

2 Ep. No. 97



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

EFFECTO DE LAS CARGAS MINERALES EN LA
RESISTENCIA A LA RADIACION ULTRAVIOLETA
DE PVC.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JUANA ANGELICA TRIANA TORAL

México, D. F.

1984



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.

I N D I C E

INTRODUCCION.....	1
OBJETIVOS.....	3

CAPITULO 1. GENERALIDADES

1.1.	Formulación del PVC.....	4
1.2.	Estabilizadores.....	6
1.3.	Plasticantes.....	7
1.4.	Lubricantes.....	8
1.5.	Cargas.....	8
1.6.	Preparación de compuestos.....	9
1.7.	Arenas.....	10

CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1.	Diseño Experimental.....	13
2.2.	Materiales.....	15
2.2.1.	Cloruro de polivinilo.....	15
2.2.2.	Arenas.....	17
2.3.	Preparación de muestras.....	27
2.4.	Moldeo de muestras.....	28

CAPITULO 3. METODOS DE PRUEBA

3.1.	Degradación por radiación UV.....	33
3.2.	Evaluación de las Propiedades Méc.....	38

4.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	42
----	-----------------------------	----

5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	66
----	-------------------------------------	----

APENDICES.....	68
----------------	----

BIBLIOGRAFIA.....	80
-------------------	----

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

Desde el origen de la vida en la Tierra, el hombre ha --
afrontado numerosos embates de la naturaleza, y para lograr --
sobrevivir ha sido necesario combatir los efectos climatoló-
gicos desarrollandose así el concepto de la vivienda, al que-
posteriormente se le ha aunado el de Confort.

En ésta dirección, los plásticos han desarrollado un im-
portante papel en los últimos veinte años en la industria de
la construcción como ha sido en la elaboración de ductos, per-
files, pisos, plafones, elementos decorativos, etc. Esto debido a
la gran versatilidad de sus propiedades, por lo cuál se pue-
den "diseñar" a través de modificaciones en su estructura ó-
mediante el empleo de plastificantes, cargas, pigmentos, etc.

No obstante, una de las limitaciones que tienen los plás-
ticos es su baja resistencia al intemperismo, en especial a --
la radiación ultravioleta (UV). Si bien se han desarrollado --
aditivos que funcionan como absorbedores de luz ultravioleta,
la adición de éstos elementos en los termoplásticos aumenta-
considerablemente los costos del material --aproximadamente --
100%-- y consecuentemente se reduce la posibilidad de competir
económicamente en el mercado de los materiales de construc-
ción expuestos a la intemperie.

Con relación a lo anterior el Instituto de Investigación
en Materiales (IIM), ha desarrollado un proyecto tendiente a --
la obtención de un nuevo material a partir de termoplásticos,
fibras duras y cargas minerales; cuyas propiedades físico-mecá-
nicas, así como su resistencia al intemperismo resultan apro-
piadas para la elaboración de laminados para techos, cancelas,
plafones, etc. Además de ser buenos aislantes, prácticamente im-

permeables y poseer un bajo costo(7,8).

En éstos laminados llamados FIPLAR; los termoplásticos - como el polietileno, PVC, poliestireno, etc. funcionan como elementos aglomerantes; las fibras duras como el henequén, ixtle, etc. funcionan como elementos reforzantes y las arenas que - funcionan como cargas. Cuya combinación conforman un material compuesto de alta resistencia a la flexión y al intemperismo y de bajo costo, que les permite competir en ciertos usos con otros materiales tradicionales como el asbesto(material cancerígeno).

En el presente estudio se analiza únicamente el efecto de las cargas minerales en la resistencia a la radiación ultravioleta en el PVC; resina termoplástica, muy versátil, con la cuál se pueden obtener laminados tanto rígidos como flexibles(20).

En éste trabajo se utilizaron como cargas las arenas de mar, río y mina; materiales que son un recurso natural prácticamente inagotable, de fácil accesibilidad y de bajo costo.

El análisis del efecto de la radiación UV en el PVC reforzado con éste tipo de cargas minerales, se realizó mediante el envejecimiento acelerado en un Intemperómetro QUV y - evaluando la variación de las propiedades mecánicas del laminado con y sin radiación UV.

Finalmente se obtuvo la información necesaria para determinar la factibilidad de emplear nuestro material en la fabricación de elementos constructivos expuestos a la intemperie.

O B J E T I V O S

El objetivo general de éste trabajo es la evaluación -- del efecto en la resistencia a la degradación por radiación-UV en cloruro de polivinilo reforzado con diversos tipos de arena, que permita optimizar los laminados FIPLAR en ésta dirección. particularmente, los objetivos específicos que se -- plantearon en el presente estudio fueron:

- 1).-Seleccionar la ó las cargas minerales más apropiadas a - la resistencia de la radiación UV.
- 2).-Determinar la composición óptima de la mezcla (PVC-arena) para obtener un mejor laminado.
- 3).-Realizar la caracterización mecánica de los diferentes - materiales como un medio de evaluación de los efectos de la radiación UV.
- 4).-Enmarcar las perspectivas del PVC como aplicación en los laminados a nivel industrial.

L. GENERALIDADES

El cloruro de polivinilo(PVC) es una resina termoplástica, producto de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo. Es además la resina más compleja y difícil de formular y procesar ya que dependiendo del producto deseado se requiere un balance crítico de sus componentes, utilizando al PVC en sus diversas formas como polvo, pellets, etc. (ver --
apéndice C).

Este polímero entre otras cualidades posee una gran flexibilidad, alta resistencia a la tensión, buen aislante térmico, buena resistencia a los álcalis y ácidos, etc. En oposición cuenta con un bajo punto de reblandecimiento (80°C), poca adherencia a la superficie, gran inestabilidad al calor y una rápida degradación por efecto de la luz solar (baja resistencia al intemperismo).

El PVC es el segundo en producción y consumo en México y en el mundo en el campo de los materiales plásticos, debido en gran parte al descubrimiento de estabilizadores y aditivos adecuados que han hecho posible la producción de infinidad de compuestos formulados de gran utilidad.

El cloruro de vinilo, monómero que da origen al PVC, fue descubierto por Renault en 1815 aunque es probable que Liebig lo preparara antes (ver apéndice A). En 1972 Baumann obtuvo el polímero del cloruro de vinilo en tubos cerrados y expuestos al sol.

El PVC experimentó un rápido desarrollo y en la actualidad se produce en muchos países y principalmente en Inglaterra, USA, Italia, Francia, Alemania, etc. Realizando su polimerización en masa, emulsión, solución y suspensión (ver apéndice B).

Los mayores avances logrados en los últimos años en el-

conocimiento y estudio del polímero no han radicado en la es tructura del mismo sino en el campo de las partículas formadas durante la polimerización; factores como forma, tamaño de partícula, distribución de tamaño y porosidad que afectan en forma importante las características del producto terminado.

El PVC al igual que los demás termoplásticos, es muy susceptible de sufrir un envejecimiento ó una degradación al -- ser expuestos a altas temperaturas durante las etapas de su procesamiento y al intemperismo en la vida útil de sus productos terminados (ver ápendice D).

El envejecimiento natural es el resultado de varios factores como es la radiación UV, luz visible, agua, temperatura -- ambiente, aire, cambios climatológicos, etc. y de todos ellos el más importante es el aportado por la radiación UV.

En el espectro de los rayos UV existen radiaciones con suficiente energía de activación que provoca rupturas en las ligaduras del PVC manifestandose como un envejecimiento. Por ello, se emplean en algunas formulaciones de PVC agentes absorbedores de luz UV a fin de retardar el amarillamiento -- puesto que el evitarle definitivamente no ha sido posible. -- Las benzofenonas y los derivados del ácido salicílico son -- los absorbedores de UV más empleados (ver ápendice E).

por otro lado, la introducción de las cargas minerales -- en la formulación del PVC representa una innovación importante gracias a su bajo costo y fácil accesibilidad, así como la probabilidad de emplearlos como absorbedores de luz UV, además de que aumentan la resistencia mecánica y la abrasión (6).

1.1. Formulación del PVC. -- La formulación del PVC es la combinación de diversos materiales para lograr un compuesto con

características físicas, mecánicas, reológicas y apariencias deseadas.

Son varios los componentes que participan en la formulación del PVC tales como: plastificantes, estabilizadores, pigmentos, modificadores de impacto, antiestáticos, cargas, etc.

Se consideran dos tipos básicos de formulación de PVC: el PVC rígido, que como su nombre lo indica posee una consistencia rígida y carece de plastificante y el PVC plastificado con una consistencia flexible. En éste estudio se obtuvo una formulación lo más sencilla posible que consistió básicamente de resina, plastificante y estabilizador que funcionó a la vez como lubricante, contando con características semi-flexibles que permitieron su termoformado posterior.

1.2. Estabilizadores. - para mejorar la resistencia a la termodegradación en las diversas etapas de procesamiento y al intemperismo en la vida útil de los productos terminados, se emplean los estabilizadores en las formulaciones del PVC.

La evidencia visual de la degradación térmica ó fotooxidativa varía con el tipo de polímero. Para el PVC primero se presenta un amarillamiento y después adquiere un tono rojizo hasta llegar a una coloración café rojiza.

Los estabilizadores se seleccionan de acuerdo a su estructura química, mecanismo de estabilización y propiedades que imparten a los polímeros. Existen una gran variedad de estabilizadores como los compuestos orgánicos de estaño; compuestos metálicos de Pb, Ba, Ca y Zn; derivados de ácidos orgánicos e inorgánicos; así como fenoles sustituidos ó bien estabilizadores libres de metales, etc.

La selección de un estabilizador es en base a la prác -

tica tomando en cuenta los siguientes factores: el grado del polímero, la naturaleza de las otras sustancias presentes, el costo del estabilizador adecuado, la claridad requerida en la composición, toxicidad, el efecto de lubricación, etc.

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

Todos los plastificantes de PVC son considerados débiles receptores de protones de alto peso molecular, con un gran tamaño de partícula que disuelve el polímero a elevadas temperaturas produciendo mezclas estables cuando se encuentran a temperatura ambiente.

Parece ser que las diferencias que provocan los plastificantes en el comportamiento de la resina es debido al grado de interacción que hay entre él y el polímero y no a la solubilidad. Así, los fosfatos (trioleil 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 dioctil adipato, con baja interacción con el polímero tienen efectos contrarios. Los ftalatos, que son intermedios son los que dan mejores resultados.

La interacción que tienen los plastificantes con la resina se pueden considerar como una lubricación molecular externa, la cuál permite mayor libertad de la cadena polimérica.

Los plastificantes no deben emigrar ó exudar bajo condiciones de servicio, ni contribuir a la formación de flama, ni ser tóxicos ni caros, e impedir la disminución de la resistencia química y el incremento a la absorción del agua.

1.4. Lubrificantes.-Su principal función es evitar que el compuesto de PVC se pegue ó adhiera al equipo en que se está procesando. El lubricante debe tener cierta compatibilidad con la resina y que además forme una película entre las masas del compuesto y la superficie metálica del equipo.

En forma general se usa el estereato de calcio como lubricante en productos opacos y el ácido esteárico en los productos transparentes. Un lubricante excelente resulta de la mezcla de estereato de calcio, estereato de plomo y el ácido esteárico.

En el PVC rígido, el lubricante también actúa como un promotor de flujo. Los mejores lubricantes para extruir composiciones de PVC rígido son aquellos que funden entre los 100 y 120°C, para operaciones de calandreo los puntos de fusión deberán de ser entre 140 y 160°C, en donde se recomienda el estereato de aluminio y el estereato de magnesio.

1.5. Cargas.-Por otro lado, las cargas se usan con objeto de reducir costos, impartir opacidad y modificar propiedades finales del material compuesto (resistencia a la abrasión, rasgado, etc.).

Los materiales empleados son generalmente productos inertes, inorgánicos y minerales. Entre ellos destacan el carbonato de calcio, silicatos como la arcilla, caolín, talco y asbesto.

Una buena carga tiene que provocar un mejoramiento al

máximo de las propiedades físicas deseadas de los compuestos de PVC, debe poseer una baja absorción de humedad, así como -- una densidad adecuada para aplicaciones apropiadas, ser libre de impurezas químicas, poseer bajo costo y fácil accesibilidad, no ser inflamable, debe tener facilidad para el control -- del tamaño de partícula, baja solubilidad en agua y buenas ca -- racterísticas de dispersión.

1.6. Preparación de compuestos. -- Un aspecto importante para -- lograr una alta producción y un buen acabado de los produc -- tos del PVC, es la adecuada preparación del compuesto, lo cuál reside básicamente en el empleo de la correcta técnica de -- mezclado.

El proceso de mezclado tiene como objetivo fundamental -- la integración de todos los componentes para formar una mez -- cía homogénea y consistente, ya sea en forma de polvo cuando -- se utiliza resina de suspensión ó masa, ó bien en forma de -- pasta ó plastisol cuando se utiliza una resina de dispersión.

La operación de mezclado se realiza en mezcladores de -- alta velocidad, los cuales poseen un sistema de aspas ó ála -- bes de diseño especial, que se encuentran montados sobre una -- flecha central que sobresale den centro de la cuba y que -- aportan suficiente calor de fricción al material por mezclar.

En estos mezcladores no se necesita un calentamiento -- previo de los ingredientes líquidos, ni proporcionar calenta -- miento externo para elevar la temperatura de la resina de -- PVC, el calentamiento de la mezcla se obtiene generando calor de fricción debido a la alta velocidad de las aspas. Estos -- mezcladores por lo general vienen previstos de dos velocida -- des; baja velocidad(40-60rpm) y alta velocidad(900-2400rpm)de

acuerdo al requerimiento, éste ha provocado la gran ventaja - de ver reducir los ciclos de mezclado a un período de tiempo de 6 a 15 minutos.

Debido a la degradación del PVC al mantenerlo expuesto a una alta temperatura, es una necesidad imperiosa proceder a su enfriamiento y evitar así la degradación mencionada. Esto se realiza a través de una chaqueta de enfriamiento por donde circula el agua fría que se requiere para reducir la temperatura del material.

En forma general para todos los plásticos, el orden común de adición al mezclador es: resina, plastificante, estabilizador, lubricante, etc.

1.7. Arenas. - Las arenas por lo general están compuestas de fragmentos de rocas constituidas por un solo mineral. De la observación de una roca se ve la constitución de minúsculos cristales dispuestos en contacto uno con otro. Un gránulo de arena está formado por un solo cristal ó por un fragmento de cristal, siendo por ello difícil de conocer su origen.

La arena ha sido encontrada a grandes distancias del lugar de origen, por lo general el arrastre se realiza por obra de las aguas que disuelven a la vez los compuestos más solubles de los materiales integrantes. Así por ejemplo, la arena del curso alto de algunos ríos contienen una alta proporción de fragmentos calcáreos, mientras que las arenas más cercanas a la desembocadura están ausentes de elementos calcáreos, sin embargo prevalecen los elementos silíceos constituidos por cuarzo, prácticamente insoluble en agua.

Las arenas presentan diferentes combinaciones químicas que a la vez van a influir en sus propiedades. Una de las pro

piedades principalmente afectada es la refractariedad, en la cual la cantidad de componentes ajenos a la sílice van a influir de diferente manera. Hay elementos que son benéficos - en una arena porque aumentan su refractariedad y dan algunas otras propiedades que favorecen a la misma. Entre ellos están los óxidos de titanio, fierro y magnesio.

