	0.0412
J	0.0399	0.04125
M	0.1080	0.1780
B	0.0479	0.0478
K	0.1069	0.1225
E	0.0951	0.1052
F	0.0504	0.0625
C	0.0704	0.0784
G	0.0790	0.0810
D	0.1055	0.1090
H	0.0894	0.0915
I	0.0812	0.0877
L		

V.- MATERIA VOLATIL

DETERMINACION DE MATERIA VOLATIL (INCLUYENDO AGUA) EN RESINAS DE PVC DE ACUERDO A LA NORMA NACIONAL E-65-1978 (BASADA EN LA NORMA INTERNACIONAL ISO-1269-1975).

RESINA	% DE MATERIA VOLATIL
A	0.4687
J	0.3554
M	0.4178
B	0.4233
K	0.3132
E	0.6751
F	0.7157
C	0.6195
G	0.4181
D	0.3053
H	0.3697
I	0.3143
L	0.4961

donde el % de materia volátil se calculó según la expresión:

$$\% M_v = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100$$

donde:

- m : peso en gramos de la caja de humedad
- m₁ : peso en gramos de la caja de humedad con resina antes de la prueba.
- m₂ : peso en gramos de la caja de humedad con resina después del calentamiento.

VI.- pH DE EXTRACTOS ACUOSOS DE RESINAS DE PVC

DETERMINACION DEL pH DE EXTRACTOS ACUOSOS EN RESINAS DE PVC DE ACUERDO A LA NORMA NACIONAL E-55-1978 (BASADA EN LA NORMA INTERNACIONAL ISO/R-1264-1970).

RESINA	I	II	ERROR MAXIMO %	pH PROMEDIO
A	7.45	7.5	0.66	7.47
J	6.9	7.2	4.16	7.05
M	7.05	7.15	1.39	7.10
B	7.1	7.3	2.73	7.20
K	7.1	6.95	2.11	7.02
E	6.9	7.0	1.42	6.95
F	7.0	6.9	1.42	6.95
C	6.9	6.85	0.72	6.87
G	7.0	6.9	1.42	6.95
D	7.1	6.9	2.81	7.00
H	7.3	7.6	3.94	7.45
I	7.35	7.1	3.40	7.22
L	7.45	7.5	0.66	7.47

VIIA. CLASIFICACION DE LAS RESINAS DE PVC PRODUCIDAS EN MEXICO DE ACUERDO A LA NORMA DE DESIGNACION PARA RESINAS DE PVC (150 1060-1975(E))

RESINA	DESIGNACION O ESPECIFICACION		
A	G _s	2553I	22
J	G _s	5462I	22
M	G _s	6463I	22
B	G _s	2662I	22
K	G _s	5562I	22
E	G _s	4553I	22
F	G _s	4563I	22
C	G _s	2562I	22
G	G _s	4461I	22
D	G _m	2662I	22
H	G _m	4562I	22
I	G _m	4562I	22
L	G _m	5462I	22

VII.5. COMPARACION ENTRE RESINAS DE PVC SEGUN EL TIPO DE POLIMERIZACION Y EN RELACION AL NUMERO DE VISCOSIDAD

	SUSPENSION	MASA
BAJO PESO MOLECULAR	A Gs 2553I 22	D Gm 2662I 22
	B Gs 2662I 22	
	C Gs 2562I 22	
MEDIANO PESO MOLECULAR	E Gs 4553I 22	H Gm 4562I 22
	F Gs 4563I 22	I Gm 4562I 22
	G Gs 4461I 22	
ALTO PESO MOLECULAR	J Gs 5462I 22	L Gm 5462I 22
	K Gs 5562I 22	
MAS ALTO PESO MOLECULAR	M Gs 6463I 22	

VIII.- RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES POR CROMATOGRAFIA A LAS MUESTRAS ANALIZADAS.

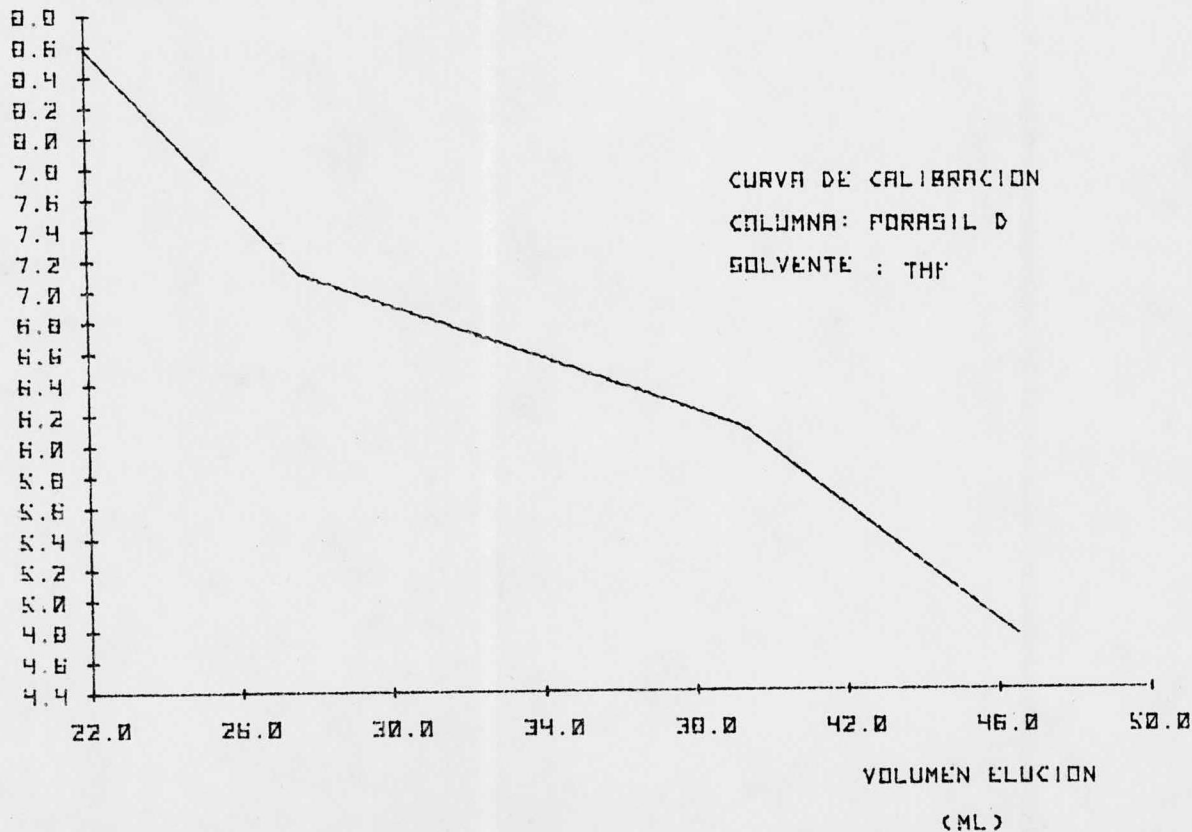
Para determinar los pesos moleculares se utilizó un cromatógrafo de líquidos (GPC). Se prepararon soluciones de resina de PVC virgen disueltas en tetrahidrofurano al 2% aproximadamente.

RESINA	$C \times 10^2$ (g/ml)
A	2.017
J	2.037
E	1.998
G	2.000
D	2.004
H	2.001
L	2.078

Se encontró que la distribución de pesos moleculares no es uniforme, sino que en todas las resinas analizadas se encuentra una fracción pequeña de resina con un alto peso molecular, y otra fracción mucho mayor que la primera con un peso molecular más bajo. Es decir que se distinguen dos fracciones dentro de cada resina con diferentes pesos moleculares.

NOTA.- A partir de su respectivo cromatograma para cada resina se encuentra su correspondiente volumen de elución, con este valor y utilizando la curva de Calibración -- Universal típica para el cromatógrafo utilizado se pue

LOG (N) M



RESINA	%(1)	V_{e_1}	M_1	%(2)	V_{e_2}	M_2
A	3.52	25.2	914530	96.48	37.6	30283
J	15.17	25.6	477318	84.83	35.0	33792
E	8.44	25.4	601068	91.56	35.6	34588
G	13.48	25.2	674532	86.52	35.2	36224
D	5.33	25.4	703764	94.67	37.4	28017
H	7.99	25.2	715921	92.01	35.4	36717
L	17.99	24.8	712492	82.21	34.2	39154

Nota 1.- La columna corresponde a la fracción en peso de resina con un peso molecular M_1 .

Nota 2.- La columna corresponde a la fracción en peso de resina con un peso molecular M_2

V_{e_1} : Es el volumen de elución que corresponde a la fracción 1

V_{e_2} : Es el volumen de elución que corresponde a la fracción 2

M_1 : Es el peso molecular que corresponde a la fracción 1

M_2 : Es el peso molecular que corresponde a la fracción 2

COMPARACION ENTRE LOS PESOS MOLECULARES PROMEDIO
HALLADOS POR VISCOSIMETRIA Y POR CROMATOGRAFIA

RESINAS	PM POR VISCOSIMETRIA (\bar{M}_v)	PM POR CROMATOGRAFIA (\bar{M}_{GPC})
A	45 304	30 283
J	76 066	33 792
E	65 428	34 588
G	67 409	36 224
D	53 252	28 017
H	62 367	36 717
L	79 816	39 154

Como se puede observar no hay ninguna relación entre unos y otros datos, pero reuniendo la información de esta tabla y la de la anterior vemos que para dos resinas de peso molecular similar determinado por cromatografía, el peso molecular para una de estas resinas determinado por viscosimetría será mayor que el de la otra resina.

La resina que tiene mayor peso molecular viscosimétrico tiene una fracción de alto peso molecular mayor que el de la otra resina (ésta tiene una fracción menor con el mismo elevado peso molecular).

Es decir que los pesos moleculares determinados por viscosimetría están influenciados por las moléculas de mayor tamaño molecular, las cuales por lo mismo tienen mayores pesos moleculares-

En la siguiente tabla se encuentran para las resinas de PVC analizadas el peso molecular promedio numérico \bar{M}_n , el peso molecular promedio ponderal \bar{M}_w (primero y segundo momento de la distribución de pesos moleculares respectivamente), el peso molecular promedio hallado en la curva de distribución y el índice de polidispersidad.

\bar{M}_w y \bar{M}_n no fueron determinados por los métodos absolutos conocidos, sino que fueron calculados a partir de la curva de distribución de pesos moleculares determinada en el GPC. Es decir que fueron calculadas matemáticamente a partir de sus definiciones tomando los datos de la curva de distribución de pesos moleculares.

RESINA	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_{GPC}	I
A	10 808	80 321	30 283	7.43
J	7 069	108 670	33 792	15.37
E	6 374	89 599	34 588	14.06
G	8 418	117 950	36 224	14.01
D	6 314	77 155	28 017	12.22
H	8 294	106 286	36 717	12.81
L	12 388	142 852	39 154	11.53

IX. RESULTADOS DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS EN EL ESPECTROFOTOMETRO POR ABSORCION EN EL INFRARROJO.

Se obtuvieron curvas de absorción en el espectrofotómetro de I.R. idénticas a las reportadas en la literatura. No hay ninguna diferencia entre las curvas para las resinas polimerizadas en suspensión con las resinas polimerizadas en masa.

X. CARACTERISTICAS Y DIFERENCIAS PRINCIPALES ENTRE LAS RESINAS ANALIZADAS (UNAS FUERON POLIMERIZADAS EN SUSPENSION Y OTRAS EN MASA).

Las resinas obtenidas por el proceso en masa son de un tamaño de partícula más fino, por lo cual tienen una mayor densidad que las resinas obtenidas en suspensión.

Las resinas en masa tienen menos materia volátil que las resinas en suspensión.

Los extractos acuosos obtenidos de las resinas de PVC, las que son procesadas en masa tienen un pH ligeramente más alto - que las que son procesadas en suspensión.

En las resinas en masa se puede decir que el tamaño de partícula, las cenizas sulfatadas, la materia volátil y el pH de extractos acuosos es independiente del peso molecular de la resina, no así en las resinas de suspensión, en las cuales sí -- hay cambios ligeros, sobre todo en el tamaño de partícula con el peso molecular de la resina que se trate.

Otra diferencia importantísima entre unas resinas y otras es que las resinas de suspensión tienen una mayor polidispersidad que las resinas de masa.

En ambos tipos de resinas tienen una ligera fracción de alto peso molecular, aunque en las de masa es casi constante - para diferentes grados de resina.

Después de 5 meses en que las resinas en polvo estuvieron

en contacto con el aire y la luz, se volvieron a analizar en el cromatógrafo, y se encontró que sólo una de ellas se había degradado, la L, la cual es de masa. En lugar de tener 2 fracciones, tenía 3 con distinto peso molecular. La primera fracción es de 17.79% en peso de resina con un peso molecular de 705,940, la segunda con una fracción de 74.46% y con un peso molecular de 30,420 y la tercera con una fracción de 7.75% y un peso molecular de 113.

Se desconoce por qué ésta si se degradó y las otras no, si estuvieron en las mismas condiciones.

XI. PESO MOLECULAR (1, 2, 4, 8, 45)

El tamaño molecular es una importante propiedad que influye en las características del procesamiento de la resina y determina la calidad del producto terminado (1, 2, 4, 8).

Lo elevado de los pesos moleculares de los polímeros es responsable de muchas de las propiedades que hacen que los polímeros sean valiosos (1).

Excepto para los miembros más pequeños de algunas series, cada uno de los productos es una mezcla de moléculas de diferente tamaño teniendo un peso molecular promedio que podemos definirlo y medirlo de varias maneras, así como poder ejecutar una distribución de pesos moleculares (8).

Muchas propiedades de los polímeros que dependen del peso molecular tales como solubilidad, elasticidad, adsorción en sólidos, y fuerzas de tensión pueden ser correlacionadas con un peso molecular promedio (1, 2, 4).

Las reacciones de polimerización tanto cuando se forman polímeros sintéticos como las que se producen en la naturaleza conducen a compuestos de elevado peso molecular. Sin embargo la cadena de reacciones se interrumpe en algunos procesos intermedios que como es lógico ocurren de forma arbitraria con respecto al tamaño del polímero que se hubiese podido alcanzar. Se deduce que los polímeros tienen un rango de pesos moleculares y que cualquier valor del tamaño y peso sólo puede representar un

valor medio (2).

Hay dos pesos moleculares diferentes a saber: promedio numérico y promedio ponderal (ó peso promedio), conocidos también como primero y segundo momento de la distribución de pesos moleculares respectivamente.

El promedio numérico designado por \bar{M}_n se define como el peso de la muestra dividido entre el número total de moles n de la porción del polímero manejado (2)

$$\bar{M}_n = \frac{\text{peso}}{n}$$

Cualquier medida que permita conocer el número de partículas ó moléculas que están presentes en esa porción de la sustancia polimerizada permitirá el cálculo del peso molecular medio. Si la muestra se considera formada por fracciones que consisten en n_1 moles de peso molecular M_1 , n_2 moles de peso molecular M_2 entonces se obtiene (2,8)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i}$$

En otras experiencias cada partícula presente representa una aportación al resultado medio, de acuerdo a su peso molecular. El peso molecular medio deducido de estas medidas por con siguiente depende del número de moléculas pesadas, que en estas experiencias depende directamente del número total de partícu--

las. Más apropiado es el llamar a estas determinaciones promedio ponderal, definido por (2)

$$\bar{M}_W = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

El tamaño molecular es una importante propiedad que influye en las características del procesamiento de la resina y determina también sus usos finales.

La forma más común de medir el número promedio del peso molecular en altos polímeros es por osmometría. Para determinar el peso promedio del peso molecular se usa la técnica de dispersión de la luz. Para determinar el peso molecular promedio se utiliza la viscosimetría.

MÉTODOS EMPLEADOS PARA OBTENER EL PESO MOLECULAR
(PROMEDIO Y PONDERAL) (5)

- A) MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL NÚMERO PROMEDIO DEL PESO MOLECULAR \bar{M}_n .
- a) CR - crioscopia
 - b) EG - titulación de grupos terminales
 - c) VOS - osmometría
 - d) EB - ebulloscopia
 - e) OS - presión osmótica
- B) MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL PESO PROMEDIO DEL PESO MOLECULAR \bar{M}_w .
- a) LS - dispersión de la luz
 - b) SE - sedimentación al equilibrio
- C) MÉTODOS SEMIEMPIRICOS
- a) EM - microscopio electrónico
 - b) LV - relación del número de viscosidad límite ó viscosidad intrínseca - peso molecular
 - c) PR - análisis de velocidad polimerización
 - d) DV - difusión y viscosidad
 - e) MV - relación de viscosidad del polímero fundido-PM
 - f) SD - sedimentación y difusión
 - g) SV - sedimentación y viscosidad

ORDENES DE MAGNITUD DEL INDICE DE POLIDISPERSIDAD
SEGUN EL TIPO DE POLIMERIZACION

TIPO DE POLIMERIZACION	$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
Polímero monodisperso teórico	1.00
Polimerización aniónica	1.01-1.05
Polimerización radical, terminación por desproporción	2.0
Policondensación	2.0
Polímeros vinílicos a alta conversión	2-5
Polímeros obtenidos con autoaceleración	5-10
Polímeros de coordinación	8-30
Polímeros ramificados	20-50

XII. VISCOSIMETRIA.

La viscosimetría de soluciones de polímeros es el método - más importante para la CARACTERIZACION DE LAS MOLECULAS, ya que puede ser llevada a cabo en forma rápida y sin necesidad de aparatos complicados.

VISCOSIDAD.- DEFINICION.- Es la propiedad que representa la resistencia al flujo exhibido dentro del cuerpo de un material. - Por viscosidad se entiende normalmente VISCOSIDAD NEWTONIANA, - en cuyo caso la relación del esfuerzo de corte con la cuota de la deformación de corte es constante. En un comportamiento NO-NEWTONIANO cuyo caso es usual con materiales plásticos, la relación varía con el esfuerzo de corte.

La viscosidad es otra propiedad hidrodinámica de las macromoléculas en solución, la cual depende del peso molecular. La determinación de la viscosidad no conduce a valores absolutos - (2).

Por otra parte también se considera a la viscosidad como - una medida de la energía disipada por un fluido en movimiento - como resistencia a una fuerza de corte aplicada. Esta disipación es una forma de fricción, y en un sistema adiabático resulta un aumento de la temperatura del sistema (4).

En flujo laminar unidireccional los términos de esfuerzo de corte τ y la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ son usados para indicar -

la fuerza aplicada y la respuesta del fluido.

$$\tau : \text{esfuerzo de corte} = \frac{F}{A}$$

$$\dot{\gamma} : \text{velocidad de corte} = \frac{u}{y}$$

$$\eta : \text{viscosidad de corte} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Para muchos líquidos de bajo peso molecular la Ley de Newton se aplica, es decir, la viscosidad es una constante independiente de la magnitud de τ ó $\dot{\gamma}$. Para muchos polímeros fundidos y sus soluciones, el esfuerzo de corte y la velocidad de corte no son proporcionales en todos los rangos, por lo que la viscosidad no newtoniana no es constante.

La velocidad de disipación de energía por unidad de volumen Q para un líquido fluyendo:

$$\dot{Q} = \eta \dot{\gamma}^2 = \tau \dot{\gamma} = \frac{\tau^2}{\eta}$$

VISCOSIDAD EN POLIMEROS

Cuando una macromolécula es disuelta en un solvente "adecuado" la cadena del polímero es extendida en toda su periferia y la viscosidad del solvente es incrementada.

Ya que las cadenas del polímero tienden a plegarse en círculos ó espirales en solventes "malos", la adición de una macromolécula tiene menor efecto en la viscosidad del solvente "malo". Sin embargo debido al tamaño molecular y a cam-

bios en su dimensión la viscosidad se incrementa en ambos sistemas (con solvente bueno ó con solvente malo), pero es muchas veces mayor cuando una masa comparable de soluto polimérico es añadido al solvente bueno (3).

El incremento en viscosidad de una solución polimérica -- puede ser usada como una medida del peso molecular promedio. Sin embargo a diferencia de la osmometría y la técnica de la dispersión de la luz, la viscosidad no provee valores absolutos para el peso molecular. La viscosidad es fácilmente medible y puede ser usada para determinar pesos moleculares después de que un sistema ha sido calibrado usando datos absolutos. Aún en la ausencia de esta calibración, la viscosidad relativa de soluciones de polímeros específicos son datos valiosos para estimar pesos moleculares (3).

La viscosidad del solvente y del polímero en solución puede ser fácilmente determinada midiendo el tiempo de flujo por el capilar de un viscosímetro (3).

A).- Definiciones de términos de viscosidad aplicables a cualquier líquido (26).

a). Viscosidad (viscosidad dinámica ó viscosidad absoluta).

La viscosidad de un fluido que se encuentra entre 2 planos paralelos, uno de los cuales se mueve con respecto al otro relativamente en movimiento rectilíneo y uniforme en su propio plano, es definida por la ecuación de Newton:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

τ : esfuerzo de corte

η : viscosidad

$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz}$: es el gradiente de velocidad

dimensiones = $ML^{-1}T^{-1}$

unidades CGS : Poise = $1g/cm \text{ seg}$

SI : $N \text{ seg } \bar{m}^2 = 10 \text{ poises}$

2).- Viscosidad cinemática (ν).-

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Dimensiones = $L^2 T^{-1}$

unidades: CGS : stokes (st) = $1 \text{ cm}^2/\text{seg}$

SI : $\text{m}^2/\text{seg} = 10^4 \text{ st}$

B).- Definiciones de términos de viscosidad aplicables a polímeros en solución.- (4), (26)

1).- VISCOSIDAD RELATIVA

Es la relación de viscosidad de los polímeros en solución (de concentración establecida) η y del solvente puro η_0 a la misma temperatura

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

2) INCREMENTO DE VISCOSIDAD RELATIVA (viscosidad específica)

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (\text{adimensional})$$

3) NUMERO DE VISCOSIDAD (viscosidad reducida)

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \left(\frac{ml}{g}\right)$$

Nota: Es determinada a bajas concentraciones (abajo de 0.01g/ml)

4) NUMERO DE VISCOSIDAD LOGARITMICA (viscosidad inherente)

$$\eta_{inh} = \frac{\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{c} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad \left(\frac{ml}{g}\right)$$

Nota: es determinada a bajas concentraciones

5) NUMERO DE VISCOSIDAD LIMITE (viscosidad intrínseca)

(valor límite del número de viscosidad)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{c} \quad \left(\frac{ml}{g}\right)$$

RELACION VISCOSIDAD - PESO MOLECULAR

La viscosidad intrínseca de un polímero en solución, es una medida de la capacidad que tiene una molécula del polímero para aumentar la viscosidad del solvente, lo cual depende del tamaño y de la forma de la molécula del polímero.

Dentro de una serie dada de polímeros homólogos, la viscosidad intrínseca aumenta con el peso molecular M , de aquí que sea una medida del PESO MOLECULAR.

Esta viscosidad intrínseca es una magnitud que de una manera más directa está relacionada con la naturaleza de las moléculas aisladas del soluto, en la que se ha eliminado el efecto de la interacción intermolecular de las macromoléculas mediante la extrapolación a dilución infinita, también la viscosidad intrínseca ó también conocida como INDICE DE STAUDINGER es una medida relativa del volumen que ocupa una macromolécula.

La viscosidad de polímeros fundidos y en solución es importante como una medida relativa del peso molecular.

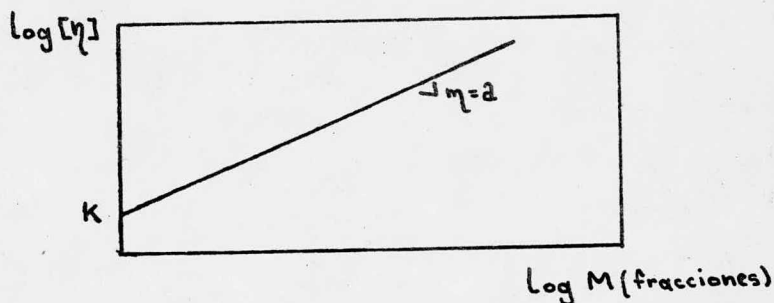
Staudinger propuso una ecuación empírica donde la viscosidad intrínseca es proporcional al peso molecular para un cierto polímero-solvente. Posteriormente le hacen correcciones a la teoría de Staudinger y se propone la ecuación de MARK-HOUWINK, la cual es la siguiente: (3)

$$[\eta] = K M^a$$

donde "K" y "a" son constantes a una temperatura dada, y pueden ser determinadas experimentalmente usando soluciones de polímeros de peso molecular conocido. La constante "a" está relacionada con la forma de la molécula en un solvente específi-

co y por su penetrabilidad en el mismo (3).

Las constantes "K" y "a" son determinadas para un sistema dado de polímero-solvente graficando el logaritmo de \bar{M}_n ó \bar{M}_w de fracciones de peso molecular conocido contra el logaritmo de la viscosidad intrínseca (3).