Los minerales con un índice de refracción más alto tienen apariencia brillante (adamentada), en forma contraria el índice de refracción menor provoca un aspecto opaco. A continuación se presentan los índices de refracción para el cuarzo, cristobalita y feldespatos, que son tres minerales de interés en el presente estudio.

Mineral	Índice de refracción
Cuarzo	$n=1.5533$
Cristobalita	$n=1.488$
Feldespatos	$n=1.392$

Por otra parte, es necesario conocer la historia térmica de los minerales ya que se puede vislumbrar las reacciones - endotérmicas debido a la deshidratación y al cambio de estructura del cristal, y las reacciones exotérmicas debido a la formación de nuevas fases a temperaturas elevadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL.-

En base al objetivo del presente trabajo, se procedió -- primeramente a la selección y caracterización de las mate -- rias primas. En segundo lugar, se definió el método de prepara -- ción de los laminados PVC-Arena, las composiciones a emplear -- y las condiciones de procesamiento. Posteriormente se proce -- dió a la caracterización mecánica de los laminados, para des -- pués someterlos al proceso de fotodegradación por radiación -- ultravioleta en el Intemperómetro QUV, y volver a determinar -- dichas propiedades mecánicas a las muestras ya irradiadas.

De ésta manera, la variación de las propiedades mecáni -- cas logradas, aportan la información necesaria para determi -- nar el efecto en la resistencia a la fotodegradación del PVC con cada una de las arenas a diferentes concentraciones.

En la figura 1 se muestra esquemáticamente la metodolo -- gía de la investigación realizada.

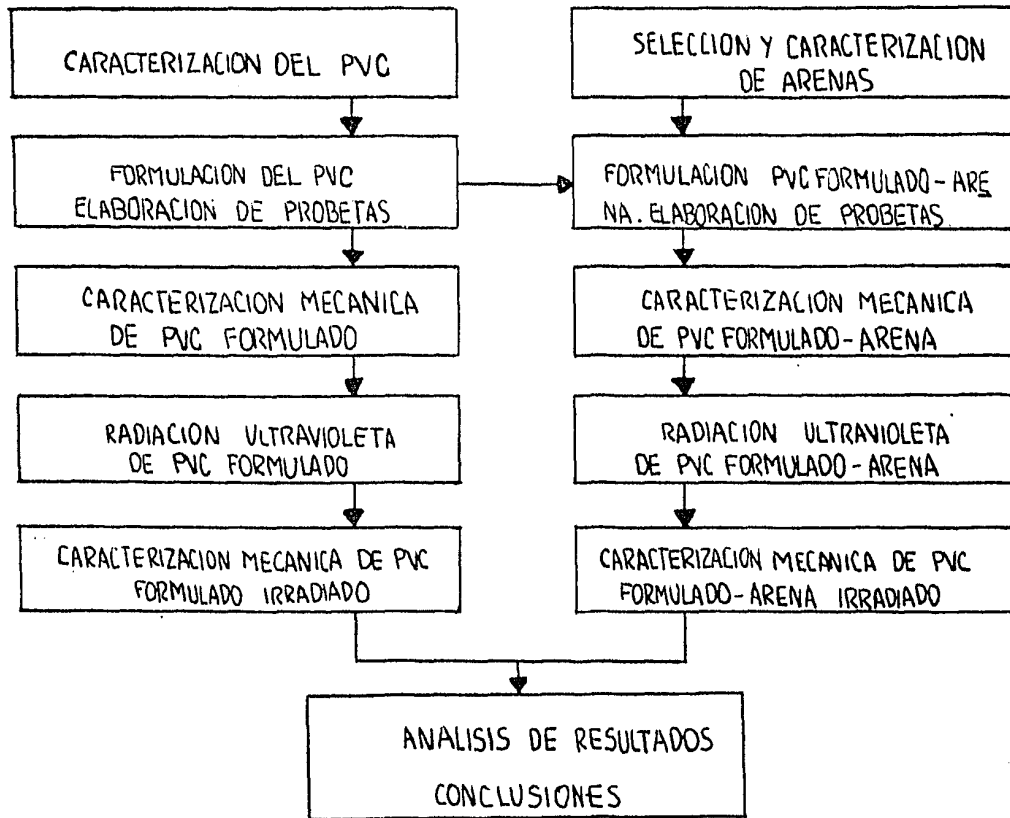


FIGURA 1. METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION

2.2. MATERIALES.-

A continuación se mencionan la selección y caracterización de los materiales utilizados como materias primas.

2.2.1. Cloruro de polivinilo(PVC).-Se escogió la resina de PVC en suspensión por ser la más recomendable por su buena resistencia a la luz y al intemperismo, además de que produce un polvo seco al formularse.

La evaluación de las pérdidas por calentamiento de la resina del PVC dieron como resultado la ausencia de volátiles y de humedad, siendo una condición favorable en el momento del moldeo ya que impidió que el material se burbujeara.- Además tuvo una densidad por picnometría de 1.37 g/cc (solvente: benceno, temperatura: 20°C) y una viscosidad relativa de 1.142g/cm, seg (solvente: Cíclohexanona, temperatura: 20°C).

La granulometría del PVC presentó un mayor porcentaje de gránulos en la malla 140 cuya dimensión es de 105 m, representando un tamaño de partícula pequeño y uniforme que permitió un buen empaquetamiento ya que hubo una menor cantidad de huecos intermoleculares (tabla 1).

El espectro infrarrojo del PVC mostró una gran similitud con las bandas de absorción del PVC comercial reportado en la literatura, enmarcando claramente la presencia de grupos como: CH₂, CH, CH-Cl, C-C, C-Cl, etc. (figura 2).

La técnica para calcular la viscosidad inherente, estuvo dada por la Norma ASTM-D-1243-66 y con relación al Modelo de Mark-Houwink, se calculó el peso molecular promedio viscosimétrico (M_v) para obtener las constantes K y α que tienen valores de 0.00665 y 0.948 respectivamente, utilizando como solvente el tetrahidrofurano y una temperatura de 25°C.

Contando con los valores de \overline{M}_v y conociendo las variables necesarias para el trabajo de Cromatografía de permeación en gel, se obtuvo el peso molecular promedio de la resina de PVC en suspensión (tabla 2).

A continuación se enmarcan los resultados numéricos de las características de la resina de PVC empleada a lo largo de todo el experimento.

Resina: PVC en suspensión
Estado físico: sólido en polvo
Color: blanco
Volátiles: despreciables (0.02%)
Densidad Aparente: 0.533 g/cc
Flujo de embudo: 7.40 g/seg

(Nota: en el apéndice 6, se mencionan las normas y métodos, así como los aparatos empleados en la caracterización de la resina de PVC).

2.2.2. Arenas.-Debido a que las arenas son uno de los componentes más importantes de la formulación de nuestros laminados, se sometieron a una serie de análisis requeridos para conocer sus propiedades y características. Se trabajó con tres tipos de arena cuyos orígenes y procedencia fueron diferentes de tal manera que los resultados se puedan aplicar a cualquier tipo de arena en una forma generalizada.

La arena de mar procedente de las playas del norte de la península de Yucatán, posee un color claro (ligeramente amarillo). Con una densidad de 2.6 g/cc y formada principalmente por cristales de carbonato de calcio y sílice.

El lugar de procedencia de la arena de río es el Estado de Tlaxcala, este tipo de arena tiene una coloración oscura (café) y una composición química conformada principalmente de aluminosilicatos, con una densidad de 2.6g/cc.

La arena de mina procede de Huasca, Hidalgo. Con un color ligeramente azul (pardo), compuesta químicamente en su mayor parte de cristales de feldespatos y en una menor cantidad de sílice, cuya densidad es de 2.51 g/cc.

En las siguientes tablas se muestran comparativamente las características de cada una de las arenas, así como una representación gráfica de su composición química y de su morfología obtenidas a través de difracción de rayos X y microscopía electrónica respectivamente (ver figuras 3, 4, 5, 6, 7 y 8). (Nota: en el apéndice G se presentan detalles de las normas y métodos empleados en la caracterización de las arenas).

MALLA	TAMAÑO	% PESO
40	420 μ m	0.0
60	250	0.0
80	177	0.32
100	149	3.67
140	105	77.03
200	77	18.34
colector	-77	0.56

TABLA 1. ANALISIS GRANULOMETRICO DEL PVC

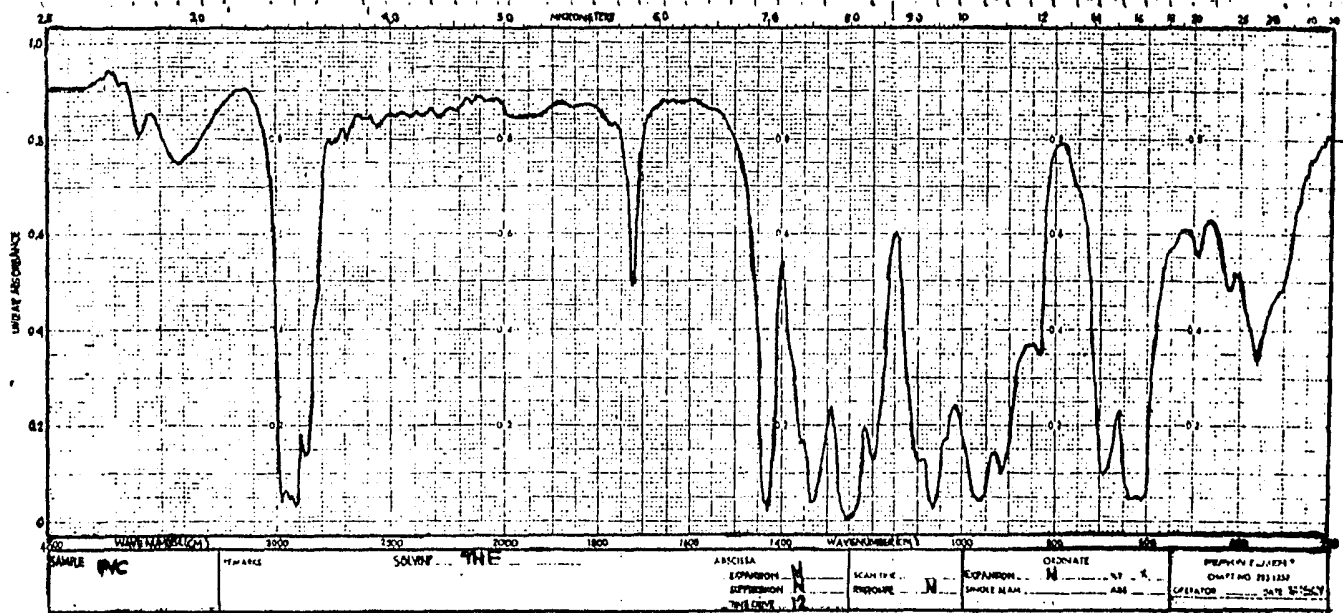


FIGURA 2. ESPECTRO INFRARROJO DEL PVC.

SERIE	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	\overline{M}_v	\overline{M}_{GPC}	$[\eta]$	D
1	75000	151000	459000	159000	124000	126.7	1.9
2	73000	152000	452000	153000	121000	125.3	1.9
3	73000	151000	454000	155000	121000	122.5	1.9
Prom	74000	152000	458000	156000	122000	124.9	1.9

\overline{M}_n = Peso molecular número promedio

\overline{M}_w = Peso molecular peso promedio

\overline{M}_z = Peso molecular eq. de sedimentación

\overline{M}_v = Peso molecular viscosimétrico promedio

\overline{M}_{GPC} = Peso molecular promedio del PVC

η = Viscosidad

D = Dispersidad

TABLA 2. PESO MOLECULAR DE LA RESINA DE PVC

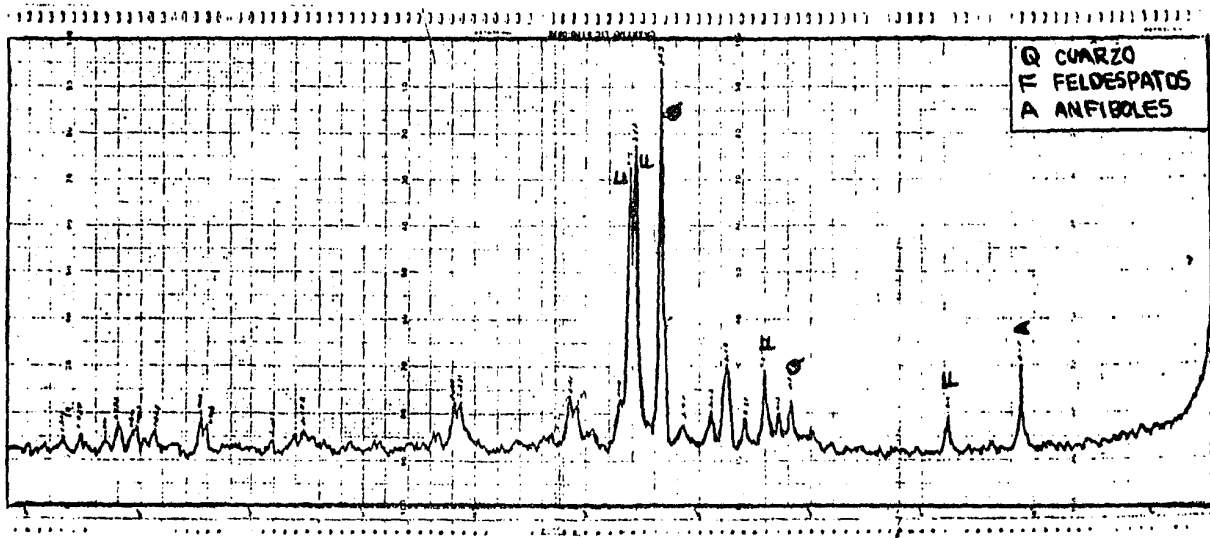


FIGURA 3. DIFRACCION DE RAYOS X DE ARENA DE MAR.

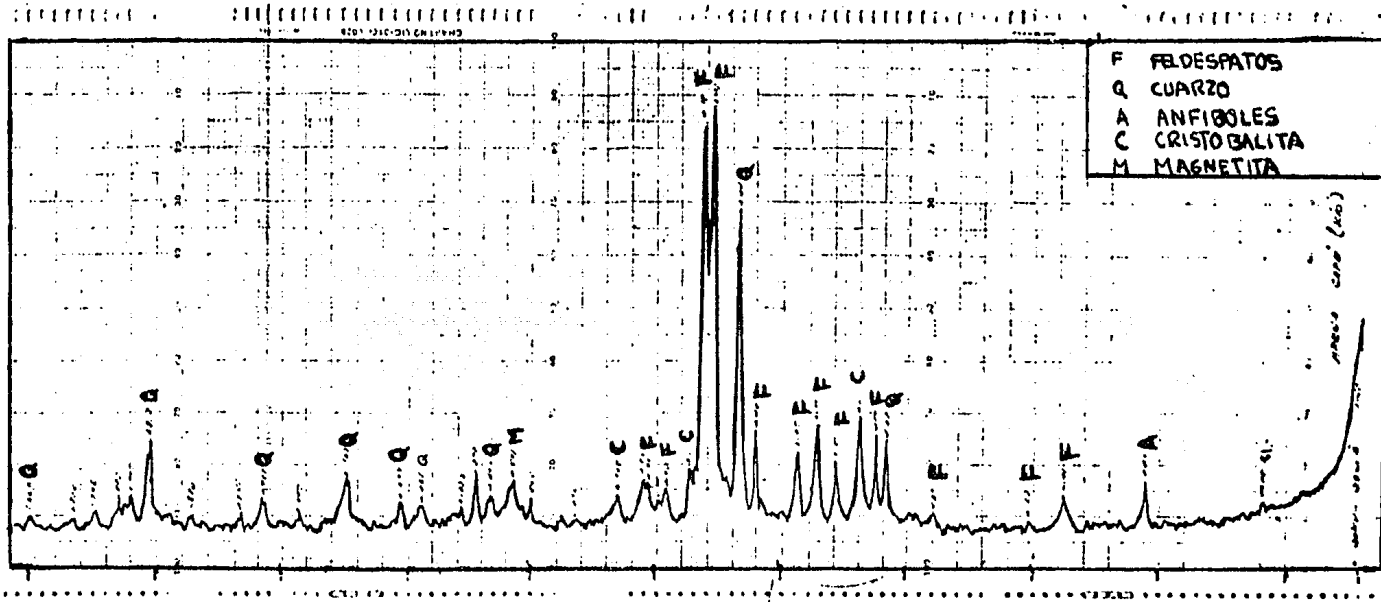


FIGURA 4. DIFRACCION DE RAYOS X DE ARENA DE RIO.