XII.1. DETERMINACION DE VISCOSIDADES INTRINSECAS

Como se indicó anteriormente se obtiene la viscosidad intrínseca graficando la relación $(\eta_r - 1)/c$ vs. c , y extrapolando a $c=0$, en donde:

η_r : viscosidad relativa

c : concentración

TABLA DE RESULTADOS

	$[\eta]^{(1)}$	$[\eta]^{(2)}$	error	$[\eta]_{\text{prom}}$ (ml/g)
A	59.68	60.50	1.35%	60.09
J	88.15	90.58	2.68%	89.37
E	80.35	78.91	1.79	79.63
G	82.79	80.15	3.19	81.47
D	68.16	67.83	0.48	68.01
H	75.84	77.68	2.37	76.76
L	91.33	94.12	2.96	97.72

NOTA: Las determinaciones se hicieron en tetrahidrofurano y a 25°C . Las viscosidades relativas se hicieron en un viscosímetro Ubbelohde.

Nota 1.- Se refiere a la primera determinación

Nota 2.- Se refiere a una segunda determinación.

XII.2. DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES VISCOSIMETRICOS.

Se determinan a partir de la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K M_V^a$$

donde:

$[\eta]$: Viscosidad intrínseca

M_V : peso molecular viscosimétrico

K, a : constantes de proporcionalidad

Para las condiciones de operación, las constantes K y a - tienen los siguientes valores (5).

$$K = 9.8 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$$

$$a = 0.69$$

NOTA: Las viscosidades intrínsecas fueron determinadas en tetrahidrofurano y a 25°C

	$[\eta]$	M_v
A	60.09	45304
J	89.37	76066
E	79.63	65428
G	81.47	67409
D	68.01	53252
H	76.76	62367
L	92.73	79816

XII.3. DETERMINACION DEL NUMERO DE VISCOSIDAD Y DEL VALOR "K" (10)

Esta determinación se realiza para conocer los parámetros más conocidos y frecuentemente manejados en la industria. Son valores que sirven para identificar y caracterizar a los polímeros.

RESINA	t_0	t_s	n_r	No. VISCOSIDAD (1)	K(2)
A	233	319.85	1.373	75	55.5
J	233	369.1	1.584	118	68
M	233	382.75	1.643	129	71
B	227.45	324.80	1.428	76	59
K	234	360.4	1.540	111	66
E	234	346.85	1.482	97	62.5
F	231.3	348.8	1.508	99	64
C	234	318	1.359	73	54.5
G	232.1	358.5	1.545	104	66
D	233.25	318.64	1.366	72	55
H	233.25	346.6	1.486	97	62.5
I	233.25	353.5	1.516	102	64.5
L	234.5	365	1.557	111	66.5

NOTA 1.- Número de Viscosidad determinada al 5% en ciclohexano na a 25°C según ISO/R 174-1974. (E).

NOTA 2.- Valor de K al 5% en ciclohexanona a 25°C.

donde:

t_0 : tiempo que tarda en fluir por el viscosímetro el solvente

t_s : tiempo que tarda en fluir por el viscosímetro la resina- en solución

n_r : viscosidad relativa

K: constante de Fikentscher, obtenida de la siguiente fórmula:

$$\log \eta_r = \left[\left(\frac{75 K^2 \times 10^{-6}}{1 + 1.5 K C \times 10^{-3}} \right) + (K \times 10^{-3}) \right] C$$

c: concentración de la resina en gramos/100 ml.

REOLOGIA

XIII. REOLOGIA

DEFINICION.- Es la ciencia que estudia las deformaciones y el flujo de los materiales. En una forma más general cubre el estudio de las deformaciones reversibles (elásticas) y las irreversibles (flujo) (1, 4, 5).

El propósito de la reología es desarrollar un entendimiento de las constantes físicas de los materiales, y determinar leyes físicas que describan las deformaciones viscosas y elásticas de los materiales bajo esfuerzos aplicados (1, 4, 5).

Obviamente que para hacer estudios reológicos en polímeros, éstos deben ser estudiados en forma de fluido, por lo cual se analizan estando fundidos. Para poder hacer interpretaciones adecuadas acerca del comportamiento reológico, a continuación se darán algunas características de los polímeros fundidos.

CARACTERISTICAS DE LOS POLIMEROS FUNDIDOS.

Los polímeros fundidos son viscoelásticos y pseudoplásticos, es decir, pueden estar sujetos a esfuerzos distorsionantes que pueden ser elásticos y/o viscosos al mismo tiempo (viscoelasticidad), mientras que su viscosidad disminuye con el incremento en la velocidad de distorsión (pseudoplasticidad) (6, y).

En general el comportamiento de flujo de un polímero fundido

dido deja de ser newtoniano (viscosidad constante) cuando el peso molecular es mayor de 5000. Arriba de este valor, el comportamiento de flujo del material llega a ser no newtoniano, y su viscosidad varía con la velocidad de corte. Este comportamiento es atribuido a las propiedades peculiares de las macromoléculas, que pueden ser deformadas y orientadas a lo largo de la dirección del flujo (6, 7).

Los polímeros fundidos son fluidos compresibles no newtonianos, que bajo extrusión ó inyección pueden llegar a tener viscosidades cientos de veces más pequeñas que la viscosidad medida por medio de la viscosimetría convencional.

Por otra parte los polímeros fundidos además se caracterizan de los fluidos normales por su alta compresibilidad, que puede ser de 10^3 a 10^4 veces mayor que la de los fluidos normales. Esto trae como consecuencia el que haya grandes y apreciables gradientes de densidad cuando haya gradientes de presión mientras dure el proceso de extrusión por ejemplo (6, 7).

Además de que el coeficiente de compresibilidad no es constante sino que varía bastante con el tiempo de prueba, es decir con la velocidad de compresión.

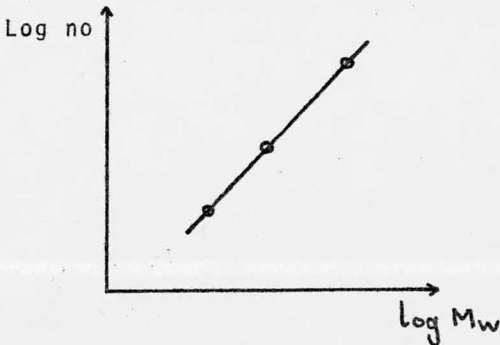
La mayoría de los polímeros termoplásticos son fluidos pseudoplásticos, es decir que su viscosidad disminuye a medida que se incrementa la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$).

INFORMACION QUE SE PUEDE OBTENER EN PRUEBAS REOLOGICAS REALIZADAS EN POLIMEROS FUNDIDOS (6, 7).

Las mediciones reológicas llevadas a cabo en viscosímetros capilares permiten determinar tanto las propiedades viscosas como las elásticas de los polímeros fundidos.

-Determinación de pesos moleculares.

Se construye una curva de Calibración Universal característica del aparato en que se hacen las determinaciones.

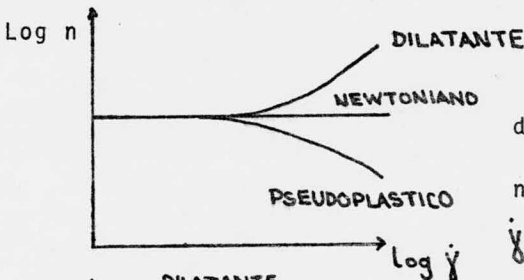


donde:

M_w : peso molecular

n_0 : viscosidad a bajas velocidades de corte.

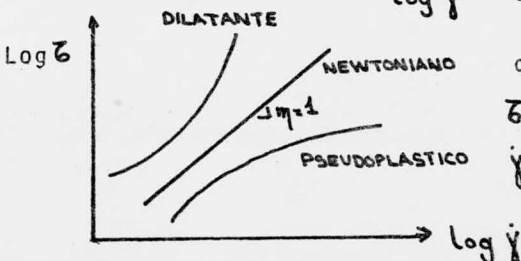
- Conocer el tipo de fluido (comportamiento y grado de flujo)



donde:

n : viscosidad

$\dot{\gamma}$: velocidad de corte



donde:

τ : esfuerzo cortante

$\dot{\gamma}$: velocidad de corte

Aquí se propone un modelo matemático para poder conocer el comportamiento de flujo, el cual se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$\tau = K (\dot{\gamma})^m$$

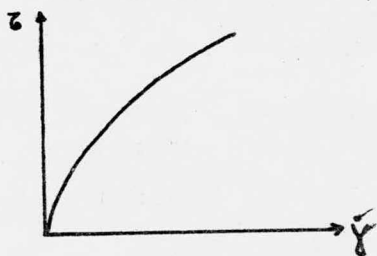
ó sea $\log \tau = \log K + m \log \dot{\gamma}$

donde:

- si $m = 1$ se trata de un fluido Newtoniano
- si $m < 1$ se trata de un fluido Pseudoplástico
- si $m > 1$ se trata de un fluido dilatante

En donde a "m" se le conoce como el Índice de Flujo, y su valor numérico es una medida de la desviación del comportamiento newtoniano.

- Conocimiento de la viscosidad de un polímero fundido



donde:

τ : esfuerzo cortante

$\dot{\gamma}$: velocidad de corte

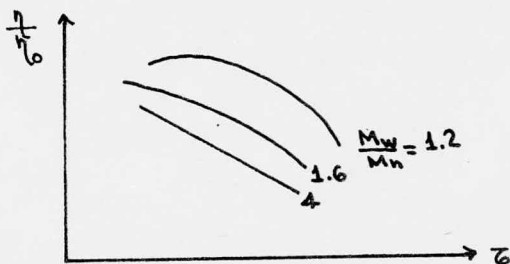
La viscosidad de un fluido bajo movimiento laminar (flujo estable) está dada por:

$$n = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

y es llamada Viscosidad Aparente en el caso de tratarse de un fluido no-newtoniano.

Donde la viscosidad es el coeficiente de medición de la resistencia a la fricción interna por movimiento de un material.

- Determinación de distribución de Pesos Moleculares.



- Determinación de la contribución elástica al comportamiento viscoso de un fluido.

XIII.1.

IMPORTANCIA INDUSTRIAL DE LA REOLOGIA.

Todos los plásticos son procesados por: calandreo, extrusión ó moldeo. Dichos procesos dependen de las características reológicas de los polímeros. De hecho estos materiales deben parte de su importancia a sus propiedades reológicas en estado fundido, debiéndose sobre un gran intervalo de presión y temperatura la rapidez y economía de la manufactura del material. El conocimiento de dichas propiedades es útil para evitar las dificultades de manufactura y el mejoramiento de los métodos de producción. De aquí surge la gran importancia que-

tiene la reología en un campo específico.

Como ilustración pongamos que la variable $\dot{\gamma}$ (velocidad de corte, que está relacionada de cierta manera con las velocidades de manufactura) determinada en los estudios reológicos se puede relacionar con las velocidades de manufactura en las máquinas industriales. (4)

moldeo por compresión -----	$1-10 \text{ seg}^{-1}$
calandreo -----	$10-10^2$
extrusión -----	10^2-10^3
moldeo por inyección -----	$10^3 - 10^4$

REOMETROS UTILIZADOS PARA POLIMEROS FUNDIDOS (6, 45)

Muchos viscosímetros son útiles para estudiar el comportamiento de flujo de los fluídos, pero muchos otros presentan varias dificultades.

Los más comunes para flujo estable son los rotacionales y los viscosímetros de extrusión. También se incluyen los de penetración, los plastómetros de platos paralelos, y los reómetros en los cuales el fundido es cortado ó desgarrado dentro de cilindros concéntricos en movimiento relativo.

Para flujo inestable están los reómetros dinámicos.

Uno de los instrumentos más satisfactorios hasta ahora, es el viscosímetro de extrusión, también conocido como REOMETRO CAPILAR, en el cual el fluído que se está analizando es --

forzado a fluir a través de un capilar de dimensiones conocidas. Otra de sus características importantes es de que puede medir la viscosidad de los polímeros en un amplio rango de velocidad de corte.

XIII.2.

SIMULACION DEL PROCESO DE MANUFACTURA DE TUBERIA DE PLASTICO INDUSTRIAL EN UN EQUIPO DE LABORATORIO.

El equipo utilizado que simula el proceso de manufactura industrial de tubería de plástico es un Reómetro-Capilar, el cual es parte de una máquina universal de múltiples usos marca Instron.

DESCRIPCION DEL APARATO UTILIZADO PARA SIMULAR EL PROCESO DE MANUFACTURA INDUSTRIAL DE TUBERIA DE PLASTICO.

En este mismo equipo se pueden realizar las pruebas reológicas mencionadas al principio del capítulo.

Se trata de un reómetro-capilar, el cual es parte de una máquina de propósitos generales marca Instron.

El reómetro consiste de un ensamble de extrusión: Barril con control de temperatura, el cual tiene a lo largo de su eje longitudinal un cilindro hueco de acero. Está equipado con un émbolo que puede ser manejado a diferentes velocidades y con un sistema de control de temperatura (se encuentra en una consola adicional).

El material es colocado dentro del barril del ensamble de extrusión, dejando que adquiriera la temperatura de trabajo, y luego es forzado el material a pasar a través de un capilar -- que se encuentra incrustado en la parte inferior del barril. -- Las fuerzas correspondientes a las velocidades específicas del émbolo son detectadas por medio de una celda que se encuentra comunicada con el émbolo.

CARACTERISTICAS DEL REOMETRO-CAPILAR UTILIZADO.

- Velocidad de corte constante
- Control de temperatura preciso (± 1 °C)
- Capilares intercambiables
- Graficador incorporado al sistema
- Rápida velocidad de calentamiento

PRINCIPALES COMPONENTES EN UNA FORMULACION TIPICA DE PVC

Entre éstos se encuentran los siguientes: resina de PVC, estabilizadores, plastificantes, lubricantes, cargas y pigmentos.

ESTABILIZADORES (10)

Es un hecho comprobado que al calentar la resina de PVC a temperaturas arriba de 70°C ésto trae como consecuencia un sin número de efectos adversos en las propiedades del polímero. -- Las temperaturas de procesamiento usadas son entre 150 y 200°C por lo que puede haber suficiente degradación durante la opera

ción de procesamiento, por lo que se obtendrán productos malos.

Se ha visto que la incorporación de ciertos materiales conocidos como estabilizadores retardan ó moderan las reacciones de degradación para evitar que los materiales procesados sufran daño alguno (10, 13).

La primera manifestación física de la degradación es el cambio de color en la resina de PVC. Inicialmente es de color blanco, cambia a amarillo pálido, naranja, café y hasta el negro. Además del cambio en el color, la degradación afecta las propiedades mecánicas y eléctricas (10).

Algunos estabilizadores incrementan la degradación, en cambio otros sí la retardan.

Algunos estabilizadores son Sinergísticos, es decir, son más efectivos si se combinan en ciertas proporciones dos distintos estabilizadores que si es puesto un sólo estabilizador. Algunos estabilizadores son más efectivos en presencia de oxígeno, otros son todo lo contrario. Algunos sólo son efectivos en ciertos grados del polímero (10).

La presencia de otros aditivos tales como los plastificantes, cargas, etc. pueden influir en la eficiencia del estabilizador.

Por lo tanto la selección de un estabilizador es en base a la práctica, pero sí sirven de algo tomar en cuenta los siguientes factores (10):

- 1) El grado del polímero
- 2) La naturaleza de las otras sustancias presentes
- 3) El costo del estabilizador requerido para dar una estabilidad térmica adecuada durante el proceso y una vida de servicio larga.
- 4) La claridad requerida en la composición
- 5) Toxicidad
- 6) El efecto de lubricación.

Muchas pruebas se les puede realizar, pero la más conocida es la de preparar hojas moldeadas (en un molino de rodillos) de una cierta composición bajo condiciones estrictamente controladas, y calentar muestras en una estufa ventilada por varios períodos de tiempo a diferentes temperaturas. Pequeñas muestras son entonces cortadas dando las condiciones de proceso y calentamiento. Entonces por comparación visual de la tonalidad del color se puede reportar el color de acuerdo a una tabla numérica.

En algunos casos se ha tratado de medir la velocidad de dehidrocloración de la resina para saber el grado de degradación pero ha sido poco práctica esta determinación, en lugar de ello se utiliza la tabla numérica correspondiente al color de la resina (10).

Muchos estabilizadores incrementan también la resistencia del PVC al intemperismo, particularmente contra la degradación por radiación ultravioleta (10).

La más importante clase de estabilizadores son los compuestos a base de plomo que forman cloruro de plomo al reaccionar con el HCl desprendido durante la descomposición. Tienen el inconveniente que dan cierta opacidad al producto, son tóxicos y se ennegrecen en presencia de compuestos que contengan sulfuros (10).

El más importante estabilizador térmico para PVC es el carbonato de plomo básico (plomo blanco). Es de bajo costo, pero tiene el inconveniente de que puede descomponerse con la presencia del bióxido de carbono (se encuentra en el aire) en condiciones de proceso altas, con lo cual se obtendrá un producto poroso (10).

Por esto se usa el sulfato tribásico de plomo, ya que además de no descomponerse como el plomo blanco incrementa las propiedades eléctricas y aislantes. Su costo es un poco mayor que el plomo blanco, pero es menor que el de los otros estabilizadores (10).

El sulfato tribásico de plomo es utilizado en compuestos rígidos, en compuestos como los aislantes eléctricos, etc.

Los demás estabilizadores de plomo son para usos muy específicos. También hay estabilizadores que son jabones metálicos ó sales (estearatos metálicos, ricinoleatos, palmitatos).

Una mayor claridad puede ser obtenida por la adición de trazas de ácido esteárico (10).

Hay otro grupo de estabilizadores como son los compuestos

Organo-Tin, aunque tienen bajos rangos en que funcionan como estabilizadores térmicos. El último grupo de estabilizadores es el grupo de las aminas (difenilurea).

PLASTIFICANTES

Son esencialmente solventes no volátiles, de alto punto de ebullición. Debido a su tamaño molecular tienen una muy baja velocidad de difusión en el PVC a temperatura ambiente, pero a temperaturas superiores a los 150°C la mezcla molecular puede ocurrir en períodos cortos para dar productos de flexibilidad variada de acuerdo al tipo y cantidad de plastificante añadido (10).

Todos los plastificantes de PVC tienen parámetros de solubilidad similares al del PVC, son considerados débiles receptores de protones, son de alto peso molecular y tienen un gran tamaño de molécula para poder disolver el polímero aún a medianas temperaturas, pero pueden ser incorporados mezclándolos a temperaturas elevadas para dar mezclas estables cuando se encuentren a la temperatura ambiente. La presencia de cloro en grandes cantidades en el polímero hace que la flama de la resina sea retardada. Sin embargo la presencia de plastificantes reduce la resistencia al quemado (10).

Parece ser que las diferencias que provocan los plastificantes en el comportamiento de la resina es debido al grado de interacción que hay entre el polímero y el plastificante, y no debido a la solubilidad (10, 45).

Así los fosfatos (tritolil fosfato) tienen un alto grado de interacción, con lo cual rápidamente forman geles con el polímero, son difíciles de extraer con solventes, y dan compuestos con altos puntos de fragilidad. Líquidos como el dioctiladipato con baja interacción con el polímero tienen efectos -- contrarios. Los ftalatos que son intermedios en su grado de interacción son los que dan mejores resultados (10).

Los ftalatos preparados a partir de alcoholes con 8 átomos de carbono son los más utilizados y cubren un 75% de los plastificantes utilizados.

Los fosfatos como plastificantes no han incrementado su uso debido a sus costos.

La interacción que tiene el plastificante con la resina se puede considerar como un lubricante molecular externo, el cual permite mayor libertad de movimiento a la cadena polimérica.

Los plastificantes no deben ser (17)

- 1) Que migren ó exuden bajo condiciones de servicio
- 2) Que contribuyan a la formación de flama
- 3) Tóxicos
- 4) Caros
- 5) Que resulten en detrimento del color
- 6) Que reduzcan la resistencia química ó incrementen la absorción de agua
- 7) Que sean extraídos por la luz

LUBRICANTES

Su principal función es evitar que se pegue ó adhiera el compuesto que se está procesando en el equipo de manufactura.- Esto se evita seleccionando un material de cierta compatibilidad con la resina y que además forme una película entre las masas del compuesto y la superficie metálica del equipo (3, 10,- 17).

Se usa el estearato de calcio con productos opacos, y el ácido esteárico con los productos transparentes.

Un lubricante excelente resulta de la mezcla de estearato de calcio, estearato dibásico de plomo y ácido esteárico.

Es recomendable utilizar lubricantes adecuados cuando se vayan a procesar productos rígidos.

En el PVC rígido el lubricante hace la función propia del lubricante y también actúa como un promotor de flujo.

Los mejores lubricantes para extruir composiciones de PVC rígido son aquellos que funden entre 100 y 120°C.

Para operaciones de calandreo sus puntos de fusión deberá ser entre 140 y 160°C. Se recomienda el estearato de aluminio y el estearato de magnesio.

CARGAS

Generalmente son utilizadas sobre todo para reducir costos, pero pueden ser usadas con fines bien específicos como: - para incrementar la dureza (para compuestos para pisos), para-

incrementar las propiedades eléctricas ó aislantes (en cables), etc. (10)

Arcilla china, carbonato de calcio (ligero, pesado, precipitado), talco, carbonato de magnesio ligero, baritas, sílica, silicatos, etc., son algunas de las cargas más utilizadas.(10)

XIII.3.

Se realizaron pruebas de extrusión (proceso de manufactura utilizado en la obtención industrial de tubería de plástico) en 3 diferentes resinas de PVC, 2 de ellas obtenidas por polimerización en suspensión, y la tercera obtenida por polimerización en masa.

Además de dicha variación, para cada una de las resinas se hicieron 2 formulaciones específicas. La primera de ellas es una formulación que no contiene plastificante alguno ó sea que se obtiene un producto rígido, y la segunda de ellas contiene cierta cantidad de plastificante D.O.P. (siglas del diocetil ftalato).

La primera formulación es típica de una mezcla para la obtención de tubería rígida, la segunda formulación es típica de una mezcla para la obtención de una junta de dilatación.

La primera formulación es:

FORMULACION TIPICA PARA OBTENCION DE TUBERIA RIGIDA:

Resina virgen de PVC -----	100 partes
Estabilizador Térmico (Mark P-256) -----	3 p.
Carga (Ca CO ₃) -----	2 p.
Lubricantes - Acido esteárico -----	0.5 p.
Estearato de Calcio -----	1 p.

La segunda formulación es:

FORMULACION TIPICA PARA OBTENCION DE JUNTAS DE DILATACION:

Resina virgen de PVC -----	100 partes
Plastificante (DOP) -----	30 p.
Estabilizador Térmico (Mark P-256) -----	3 p.
Carga (CaCO ₃) -----	2 p.
Lubricantes - Acido Esteárico -----	0.5 p.
Estearato de calcio -----	1 p.

Como se podrá observar se trató de mantener constantes las mismas variables en una formulación y en otra en cuanto a composición se refiere. La única diferencia entre una formulación y otra, es que la primera de ellas no contiene plastificante, mientras que la segunda si lo contiene.

Dentro de cada formulación la variable es la resina (en cuanto a peso molecular y tipo de polimerización con que fue obtenida). Se probará con tres diferentes resinas de PVC, dos de ellas obtenidas por polimerización en suspensión y la tercera por polimerización en masa.

Las resinas comerciales de PVC analizadas son:

Obtenidas por polimerización en
suspensión

• [REDACTED]
- [REDACTED]

Obtenida por polimerización en
masa

+ [REDACTED]

CONDICIONES DE OPERACION⁽¹⁾

Temperatura a lo largo del reómetro ----- 178 ± 1 °C
 Tiempo tomado a partir de la carga de resina
 y cuando no hay gradiente de temperatura -
 entre el material y el reómetro ----- 10 minutos
 Velocidad de Extrusión⁽²⁾ ----- Variable⁽³⁾

Nota 1.- Se mantuvieron constantes las condiciones de operación para cada resina analizada, tanto en una formulación como en otra.

Nota 2.- La velocidad de extrusión es la velocidad del cabezal, el cual proporciona movimiento al émbolo, que es el que provoca que fluya en un sentido el polímero fundido, y sea forzado a pasar a través del capilar. A esta operación se le llama EXTRUSION.

Nota 3.- En esta parte la única variable de proceso que se estudia es la velocidad de extrusión. La velocidad de extrusión va desde 0.05 hasta 20 mm/min. A continuación se dan las razones de esto.

XIII.4.

VARIABLES DE PROCESO A ANALIZARSE.

Debido a la gran variedad y número de combinaciones - que se podrían hacer con las diferentes variables de operación en este trabajo, sólo se seleccionan aquellas que son primordiales como son:

1) Velocidad de Extrusión.- Ya que es la variable que influye en la velocidad de fabricación, y por lo tanto en los costos finales unitarios, es decir en el costo por unidad de producto fabricado.

2) Peso Molecular.- No se estudia todo el rango de resinas de PVC con diferente peso molecular, sino que conociendo de antemano (por información bibliográfica) el rango de valores de peso molecular para resinas que serán procesadas por extrusión. Se seleccionan 2 diferentes valores de peso molecular.