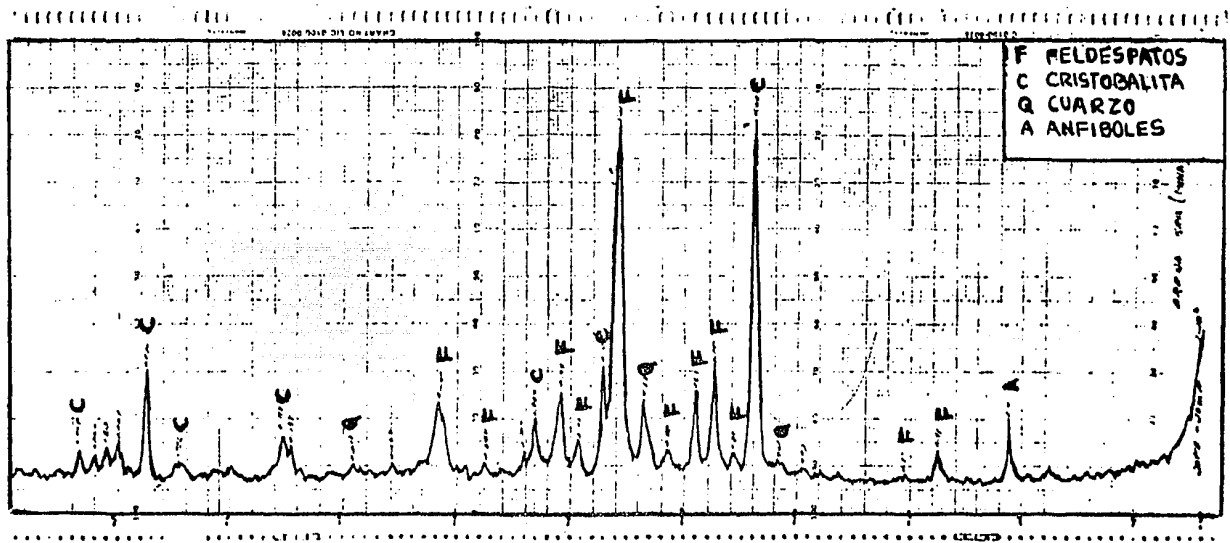


FIGURA 5. DIFRACCION DE RAYOS X DE ARENA DE MINA .



[1]



[2]

FIGURA 6. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE LA ARENA DE MAR (con una amplificación en 1 de 35 y en 2 de 50 que presenta mayor acercamiento).



[1]



[2]

FIGURA 7. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE LA ARENA DE RÍO [con una amplificación en 1 de 35 y en 2 de 50 que presenta mayor acercamiento).



[1]



[2]

FIGURA 8. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE LA ARENA DE MINA (con una amplificación en 1 de 35 y en 2 de 50 que presenta mayor acercamiento).

2.3. PREPARACION DE MUESTRAS.-

La formulación para la preparación de los compuestos -- del PVC fué la más óptima y sencilla posible; en la cuál se -- utilizó la resina, plastificante y estabilizador únicamente.

La formulación fué la siguiente:

400 g de RESINA(PVC)

60 g de PLASTIFICANTE(DOP)

12 g de ESTABILIZADOR(Estereato de pb)

Dicha formulación se logró al ir variando la proporción de cada uno de los componentes y observando su comportamiento en el moldeo para cada una de las mezclas logradas. Algunas resultaban rígidas y fácilmente quebradizas, en otras la degradación no se hacía esperar. La formulación mencionada -- anteriormente se escogió por producir un laminado semiflexible, de buen aspecto, uniforme en sus caras, con un adecuado co ci m i e n t o y sin cambio aparente de color.

Basándonos en la recomendación que nos hace la literatura con respecto a las condiciones de mezclado, se manejó -- una temperatura máxima de 60°C y un tiempo de 15 minutos para una velocidad de mezclado de 1200 rpm.

Por otro lado, las formulaciones que se emplearon en la elaboración de los laminados reforzados con los diversos tipos de arena fueron al 0, 20, 33.3, 50, 60, 66.6 y 75 % en peso -- de arena en relación al PVC plastificado.

2.4. MOLDEO DE LAS MUESTRAS.-

La elaboración de los laminados se realizó mediante un moldeo a presión constante en una prensa hidráulica con capacidad de 300 ton. prevista de un calentamiento de 20 a 300°C.

Los moldes empleados son de acero, del tipo macho-hembra, con su propio sistema de enfriamiento y que pueden soportar presiones de hasta 1000 Kg/cm², con una área efectiva de operación de 234 cm² y entradas para termopares en ambas placas.

El ciclo de moldeo empleado consistió en calentar el sistema hasta una temperatura de 200°C durante un período de "t" minutos (seleccionado de acuerdo a la formulación del PVC y las arenas), aplicando una presión externa "P" requerida para que el espesor del laminado sea de 0.5 cm. Una vez transcurrido el tiempo de termoformado se abate la presión y se extrae la pieza formada.

Las condiciones de tiempo de termoformado se trabajaron en un rango de condiciones máximas y mínimas. Las condiciones mínimas de termoformado se obtuvieron por la falta de cocimiento del material resultando quebradizo debido a la poca incorporación de los diferentes componentes. Las condiciones máximas se tuvieron cuando se inició la degradación del PVC al aparecer un color rosado, tornándose rojizo y finalizando con un color café rojizo (resultado de la degradación térmica del PVC).

Experimentalmente se determinó las condiciones de procesamiento para cada composición de PVC-arena, específicamente el tiempo de termoformado. El cuál presentó una relación directa con respecto al contenido de arena en la mezcla.

Los datos obtenidos se muestran en la tabla 3 y en la -

figura 9, en la cuál se graficó el tiempo de termoformado con respecto al contenido de arena en la mezcla.

Observándose que las curvas siguen un comportamiento si milar para los tres tipos de arena. Además, se tiene que a con centraciones bajas de arena, la variación del tiempo de termo formado es poco significativa. pero a medida que se aumenta - la cantidad de arena en la mezcla el tiempo crece notablemen te.

Comparando el comportamiento que se tiene para cada una de las arenas, se observa que se requiere menor tiempo de ter moformado para la mezcla de PVC-arena de mar. Esto posiblemen te se debió a que éste tipo de arena tiene una conductividad térmica(k) mayor que las otras arenas, por lo que es de supo- ner el resultado obtenido.

% PESO ARENA	TIEMPO TERMOFORMADO			TEMP °C
	RIO	MINA	MAR	
00.0	6.0 min	6.0 min	6.0 min	200
20.0	7.6	6.8	6.5	200
33.3	9.4	8.5	7.8	200
50.0	13.5	11.0	9.8	200
60.0	15.6	13.1	11.4	200
66.6	17.2	13.5	12.7	200
75.0	19.0	15.1	14.1	200

TABLA 3. TIEMPOS DE TERMOFORMADO PARA LAS TRES ARENAS.

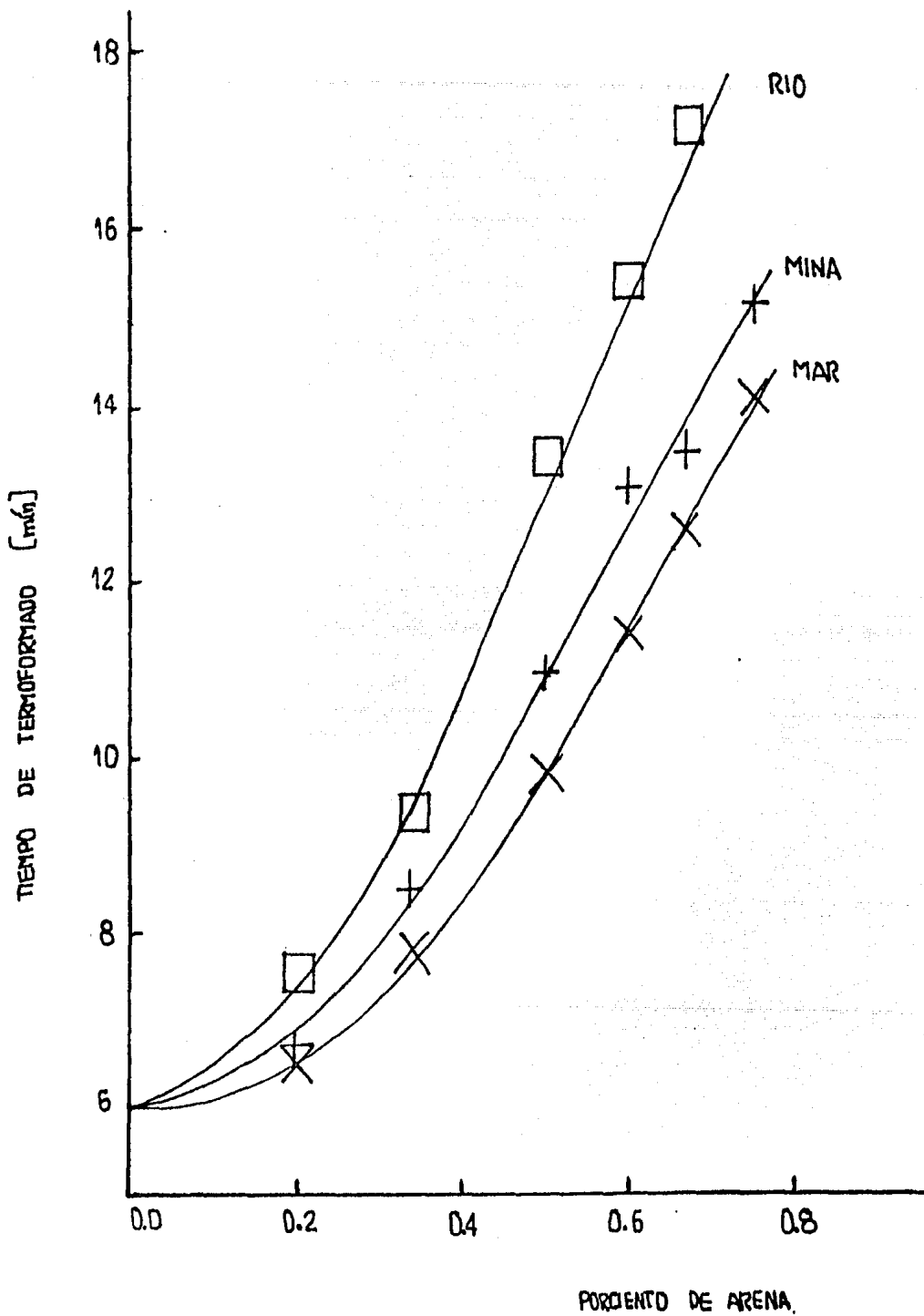


FIGURA 9. TIEMPOS DE TERMOFORMADO PARA LAS TRES ARENAS.

3. METODOS DE PRUEBA

De la observación de la tabla 4 y la figura 10, se deduce que la longitud de onda UV-B es más dañina que las otras. En el Intemperómetro QIV se usa ésta longitud de onda debido a que su espectro de energía es mayor.

En la tabla 5 se observa como la longitud de onda de -- activación máxima desciende para diversos materiales plásticos.

Para poder seguir el comportamiento del compuesto PVC - arena a lo largo de su exposición total a la radicación UV , se trabajaron varios períodos de irradiación los cuales fueron de 0,25,75,150,250 y 400 horas.

El manual de operación del Intemperómetro QUV empleado recomienda 300 hr de intemperismo acelerado correspondientes a 5 años de exposición natural(16).

3.1. FOTODEGRADACION POR RADIACION ULTRAVIOLETA.-

La luz ultravioleta provoca efectos degradantes en los plásticos, cuya magnitud depende del polímero y su localización geográfica de exposición.

La absorción de luz UV provoca efectos similares a la degradación térmica, resultando una decoloración y una reducción general de las propiedades físicas importantes.

Se han diseñado aparatos que aceleran el envejecimiento natural de los materiales provocando un intemperismo acelerado y que en el mercado se conocen como Intemperómetros. Tres aspectos fundamentales sirven como base para el Intemperómetro QUV que se empleó durante éste estudio:

- 1).- Simular los efectos de la luz solar solo con la longitud de onda del ultravioleta y no de todo el espectro.
- 2).- Simular el rocío y la lluvia como una condensación-caliente.
- 3).- Acelerar los efectos de ultravioleta y la condensación, elevando la temperatura.

El Intemperómetro QUV, fue diseñado para solventar los requerimientos de la radiación UV (que constituye solo el 5% de radiación solar total) debido a que su longitud de onda se considera responsable casi exclusivamente de los daños fotoquímicos.

La figura 1), nos muestra comparativamente la longitud de onda que componen a las radiaciones ultravioleta y visible de la luz solar. Así como la tabla 4 nos muestra una clasificación de longitudes de onda del ultravioleta con sus diferentes características.

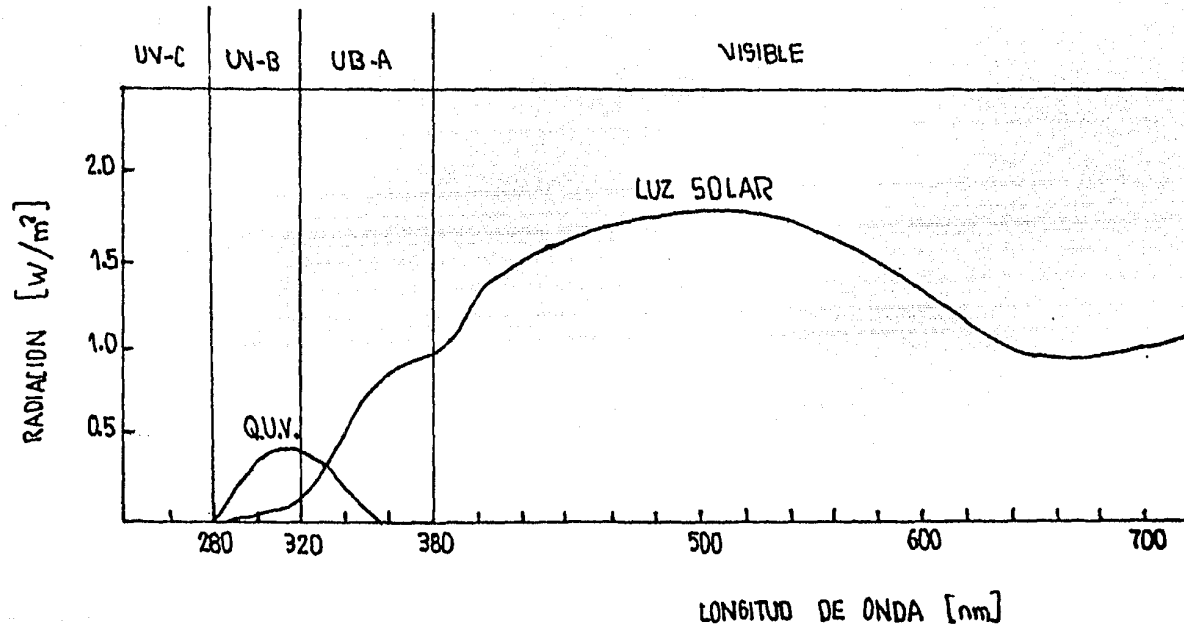


FIGURA 10. QUV COMPARADO CON LA RADIACION SOLAR

RADIACION	LONGITUD DE ONDA	CARACTERISTICAS
UV-A	380 - 320 nm	"Luz negra" que puede causar alguna degradación. Inofensiva.
UV-B	320 - 280 nm	Responsable de más daño en el polímero produciendo reacciones Causa quemaduras al ser humano.
UV-C	< 280 nm	No causa degradación natural pero puede provocar reacciones anormales. Destruye microorganismos.