3) Tipo de Polimerización de la Resina Empleada.- Se trata de comparar los resultados obtenidos para una resina del mismo peso molecular pero obtenida por diferente proceso de polimerización (suspensión ó masa).

4) Presencia del Plastificante.- Manteniéndose constantes la cantidad de estabilizador térmico, lubricantes, y carga dentro de la formulación, se tratará de comparar los resultados obtenidos para una formulación sin plastificante y otra con plastificante.

XIII.5.

RESULTADOS

Para visualizar y comprender de una manera más fácil -- los resultados obtenidos, a continuación se anexan las gráficas de resultados y se comentan sus resultados en el capítulo XIII.7.

TABLA DE CONVERSION DE VELOCIDADES DE EXTRUSION
A VELOCIDAD O RAPIDEZ DE CORTE

Vel. de Extrusión (mm/min)	Rapidez de Corte (seg ⁻¹)
0.1	0.58
0.2	1.16
0.5	2.91
1.0	5.81
2.0	11.62
5.0	29.06
10.0	58.11
20.0	116.22

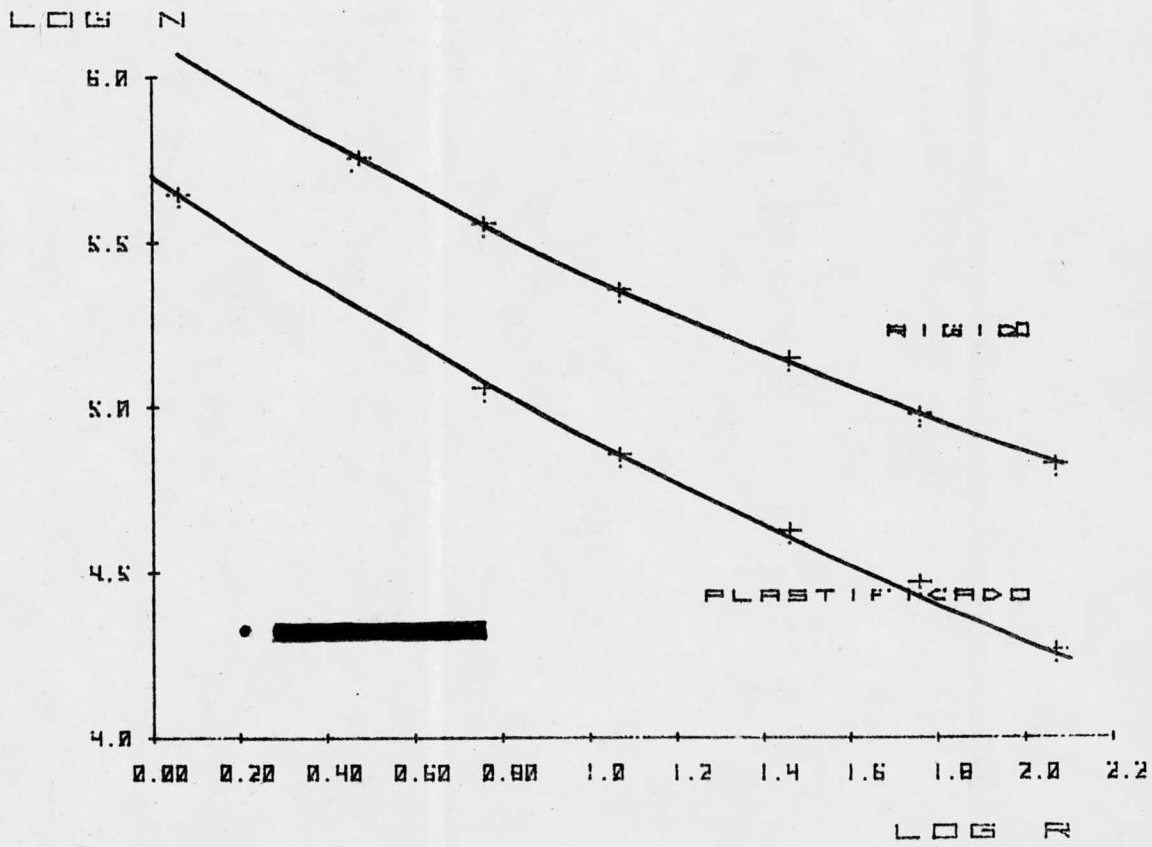


FIG. 1

LOG Z

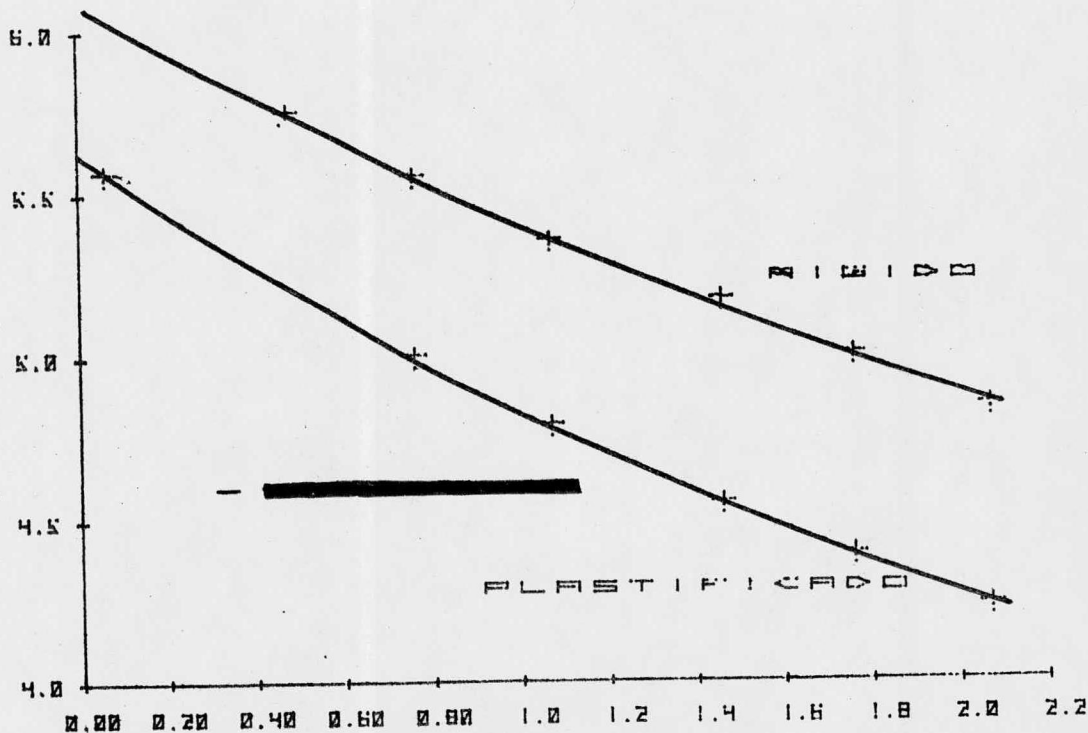


FIG. 2

LOG Z

LOG Z

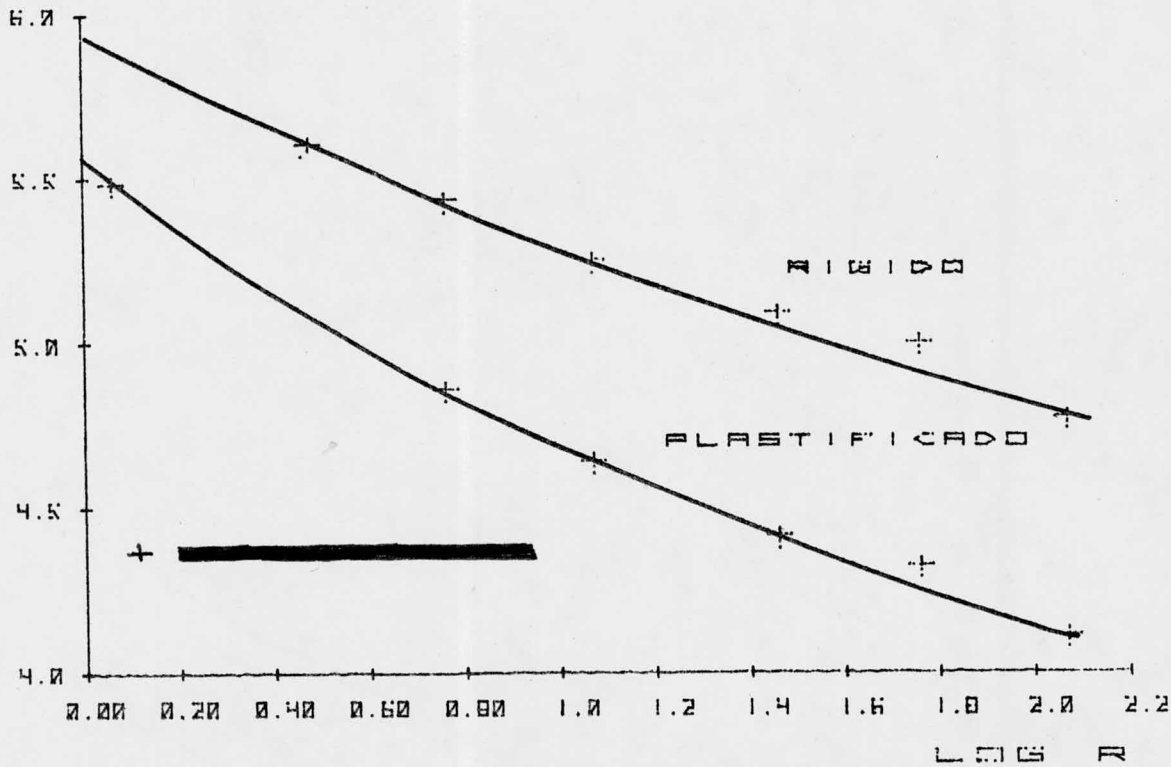


FIG. 3

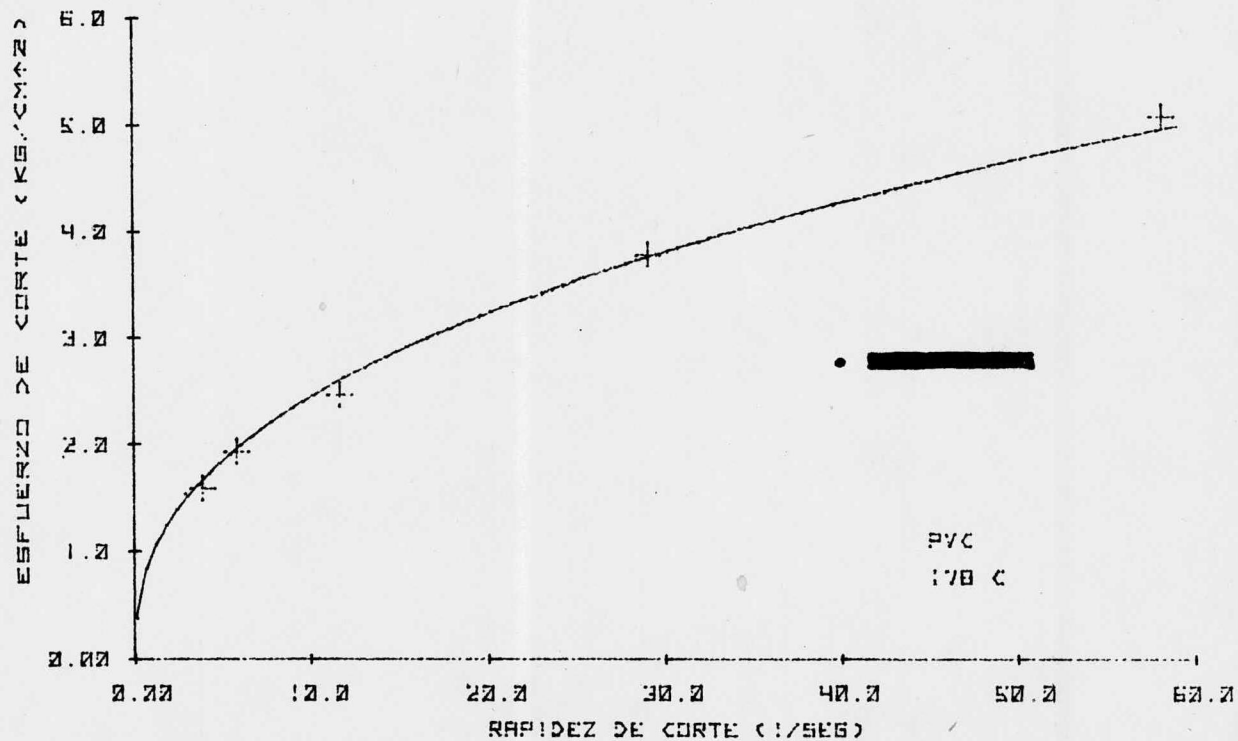


FIG. 4

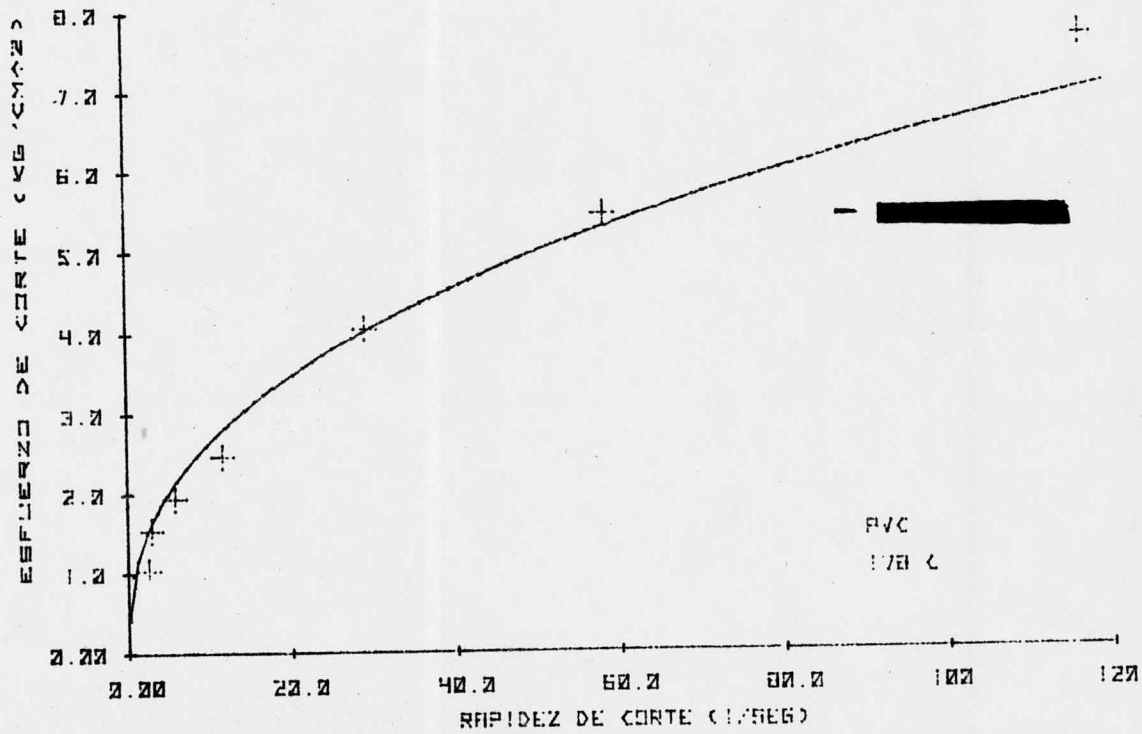


FIG. 5

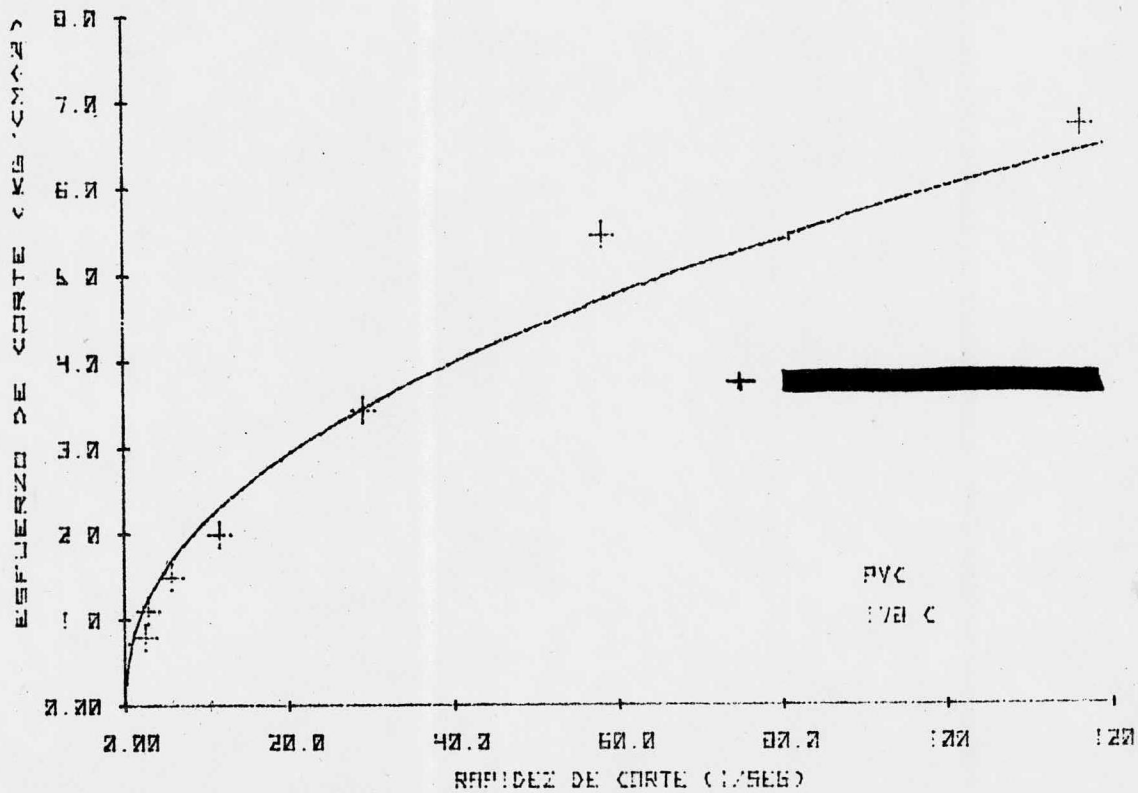


FIG. 6

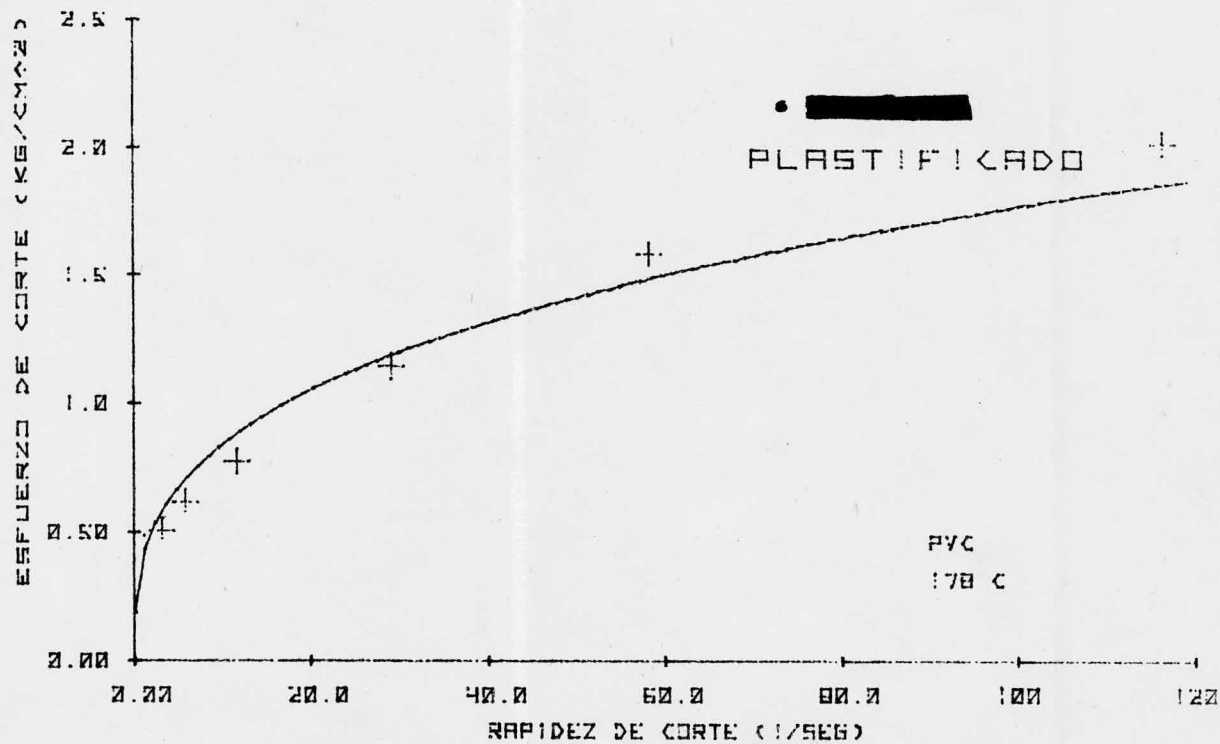


FIG. 7

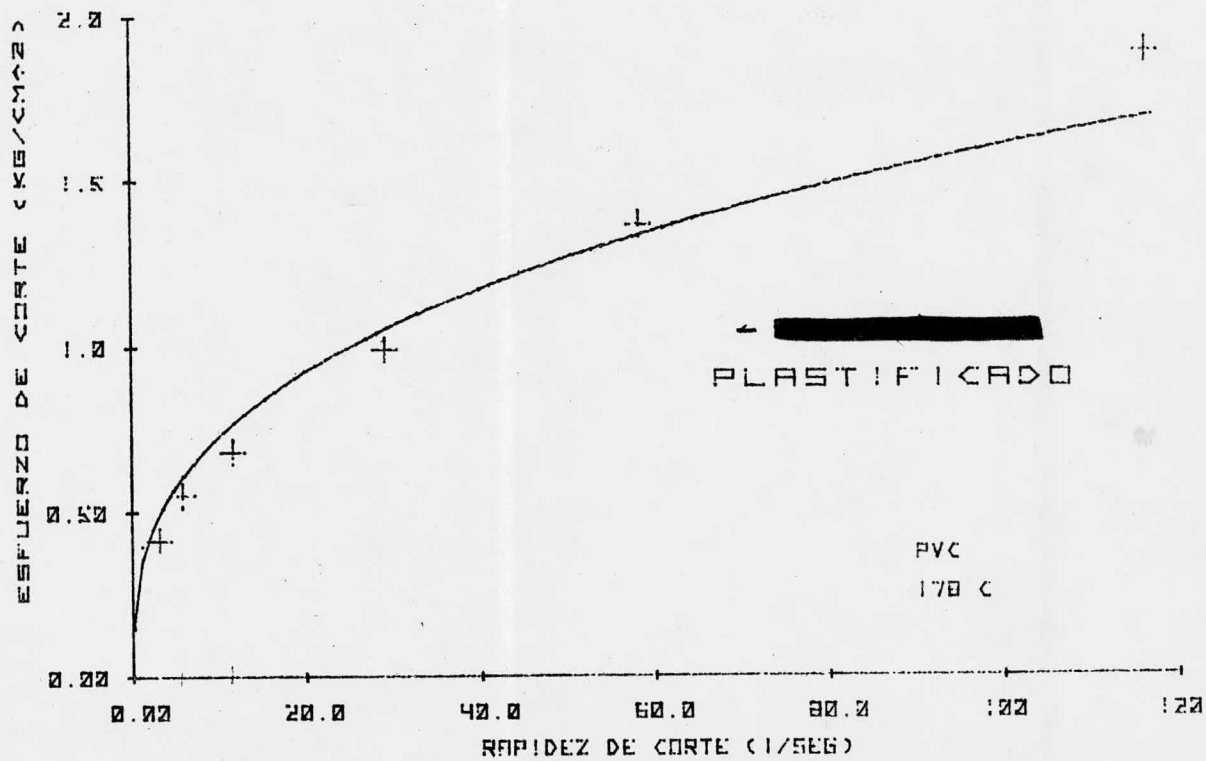


FIG. 8

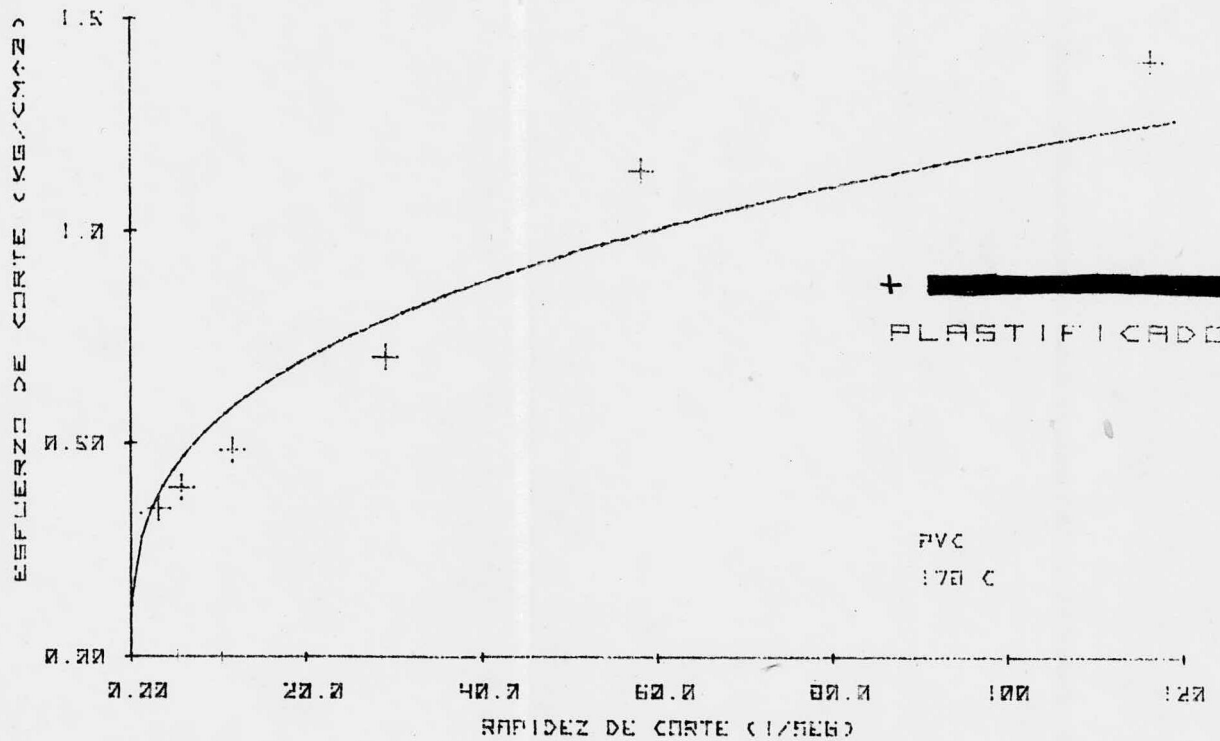


FIG. 9

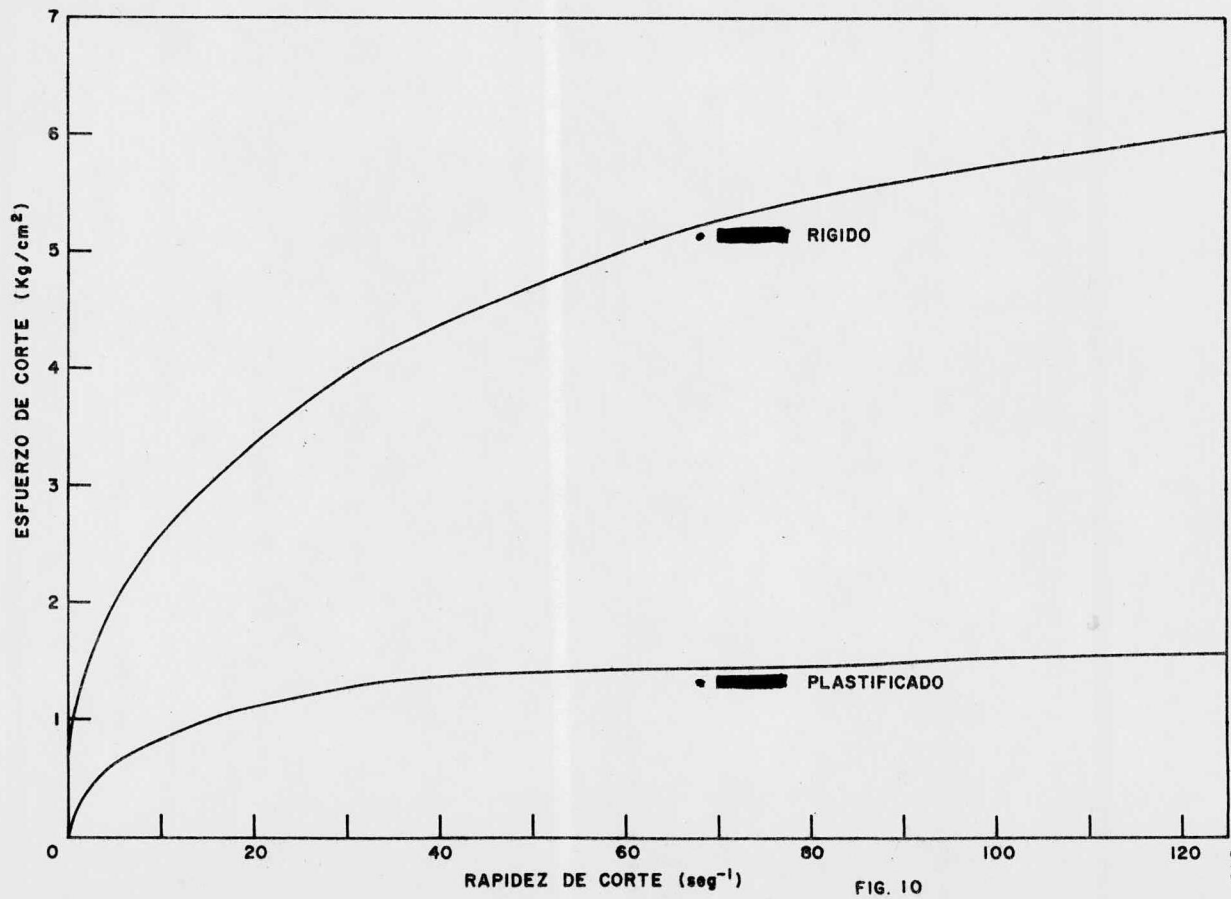


FIG. 10

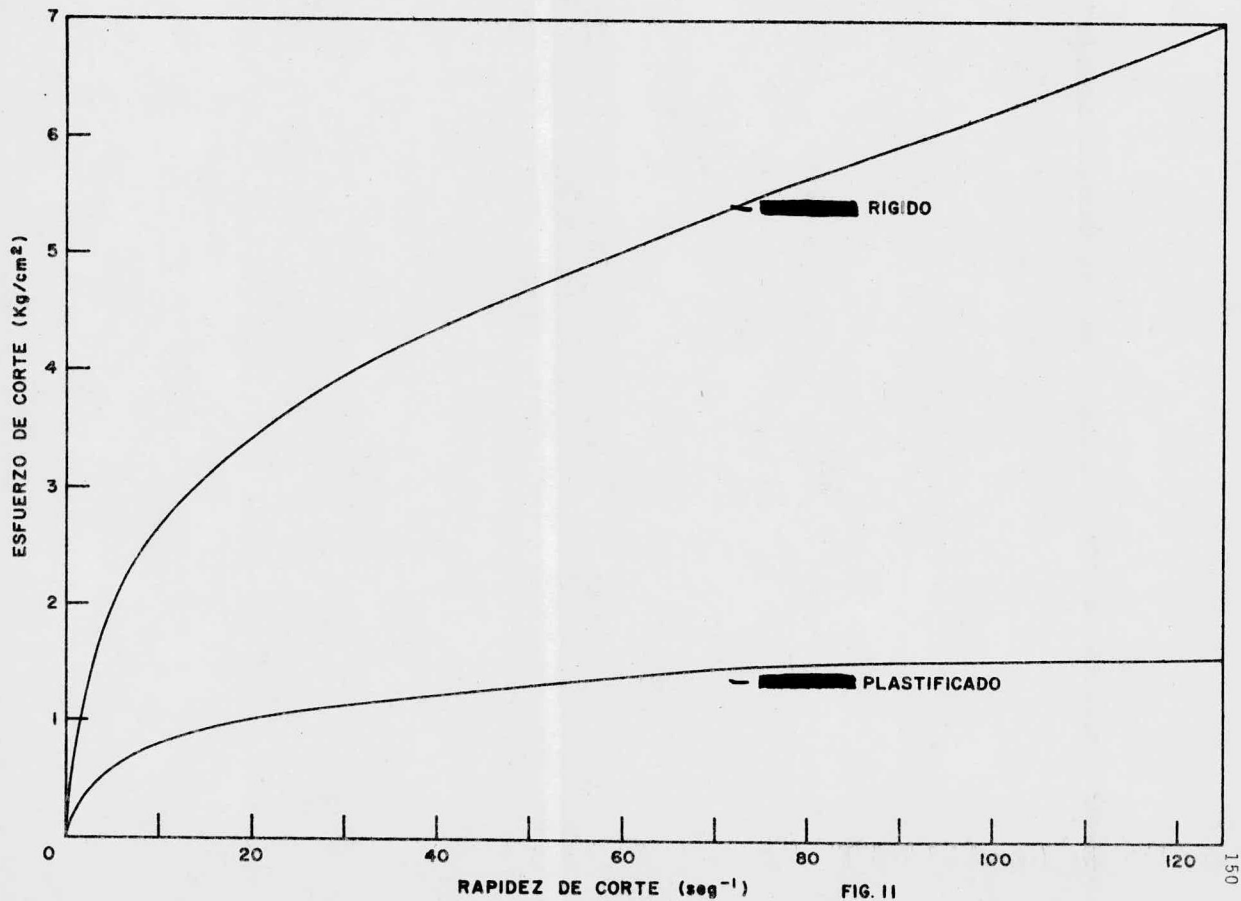


FIG. 11

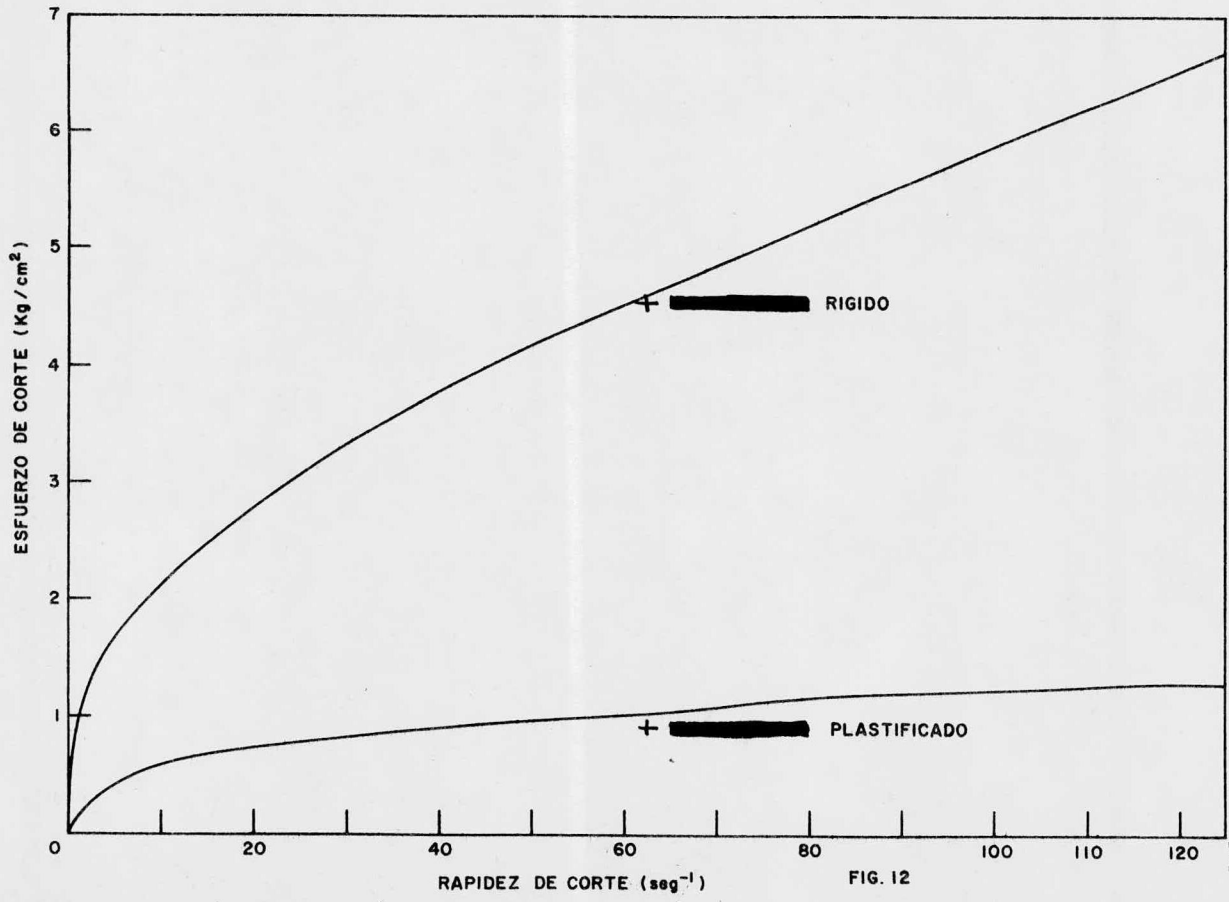


FIG. 12

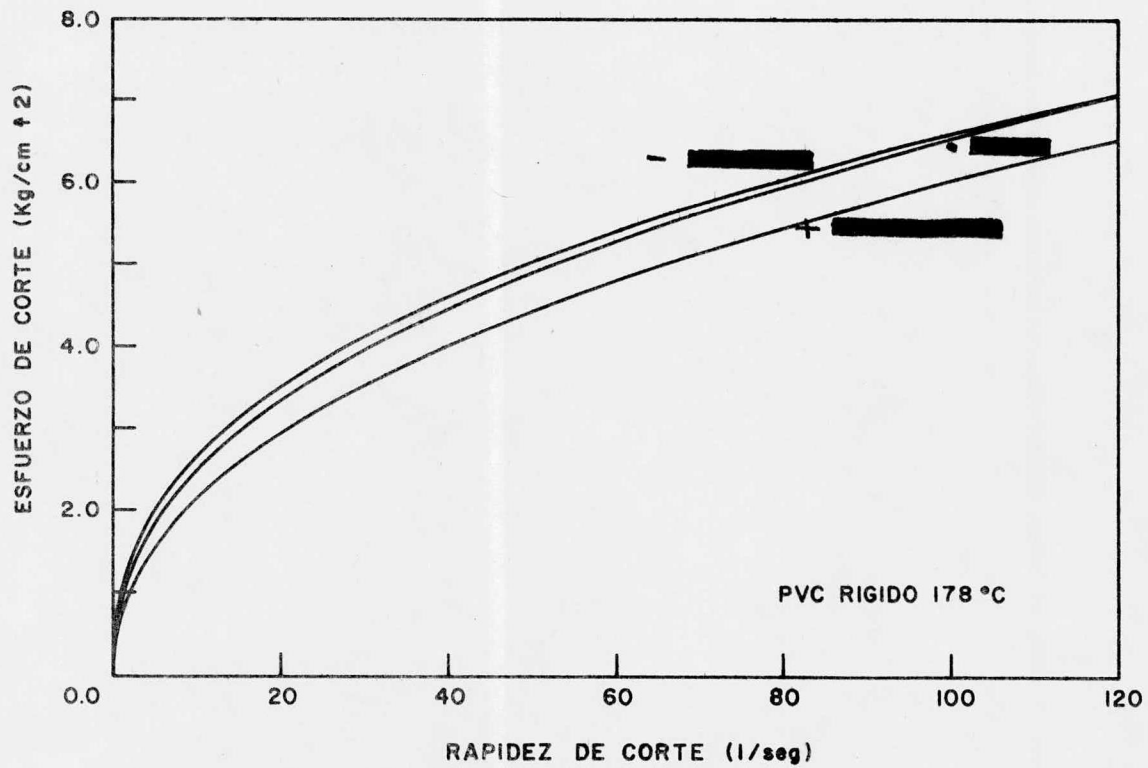


FIG. 13

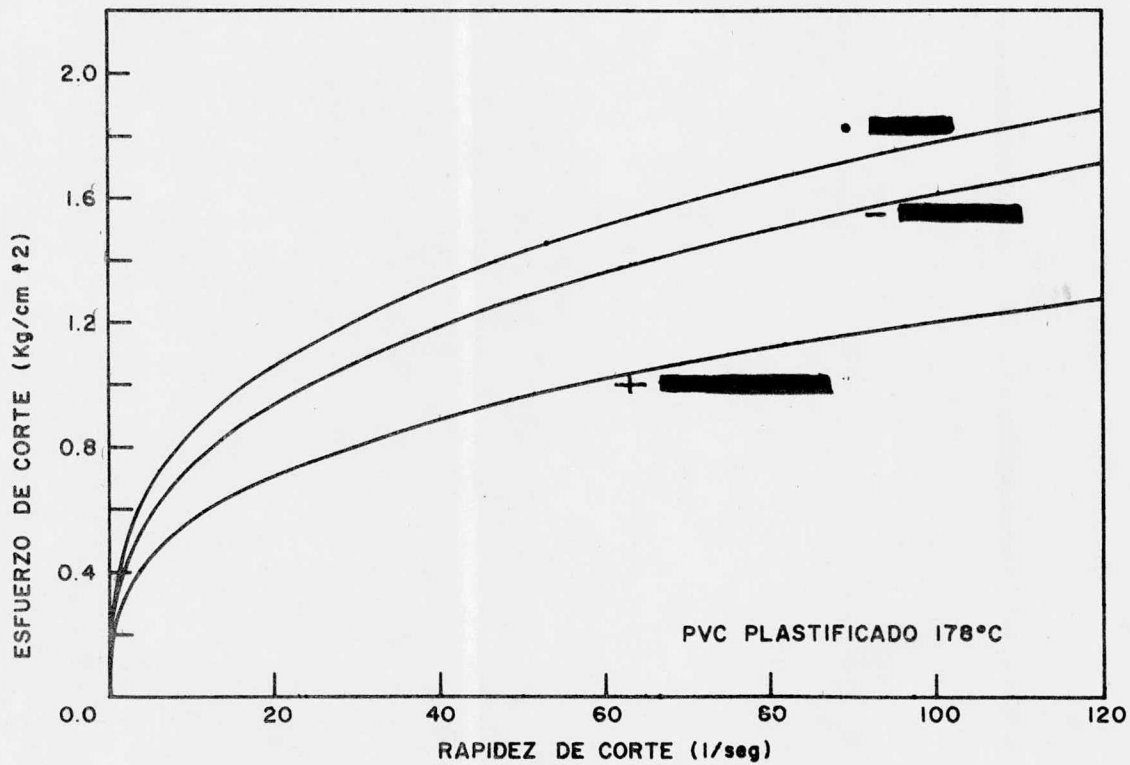


FIG. 14

XIII.6.

VARIABLES DE PROCESO RECOMENDADAS PARA MANUFACTURAR RESINAS
POR DIFERENTES PROCESOS

TEMPERATURA DE OPERACION

Moldeo por vacfo ó con dados -----	120-150 °C
Extrusión, moldeo por inyección ó calandreo -----	170-180 °C

PESO MOLECULAR (3)

Se relaciona el peso molecular con una propiedad más fá-
cil de medir - Viscosidad Inherente-.

Moldeo por compresión -----	0.5 - 0.8
Calandreo, extrusiones rígidas -----	0.8 - 1.0
Extrusiones plastificadas -----	1.0 - 1.2
Resinas difíciles de procesar -----	1.2 - 1.4

VELOCIDAD DE MANUFACTURA

La cual no se puede comparar directamente entre un pro-
ceso y otro, entonces se relaciona con un parámetro que sí pue-
de servir de comparación - Velocidad de Corte-.

Moldeo por compresión -----	1-10 seg ⁻¹
Calandreo -----	10-10 ²
Extrusión -----	10 ² - 10 ³
Moldeo por inyección -----	10 ³ - 10 ⁴

XIII.7.

ANALISIS DE RESULTADOS.

En la tabla 1 se encuentran los índices de comportamiento de flujo obtenidos para las distintas resinas estudiadas.

TABLA 1.- INDICE DE COMPORTAMIENTO DE FLUJO

	PVC RIGIDO	PVC PLASTIFICADO
• [REDACTED]	0.4046	0.3256
- [REDACTED]	0.3975	0.3441
+ [REDACTED]	0.4477	0.3330

Como se ve en la tabla 1, todas las resinas de PVC analizadas tienen índices de comportamiento de flujo menores a la unidad, lo que significa que tienen comportamiento pseudoplástico, es decir, su viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de corte (ver gráficas 1,2,3) lo cual concuerda con lo esperado.

Analizando las gráficas 1, 2 y 3 se encuentra que la viscosidad del polímero fundido disminuye a medida que se aumenta la velocidad de corte, lo cual corresponde a un fluido de comportamiento pseudoplástico. Se observa que el plastificante puede abatir las viscosidades del polímero, lo cual trae como consecuencia que el material pueda fluir más fácilmente, y con ello que los esfuerzos cortantes sean menores (ver gráficas 10, 11 y 12). Con esto se evitará dañar al material manu-

facturado. Esto es de gran importancia, ya que el material -- que sea procesado por extrusión si contiene plastificante no -- sufrirá mayores daños cuando sea sometido a dicho proceso que -- aquel que no contenga plastificante alguno. El abatimiento en -- la viscosidad para • [REDACTED] es del 42.75%, para- [REDACTED] del -- 31.76% y para+ [REDACTED] del 33.72%.