TABLA 4. CLASIFICACION DE LAS LONGITUDES DE ONDA DEL UV.

POLIMERO	λ DE ACTIVACION MAXIMA (nm)
ACETATO DE POLIVINILO	< 280
POLICARBONATO	285, 305, 330, 360
ACRILICO	290, 325
POLIETILENO	300
POLIESTIRENO	318.5
CLORURO DE POLIVINILO	320
POLIESTER	325
PVC/ACETATO DE VINILO	327, 364

TABLA 7 . LONGITUD DE ONDA DE ACTIVACION MAXIMA DE VARIOS POLIMEROS.

3.2. EVALUACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS.-

Las pruebas mecánicas a que se sometieron los materiales compuestos de PVC-arena fueron a la flexión sencilla, ya que éstos materiales son sometidos a cargas que determinan un momento flexionante.

La preparación de las probetas para el ensayo mecánico se realizó de acuerdo a las Normas ASTM D-790-71, las cuales establecen un tamaño de 1 pulg. de ancho por 3 pulg. de largo. El espesor se determinó según Normas oficiales y que fué de 5mm (ver figura 11).

Las muestras irradiadas fueron ensayadas colocando la cara irradiada de cada una de ellas hacia arriba como lo muestra la figura 12.

El ensayo mecánico se llevó a cabo en una Máquina Universal Instron Modelo 1125. De acuerdo a las Normas ASTM D-7971, siguiendo las condiciones de prueba aquí mencionadas:

Claro de la muestra 50mm

Velocidad de prueba 1mm

En donde la flexión se calcula con la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d}$$

σ = esfuerzo Kg/cm²

P = carga máxima Kg

L = longitud del claro mm

b = ancho de la muestra mm

d = espesor de la muestra mm

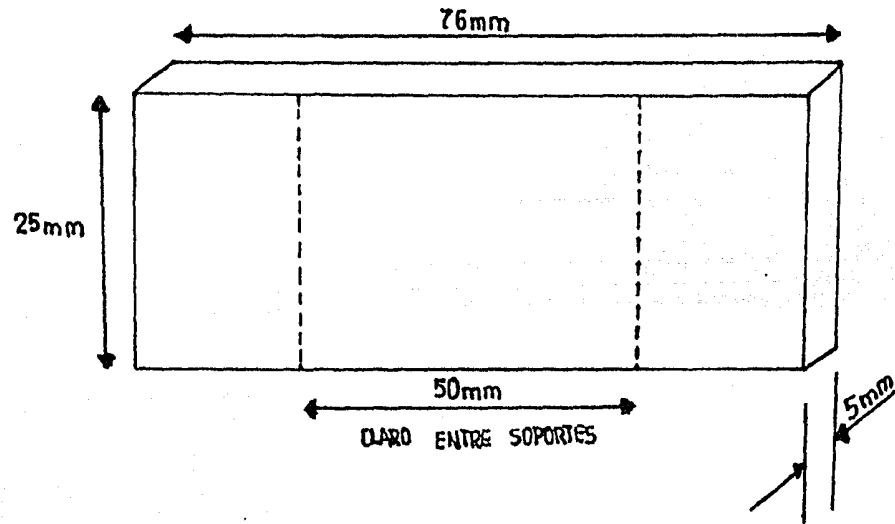


FIGURA 11. CARACTERISTICAS DE UNA PROBETA PARA PRUEBAS DE FLEXION.

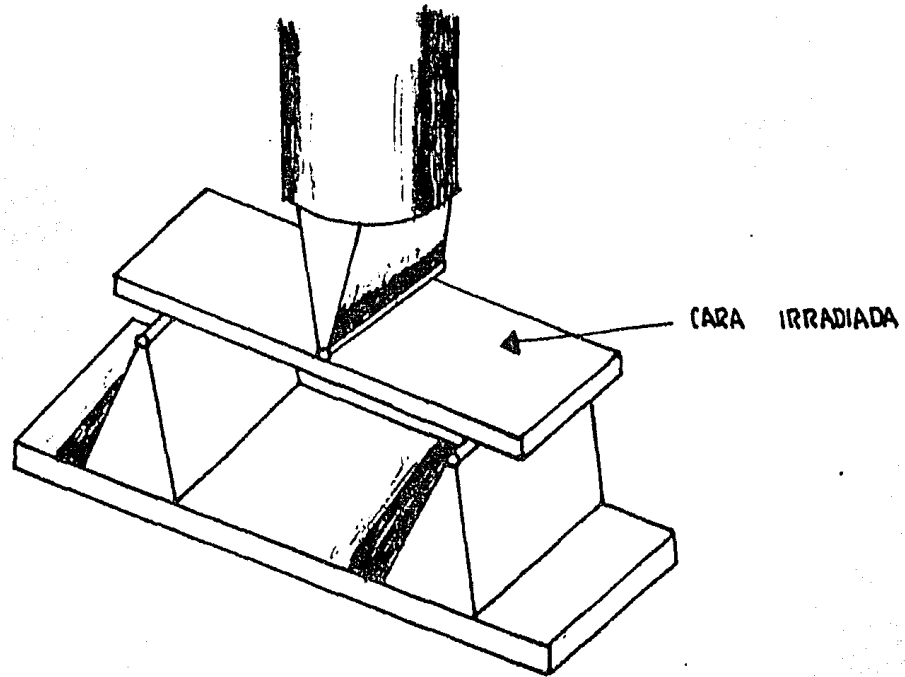


FIGURA 12. COLOCACION DE LAS PROBETAS EN LA MAQUINA INSTRON

4. RESULTADOS Y DISCUSION

En base a los objetivos se analizó la variación de las propiedades mecánicas con las diferentes arenas (mar, río y mi na) como medida de la degradación producida por la radiación ultravioleta.

Resistencia a la flexión de laminados PVC-arena sin radiación UV. - La tabla 6 y la figura 13 muestra la resistencia a la flexión de los laminados sin irradiar para los tres tipos de arena a diferentes concentraciones.

Se observa que independientemente del tipo de arena, la resistencia a la flexión disminuye con el incremento de arena en la formulación hasta llegar a una concentración del 60%. A partir de éste punto empieza a incrementarse notablemente dicha resistencia alcanzando un máximo al 66% para decaer nuevamente en forma definitiva.

Nuestro sistema PVC-arena tiene una estructura interna como la mostrada en la figura 14, en la que los gránulos de arena se encuentran rodeados uniformemente por el PVC.

Esto nos lleva a suponer un modelo físico que nos ayude a explicar el comportamiento de éstos laminados.

Cuando un material se somete a un trabajo de flexión, se presentan en él dos tipos de esfuerzos: el de tensión y el de compresión. Tal como se muestra en la figura 15.

En la zona que presenta el esfuerzo de compresión, las partículas de arena se agrupan entre sí, reduciendo la distancia entre ellas. En cuanto a la zona que experimenta el esfuerzo de tensión, las partículas de arena se separan aumentando la distancia entre ellas, provocando de ésta manera una fracturación interna en el material (ver figura 16).

Relacionando éste fenómeno con el contenido de PVC en -

el laminado, tenemos que a bajas concentraciones de PVC la --
fracturación es más factible de presentarse, porque hay una --
mayor rigidez en el material que impide amortiguar la separa-
ción de las partículas de arena y por consiguiente se ve re-
ducida la resistencia a la flexión del material.

Ahora bien, una concentración de arena del 00% se presen-
ta un máximo en la resistencia a la flexión debido a que hay
una gran cantidad de partículas de arena que se agrupan uni-
formemente de tal manera que la separación entre ellas es me-
nor cuando están soportando un esfuerzo de tensión y como --
consecuencia la fracturación se ve reducida.

Cuando la concentración de arena rebaza el 00%, la resis-
tencia a la flexión se ve reducida notablemente. Este compor-
tamiento es originado por una alta degradación térmica del -
material ya que su requerimiento en el tiempo de termoforma-
do fue mucho mayor.

Finalmente, existe una variación de la resistencia a la-
flexión para cada una de las arenas que puede apreciarse en-
la misma figura. Debido a las diferencias de adhesión entre -
el PVC y cada una de ellas, además de la variación en las pro-
piedades mecánicas, presentando una mayor resistencia la are-
na de mina.

% PESO ARENA	RESISTENCIA A LA FLEXION kg/cm^2		
	MAR	RIO	MINA
00.00	292.5	292.5	292.5
20.00	273.6	273.1	271.0
33.33	224.8	257.7	267.6
50.00	186.1	248.5	253.1
60.00	173.3	242.4	250.2
66.66	232.7	294.4	309.4
75.00	204.2	269.0	268.4

TABLA 6. RESISTENCIA A LA FLEXION DE LAMINADOS SIN IRRADIAR

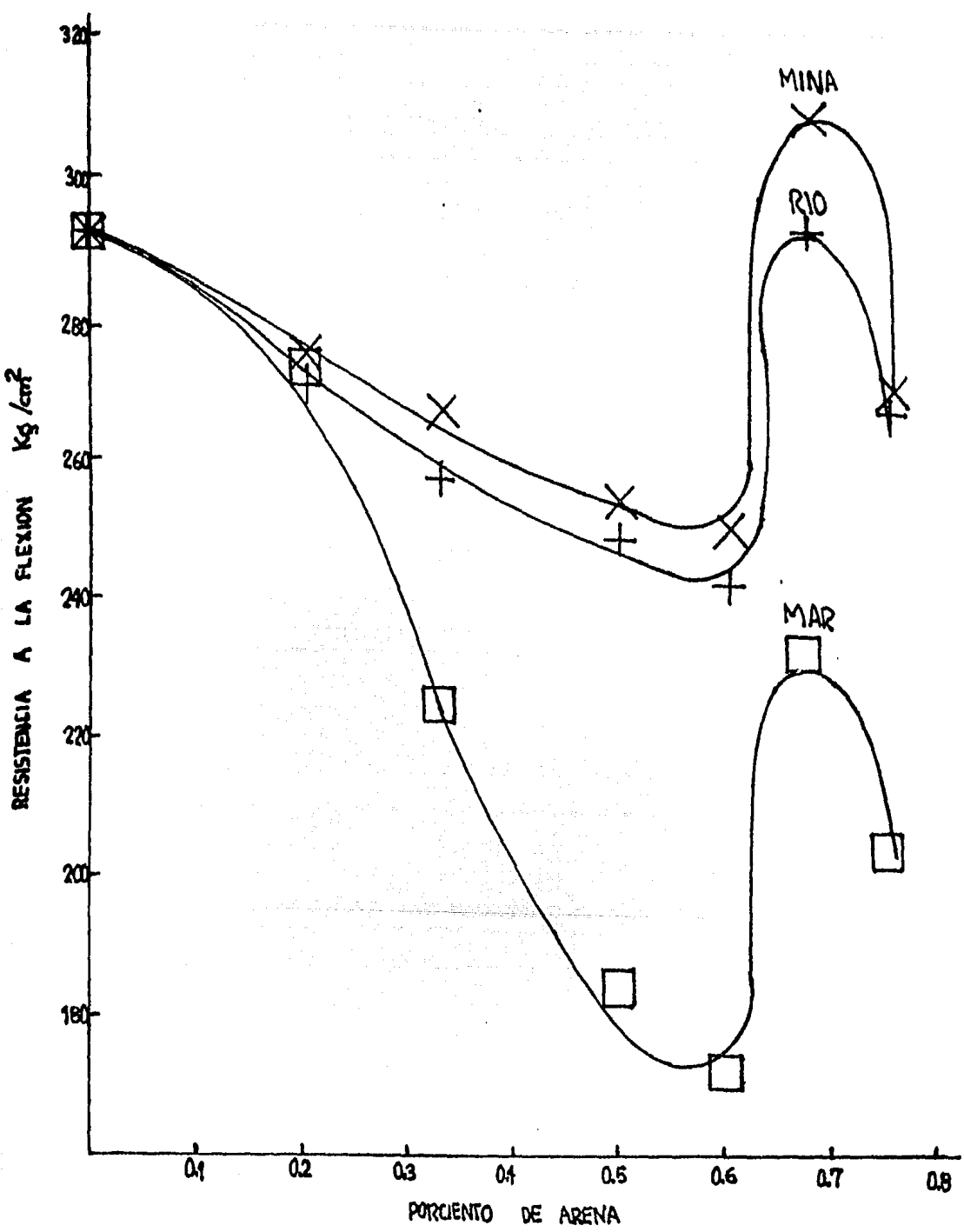


FIGURA 13. PRUEBA MECANICA DE LAMINADOS SIN RADIACION

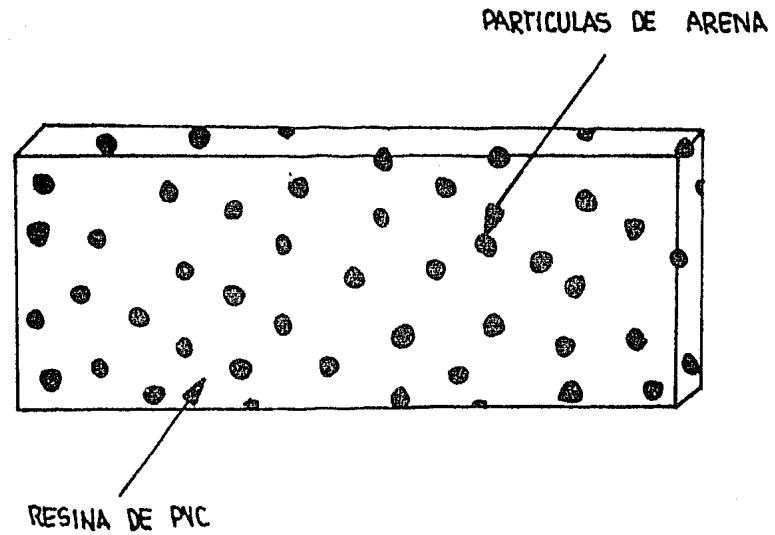


FIGURA 14. REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL SISTEMA PVC-ARENA

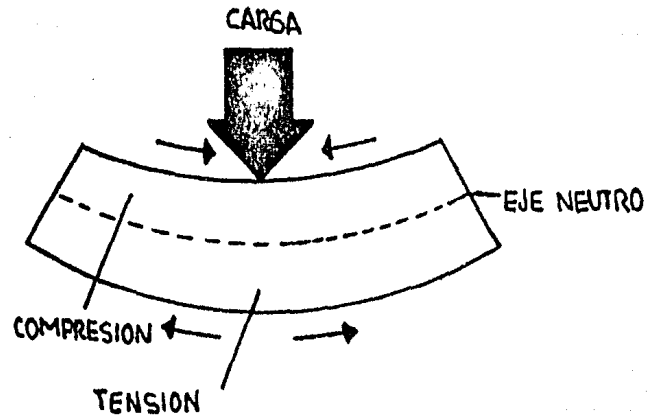


FIGURA 15. MATERIAL SOMETIDO A UN MOMENTO FLEXIONANTE.