Se encontró que hay proporcionalidad, la cual es direc -- ta entre la viscosidad determinada en un polímero fundido y el -- peso molecular determinado por permeación en gel. A mayor pe -- so molecular mayor viscosidad, ésto es independiente de si la -- resina contiene o nó plastificante.

También se puede observar en las gráficas 10, 11, 12 -- que el PVC con plastificante se puede trabajar a velocidades -- de extrusión sumamente altas sin que ello traiga consigo el -- aumentar los esfuerzos de corte, es decir, que llega a ser -- asintótica la curva de esfuerzos de corte vs. velocidad de cor -- te a grandes velocidades de corte, esto es debido a que la mis -- ma viscosidad del polímero fundido que contenga plastificante -- tiene un cambio súbito a bajas velocidades de corte, y aún a -- bajas velocidades de extrusión llega a ser constante su visco -- sidad, no así la viscosidad del PVC rígido que ni aún a altas -- velocidades de extrusión llega a ser constante. Esto trae co -- mo consecuencia que si se trabaja a velocidades de extrusión -- altas se incrementan los esfuerzos cortantes, con lo cual se -- corre el riesgo de que el material se degrade.

En las gráficas 13 y 14 se compara la curva de esfuer--

zos cortantes a diferentes velocidades de corte para dos resinas de peso molecular similar (• [REDACTED] y- [REDACTED]) con una resina de menor peso molecular (+ [REDACTED]).

En la gráfica 13 se ve que a la misma velocidad de corte mayor esfuerzo de corte tiene una resina de mayor peso molecular.

XIV. PRUEBAS DE TENSION REALIZADAS EN LOS FILAMENTOS OBTENIDOS EN LA EXTRUSION DE RESINAS DE PVC EN UN REOMETRO-CAPILAR.

Se realizaron pruebas de tensión a filamentos rígidos y plastificados obtenidos al extruir la resina de PVC, la que durante el proceso de extrusión fue sometida a diferentes valores de esfuerzos cortantes, los cuales dependen de la velocidad de extrusión a la que se trabaje. Con estas pruebas de tensión se pretende ver la influencia positiva, nula o negativa al trabajar a altas velocidades de extrusión en las propiedades mecánicas del producto extruido, como son la resistencia a la tensión, la resistencia a la ruptura, la elongación a la tensión, etc.

En el siguiente capítulo se analizará que le sucedió a los pesos moleculares al ser sometida a diferentes esfuerzos la resina durante el proceso de manufactura (extrusión), y se tratará de relacionar esa información con las propiedades mecánicas obtenidas en esta parte.

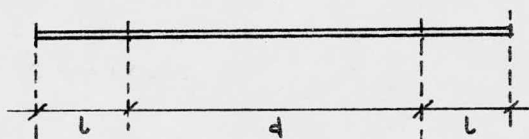
EQUIPO.- Las propiedades mecánicas se llevaron a cabo en el dispositivo de tensión, que es parte de la máquina universal Instron. (Ver fotografía).

XIV.1.

ESPECIMENES DE PRUEBA.

Son los filamentos que se obtienen en el proceso de extrusión realizado sobre una mezcla de PVC, la cual se encuentra fundida (para que pueda ser extruída a través de un capilar). Dichos filamentos son obtenidos a diferentes velocidades de extrusión, por lo cual son sometidos a diferentes grados de esfuerzos cortantes, lo cual se verá reflejado en las propiedades mecánicas y por ende en las propiedades finales de dicho producto.

Para estandarizar las dimensiones de los filamentos obtenidos a diferentes velocidades de extrusión, los cuales provienen de una mezcla con plastificante ó sin plastificante se especificaron ciertas dimensiones de dichos especímenes. A continuación se dan:



$$d = 50 \text{ mm (5 cm)}$$

$$l = 20 \text{ mm (2 cm)}$$

donde:

d : separación original entre las mordazas de sujeción, o distancia original del espécimen sujeto a tensión.

l : distancia entre extremo y marca de sujeción.

CONDICIONES DE OPERACION.

	Muestras rígidas	Muestras Plastificadas
Velocidad de deformación	1 mm/min.	5 mm/min.
Velocidad del papel graficador	10 mm/min.	10 mm/min.
Temperatura	ambiente	ambiente.

Los resultados obtenidos para las diferentes muestras se encuentran en las gráficas siguientes.

De la gráfica 1 a la 4, se analizan los especímenes de prueba rígidos (sin plastificante) obtenidos a las velocidades de extrusión de 2, 5, 10, 20 mm/min. En estas primeras cuatro gráficas se compara la resistencia a la tensión a diferentes porcentajes de elongación entre dos resinas de similar peso molecular (■ y ■) y una resina de menor peso molecular (± ■).

XIV.2

RESULTADOS

Para la misma elongación una resina de mayor peso molecular tiene una mayor resistencia a la tensión que una de menor peso molecular, siendo procesadas ambas en las mismas condiciones (ésto es válido cuando no sufren daño alguno las cadenas moleculares durante el proceso de extrusión).

En estas primeras cuatro gráficas se observa que la resina-■ da valores menores a los esperados, por lo

cual se deduce y se supone (se demostrará en el siguiente capítulo) que sufrió cambios drásticos en la distribución de pesos moleculares. A esta conclusión se llega al determinar que tiene menor resistencia a la tensión que una resina del mismo peso molecular, al igual que su resistencia a la tensión a diferentes elongaciones, también resulta ser baja. Su resistencia a la ruptura por tensión resulta también bastante baja.

Se observa también en cada gráfica, de la 1 a la 4, que los puntos de cedencia son independientes de los pesos moleculares y de la velocidad de extrusión con que fueron procesados, es decir que son característicos de la resina. Es decir que la resina de PVC tiene un esfuerzo de tensión a la cedencia típico, que es de 120 kg/cm^2 .

La independencia de los puntos de cedencia con respecto a la velocidad de extrusión con que fueron manufacturados los materiales que se están estudiando se observa en las gráficas 9, 10 y 11.

En las gráficas 5,6,7, y 8 se encuentran los resultados obtenidos para las muestras que contienen plastificante, que fueron sometidas ó manufacturadas a velocidades de extrusión de 2, 5, 10 y 20 mm/mín. respectivamente.

De estas gráficas se concluye que a la misma elongación una resina de mayor peso molecular tiene una mayor resistencia a la tensión, ó sea que se hace el mismo razonamiento ya-

sea que una muestra tenga ó no plastificante. En estas gráficas se observa que las resinas de menor peso molecular tendrán una resistencia a la ruptura menor que las de mayor peso molecular.

Por otro lado el punto de cedencia sí se ve modificado. Se ve disminuído el esfuerzo de tensión a la cedencia con la incorporación de plastificante, siendo mayor su influencia en las resinas de menor peso molecular.

En las gráficas 9, 10, 11, se analizan las resinas que no contienen plastificante. La 9 contempla el caso para \bullet \blacksquare \blacksquare , la 10 el de \blacksquare y la 11 el de \blacksquare . En cada una de ellas se nota la influencia que tiene la velocidad de extrusión con que fueron manufacturadas en la resistencia a la tensión que presentan.

Se nota en ellas como es independiente el esfuerzo de tensión a la cedencia de la velocidad de extrusión con que fueron manufacturadas. Aquí se puede ver claramente la influencia que tiene la velocidad de extrusión en las propiedades mecánicas del producto manufacturado. Sometiendo el material a la misma elongación tendrá menor resistencia a la tensión aquel producto manufacturado a altas velocidades de extrusión que aquel que lo fue a bajas velocidades.

Entre un producto extruído a 20 mm/min y ése mismo a 2 mm/min llega a tener una resistencia a la tensión hasta de un 40% mayor el material sometido a 2 mm/min.