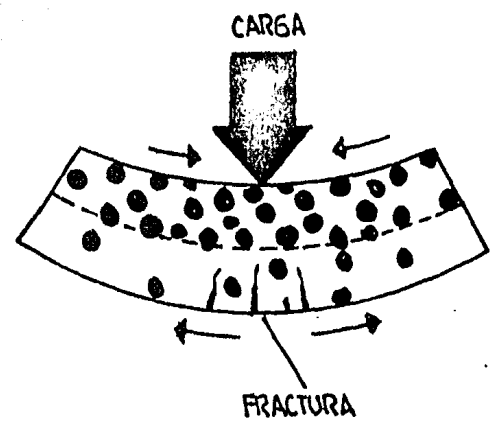


FIGURA 16. FRACTURACION INTERNA DEBIDO A LA FLEXION.

Laminados PVC-arena de mar.-La figura 17 y tabla 7, muestran los resultados que presentó el efecto de la degradación en la resistencia a la flexión de los laminados de PVC-arena de mar irradiados desde 25 a 400 horas en el Intemperómetro-QUV utilizado.

Como se puede apreciar, se experimentó un decaimiento de las propiedades mecánicas conforme se incrementó el tiempo de radiación UV para las diferentes concentraciones de la arena de mar en los laminados. Sin embargo, cuando el compuesto tiene una concentración de arena del 66% aproximadamente, existe un ligero incremento en las propiedades mecánicas.

Númericamente, la disminución en la resistencia a la flexión experimentada por éste tipo de arena indica que posee un carácter negativo ya que su resistencia es menor comparada con la resistencia que presentan los laminados sin arena. Y por consiguiente no es recomendable utilizarla en las formulaciones del PVC para contrarrestar el efecto de la degradación por la radiación UV (ver figura 18).

% PESO ARENA	RESISTENCIA A LA FLEXION (Kg/cm ²) / RADIACION (Hr)					
	0	25	75	150	250	400
00.00	292.5	290.0	280.0	255.6	238.0	228.5
20.00	273.6	245.9	224.8	219.5	213.3	207.2
33.33	224.8	212.4	206.2	195.1	190.1	174.0
50.00	186.1	175.2	159.0	155.9	150.9	136.7
60.00	173.3	163.7	155.5	153.5	141.5	125.3
66.66	232.7	221.6	209.5	189.5	172.4	147.2
75.00	204.2	167.2	163.0	150.8	146.7	131.4

TABLA 7. RESISTENCIA A LA FLEXION DE LAMINADOS PVC-ARENA DE MAR.

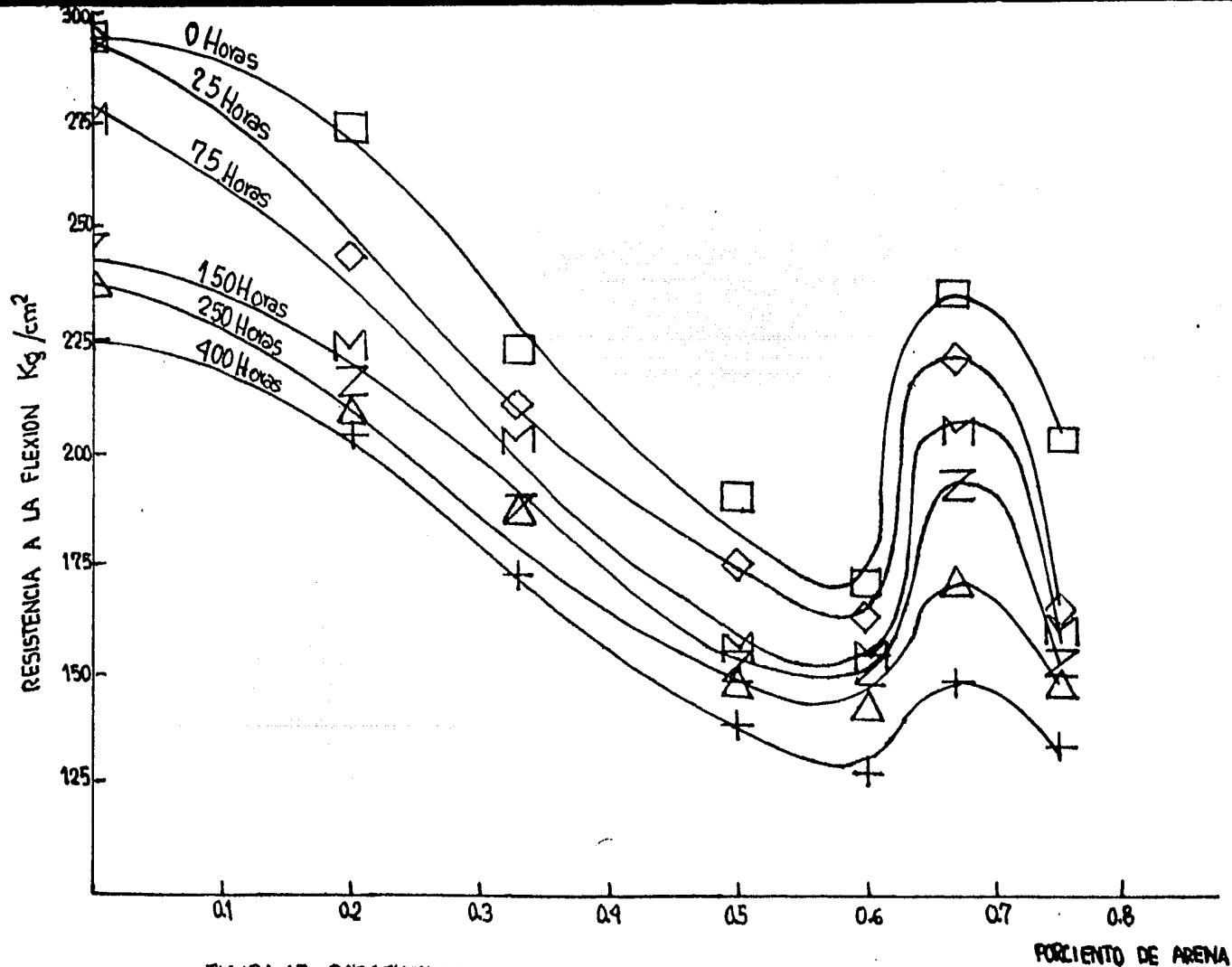


FIGURA 17. PORCIENTO DE ARENA DE MAR VS. RESISTENCIA A LA FLEXION A DIFERENTES TIEMPOS DE RADIACION UV.

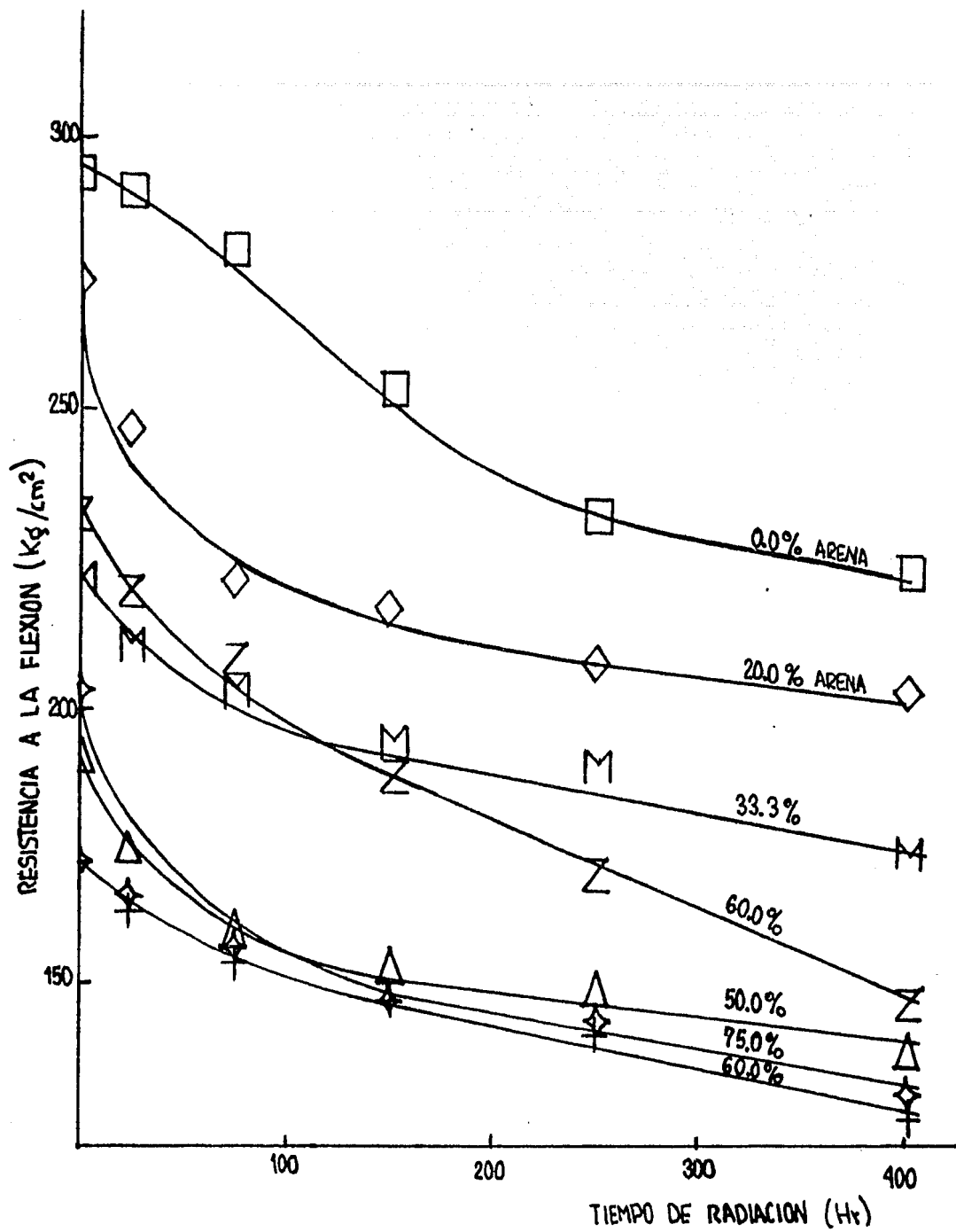


FIGURA 18. TIEMPO DE RADIACION VS. RESISTENCIA A LA FLEXION PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ARENA DE MAR.

Laminados PVC-arena de río..- Los resultados de las pruebas mecánicas para los laminados de PVC-arena de río son mostrados en la tabla 8 y la figura 19. En donde se grafican la resistencia a la flexión contra la concentración de arena de río en la formulación para diferentes horas de irradiación - Ultravioleta.

Se observa en forma general la disminución de la resistencia a la flexión con el incremento de horas de irradiación UV. Existiendo un aumento notorio de éstas propiedades mecánicas a una concentración del 66% de arena de río.

En la figura 20, se aprecia con mayor claridad la importancia del incremento obtenido en la resistencia a la flexión, ya que se tuvieron valores más altos que los presentados por los laminados sin arena.

El análisis realizado de ésta arena nos indica que su presencia en la formulación de los laminados disminuye ligeramente la degradación provocada por la irradiación UV a exposiciones largas, por lo que puede utilizarse para combatir dicho efecto.

% PESO ARENA	RESISTENCIA A LA FLEXION (Kg/cm ²) / RADIACION (Hr)					
	0	25	75	150	250	400
00.00	292.5	290.0	280.0	255.6	238.6	226.5
20.00	273.1	268.4	250.4	243.8	217.3	197.2
33.33	257.7	262.1	236.5	223.5	205.1	175.9
50.00	248.5	243.5	212.8	217.8	192.3	150.7
60.00	242.4	234.8	203.3	200.9	188.4	137.5
66.66	234.4	224.4	270.6	268.2	257.1	251.0
75.00	269.9	170.6	170.5	162.2	151.4	142.6

TABLA 8. RESISTENCIA A LA FLEXION DE LAMINADOS PVC-ARENA DE RIO.

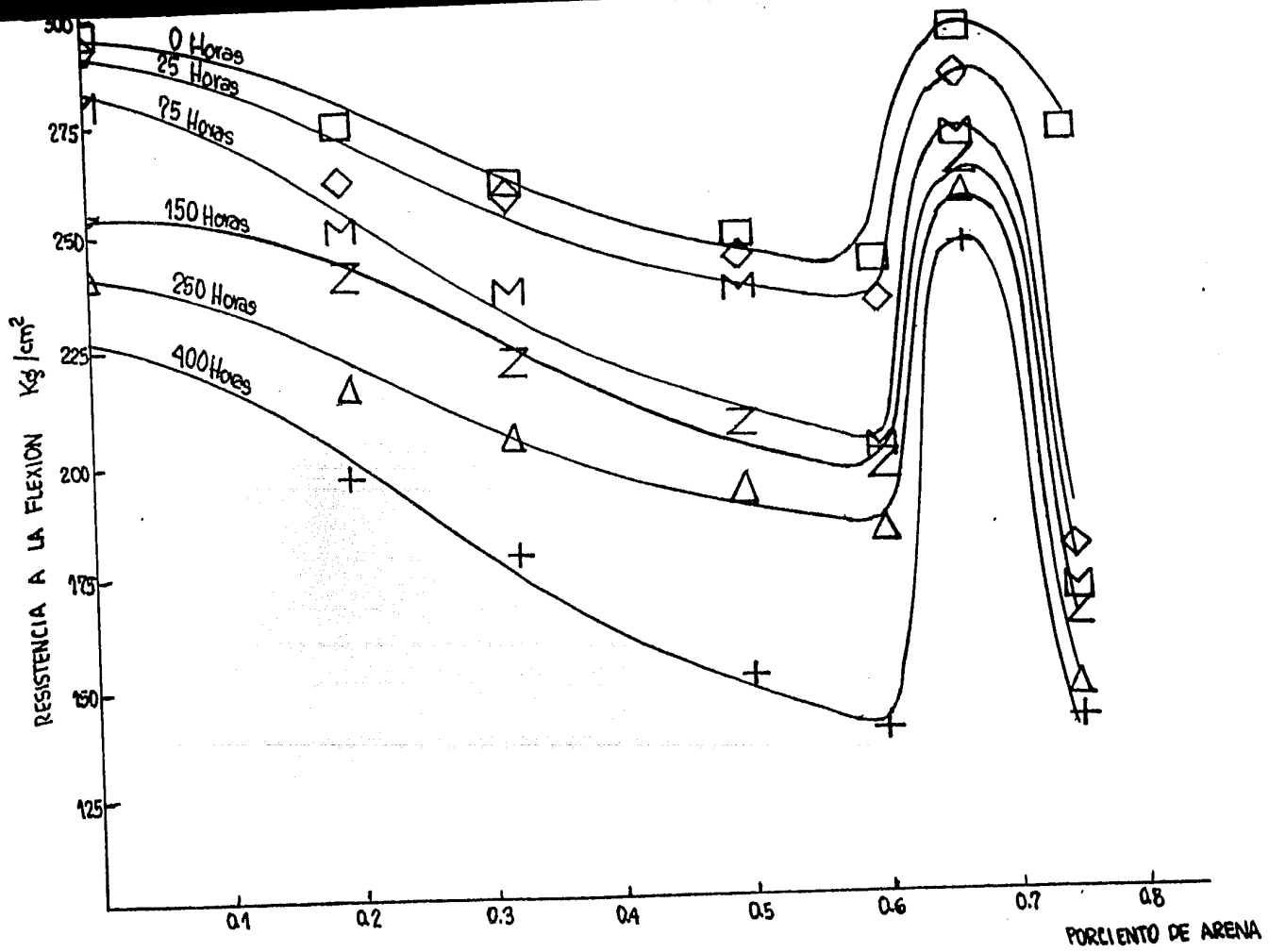


FIGURA 19. PORCIENTO DE ARENA DE RIO VS RESISTENCIA A LA FLEXION A DIFERENTES TIEMPOS DE RADIACION UV.

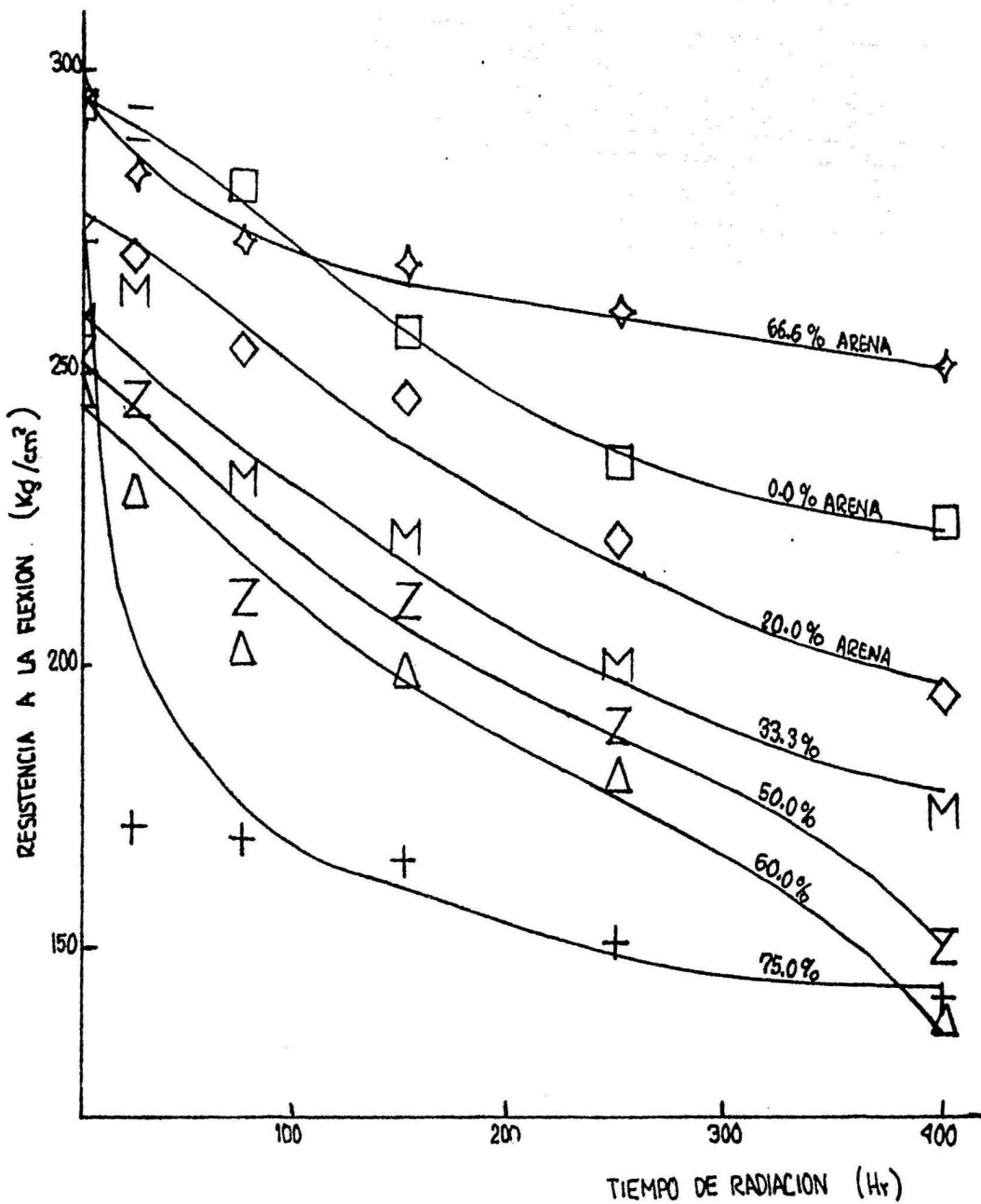


FIGURA 20.

TIEMPO DE RADIACION VS RESISTENCIA A LA FLEXION PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ARENA DE RIO.

Laminados PVC-arena de mina..-Finalmente se analizan los resultados obtenidos de la variación de las propiedades mecánicas de los laminados PVC-arena de mina a diferentes concentraciones y con irradiaciones UV iguales a las otras arenas. Estos resultados se muestran en la figura 21 y tabla 9.

Comparativamente, se observa que la disminución de la resistencia a la flexión por la radiación UV para la arena de mina es más leve que la presentada por las otras dos arenas. Y en cuanto al incremento obtenido en la concentración del 66% es más significativo y substancial.

En la figura 22 se presenta la curva que describe en forma clara el comportamiento de los laminados PVC-arena de mina a una concentración del 66%. Observando que se encuentra por encima de la curva que describe la resistencia a la flexión del laminado sin arena. De esta manera se puede apreciar el aumento en las propiedades mecánicas provocado por la arena de mina. Y por lo tanto es recomendable para minimizar el efecto fotodegradativo provocado por la irradiación UV.

% PESO ARENA	RESISTENCIA A LA FLEXION (kg/cm ²) / RADIACION (Hr)					
	0	25	75	150	250	400
00.00	292.5	290.0	280.0	255.6	238.0	226.5
20.00	271.0	268.0	256.8	235.5	222.1	211.2
33.33	267.8	255.6	243.5	229.3	217.2	203.1
50.00	253.6	242.5	230.4	221.2	209.1	193.0
60.00	250.2	237.4	228.4	220.2	211.0	187.9
66.66	309.4	307.4	216.9	291.9	283.1	278.9
75.00	268.4	224.0	216.5	201.6	193.8	176.7

TABLA 9. RESISTENCIA A LA FLEXION DE LAMINADOS PVC-ARENA DE MINA

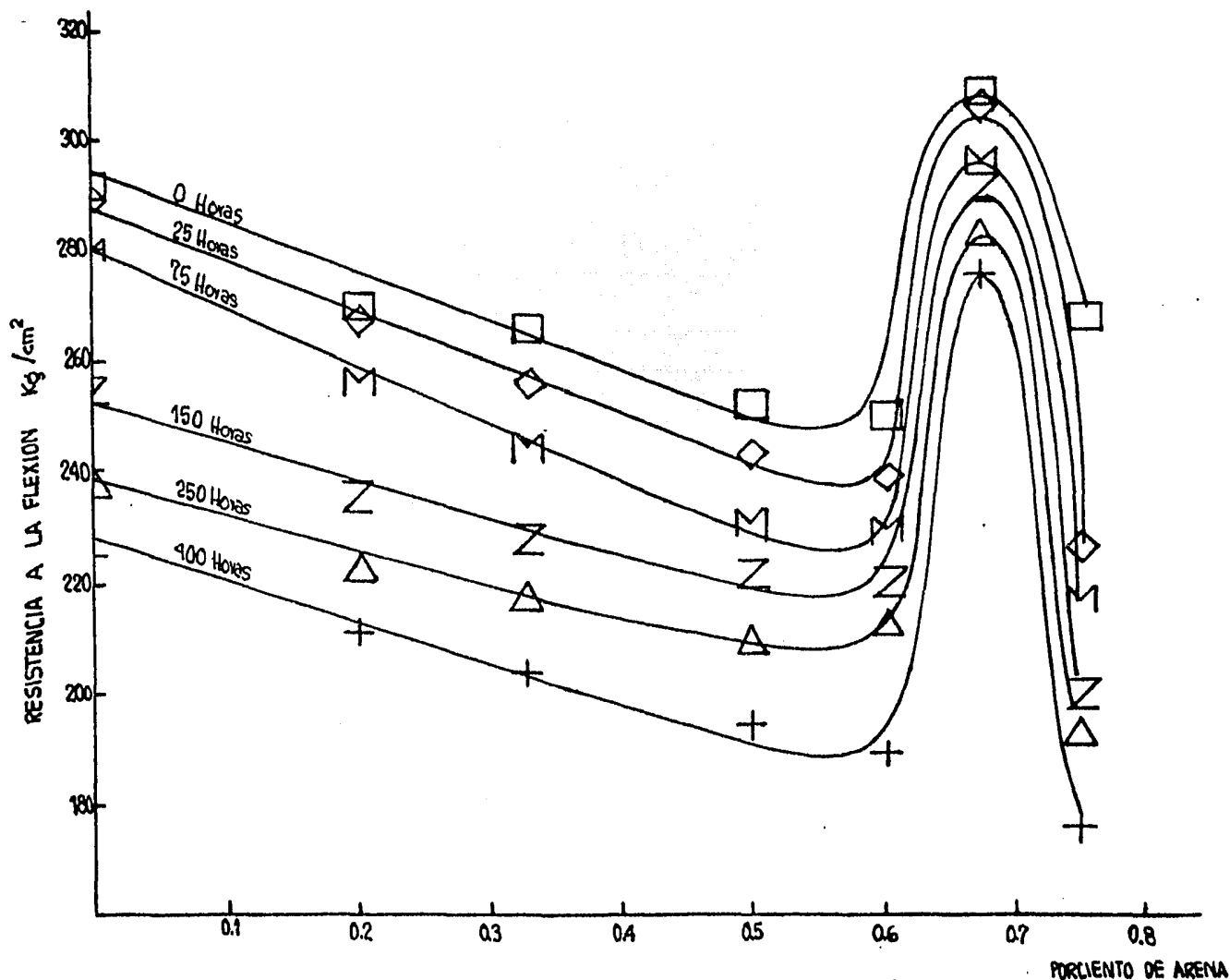


FIGURA 21. PORCIENTO DE ARENA DE MINA VS. RESISTENCIA A LA FLEXION A DIFERENTES TIEMPOS DE RADIACION UV.

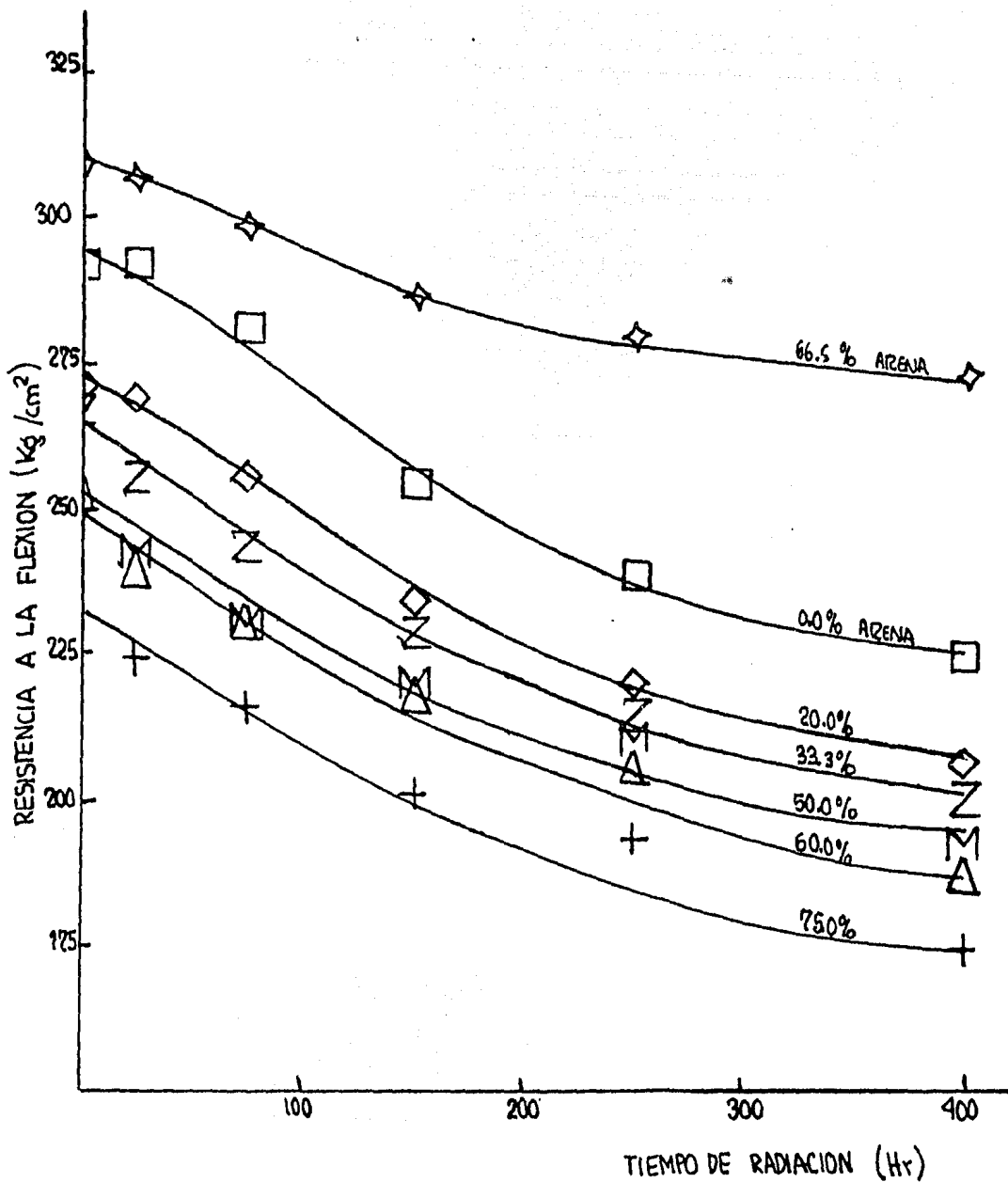


FIGURA 22. TIEMPO DE RADIACION VS RESISTENCIA A LA FLEXION PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ARENA DE MINA.

La tabla 10 y la figura 23, nos muestran el efecto en la variación de la resistencia a la flexión de los laminados -- irradiados con UV para los tres tipos de arena a una concentración del 66% en comparación con los laminados sin arena.

Las cuatro curvas obtenidas muestran un abatimiento de la resistencia al ir aumentando el tiempo de irradiación UV.

La curva descrita por el laminado de PVC-arena de mar se encuentra por debajo de la curva experimentada por el laminado sin arena. Esto significa que la resistencia a la flexión se vió disminuida con la adición de ésta arena.

Por otro lado, la arena de río presente en la formulación provocó un ligero incremento en la resistencia a la flexión-- después de las 100 horas de irradiación.

Los valores de la resistencia a la flexión del laminado PVC-arena de mina están muy por encima de los valores presentados por las otras arenas, así como los laminados carentes de ella.

En la tabla 11 se dan a conocer los valores de la resistencia a la flexión para los tres tipos de arena a una concentración de 0 y 66% y una irradiación UV de 0 y 400 horas.