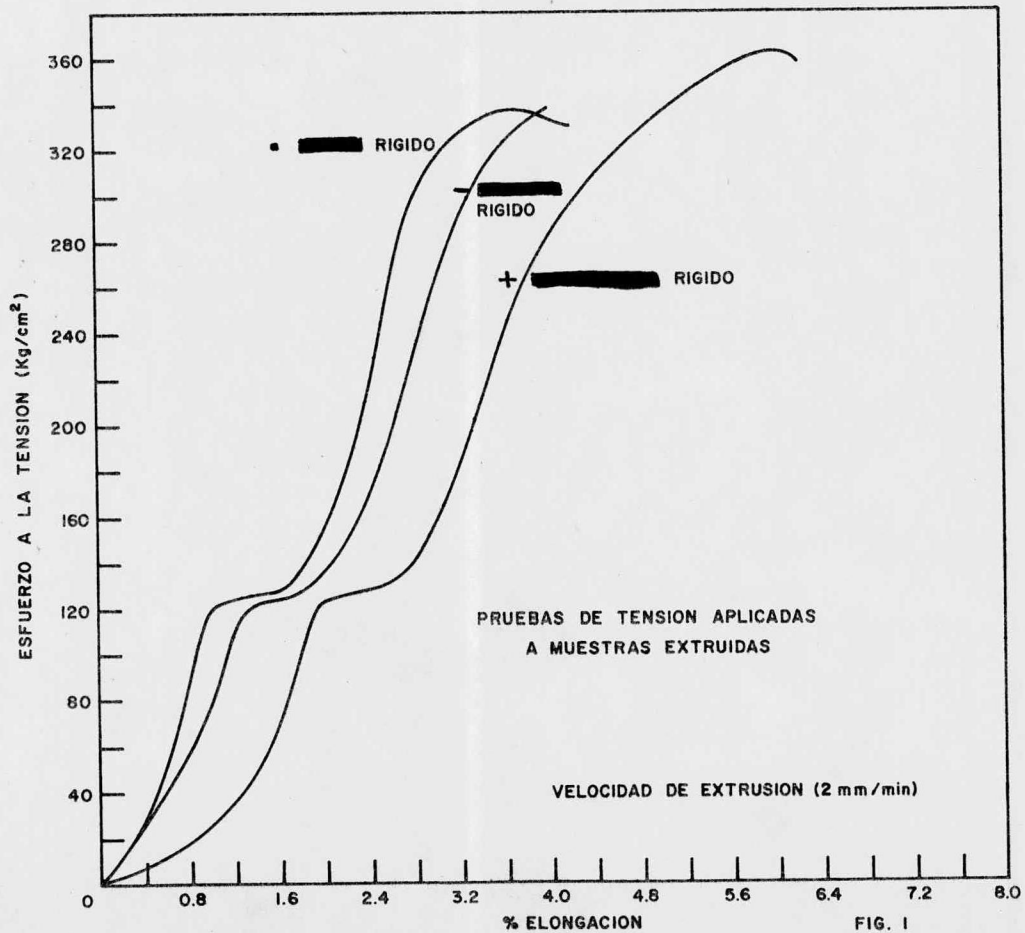


FIG. 1

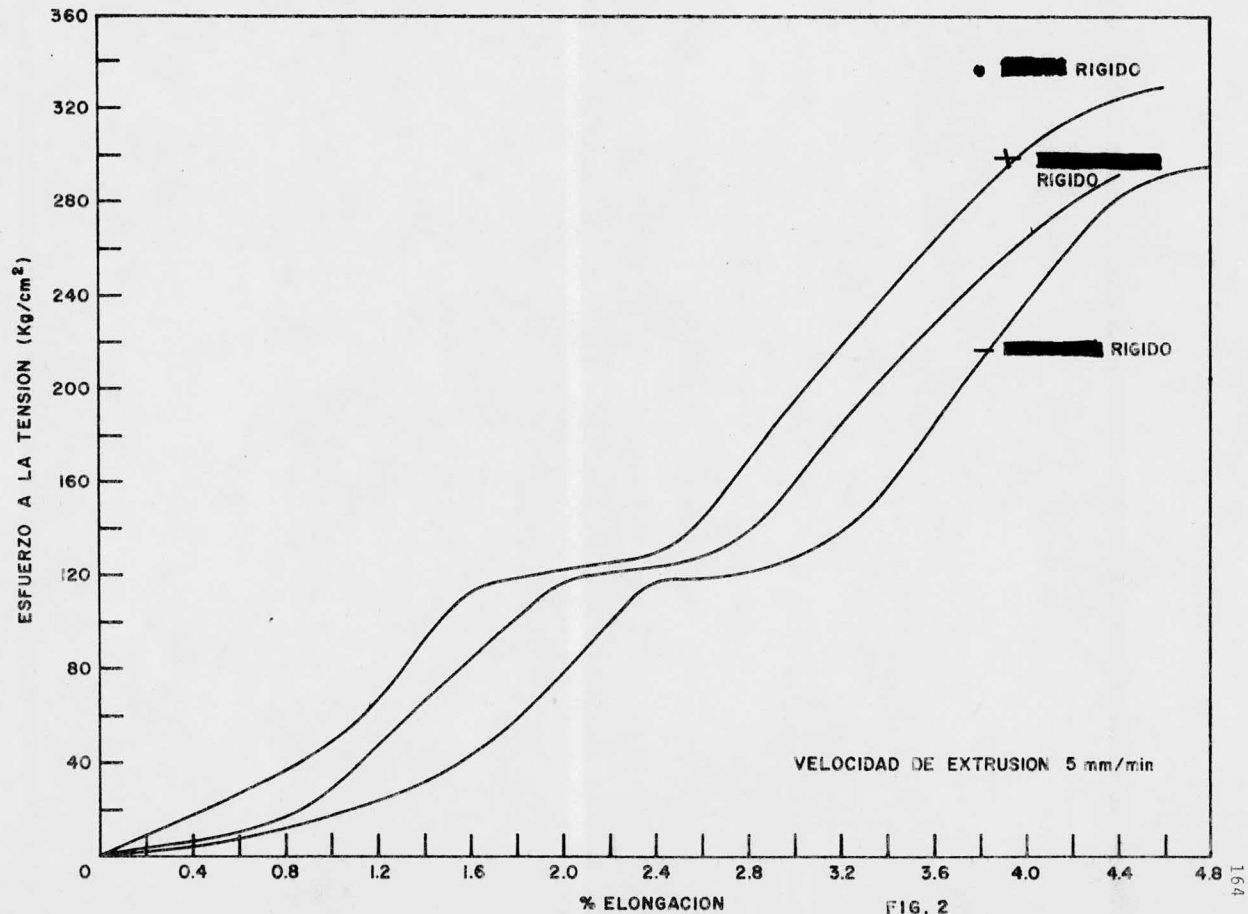


FIG. 2

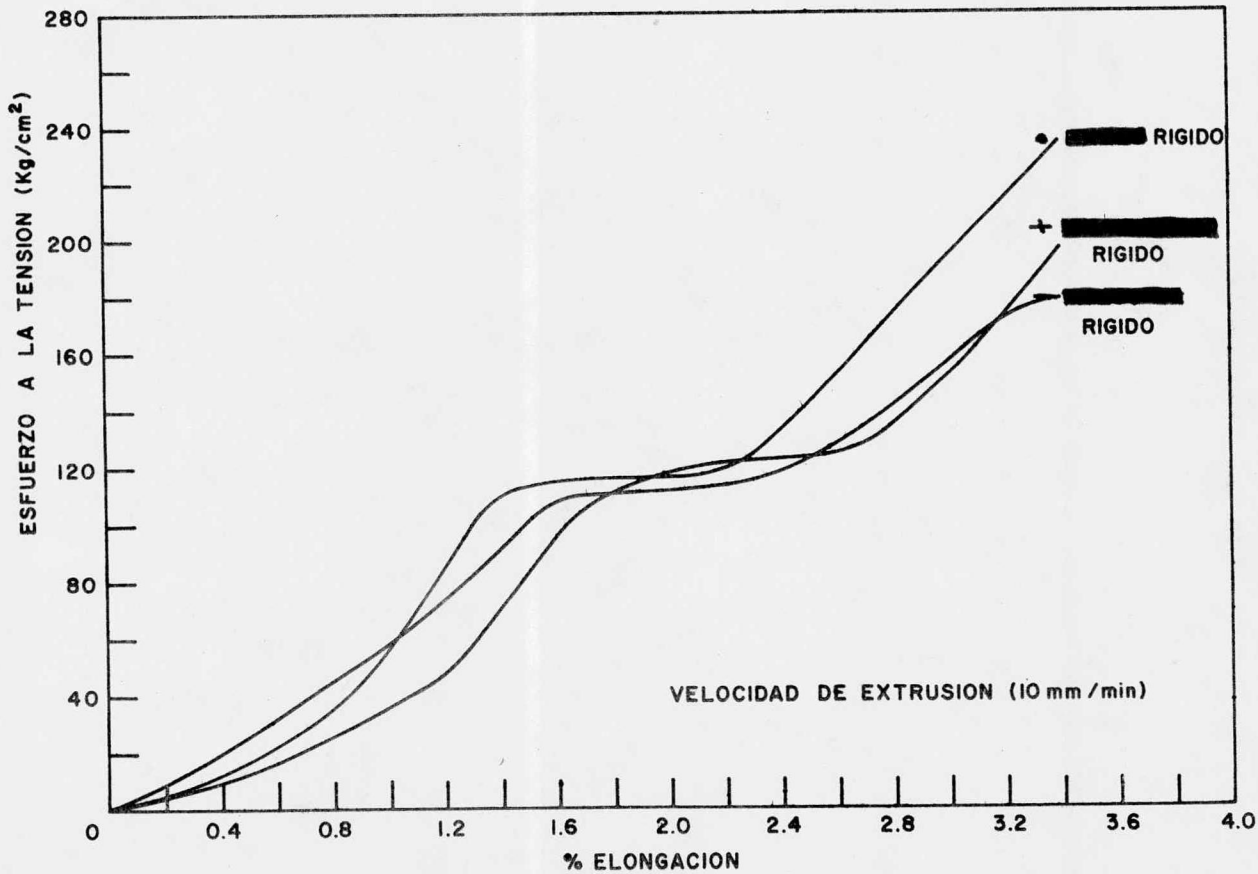


FIG. 3

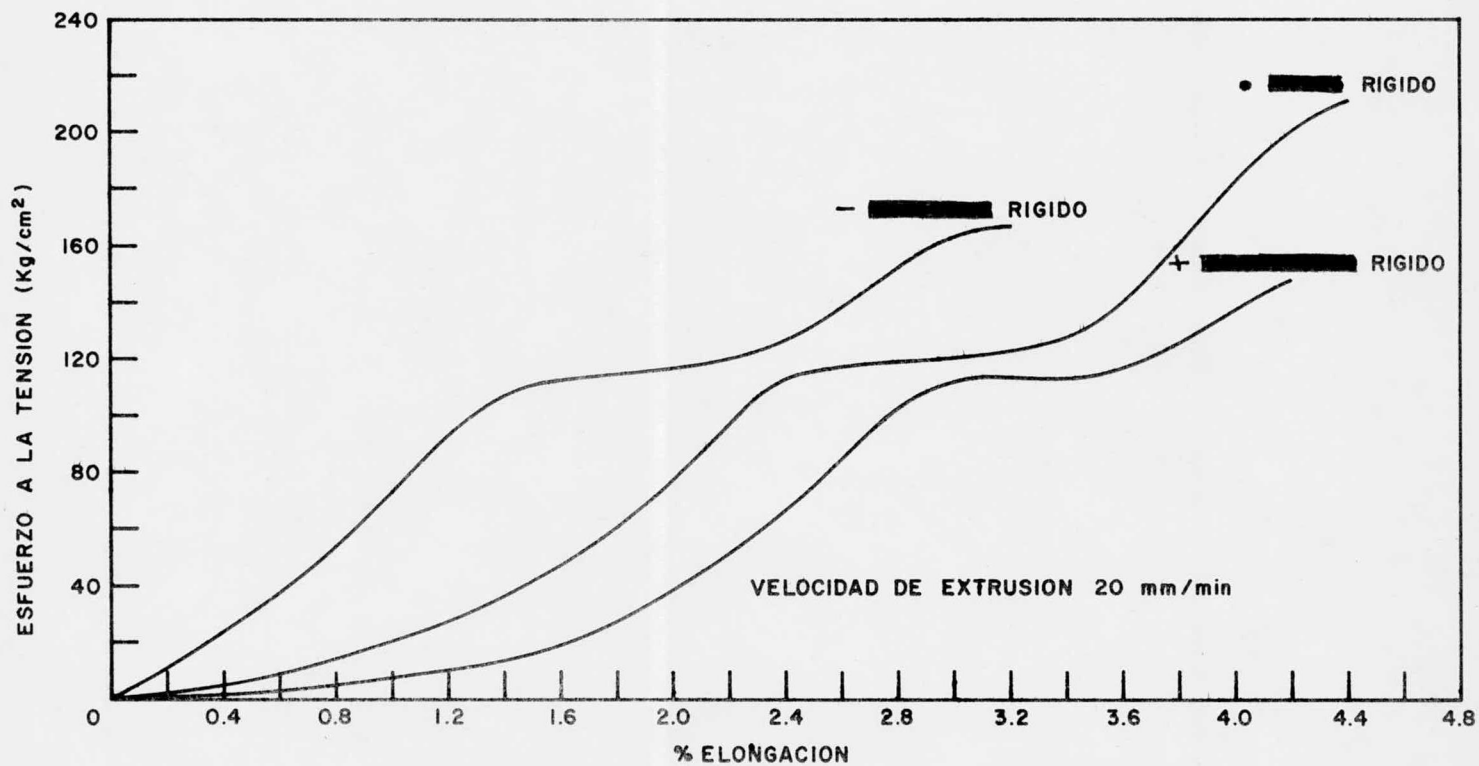


FIG. 4

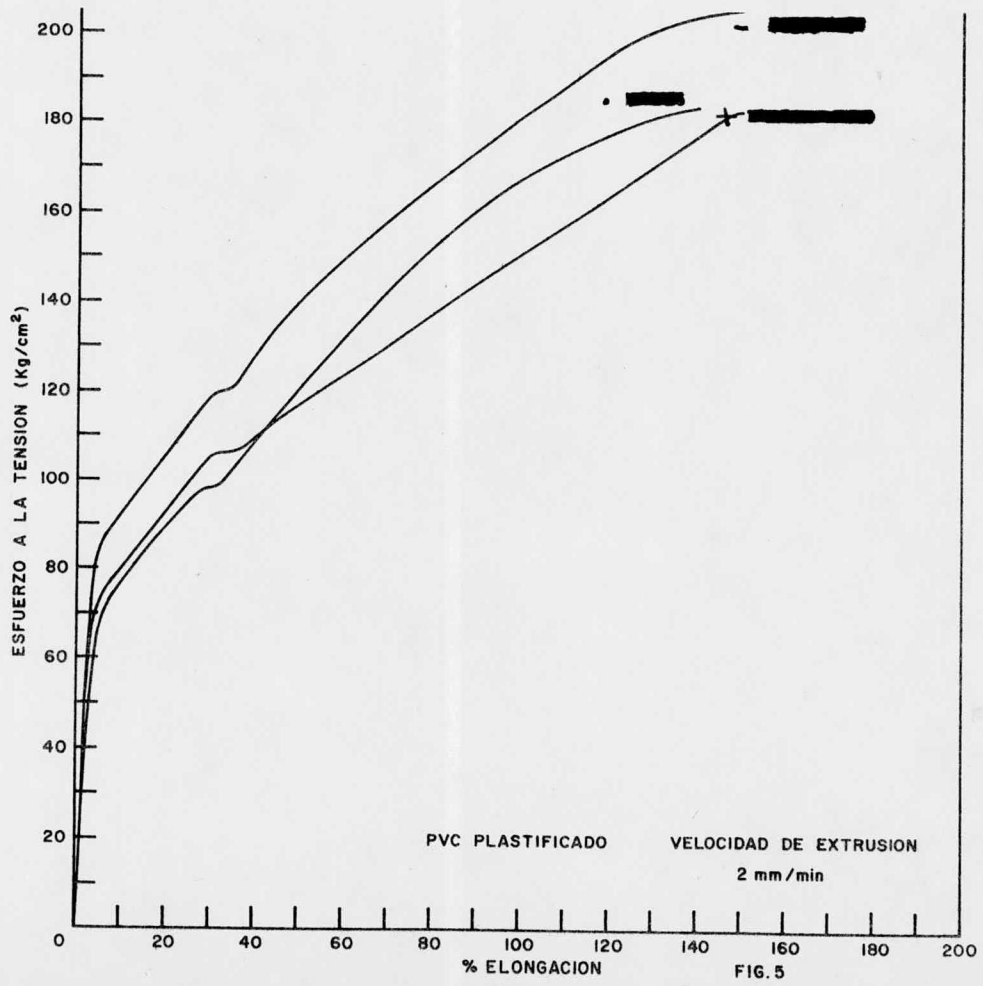


FIG. 5

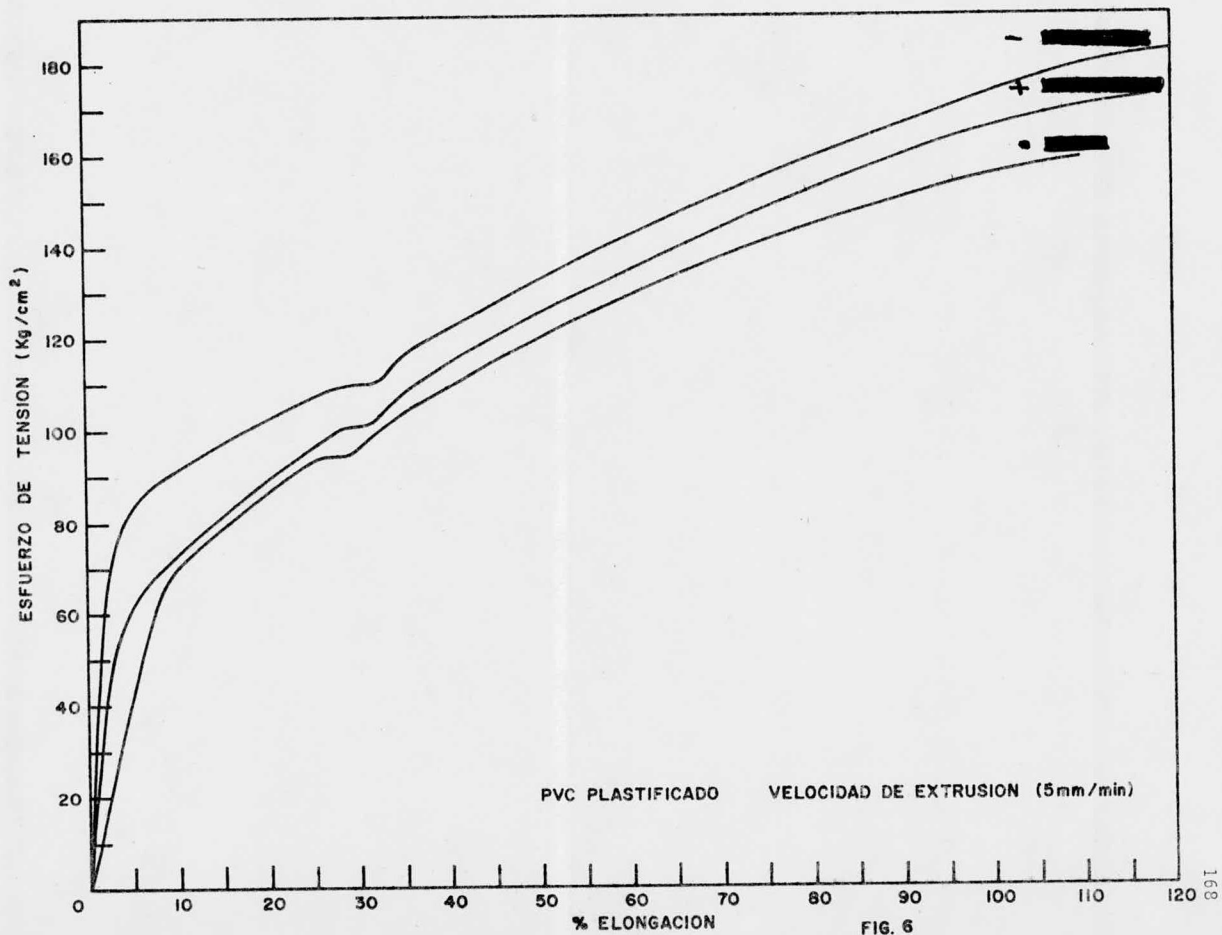


FIG. 6

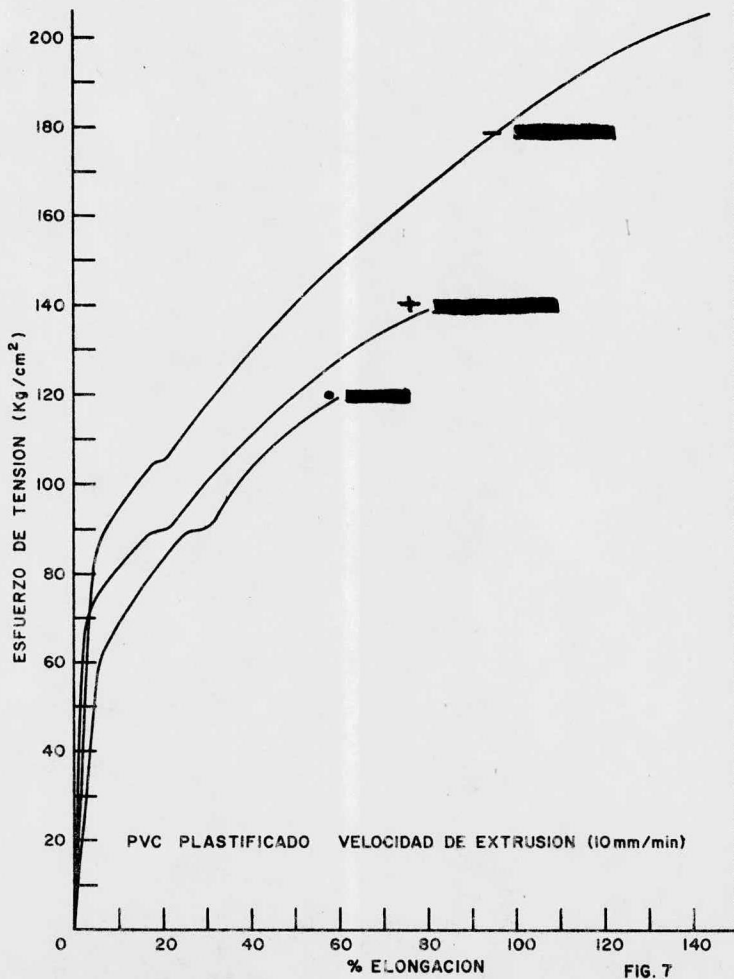


FIG. 7

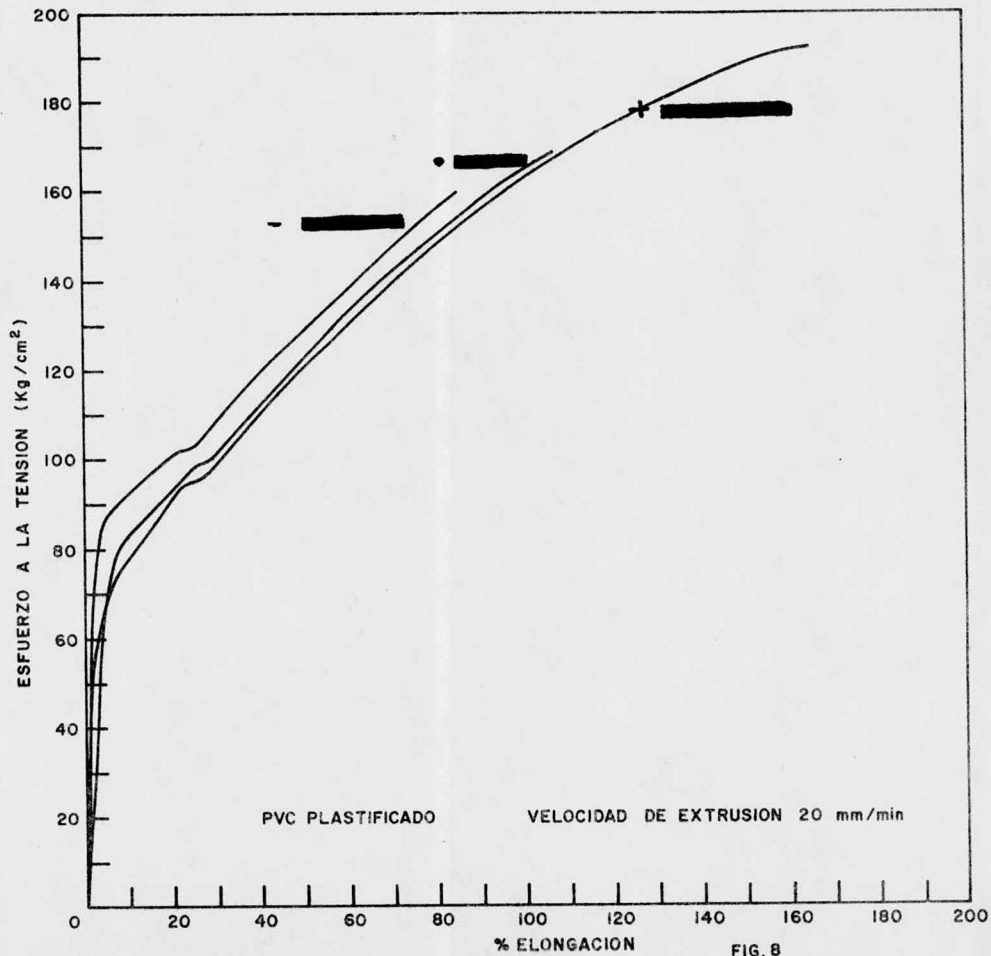


FIG. 8

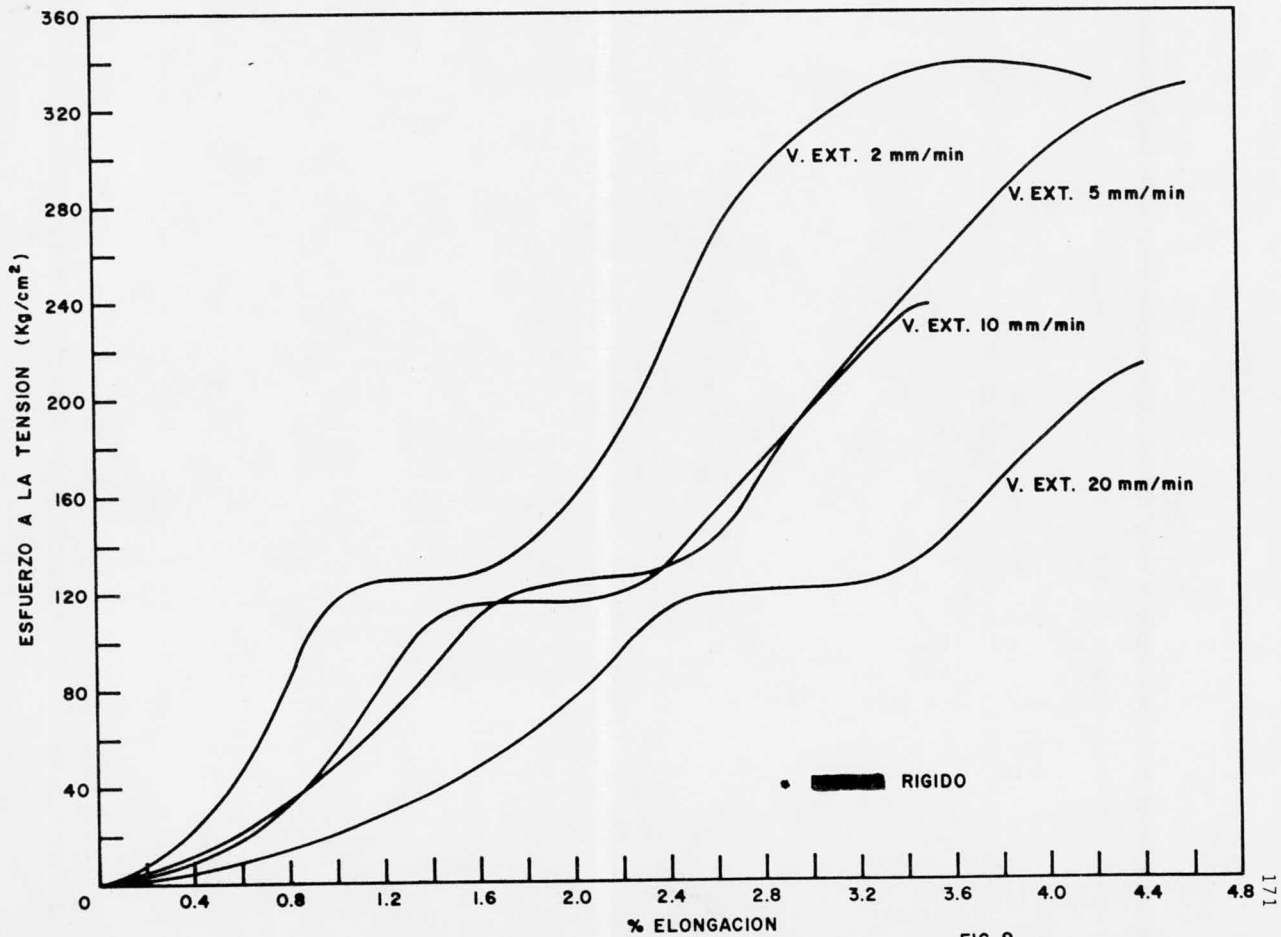


FIG. 9

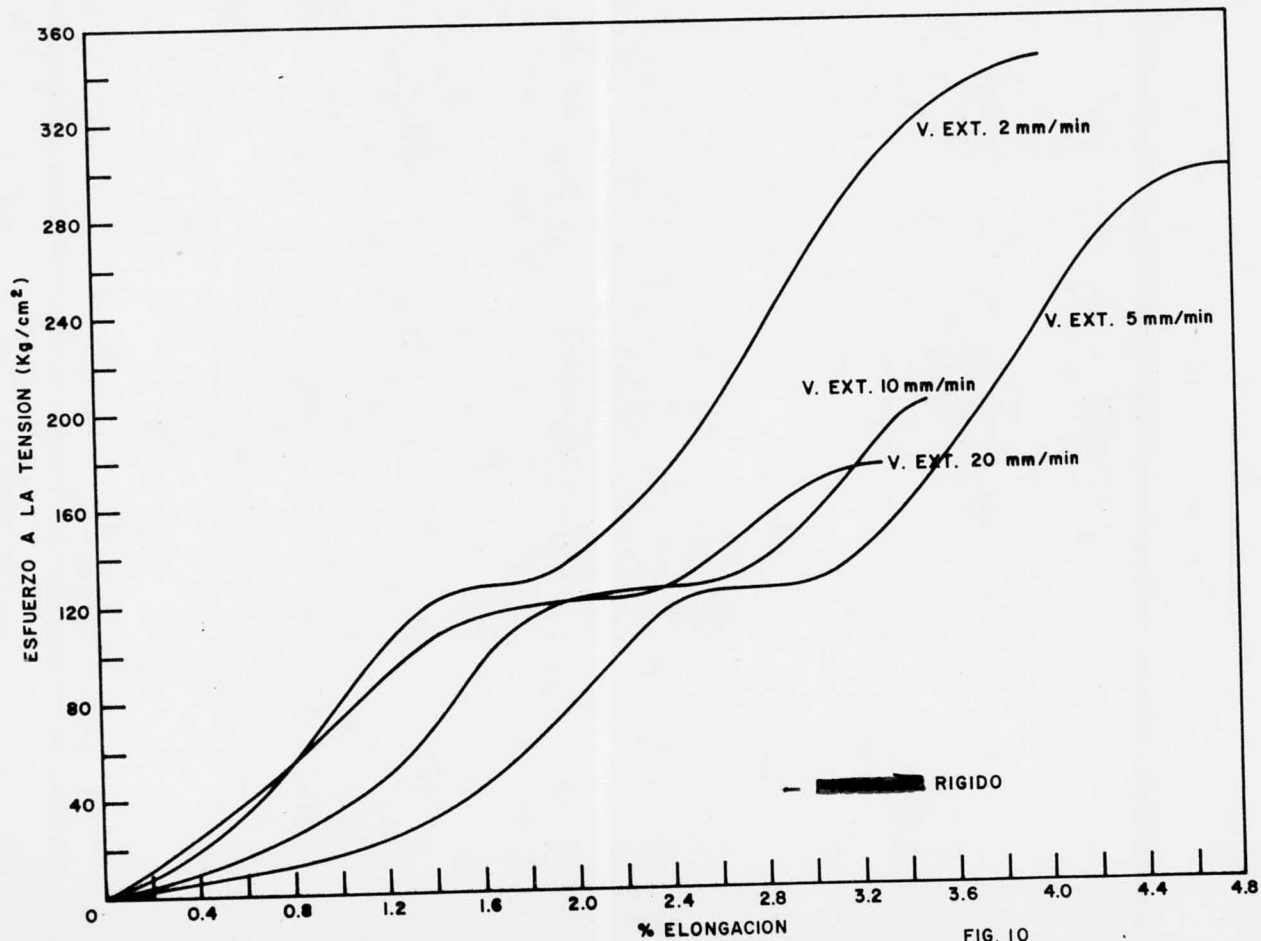


FIG. 10

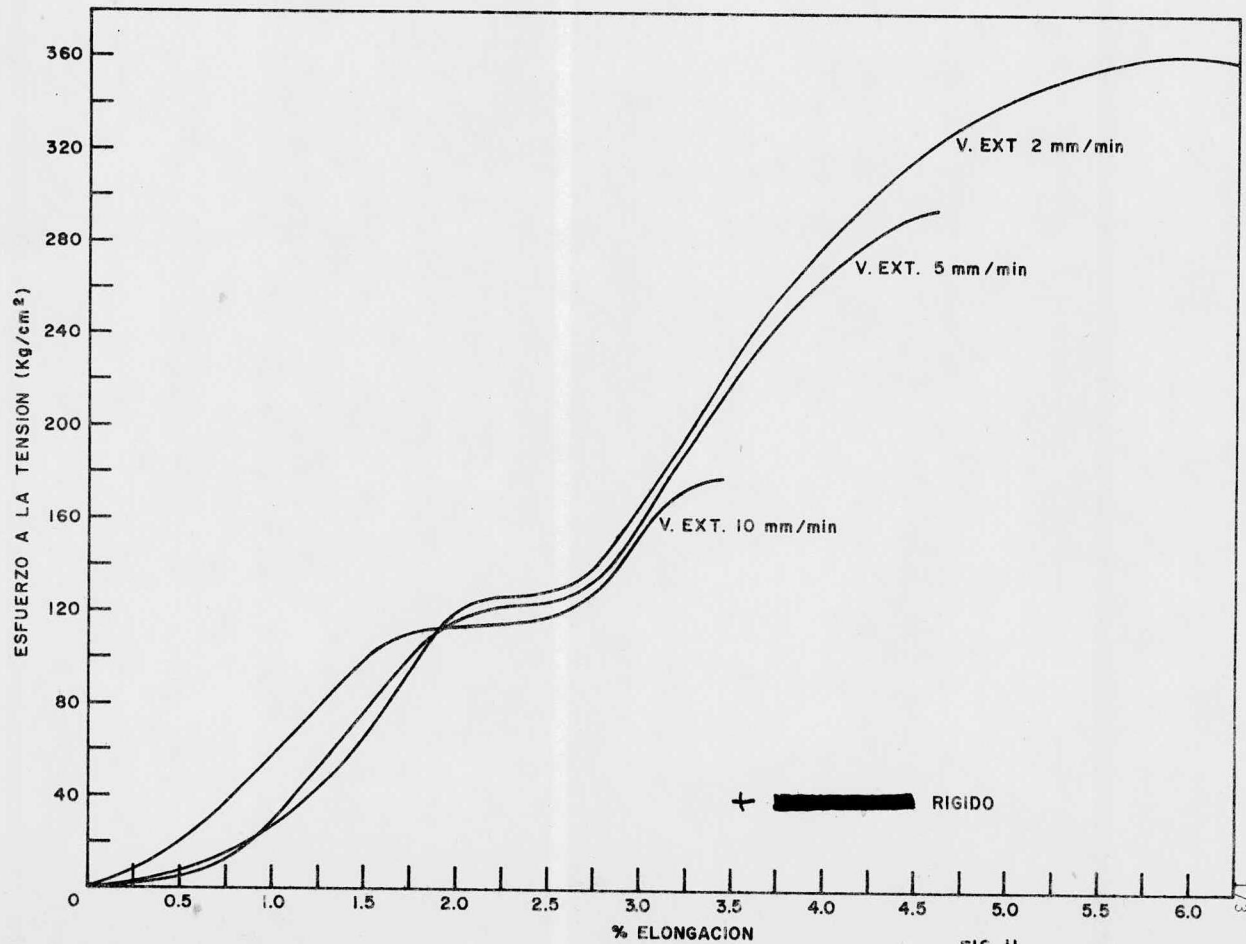


FIG. 11

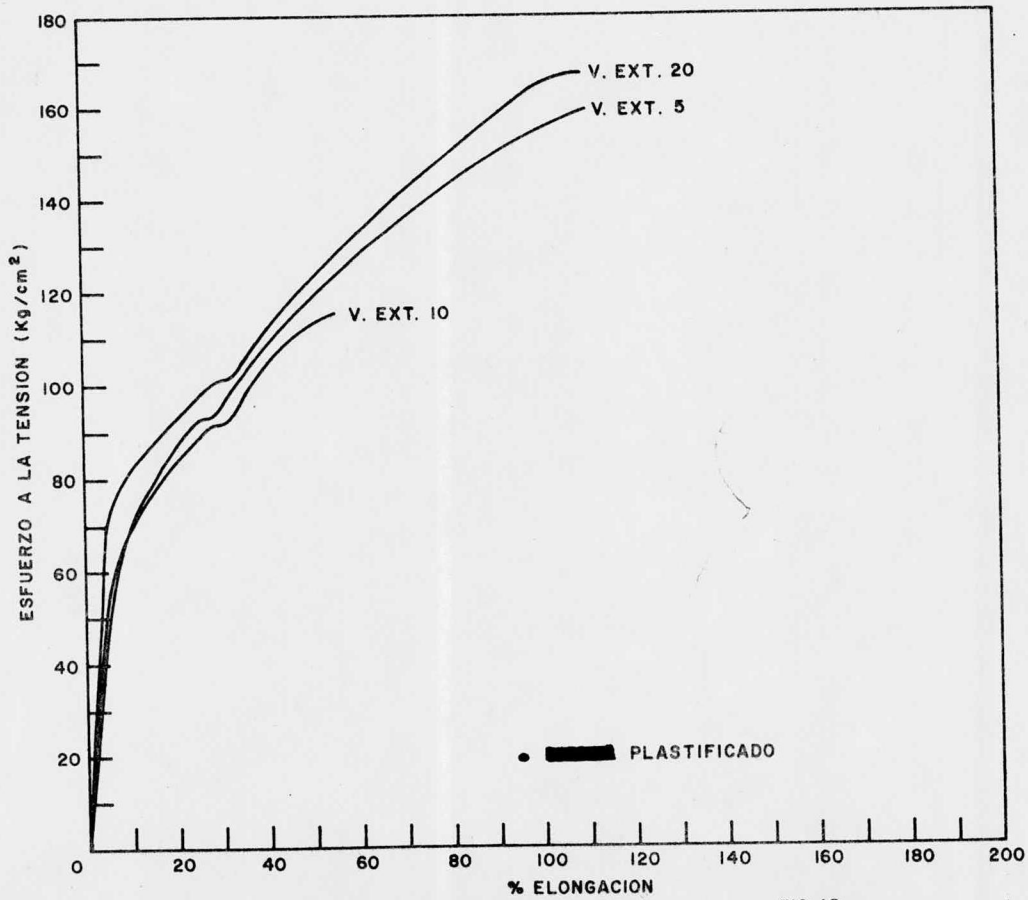


FIG. 12

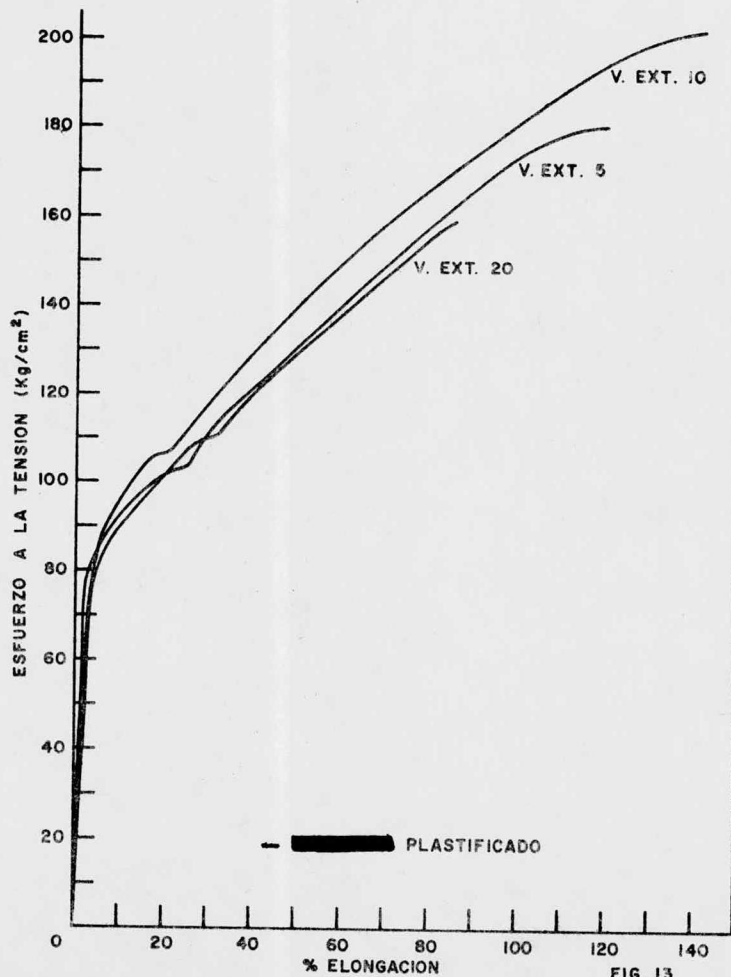


FIG. 13

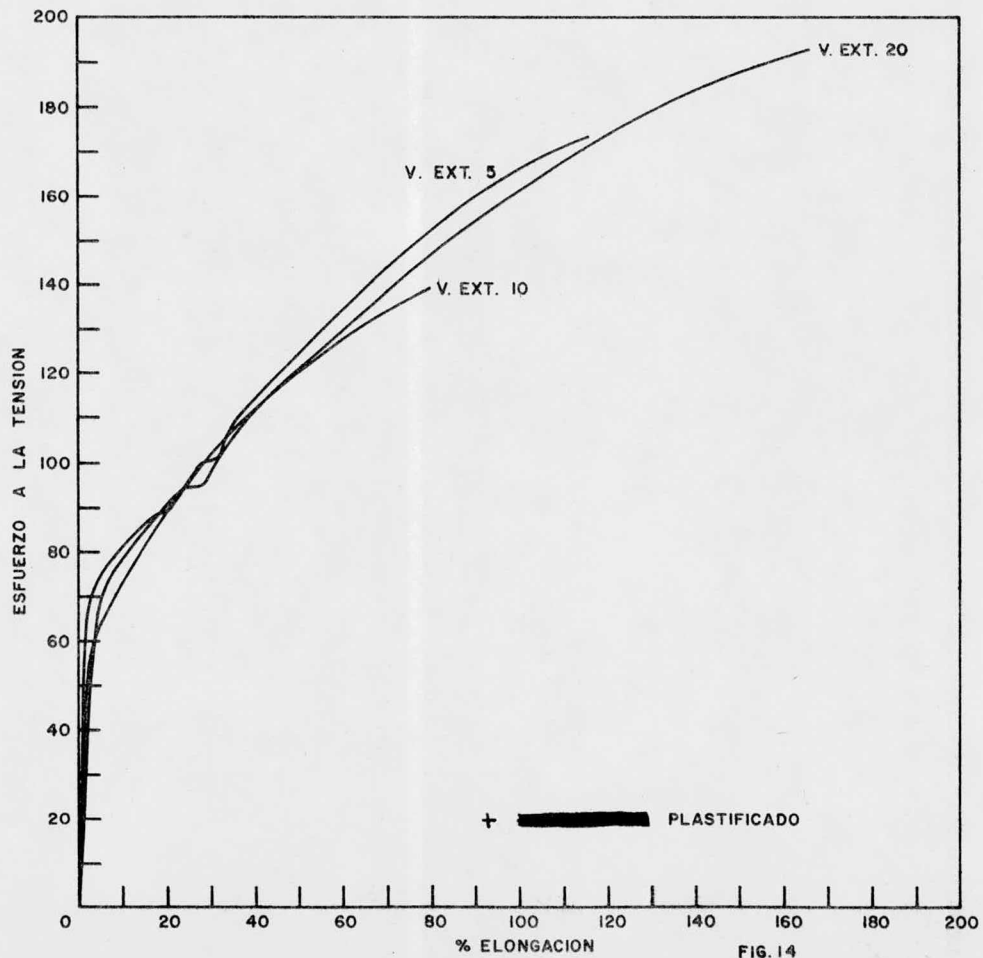


FIG. 14

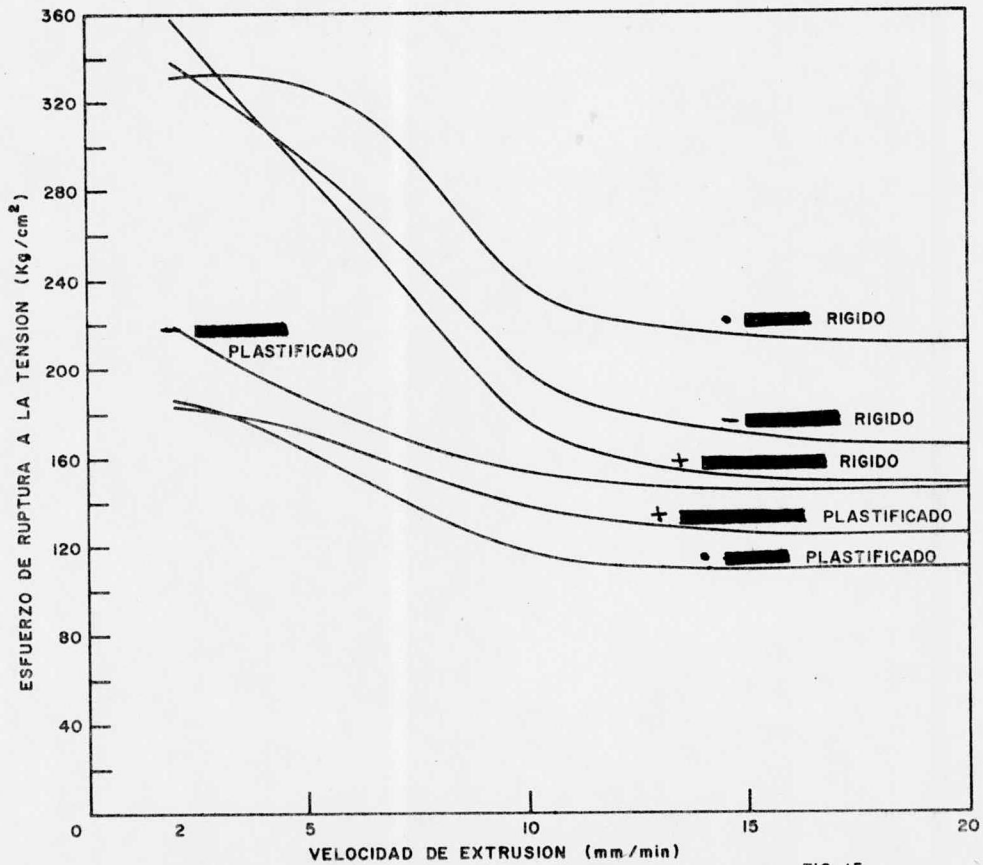


FIG. 15

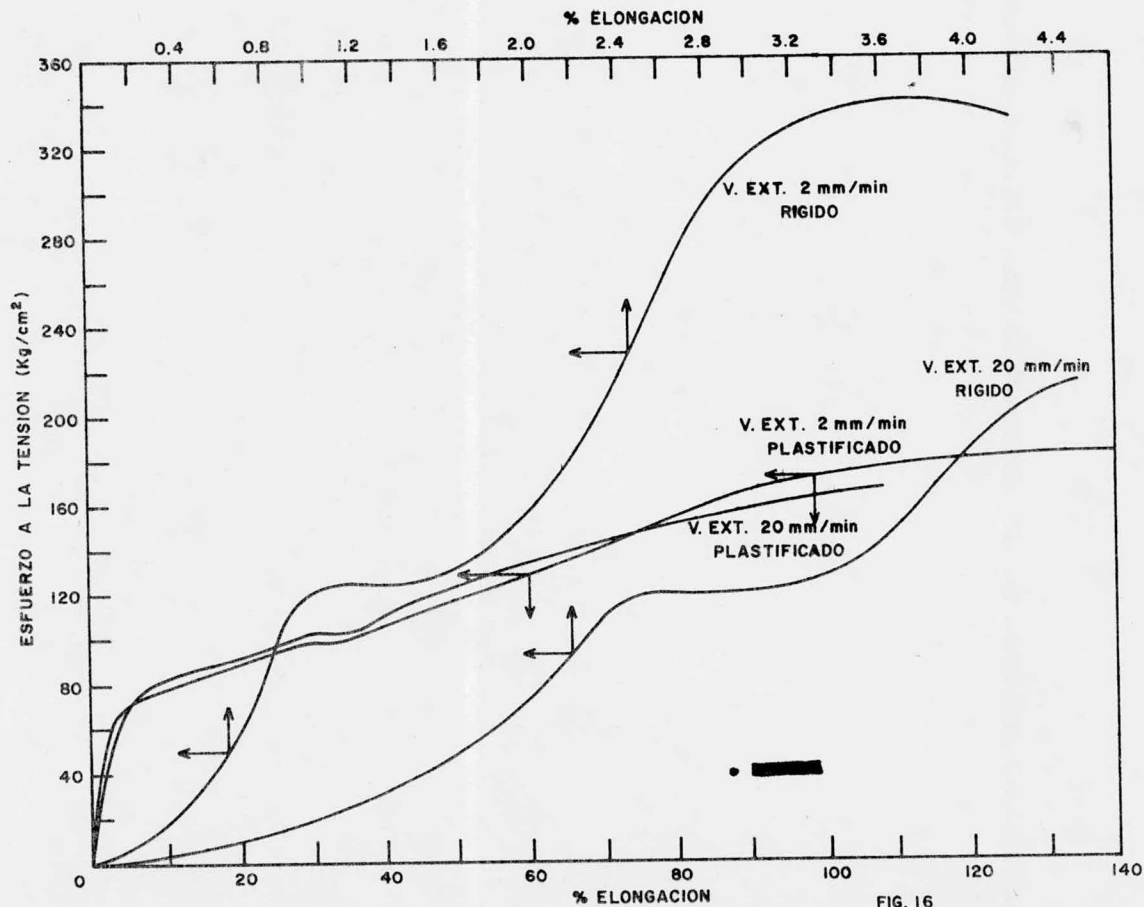


FIG. 16

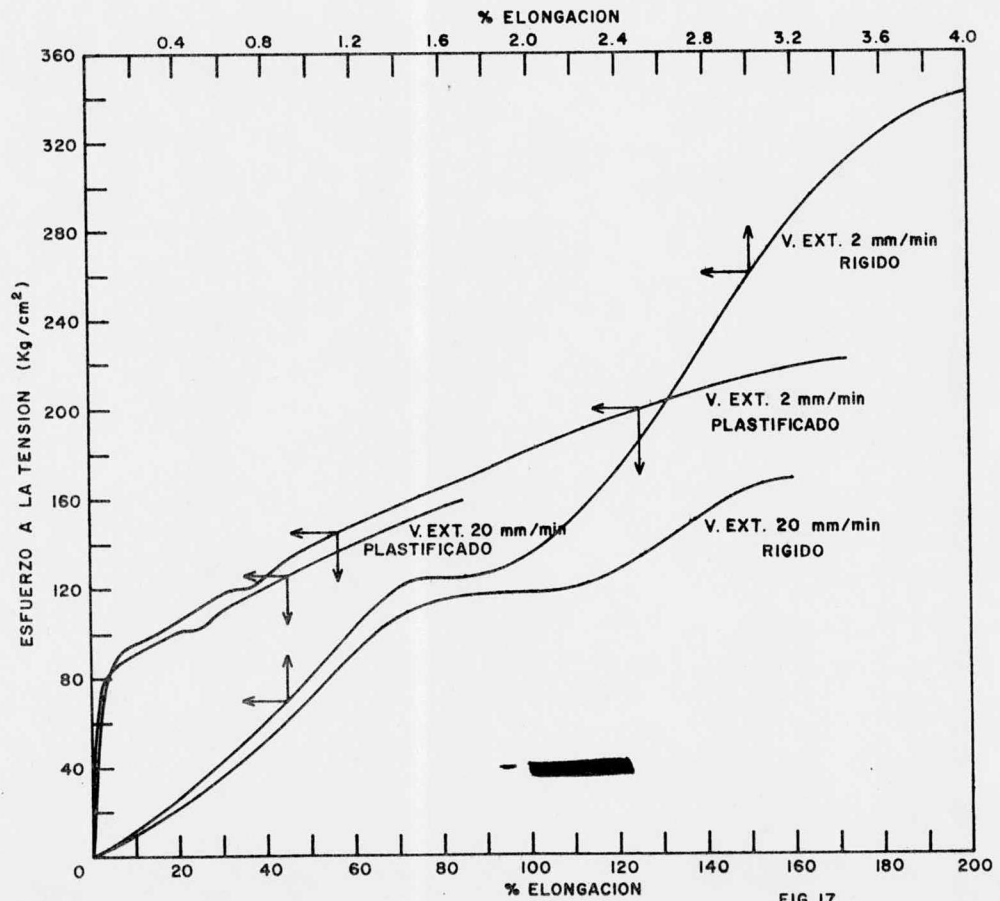


FIG. 17

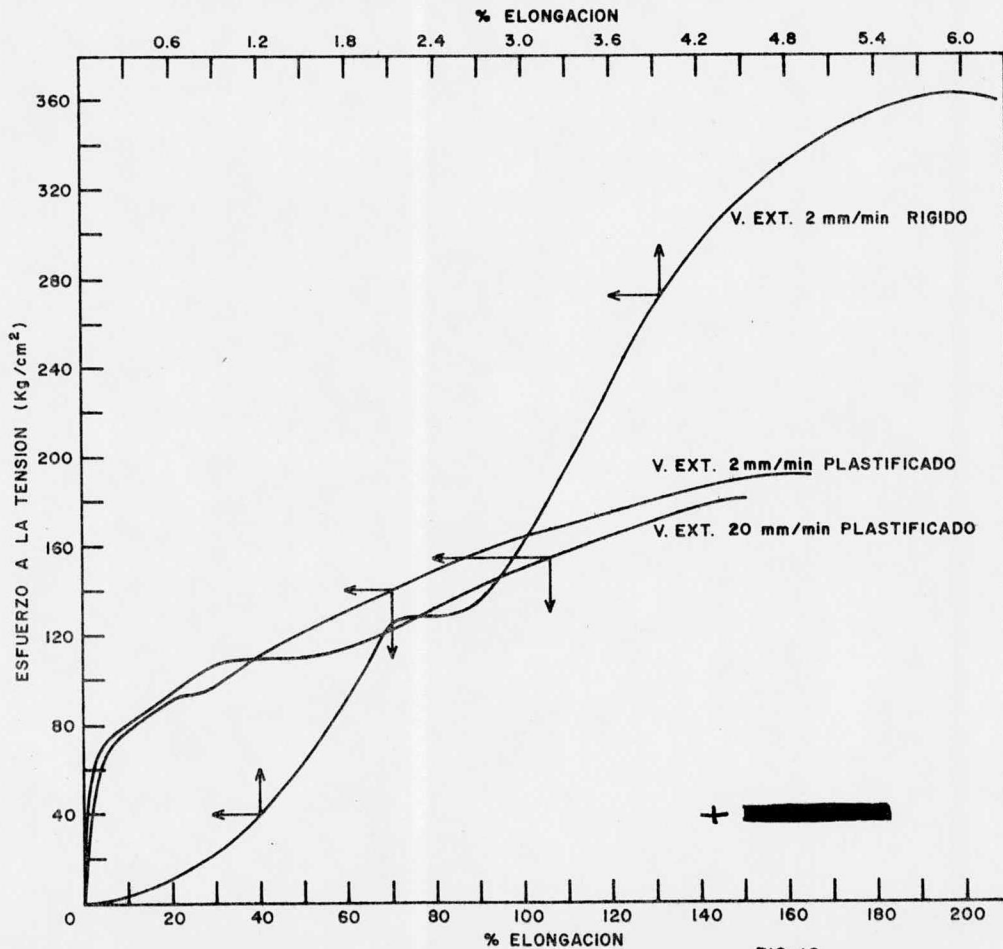


FIG. 18

Esta influencia se ve más marcada en la resistencia que tiene el material a romperse cuando es sometido a esfuerzos de tensión.

Las gráficas 12, 13, 14 contemplan el caso de resinas que sí contienen plastificante. De estas gráficas se observa que teniendo la resina plastificante no difieren mucho sus propiedades mecánicas finales si son procesadas a bajas ó altas velocidades de extrusión.

En la gráfica 15, en el eje de las ordenadas está el esfuerzo de tensión a la ruptura en función de la velocidad de extrusión. Aquí se nota claramente la dependencia del esfuerzo de tensión a la ruptura con la velocidad de extrusión, a mayores velocidades de extrusión el material tendrá una menor resistencia a romperse, es decir que si el material es procesado a altas velocidades de extrusión sus propiedades mecánicas finales se verán disminuidas. Por otra parte se observa en esta misma gráfica que la incorporación de plastificante trae como consecuencia que el material presente una menor resistencia a la ruptura que un material que no contiene plastificante. Se deduce de esta misma gráfica que aquellas que tengan mayor peso molecular tendrán mayor resistencia a la ruptura que una resina de menor peso molecular. Aquí nuevamente está en contradicción el comportamiento de la resina - ██████████ sin plastificante. Se cree que la resina ha sufrido algún cambio molecular en alguno de los pasos de manufactu

ra a que fue sometida. Esta suposición se rechazará ó confirmará en el siguiente capítulo.

Las gráficas 16, 17 y 18 son la conjunción de todo el -- análisis parcial que se ha hecho para cada variable implicada en este estudio, como son: (ver tabla 2)

TABLA 2.- RESULTADOS (4)

		FORMULACION SIN PLASTIFICANTE	FORMULACION CON PLASTIFICANTE
Porcentaje de elongación a la ruptura		4-6	120-180
Esfuerzo de tensión a la ruptura (kg/cm ²)	V.Ext(1)	320-360	180-200
	V.Ext(2)	200-240	160-180
Esfuerzo de tensión a la cedencia		120	90-120 ⁽³⁾

NOTA 1.- Velocidad de extrusión baja (2 mm/min)

NOTA 2.- Velocidad de extrusión alta (20 mm/min)

NOTA 3.- Depende del peso molecular de la resina

NOTA 4.- Resultados para resinas de peso molecular similar.

MODULOS ELASTICOS A LA TENSION DE PVC RIGIDO Y PLASTIFICADO.

Las pruebas fueron realizadas a los filamentos obtenidos de la extrusión a través de un capilar.

Los datos se encuentran en la tabla 3 y 4.

TABLA 3.- MODULOS ELASTICOS PARA PVC RIGIDO

Vel. Ext. (mm/min)	• ██████████	- ██████████	+ ██████████
2	13218	10919	9752
5	7919	9046	6897
10	11017	10853	7516
20	7015	8750	6500

TABLA 4.- MODULOS ELASTICOS PARA PVC PLASTIFICANTE.

Vel. Ext. (mm/min)	• ██████████	- ██████████	+ ██████████
2	15988	20105	23734
5	17458	24621	17964
10	14266	20032	21550
20	17215	22059	16480

CROMATOGRAFIA POR PERMEACION EN GEL

XV.

CROMATOGRAFIA POR PERMEACION EN GEL.

En este capítulo se tratará de analizar cuales son los cambios que hay en las cadenas moleculares de la resina de PVC en cuanto a su peso molecular cuando son procesadas por extrusión. Estos cambios serán una medida relativa de la ruptura de las cadenas moleculares del PVC debido a los esfuerzos a que es sometido cuando se está mezclando con los demás componentes de la formulación (en un mezclador de hélice), ó debido a los esfuerzos cortantes provocados por el émbolo al extruir la mezcla por el capilar.

Estas cadenas moleculares tienen una curva característica de distribución de pesos moleculares, con un peso molecular promedio. Dicha distribución será obtenida por medio de una cromatografía líquida en un cromatógrafo por permeación en gel.

XV.1.

METODO DE PERMEACION EN GEL (CROMATOGRAFIA)(25,30,8)

Este es un método instrumental llevado a cabo en un cro-

matógrafo de permeación en gel (GPC, siglas en inglés de Gel-Permeation Chromatograph). El método consiste en inyectar un polímero disuelto en una corriente de solvente puro que fluye a través de una ó más columnas empacadas con geles de polímero reticulado ó vidrio poroso. La separación de fracciones de peso molecular similar dentro de un mismo polímero es de acuerdo al tamaño de las moléculas. Esta separación se basa en la diferencia de penetración en los poros del gel del polímero inyectado. Cuando una solución de moléculas de diferente tamaño pasa a través del gel, las moléculas inferiores a cierto tamaño penetran dentro de los poros del gel arrastradas por la corriente del solvente bombeado, las mayores sólo pasan por los intersticios de los poros. El tamaño de las macromoléculas es en general proporcional a su peso molecular. Ya que las moléculas más grandes sólo pasan por los intersticios de los poros, obviamente saldrán antes que las moléculas más pequeñas que hacen un viaje más largo, ya que además de pasar por los intersticios penetran dentro de los poros y recorren los microporos. Es decir que las fracciones de mayor peso molecular emergen de la columna antes que las fracciones de menor peso molecular (4).

La muestra que es inyectada durante la trayectoria de la corriente del solvente puro sale de la columna y pasa por un analizador, el cual puede ser un aparato que mida: conductividad, radioactividad, absorbancia de luz, absorbancia en el espectrofotómetro, pero cada uno de estos aparatos se limita-

sólo a ciertas sustancias que puedan ser detectadas por dichos métodos, por lo que generalmente se utiliza un refractómetro diferencial, el cual mide la diferencia en índice de refracción entre el solvente puro que pasa por un lado del prisma del refractómetro y el de la solución del polímero eluido que pasa por el otro lado del prisma. Esta diferencia en índices de refracción es convertida a una señal eléctrica que es cambiada a impulsos, los cuales son graficados sobre papel formando así una curva llamada cromatograma, en la cual el eje de las ordenadas está la diferencia de índices de refracción, y en el eje de las abscisas está el volumen de elución necesario para arrastrar una fracción de tamaño molecular M_i (30).

Ya que el índice de refracción es una medida dependiente de la concentración en realidad el eje de las ordenadas representa la cantidad ó el peso de las moléculas eluidas.

El solvente utilizado es aquel que solubilice por completo a la muestra, tenga un índice de refracción diferente a la del polímero, y que no perjudique ó dañe el sistema. (8)

Este método no da resultados directos, sino que hay que construir una curva de calibración para poder relacionar el volumen de elución obtenido en el cromatograma con su correspondiente peso molecular.

Puesto que ni la solubilidad del polímero, ni la absorción intervienen en la cromatografía, el volumen requerido pa

ra la elución depende esencialmente de la longitud de la cadena, y debe ser insensible a la estructura. Por lo tanto es suficiente calibrar la columna construyendo una Curva de Calibración Universal, que únicamente depende de las características del cromatógrafo y del disolvente utilizado (no depende del polímero utilizado, ni de sus características estructurales)(46).

Generalmente para construir dicha gráfica ($\log [\eta]M$ vs. Volumen de Elución), se utiliza un polímero de polidispersidad cercana a uno (ó sea que la distribución de pesos moleculares es estrecha), para lo cual ya se conocen su viscosidad intrínseca y su peso molecular (determinado por algún método absoluto), de diferentes fracciones con diferentes pesos moleculares. Dichas fracciones se corren en el GPC, y entonces se conocerán sus respectivos volúmenes de elución. Con estos datos ya se puede construir una curva de calibración universal para dicha columna en ese cromatógrafo. (46)

El método puede ser aplicado a una amplia variedad de solventes y polímeros, lo cual dependerá del gel utilizado.

Con gel de poliestireno como empaque se utilizan solventes relativamente no polares como son el tetrahidrofurano, dimetilformamida, etc.

Con gel de vidrio poroso se utilizan solventes polares, incluyendo solventes acuosos.

Otra conveniencia de este método es que utiliza tan sólo algunos miligramos de muestra.

La curva de calibración universal está basada en el volumen hidrodinámico, es decir se basa en la Ley de la Viscosidad de Einstein. (45,46)

$$[\eta] = k (V/M)$$

donde:

$[\eta]$: viscosidad intrínseca

V : volumen hidrodinámico

M : peso molecular

Esta ecuación muestra que el producto $[\eta] M$ es una medida directa del volumen hidrodinámico de las partículas, lo que sugiere el uso del log $[\eta] M$ en vez del log M en la calibración de los cromatogramas. (46)

Por lo tanto, el volumen hidrodinámico (obtenido de los datos viscosimétricos) es el que determina la retención en las columnas cromatográficas. Pero si el volumen hidrodinámico es el parámetro responsable de la retención en el GPC, la curva de calibración será válida para cualquier polímero, sin importar su naturaleza química, ni su estructura morfológica, por lo tanto sólo es característico ó depende de la columna utilizada y del solvente de elución a una temperatura dada (46)

NOTA.- Se define el volumen de elución como la cantidad de líquido que ha pasado a través del sistema desde que se inyectó hasta que haga emerger o eluir la fracción de peso molecular M_i .

XV.2.

PROCESOS A QUE FUE SOMETIDA LA RESINA VIRGEN DE PVC EN LA SIMULACION DEL PROCESO DE MANUFACTURA INDUSTRIAL DE TUBERIA.

Se analizarán tres homopolímeros de PVC de diferente peso molecular, dos de ellos obtenidos por polimerización en suspensión (██████████ y ██████████) y el otro por polimerización en masa (██████████).

Con cada resina se hicieron dos similares formulaciones, sólo que una de ellas contiene plastificante y la otra no contiene plastificante.

El análisis que se les hará a las resinas es el de determinar la influencia que tienen los diferentes procesos a que es sometida la resina de PVC sobre los pesos moleculares de dicha resina, es decir que se determinará de que manera son afectadas dichas cadenas moleculares en cuanto a sus pesos moleculares. Estos cambios pueden ser en variaciones del peso molecular promedio de la cadena molecular, en la forma de la distribución de sus pesos moleculares, y/o en el índice de polidispersidad.

El por qué del analizarse los cambios que puedan sufrir los pesos moleculares es debido a que el comportamiento de las cadenas moleculares será el que proporcione las propiedades finales del producto manufacturado, y sobre todo de la calidad de las propiedades mecánicas de dicho producto.

A continuación se detallarán los procesos a que fueron sometidas las resinas:

- 1) MEZCLADO.- Es para homogeneizar todos los componentes de una formulación, y de tal manera que pueda ser homogénea la mezcla.

El mezclado se hizo en una Mezcladora de Laboratorio marca Papanmeier de velocidad variable. (Ver fotografía).

Las dos formulaciones probadas son:

FORMULACION PARA PVC RIGIDO (Sin plastificante):

Resina Virgen (PVC)	100 partes
Estabilizador Térmico (Mark p-256)	3 partes
Carga (CaCO_3)	2 partes
Lubricante Acido Esteárico	0.5 partes
Estearato de Calcio	1 partes

FORMULACION PARA PVC PLASTIFICADO:

Resina Virgen (PVC)	100 partes
Plastificante (DOP)	30 partes
Estabilizador Térmico (Mark p-256)	3 partes
Carga (CaCO_3)	2 partes
Lubricante Acido Esteárico	0.5 partes
Estearato de Calcio	1 partes

DESCRIPCION DE LOS PROCESOS A QUE FUE SOMETIDA LA RESINA DE - PVC PARA SIMULAR LA OBTENCION DE TUBERIA.

- 1) Agitacion de la resina sin ningún otro componente: -

Tiempo: 5 minutos.

Velocidad de Agitación: 1000 rpm

- 2) Se agregan los demás componentes, y se agita toda la mezcla:

Tiempo: 15 minutos.

Velocidad de Agitación: 2000 rpm

Temperatura: 52 8C

2) EXTRUSION

Se extruye la mezcla, la cual se encuentra fundida y por medio de un émbolo que es movido por un cabezal se fuerza a - que dicha mezcla fundida pase a través de un capilar de dimensiones conocidas.

La extrusión se realiza en un reómetro capilar que es - parte integral de una máquina universal marca Instron.

La prueba se hace para cada resina y con cada tipo de - formulación.

CONDICIONES DE OPERACION

1) Se deja estabilizar el sistema eléctrico y que el reómetro adquiera una temperatura constante de 178°C (se estabiliza en 45 minutos).

2) Se carga el reómetro con la correspondiente mezcla.-

NOTA. Debe empacarse a presión y paulatinamente, con esto se obtendrán mejores resultados.

3) Una vez cargado el reómetro se deja que se funda la carga y que adquiera un equilibrio térmico. (Deben ser de 10 a 15 minutos los empleados para adquirir dicho equilibrio.

4) Se selecciona la velocidad del cabezal, la cual será la que se le proporcione al émbolo, es decir que dicha velocidad será la velocidad de extrusión. Esta será la variable de operación que se analizará.

NOTA.- Se recomienda empezar con velocidades bajas (mm/min), para que se acomode perfectamente el material dentro del reómetro, así como para evitar que todo el material sea sometido a esfuerzos mayores que los que en determinado momento pueda ser registrado por el dispositivo de detección.

NOTA.- Con las respectivas lecturas de velocidad de extrusión y fuerza de estabilización se podrán obtener sus respectivos esfuerzos de corte y rapidez ó velocidad de corte, por medio de las siguientes fórmulas:

$$S = 8.817 \times 10^{-3} \times F \text{ (kg)} = \text{Kg/cm}^2$$

$$\dot{\gamma} = 5.811 \times V \text{ (mm/min)} = \text{seg}^{-1}$$

donde:

- F: fuerza de estabilización
 V: Velocidad de extrusión (velocidad del cabezal)
 S: esfuerzo de corte
 γ : rapidez de corte

NOTA: Las constantes de proporcionalidad dependen del diseño y la geometría del dispositivo de extrusión.