Del análisis de ésta tabla 11 se desprende que los valores correspondientes a la arena de mina son mayores tanto para laminados que se irradiaron como para aquellos que no lo fueron en comparación con los otros dos tipos de arena.

En resumen, se hace notar que la arena de mina presenta un mejor efecto contra la degradación por la irradiación UV, continuando con la arena de río y finalmente la arena de mar que resulto tener un efecto negativo.

RADIACION W (Hr)	RESISTENCIA A LA FLEXION Kg/cm ²			
	0% ARENA	66% A. MAR	66% A. RIO	66% A. MINA
00.0	292.5	232.7	294.4	309.4
25.0	290.0	221.6	284.4	307.4
75.0	280.0	209.5	270.6	216.9
150.0	255.6	189.5	268.2	291.9
250.0	238.0	172.4	257.1	283.1
400.0	226.5	147.2	251.0	278.9

TABLA 10. RESISTENCIA A LA FLEXION DE LAMINADOS IRRADIADOS A UNA CONCENTRACION DEL 66% DE ARENA.

RADIACION UV (Hr)	RESISTENCIA A LA FLEXION kg/cm ²			
	0% ARENA	66% A. MAR	66% A. RIO	66% A. MINA
000	292.5	232.7	294.4	309.4
400	226.5	147.2	254.0	278.9
%DECAIMIENTO	22.5	36.7	14.7	9.8

TABLA 11. DECAIMIENTO DE LA RESISTENCIA A LA FLEXION DE LOS LAMINADOS CON LAS DIFERENTES ARENAS.

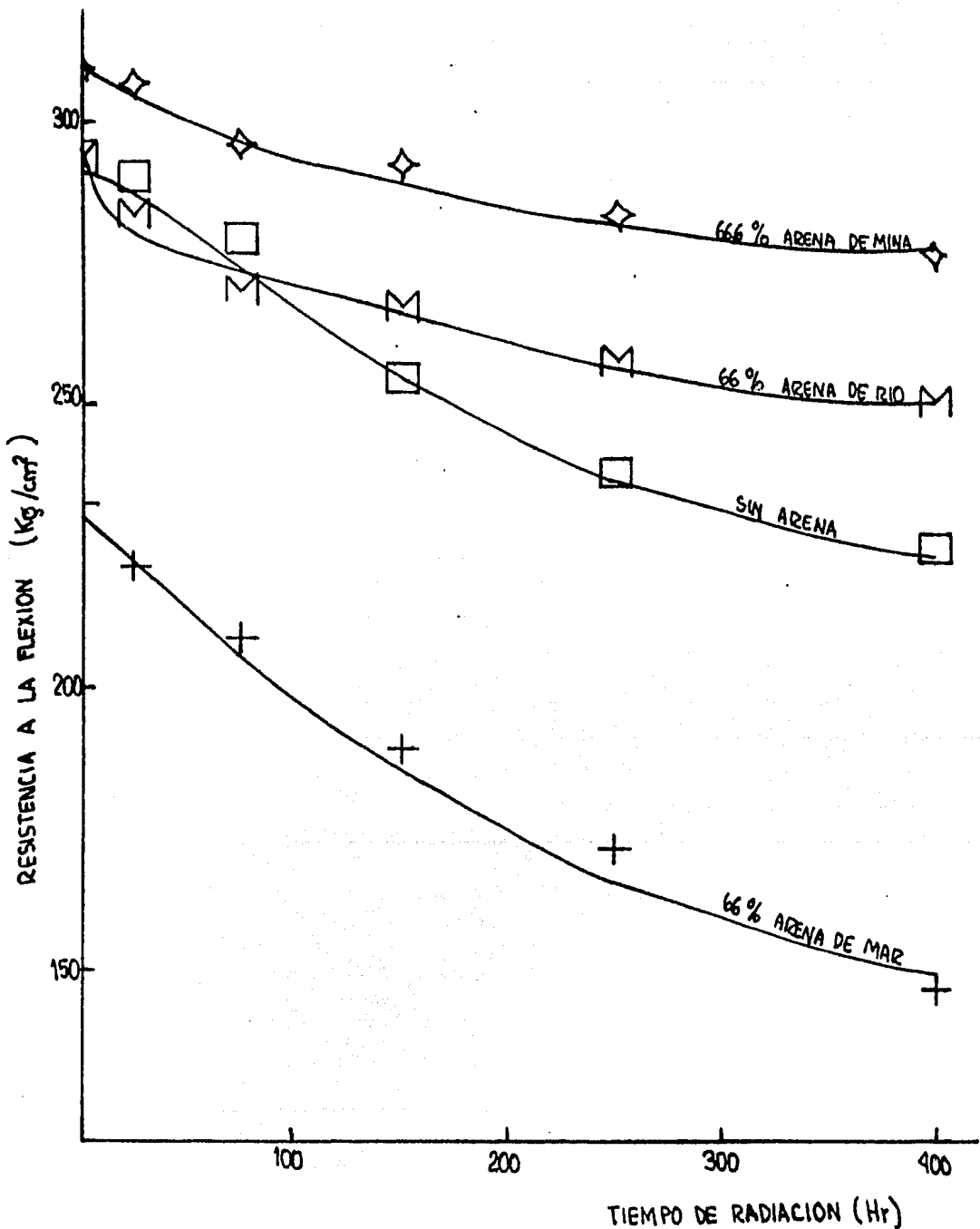


FIGURA 23. TIEMPO DE RADIACION UV VS. RESISTENCIA A LA FLEXION DE LAMINAS CON UNA CONCENTRACION DE 0 Y 66 % DE ARENA.

Para poder explicar los resultados obtenidos, nuevamente planteamos un modelo físico, el cual está representado esquemáticamente en la figura 24. En esta figura se observa que la partícula de arena está rodeada por el PVC.

La radiación UV que incide en el laminado llega tanto a el PVC como a las propias partículas de arena, las cuales pueden reflejar parte de la radiación haciendo que el PVC reciba además de la radiación directa la reflejada por la arena.

Entonces, dado que las arenas blancas como es la de mar, reflejan más la radiación recibida es posible que este efecto de reflexión de luz degrade más rápidamente el PVC.

En el caso de la arena de mina que es de color oscuro, la reflexión es mucho menor debido a su mayor capacidad de absorción de luz, por lo que no existe dicho efecto y protege de manera eficaz aumentando la resistencia misma del material.

Ahora bien, un argumento más para explicarnos los resultados obtenidos, es la diferente morfología presentada por las arenas. Observándose que la arena de mar presenta una alta porosidad en comparación con la arena de mina que cuenta con una mayor consistencia. En lo que a la arena de río corresponde su morfología es intermedia a las dos anteriores.

Los huecos o intersticios que hay en cada gránulo de arena provoca una menor resistencia del material a los esfuerzos debidas a la reflexión sufrida.

De esta manera, podemos comprender porque la arena de mina resulta un material benéfico en la formulación de laminados expuestos al intemperismo, debido a sus características propias y que nos condujo a lograr nuestro objetivo planteado.

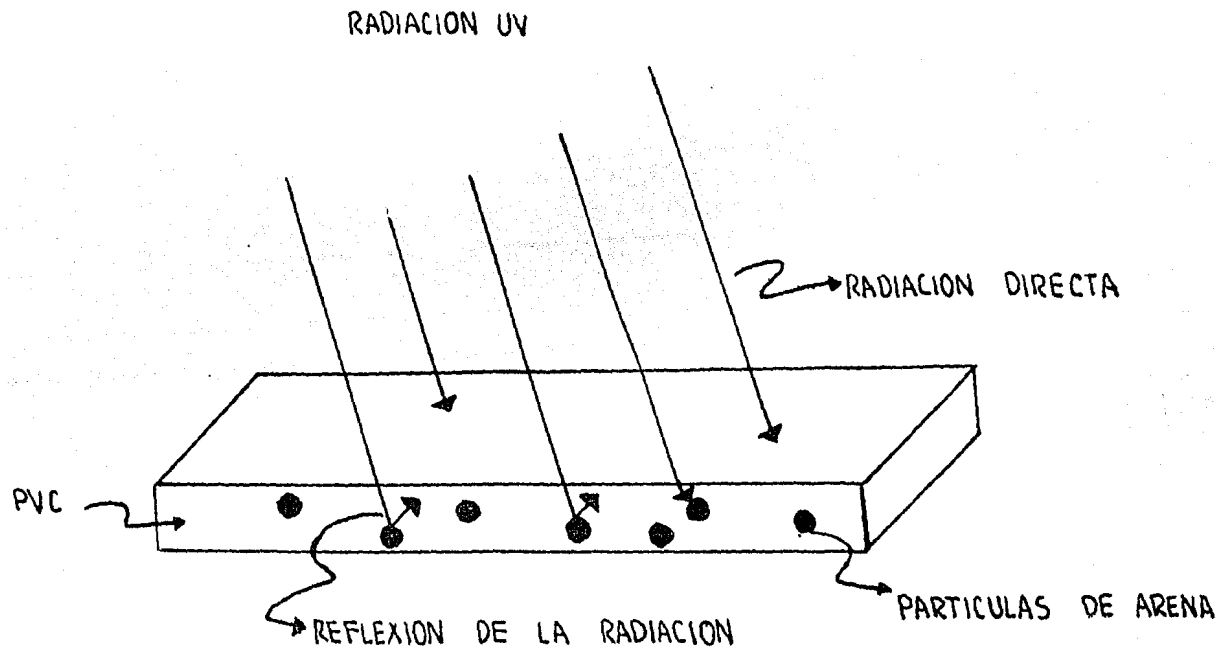


FIGURA 24. MODELO QUE NOS MUESTRA EL FENOMENO DE REFLEXION DE LA RADIACION UV EN LAS ARENAS.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos demostraron la importancia de una buena selección del tipo de arena que debe funcionar como carga con el propósito de mejorar la resistencia al intemperismo del PVC, reemplazando así, la presencia de absorbentes de luz ultravioleta y provocando a su vez un notable abatimiento de costos en la obtención de laminados que funcionen al exterior.

De los resultados logrados en este estudio se desprenden las siguientes conclusiones:

Las arenas utilizadas como cargas en la formulación del PVC a una concentración del 66% aproximadamente, disminuye en forma notable los costos del material compuesto y aporta propiedades benéficas, de las cuales pueden derivarse diferentes usos:

Las arenas que presenten características similares a la arena de mar empleada, pueden emplearse en forma provechosa únicamente en materiales no expuestos a la intemperie tales como plásticos, cancelas, etc.

Las arenas similares a la arena de río son factibles de emplearse tanto en el interior como en el exterior con un mejoramiento moderado en sus propiedades físicas.

Y las arenas que presenten similitud a la arena de mina trabajada, en las condiciones establecidas, pasan a ser un material indispensable y benéfico en la formulación de laminados expuestos al exterior debido a su excelente comportamiento ante la fotodegradación provocada por la radiación ultravioleta.

El trabajo realizado cuenta con un amplio campo de estudio en el área de los plásticos, ya que día a día éstos se hacen más indispensables en la vida del hombre por su infini-

dad de aplicaciones que plantean un futuro prometedor.

A P E N D I C E S

A P E N D I C E A

Obtención del monómero del PVC.-Se cuenta con tres métodos generales para obtener el cloruro de vinilo; una síntesis de laboratorio y otras dos para la producción industrial.

El cloruro de vinilo (p.e. 14°C), se prepara en el laboratorio añadiendo gota a gota el dicloruro de etileno sobre una solución caliente de sodio o de potasio al 10% en una mezcla 1:1 de etanol-agua. Una desventaja que tiene éste método es que consume la mitad de dicloruro de etileno en la formación del cloruro de sodio o de potasio.

Anteriormente se obtenía el cloruro de vinilo con la adición de ácido clorhídrico al acetileno. Durante los últimos años, el etileno ha sustituido al acetileno en la formación del monómero; se forma dicloruro de etileno, usando etileno y cloro en fase líquida a $30-35^{\circ}\text{C}$, usando como catalizador cloruro de hierro. La reacción se debe controlar ya que es exotérmica y a temperaturas elevadas favorece la reacción de postcloración.

El paso de dicloruro de etileno a cloruro de vinilo se lleva a cabo en tubos calentados de 300 a 600°C (por lo general a 500°C), cuando la reacción ha alcanzado el equilibrio, el cloruro de vinilo se separa por destilación.

A P E N D I C E B

Procesos de polimerización del PVC.—La polimerización -- del cloruro de vinilo se lleva a cabo mediante una reacción -- vía radicales libres, la cuál puede iniciarse por medio de la -- energía proveniente de una fuente natural (luz), de una artificial (bomba de electrones) o por un catalizador promotor de radicales .

Polimerización por emulsión.—Este proceso consiste en -- emulsionar en agua el monómero por medio de agentes surfac -- tantes y emulsificantes tales como alquil sulfonatos, sulfatos de alcoholes grasos y sales alcalinas o de amonio.

La fabricación de PVC por emulsión tiene el inconvenien -- te de retener los aditivos usados durante la polimerización y que consecuentemente influirán en las propiedades de éste.

Polimerización por suspensión.—Este proceso de polimeri -- zación se basa en hacer una dispersión del monómero de cloru -- ro de vinilo en agua, formando pequeñas gotas por medio de una agitación energética. Ya hecha la suspensión, se le adicionan -- aditivos del tipo de geles con el objeto de estabilizar la -- dispersión y evitar que las pequeñas ^{gotas} formadas se aglomeren y -- rompan.

Polimerización en masa.—El polímero no es soluble en el -- monómero y por lo tanto, precipita durante la reacción. Cuando la reacción ha alcanzado un cierto grado el polímero se sepa -- ra del monómero obteniéndose en forma de polvo sin ningún pro -- ceso adicional. Únicamente se encuentran trazas de catalizador (generalmente peróxidos) y por lo tanto el PVC polimerizado es particularmente adecuado para artículos transparentes.

Polimerización en solución.—Este se realiza en un medio -- solvente tanto para el monómero como para el polímero y con -- la ayuda de la temperatura y de un iniciador que puede ser del

tipo de peróxidos o azo-catalizadores; formándose una solución más y más viscosa conforme pasa el tiempo, el solvente actúa como retardador de la polimerización por lo que puede controlar muy bien el grado de ésta. Dentro de un grado de conversión el sistema se vuelve heterógeno. debido a la formación de una fase concentrada del polímero. Cuando la relación monómero-solvente es baja, entonces el peso molecular del polímero aumenta.

Propiedades más importantes del PVC.-

Estructura.- Esférica (bola de algodón). El tamaño de la partícula depende del proceso de polimerización.

Porosidad.- Característica de cada partícula, teniéndose que a mayor porosidad mayor consumo de plastificante.

Peso molecular.- Medido indirectamente evaluando la viscosidad específica. Conforme disminuye el peso molecular la temperatura de procesamiento disminuye.

Estabilidad térmica.- A mayor peso molecular mayor estabilidad térmica.

Propiedades mecánicas.- De la formulación de resina de pasta tenemos los plastisoles con las siguientes propiedades: viscosidad, dilatación y esfuerzo mínimo de deformación con comportamiento no Newtoniano. Las resinas de suspensión, conforme se va procesando se obtiene un líquido viscoso con características no Newtonianas.

Propiedades Químicas.- Soluble en THF y ciclohexanona. Copolimeriza con acetato de vinilo y cloruro de vinilideno reduciendo la temperatura de fusión, puede post-clorarse elevando su temperatura de distorsión. El PVC rígido resiste a humos líquidos corrosivos, soluciones básicas y ácidas y solo arde en presencia de fuego.

A P E N D I C E D

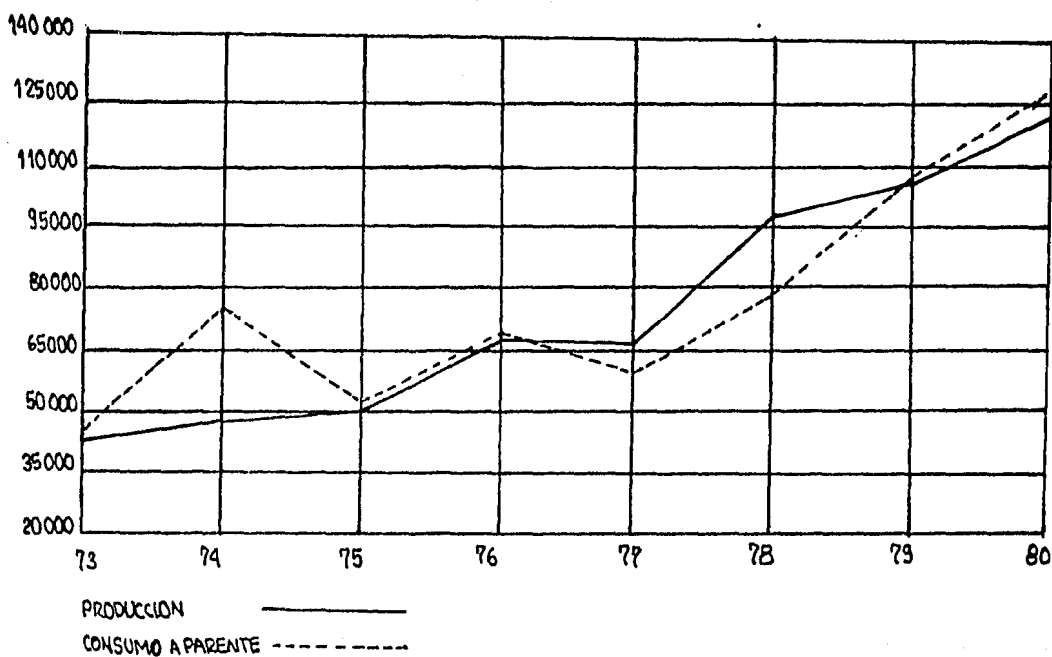
Producción y Usos del PVC en México.—Entre las primeras resinas que se empezaron a fabricar en nuestro país; el cloruro de polivinilo ha ocupado y sigue ocupando uno de los más altos volúmenes de producción. A últimas fechas solamente desplazado por el polietileno de baja densidad.

Existen una gran variedad de usos del PVC entre los más importantes están las botellas, discos fonográficos, juguetes, -losetas, películas y láminas, tapices, tubería rígida, alambres, etc.

A continuación aparece una tabla en la cuál se observa la variación de la producción, importancia, exportación y el consumo aparente del PVC desde el año de 1975. Mostrándose gráficamente la relación entre el consumo y la producción anual de éste producto.

POLICLORURO DE VINILO
(TONS)

	1975	1976	1977	1978	1979	1980
PRODUCCION	49 620	67 203	65 556	97 634	106 791	122 541
IMPORTACION	2 717	7 538	1 591	1 623	2 450	4 893
EXPORTACION	1 204	7 041	7 257	19 503	9 826	3
CONSUMO APARENTE	54 133	67 730	59 832	99 754	103 715	127 431
CRECIMIENTO %	(28.0)	32.4	(11.5)	33.2	20.0	22.9
CAPACIDAD INSTALADA	69 300	1 01 000	116 000	125 000	136 300	136 300



Degradación fotooxidativa en el PVC.—Se le ha denominado degradación fotooxidativa al proceso de degradación producida por la luz solar en los materiales poliméricos. Consistente de un conjunto de reacciones químicas, en las cuales participan principalmente la absorción de la luz ultravioleta y el oxígeno presente que con el auxilio de la fotoquímica orgánica se ha intentado prevenirlos.

La exposición de los polímeros a la radiación UV, produce una variación de efectos físicos y químicos. Siendo difícil de detectar la etapa inicial de la fotooxidación porque es un cambio casi imperceptible, hasta que produce efectos visibles consistentes de decoloración, superficie agrietada, disminución de propiedades mecánicas y eléctricas.

La evidencia visual de la degradación fotooxidativa varía con el polímero. En el PVC, primero se presenta un amarillamiento y después adquiere un tono rojizo, hasta llegar a una coloración café-rojiza, además de producirle una superficie agrietada, que conduce a una drástica reducción de tenacidad y resistencia a la tensión y por último a la falla mecánica. Muchos de estos cambios en las propiedades físicas, son utilizados para medir el avance de la fotodegradación ó para evaluar la efectividad del sistema de estabilización.

La fotodegradación más frecuente conduce a la ruptura de la cadena ó entrecruzamiento de las macromoléculas poliméricas con formación concomitante de grupos funcionales que contienen oxígeno (cetonas, ácidos carboxílicos, etc.).

En la práctica, los polímeros se protegen contra la fotodegradación adicionando estabilizadores, estos aditivos son de tres tipos generales: protectores contra la acción de la luz UV absorbedores UV y extintores de energía (quenchers).

A P E N D I C E P

Arenas.—Las arenas son material granular fino que son abundantes en la corteza terrestre y que pueden ser natural o artificial (producido por la desintegración ó rompimiento de rocas o escorias).

Para el control de las arenas se recomienda realizar los siguientes ensayos: determinación de Húmedad, granulometría, punto de sinterización y comportamiento químico. Las propiedades mecánicas de la mezcla de arena son función del poder aglutinante de las arenas. Este poder está constituido por una serie de propiedades individuales: granulometría, estructura de la superficie, naturaleza y cantidad de los minerales presentes.

Una propiedad importante de las arenas es la forma de sus granos individuales. Pocos o ningunos de los granos de arena son verdaderamente esferas; muchas poseen formas uniformes y pueden clasificarse como si fueran redondas, angulares y semiangulares.

Las arenas redondeadas son localizadas en las orillas de las playas en donde la erosión es predominante causando la eliminación de toda zona angular, debido al continuo movimiento de las olas, o el traslado de los granos por el viento.

Tóricamente la forma de los granos de las arenas tienen una influencia en el aislamiento, densidad, permeabilidad de una mezcla de arena, afectando también su aglutinamiento ya que los espacios localizados entre los granos más tarde estarán cubiertos con los aglutinantes.

El análisis granulométrico es importante realizado para poder clasificar diámetros de los granos y los efectos que éstos presentan en las propiedades físicas de las mezclas de arenas.

La determinación de la superficie específica es de gran

utilidad ya que provee de información que nos permite conocer la superficie real que tienen los granos que más tarde serán cubiertos con los aglutinantes.

La determinación de la humedad se realiza con el fin de determinar la absorción de la arena debido al intemperismo. El punto de sinterización nos muestra los efectos de la temperatura sobre los granos de arena que se van expandiendo a medida que se incrementa la temperatura.

El análisis térmico diferencial es el caso de los minerales muestra las reacciones exotérmicas debido a la deshidratación y al cambio de estructura del cristal y las reacciones exotérmicas debido a la formación de nuevas fases a temperaturas elevadas.

La espectroscopía de Rayos X, también conocida como Espectrometría de Rayos X es otra de las técnicas de análisis donde se aprovecha la interacción de una radiación electromagnética de la materia.

Caracterización de Materias Primas..-Es sabido que para lograr un buen acabado y una alta producción de un material es necesario conocer las propiedades y características de las materias primas. En este caso del PVC y las arenas.

La Norma ASTM D-1752-66 Vol 06. Muestra una serie de pruebas que la resina de PVC debe acatar: peso específico, pérdidas por calentamiento, densidad aparente, tamaño de partículas, viscosidad inherente, constitución química, etc. Las técnicas empleadas para la caracterización del PVC en éste trabajo son las utilizadas en forma general para todos los polímeros.

Peso Molecular (GPC)..-Propiedad que se obtiene por medio de la Cromatografía de Permeación en Gel, y cuyo método consiste en la separación de las moléculas simples iguales, por diferencia de penetración en poros de un gel de polímero entrecruzado, contenido en una columna que actúa como fase estacionaria, resultando la fase móvil el solvente de arrastre que debe tener flujo constante. Con un detector podemos obtener la curva de distribución de pesos moleculares en la resina.

Análisis Granulométrico..-Esta prueba se realiza en un tamizador sónico de acero inoxidable de diferentes mallas, a una temperatura y humedad controladas. En donde se coloca por un tiempo dado la muestra de PVC que contiene antiestático para evitar la inconveniencia de las cargas electrostáticas generadas.

Densidad aparente y Flujo de embudo..-La determinación de estas características nos provee los índices de desempeño de la resina, que es una información útil para el control del proceso en las Industrias de decoración, zapatera, etc.

El flujo de embudo de la resina se define como el tiempo en que fluye un peso dado de muestra a través de un embudo --

estandarizado en un recipiente o copa de volumen conocido, colocada a una altura dada por normas. En la densidad aparente se incluye el espacio libre que hay entre las moléculas.

Volátiles en el PVC.-Se realiza evaluando las pérdidas por calentamiento, se procede a talar la muestra y calentarla bajo una lámpara infrarroja durante un tiempo dado.

Los volátiles presentes en el PVC es un inconveniente sobre todo en su procesamiento posterior, ya que éste se realiza a altas temperaturas, resultando un burbujeo del material, provocando además de una mala apariencia una variación en la resistencia del producto.

Espectro Infrarrojo del PVC.-Muchas composiciones vínicas como el PVC contienen plastificantes, filtros, lubricantes o agentes de superficie activa que tienen una absorción de infrarrojo relativamente alta.

En un espectrofotómetro IR, la muestra se irradia con la luz infrarroja y se mide la radiación transmitida a diferentes longitudes de onda, la cual se grafica junto con la intensidad de la luz transmitida (transmitancia).

Análisis térmico.-También llamado espectroscopia térmica, mide los cambios energéticos caloríficos como función de la temperatura. Experimentalmente la muestra se calienta junto con una muestra de referencia a una velocidad de calentamiento uniforme y la diferencia de temperatura entre ambas es medida como función de la temperatura.

Microscopía.-Son de gran utilidad las observaciones microscópicas de materiales ya que permiten conocer la morfología y aspectos topográficos de la muestra en estudio. En nuestro caso de las arenas. Observándose la forma de la arena se puede determinar que tanto afecta el empaquetamiento en el --

estandarizado en un recipiente de copa de volumen conocido, colocada a una altura dada por normas. En la densidad aparente se incluye el espacio libre que hay entre las moléculas.

Volátiles en el PVC.-Se realiza evaluando las pérdidas por calentamiento, se procede a talar la muestra y calienta la misma bajo una lámpara infrarroja durante un tiempo dado.

Los volátiles presentes en el PVC es un inconveniente sobre todo en su procesamiento posterior, ya que éste se realiza a altas temperaturas, resultando un burbujeo del material, provocando además de una mala apariencia una variación en la resistencia del producto.

Espectro Infrarrojo del PVC.-Muchas composiciones vínicas como el PVC contienen plastificantes, filtros, lubricantes o agentes de superficie activa que tienen una absorción de infrarrojo relativamente alta.

En un espectrofotómetro IR, la muestra se irradia con la luz infrarroja y se mide la radiación transmitida a diferentes longitudes de onda, la cual se grafica junto con la intensidad de la luz transmitida (transmitancia).

Análisis térmico.-También llamado espectroscopía térmica, mide los cambios energéticos caloríficos como función de la temperatura. Experimentalmente la muestra se calienta junto con una muestra de referencia a una velocidad de calentamiento uniforme y la diferencia de temperatura entre ambas es medida como función de la temperatura.

Microscopía.-Son de gran utilidad las observaciones microscópicas de materiales ya que permiten conocer la morfología y aspectos topográficos de la muestra en estudio. En nuestro caso de las arenas. Observándose la forma de la arena se puede determinar que tanto afecta el empaquetamiento en el --

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

1. Alcayde Lacorte, G.J. Intemperismo en plásticos. Tesis. - Facultad de Química UNAM. 1969
2. Kerr, Paul F. Optical Mineralogy. Mc.Graw Hill. Third edition. Tokyo. 1969
3. Soto Mangel, F.A. Caracterización de laminados a base de polietileno, fibras de henequén y cargas minerales. Tesis. Fac. de Química UNAM. 1983
4. Becerra Santiago, M.L. Estudio Químico de los mercados de algunos plastificantes. Tesis. Facultad de Química UNAM. 1969
5. Gomez Theupel, A. Control de arenas de fundición. Tesis. Facultad de Química UNAM. 1971
6. Padilla, A. García, A. García, J.M. Canceco, M.A. Adición de cargas minerales en PVC y su efecto en la resistencia a la radiación UV. IIM. UNAM. 1981.
7. Patente de producto en trámite. Propiedad de la UNAM.
8. Padilla, A., Fuentes, P., García, A. Laminados Polietileno - Henequen. Memorias del VII Congreso Interamericano de - Tecnología de Materiales. 1981
9. Abramoffs, Ch. Ultraviolet stabilizers. Moderns Plastics Encyclopedia. 1976
10. Menges, G., Bernotsen, N., Opfermann, j., Policloruro de vínilo, estructura y propiedades. Plásticos Universales. - 1976
11. Baslam, W.S. Identification and analysis of plastics. Iife Books. London. 1972
12. Liceaga Garcia, M. Caracterización de una arena sílica - para su uso en la Industria de la Fundición. Tesis. Facultad de Química. UNAM. 1980
13. Salcido Gomez, J.L. Degradación termooxidativa, térmica y

- fotoxidativa en PE, Polipropileno, Poliéster, PVC. sistema de estabilización para evitarlas. Tesis. Facultad de Química UNAM. 1977
14. Reub, K., Kozlik, P. The effect of ultraviolet light on the mechanical properties of PE and Polypropylen films. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 27 2457-24. 1982.
 15. Castro Cervantes. M. Desarrollo de laminas a base de PVC-Ixtle. Tesis. Facultad de Química. UNAM. 1983
 16. Crossman, D. Know your enemy: The weather and how to reproduce it in the laboratory. The Q-Panel Co.
 17. Canceco Mtz., M. Caracterización de resina de PVC por Cromatografía de Permeación en el Gel para fabricantes de películas plásticas. Tesis, Facultad de Química. 1983
 18. Polakowsky, N.H. Strength and structure of Engineering materials. Prentice-Hall, Inc. USA. 1966.
 19. S.P.P. Direc. Genl. de Estadística.
 20. Alarcon, D., Canceco, M.A., Garcia, A. Correlación de datos Experimentales viscosimétricos para PVC de Fabricación Natl. Determinación de las ctes. de Mark-Houwink. Memorias del XV Congreso Latinoamericano de Química. 1982.
 21. Delgadillo, G. Normalización de la resina de PVC y determinación de las variantes de operación en el proceso de manufactura. Tesis. Facultad de Química. UNAM. 1980
 22. Anónimo. Reporte Cia. Policyd. 1980
 23. Terón, J. Curso de Plásticos y Silicones II. Fac. de Quim.
 24. Nass, L. Encyclopedia of PVC I.W. Dekker, Inc. USA. 1979
 25. Waters Associates Inc. Data Module. Preliminary Instruction Manual Wilfors, M. USA. 1979
 26. P. de la A., Sánchez, A. Construction Materials based on recycle PVC. IX International Congress of Rheology. 1981.