Las velocidades de extrusión a las que se trabajó son: -
 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, **10** y 20 mm/min.

Las fuerzas de estabilización para las velocidades de extrusión de 0.05, 0.1, 0.2, y 0.5 son muy similares, por lo que sólo se tomó en cuenta la velocidad de extrusión de 0.5 mm/min.

Para conocer los cambios que sufren las cadenas moleculares en cuanto a sus pesos moleculares, se determinarán las curvas de distribución de pesos moleculares de la resina de PVC en cada una de las etapas de operación a que es sometida dicha resina. Es decir, se analizará cromatográficamente para cada una de las resinas:

- 1) Cromatografía del homopolímero de PVC virgen, tal y como se vende.
- 2) Cromatografía de la resina de PVC que es extraída de la mezcla, ya sea con formulación con plastificante ó sin él.

- 3) Cromatografía de la resina de PVC que es extraída del producto que es extruido en el reómetro capilar. Se selecciona el producto extruido de acuerdo a velocidades de extrusión típicas con que fue manufacturado. Esto se hace tanto para una formulación con plastificante como sin él.

XV. 3.

METODO DE EXTRACCION DEL PLASTIFICANTE QUE CONTENGA UN COMPUESTO A BASE DE PVC (11,31)

- 1) Colocar de 1 a 5 gramos de la muestra de PVC que contenga plastificante, (perfectamente molida) en un cilindro hueco de papel (celulosa) previamente pesado. Colocarlo en la base (dentro del interior) de un Soxhlet.
- 2) Unir en el extremo superior del Soxhlet un refrigerante.
- 3) Montar el Soxhlet sobre un matraz de bola que contenga una mezcla de tetracloruro de carbono y metanol (2:1). También se puede utilizar éter anar 6 éter etílico.
- 4) Poner a reflujo 16 horas.
- 5) Al cabo de las 16 horas la mezcla queda sin plastificante.
- 6) Lavar varias veces con la misma mezcla de CCl_4 y me-

tanol el residuo del extracto (mezcla de PVC sin plastificante).

XV.4.

METODO DE EXTRACCION DE LA RESINA DE PVC DE UN COMPUESTO A BASE DE PVC QUE NO CONTENGA PLASTIFICANTE. (11,31)

- 1) Pesar en un tubo de centrifugación de 50 ml. 1 gramo de muestra que no contenga plastificante. Añadir al tubo 35 ml. de tetrahidrofurano.
- 2) Poner al tubo de centrifugación en un "Baño María" hasta que el polímero esté completamente disuelto.
- 3) Enfriar la solución.
- 4) Centrifugar a 3000 rpm durante 30 minutos. Si la solución aún quedara turbia volver a centrifugar otros 30 minutos.
- 5) Filtrar varias veces.
- 6) El licor claro de aspecto natoso es transferido a un vaso de p.p. de 250 ml. y el polímero es precipitado por la adición gota a gota de 100 ml. de alcohol etílico agitando vigorosamente.
- 7) Se deja que se asiente el precipitado y se filtra.
- 8) El precipitado se lava con porciones de 30 ml. de alcohol etílico caliente.
- 9) El polímero lavado es secado.

CONDICIONES DE OPERACION DE LAS SOLUCIONES QUE FUERON CROMATO
GRAFIADAS.

Flujo: 2 ml./min.

Presión de la bomba: 0-600 psi.

Presión del fluido: 1-1.5 psi.

Límite de presión: 2000 psi

Velocidad del papel graficador: 10 mm/min.

Volumen muestra inyectada: $50 \mu\text{l} = 0.05 \text{ ml}$.

Temperatura: ambiente.

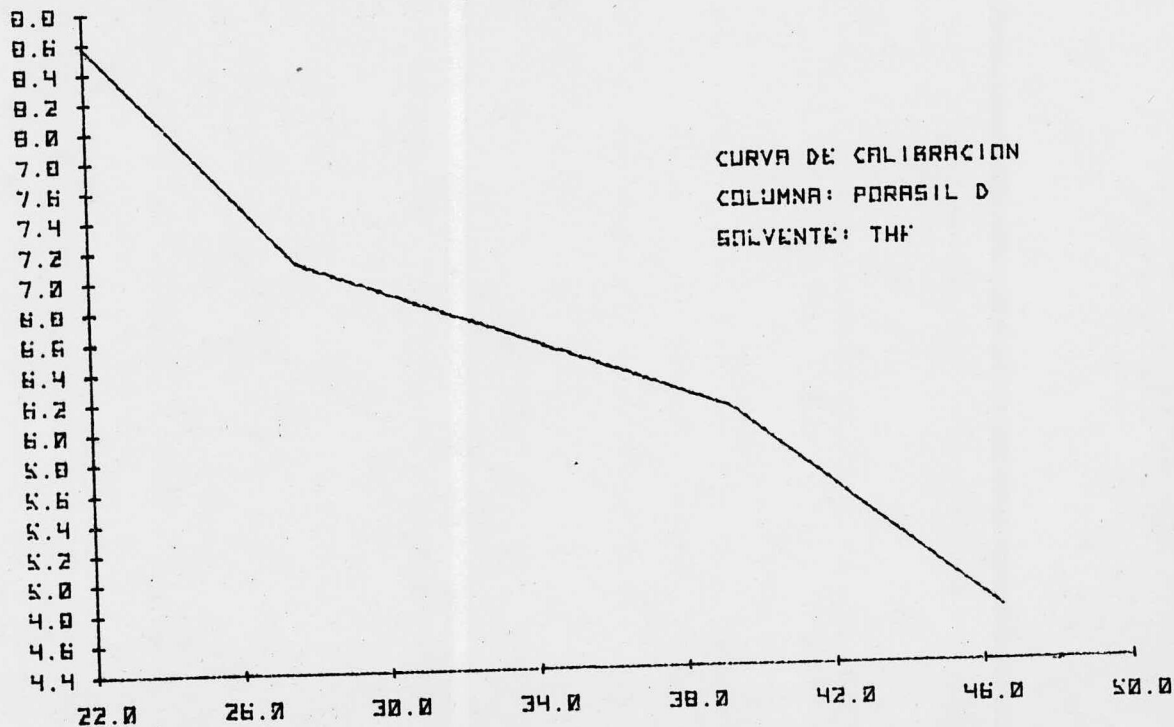
Concentración: alrededor del 2%.

Atenuación: 4X

El cromatógrafo utilizado es marca Waters modelo 201. -
La columna empleada está empacada con un material de nombre -
Porasil D. El solvente utilizado es tetrahidrofurano.

La Curva de Calibración Universal para este sistema se -
encuentra en la siguiente página.

LOG (N) M



CURVA DE CALIBRACION
COLUMNA: PORASIL D
SOLVENTE: THF

VOLUMEN ELUCION
(ML)

XV.5. TABLA DE RESULTADOS DEL ESTUDIO CROMATOGRAFICO

• ██████████

Resina Virgen	54 351	139 853	11 215	12.47
Resina extraída después de que fué sometida al proceso de mezclado (sp)	53 425	172 738	8 828	19.57
Resina extraída después de que fué extruída a 5 mm/min (sp)	44 587	116 823	3 643	32.07
Resina extraída después de que fué extruída a 20 mm/min (sp)	31 715	145 307	5 970	24.30
Resina extraída después de que fué mezclada (p)	46 388	110 106	6 248	17.62
Resina extraída después de que fué extruída a 20 mm/min (p)	41 192	104 475	4 460	23.49

- ██████████

Resina Virgen	55 055	138 966	13 148	10.57
Resina extraída después de que fué extruída a 20 mm/min (sp)	38 049	178 829	5 316	33.64
Resina extraída después de que fué mezclada (p)	44 887	120 700	8 966	13.46
Resina extraída después de que fué mezclada (sp)	52 917	138 788	8 499	16.33

NOTA: sp significa sin plastificante. p significa con plastificante.

TABLA DE RESULTADOS DEL ANALISIS DE CADA CORMATOGRAMA

- [REDACTED]					
1a. fracción	M _{GPC}	2a. fracción	M _{GPC}	3a. fracción	M _{GPC}
(1) 9.30 %	448 529	89.29%	54.351	1.41%	1 023
(2) 5.11	897 030	92.06	53 351	2.83	1 023
(3) 6.70	492 965	89.45	44 587	3.85	468
(4) 4.22	795 814	93.07	31.715	2.71	663
(5) 4.79	555 662	93.96	46 388	1.25	511
(6) 3.85	626 348	92.15	41.192	4.0	557
- [REDACTED]					
(7) 9.93%	409 261	89.63	55 055	0.44	805
(8) 6.66	817 716	89.07	38 049	4.27	932
(9) 7.35	461 317	90.90	48 887	1.75	620
(10)10.25	363 081	88.66	52 917	1.09	650

NOTA: Ver significado de cada renglón en la siguiente página.

- (1) Resina virgen
- (2) Resina extraída después de que fue objeto de la operación de mezclado (sp)
- (3) Resina extraída después de que fué extruída a 5 mm/min (sp)
- (4) Resina extraída después de que fué sometida a extrusión a 20 mm/min (sp)
- (5) Resina extraída después de que fué objeto de la operación de mezclado (p).
- (7) Resina extraída después de que fué extruída a 20 mm/min (p)
- (8) Resina extraída después de que fué objeto del proceso de extrusión a 20 mm/min (sp)
- (9) Resina extraída después de que fué objeto del proceso de mezclado (p)
- (10) Resina extraída después de que fue mezclada (sp)

La explicación que a continuación se da, es para la resina • XXXXXXXXXX, pero puede extenderse para las otras resinas analizadas.

Se ve claramente que el someter a una resina a ciertos esfuerzos (por ejemplo en nuestro estudio a la resina la sometemos a esfuerzos cortantes durante el proceso de extrusión) trae como consecuencia el que haya cambios en las cadenas moleculares en cuanto a su tamaño. Al ser sometidas a determi-

nados esfuerzos son dañadas las cadenas moleculares originales fragmentándolas en cadenas de menor tamaño, es decir que la distribución de pesos moleculares se ve ampliada y desplazada hacia valores de peso molecular más bajos.

Se observa que aún cuando se somete a la resina a la simple operación de mezclado la resina sufre cierto grado de degradación, ya que en el mezclado es sometida a cierto tipo de esfuerzos, lo que provoca que se fragmenten las cadenas moleculares originales en cadenas de menor tamaño, con lo cual baja el valor del peso molecular medio (aunque es mínimo este cambio).

En mezclas plastificadas es mayor el esfuerzo a que se somete a la resina durante el mezclado. Esto es lo que nos señala el valor del peso molecular medio, que es un poco más bajo que para el de una resina que se mezcló sin plastificante.

El valor del peso molecular medio determinado para la resina sometida al mezclado con ó sin plastificante es un poco menor que para el de la resina virgen, ó sea que el tipo de manufactura y la calidad de las propiedades mecánicas que se predicen ó se esperan serán ligeramente menores a las dichas con el valor del peso molecular medio de la resina virgen, para fines prácticos podría despreciarse esta diferencia. Lo que si cambia bastante es el índice de polidispersidad (de 12 a 18 en promedio). Este cambio es a expensas de la pe

queña fracción que tiene un alto peso molecular en la resina.- Esta es la explicación de porqué no cambia el peso molecular medio entre el de la resina virgen y el obtenido después de que fué mezclada la resina: una cierta fracción de moléculas de peso molecular medio se transforma a moléculas de menor tamaño, pero son reemplazadas en parte por las moléculas de alto peso molecular que se transforman a moléculas de menor tamaño molecular. La fracción de alto peso molecular cambia de 9.3% hasta 5% aproximadamente, y la fracción de bajo peso molecular se incrementa de 1.41% hasta 2.83%. La fracción más grande en peso se mantiene casi constante (alrededor de 90%).

El mismo tipo de razonamiento y de explicación se sigue para cuando la resina es sometida al proceso de extrusión, ya sea plastificada o no, sólo hay cambios en cuanto a la magnitud de los cambios. La fracción de alto peso molecular llega a disminuir hasta el 3.5%, la fracción de bajo peso molecular, se incrementa hasta el 4%, pero la fracción de mediano peso molecular se incrementa (de 90 a 94%), pero con un peso molecular medio bastante más bajo que el de la resina virgen (de 54-351 baja a 31 715 para la mezcla sin plastificante extruida a 20 mm/min y de 54 351 a 41 192 para la mezcla con plastificante extruida a 20 mm/min). O sea que el plastificante efectivamente como se determinó en el análisis de reología sí ayuda a disminuir los esfuerzos cortantes, y por tanto ayuda a evitar la degradación del material.

XVI.

DISCUSION DE RESULTADOS.

Es factible que se incremente el consumo anual per cápita de la resina de PVC en virtud de la tendencia favorable - que existe por incrementar su uso en las diferentes industrias donde es materia prima en la elaboración de productos terminados. También se piensa estimular la fabricación de productos a base de PVC que puedan formar parte del hábitat de la población rural.

El pronóstico de la demanda de la resina prevee un aumento del 9% anual en promedio para los próximos 6 años.

Es conveniente y recomendable implantar una norma de designación o de especificación para la resina de PVC para homogeneizar criterios, opiniones e información. Además de que - servirá para facilitar la identificación de las resinas de PVC en función de sus propiedades físicas principales.

La norma de designación que se propone está basada en la norma internacional ISO-1060-1975 (E). Se propone ésta como -

modelo de una norma de especificación nacional para las resinas de PVC, en virtud de que ya existen 4 normas nacionales que controlan 4 propiedades físicas de la resina de PVC, las cuales son 4 de las 7 propiedades físicas por controlar que propone aquella norma.

Así mismo esta norma de especificación podría servir como modelo para proponer más adelante una norma de calidad, lo cual sería muy recomendable.

De las muestras analizadas y evaluadas, con esta norma se encontró que las resinas polimerizadas en masa son de un tamaño de partícula más fino, por lo tanto tienen mayor densidad que las de suspensión. Así mismo tienen índices de polidispersidad menores, y menos materia volátil.

Se puede decir que las propiedades secundarias son casi similares en ambos tipos de resinas.

En las curvas de distribución de pesos moleculares para ambos tipos de resinas aparecen dos fracciones con diferente peso molecular cada una, la fracción más grande (alrededor del 90% en peso) tiene un peso molecular cromatográficamente similar al determinado por viscosimetría, pero también aparece una ligera fracción en peso de resina que tiene un alto peso molecular (del 3 al 15% aproximadamente).

Las resinas analizadas tienen índices de polidispersidad de 10 a 15, lo cual es bastante alto, ya que los valores reportados en la literatura son de 2 a 5.

Se encontró que no es un criterio adecuado el seleccionar una resina de PVC de acuerdo a su peso molecular determinado por viscosimetría, en particular no es recomendable para las resinas de PVC, ya que éstas tienen una distribución de pesos moleculares muy amplia, y con una pequeña fracción de alto peso molecular. Dos resinas que tienen el mismo peso molecular determinado por cromatografía tienen similares propiedades mecánicas e igual comportamiento durante el proceso de manufactura, en cambio los pesos moleculares determinados por viscosimetría, para una de ellas sería mayor que para la otra, con lo cual podríamos pensar que aquella resina proporcionaría mejores propiedades mecánicas que las de la otra, lo que es contrario a lo que sucede en realidad.

El porqué una resina tiene un mayor peso molecular viscosimétrico que la otra, aún cuando su peso molecular cromatográfico sea el mismo, es debido a que aquella tiene una pequeña fracción en peso con un alto peso molecular mayor que el de la otra resina, es decir que las determinaciones viscosimétricas están dominadas por las fracciones de alto peso molecular, por lo tanto la selección de una resina en cuanto a su peso molecular es recomendable conocer antes su distribución de pesos moleculares, y su peso molecular promedio determinado por cromatografía.

Del estudio reológico realizado, se encontró que el añadir plastificante a una resina abate su viscosidad, con lo cual -

le permite que fluya más fácilmente, es decir que el plastificante actúa como un lubricante molecular externo, el cual permite mayor libertad de movimiento a la cadena polimérica, con lo que facilita su procesamiento. Es decir que la resina será sometida a menores esfuerzos de corte durante el proceso de extrusión. Esto se corrobora con el peso molecular promedio y con la distribución de pesos moleculares de la resina. Al producto extruído se le extrae la resina (tanto al producto plastificado como al rígido) y se caracteriza en el cromatógrafo por permeación en gel, en donde efectivamente se encuentra que el añadir plastificante a la resina evita que ésta sea dañada. La resina que fue procesada sin plastificante resultó con mayores fragmentaciones en sus cadenas moleculares, como resultado de ésto aparece una cierta fracción de resina con bajo peso molecular, por lo cual las propiedades físico-mecánicas del producto extruído serán menores que el de las resinas que si contienen plastificante.

También se concluye que las mezclas con plastificante pueden ser trabajadas a velocidades de extrusión altas sin que ésto traiga consigo el aumentar los esfuerzos de corte, es decir que llega a ser asintótica la curva de esfuerzos de corte vs. velocidad de corte a altas velocidades de corte.

La resina extruída con ó sin plastificante al hacerle pruebas de tensión se encontró lo siguiente: La influencia que tiene la velocidad de extrusión con que es manufacturado cualquier material es el siguiente:

Aquel material que fue extruído a grandes velocidades -- tendrá bajas propiedades mecánicas. Entre un producto rígido extruído a 20 mm./min y a 2 mm/min. llega a tener una resistencia a la tensión hasta de un 40% menor el material que es--trabajado a 20 mm/min. Esta influencia es más notoria en la--resistencia a la ruptura que presentan los materiales.

Para materiales plastificados no difieren mucho sus propiedades mecánicas con respecto a las velocidades con que fue--ron manufacturadas.

Se observa que el esfuerzo de tensión a la ruptura depen--de de la velocidad con que fue manufacturado el material. A--mayores velocidades de extrusión el material tendrá una menor resistencia a la ruptura, es decir que sus propiedades mecáni--cas en general se verán disminuídas.

El plastificar un material trae como consecuencia que di--cho material presente una menor resistencia a la ruptura que aquel material que no contiene plastificante.

En el estudio cromatográfico se analizaron las resinas --extraídas de los compuestos obtenidos en cada una de las ope--raciones a que fue sometida la resina (mezclado y extrusión), ya fueran mezclas con ó sin plastificante.

Por el estudio cromatográfico se observa claramente que--el someter a una resina a ciertos esfuerzos cortantes durante el proceso de extrusión, trae como consecuencia el que haya --cambios en las cadenas moleculares en cuanto a su tamaño, y --

por tanto en sus pesos moleculares. Al ser sometidas a determinados esfuerzos son dañadas las cadenas moleculares originales fragmentándolas en cadenas de menor tamaño, es decir que la distribución de pesos moleculares se ve ampliada y desplazada hacia valores de pesos moleculares más bajos.

Se nota que aún cuando sólo es sometida al proceso de mezclado, la resina sufre cierta degradación aunque ésta es mínima. Se determinó que aquellos productos manufacturados a altas velocidades de extrusión se degradan más, esto es, aumentan las fracciones en peso que tienen bajos pesos moleculares, lo cual concuerda con las propiedades físico-mecánicas que también son menores.

Hay más degradación entre una resina que no contiene plastificante que en otra que sí lo contiene.

CONCLUSIONES

XVII.- CONCLUSIONES

- 1) Aumentará el consumo de resina de PVC a un 9% anual en los próximos 5 años.
- 2) Es conveniente y recomendable normalizar la resina de PVC.
- 3) Se propone la norma internacional ISO-1060-1975 como modelo para establecer una norma de designación nacional para las resinas de PVC.
- 4) En general tienen mejores propiedades físicas las resinas de masa que las de suspensión
- 5) Las resinas analizadas tienen altos índices de polidispersidad y presentan una pequeñísima fracción que tiene un alto peso molecular. Es decir que no tienen una distribución de pesos moleculares simétrica ni cerrada.
- 6) Por medio del cromatógrafo por permeación en gel se puede determinar el grado de degradación que sufre la resina de PVC que se encuentra dentro de una mezcla cuando ésta es sometida a diferentes procesos de manufactura.
- 7) Las propiedades físico-mecánicas serán menores para altas velocidades de manufactura, por lo tanto se --

pueden optimizar las variables de operación del proceso de manufactura.

XVIII. BIBLIOGRAFIA

- (1) BILLMEYER.- Textbook of Polymer Science
- (2) BARROW, G.M.- Química-Física
- (3) SEYMOUR, E.B.- Modern Plastics Technology
- (4) RODRIGUEZ, F.- Principles of Polymer Systems
- (5) BRANDRUP, J.- Polymer Handbook
- (6) PEZZIN, G -- Rheology of Molten Polymers
- (7) ZAHLER, G.- High Shear Capillary Rheometer
- (8) CHAMPETIER, G.- Introducción a la Química Macromolecular
- (9) WYATT, O.- Metals, Ceramics and Polymers
- (10) BRYDSON.- Plastics Materials
- (11) HASLAM, J.- Identification and Analysis of Plastics
- (12) ULLMAN.- Enciclopedia de Química Industrial.- Vol. 14
- (13) CONSIDINE.- Chemical and Process Technology Encyclopedia
- (14) RIEGEL'S.- Handbook of Industrial Chemistry
- (15) GROGGINS.- Unit Process in Organic Synthesis
- (16) MORRISON AND BOYD.- Química Orgánica
- (17) MILBY.- Plastics Technology
- (18) FAITH, KEYES AND CLARK.- Industrial Chemicals
- (19) DIRECTORIO DE EMPRESAS, Productos, Servicios y Distribuidores de la Industria Química Mexicana.- 4a. Ed. 1978.
- (20) ANUARIO de la Industria Química Mexicana en 1978.- ANIQ
- (21) ANNUAL Book of ASTM Standards 1978.- Tomos 28, 35, 36
- (22) MATERIALS and Technology.- Vol. VI.
- (23) ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Technology. Vol. 14.

- (24) MODERN Plastics Encyclopedia.- 1973-1974.
- (25) NORMA NACIONAL E-60-1978.- Terminología de Plásticos.
- (26) NORMA INTERNACIONAL ISO-R-1628-1970.- Parámetros para la estandarización de los métodos para la determinación de viscosidades en polímeros en solución.
- (27) NORMA ASTM D-3364-74.- Measuring Flow Rates for PVC and Rheologically Unstable Thermoplastics.
- (28) NORMA ASTM D-638-72.- Tensile Properties of Plastics.
- (29) NORMA ASTM D-3536-76.- Molecular weight averages and molecular weight distribution of Polystyrene by liquid exclusion chromatography.
- (30) NORMA ASTM D-3016-72.- GPC definitions and relationship.
- (31) NORMA ASTM D-3721-75.- Extraction and determination of plasticizer mixtures from Vinyl Chloride Plastics.
- (32) NORMA ASTM D-2124-70.- Analysis of components in PVC compounds using and infrared spectrophotometric technique
- (33) HYDROCARBON PROC.- Vinyl Chloride.- Nov. 1967, Vol. 46, No. 11 (240-249).
- (34) SPITZ, P.- EFFECTS OF PLANT SIZE AND CHANGING TECHNOLOGY. CHEMICAL ENG. PROG.- March 1968, Vol. 64, No. 3 (19-22).
- (35) VCM - EXPOSURE STANDARDS: Too Tough too soon?.- Chemical Eng. June 24, 1974 (110-112)
- (36) REMIREZ, R.- Dilute Ethylene Opens Door to Vinyl Chloride Production in Small Plants.- Chemical Eng.- April - 22, 1968 (142-144).
- (37) POLIVINYL CHLORIDE.- Hydrocarbon Proc.- Nov. 1979 (218-220)
- (38) POLYVINYL CHLORIDE.- Hydrocarbon Proc.-Nov.1971 (202-210)

- (39) LYLE F. ALBRIGHT.- Vinyl Chloride Polymerization by Suspension Processes Yields Polyvinyl Chloride Resins.- - Chemical Eng.- June 5, 1967 (145-152).
- (40) KRAUSE, A.- Mass Polymerization for PVC Resins.- Chemical Eng.- Dec. 20, 1965 (72-74).
- (41) MEMORIAS DE LOS FOROS NACIONALES DE LA INDUSTRIA QUIMICA DE 1973 A 1979. Editado por la ANIQ.
- (42) THE MERCK INDEX.- Ninth Edition.
- (43) VINYL CHLORIDE: How, Where, Who-Future.- Hydrocarbon - - Proc. Feb. 1973 (99-110)
- (44) TECNOLOGIA EN ELASTOMEROS.- Editado por Grupo Hulero Mexicano, A. C.
- (45) TAGER Physical Chemistry of Polymers.
- (46) A UNIVERSAL CALIBRATION FOR GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY J. Polymer Sci.- Vol. 5, 1967 (753-759).