

102  
29



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**Facultad de Química**

**ANALISIS DE ESTABILIZADORES Y  
LUBRICANTES ORGANO-METALICOS  
PARA COMPUESTOS DE CLORURO  
DE POLIVINILO**

**TRABAJO MONOGRAFICO**

**Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO**

**P r e s e n t a**

**Marco Antonio Sánchez Saldaña**

**México, D. F.**



**1985**

**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **C O N T E N I D O**

**I. INTRODUCCION**

**II. CONCEPTOS GENERALES**

**III. METODOS DE ANALISIS**

**IV. CONCLUSIONES**

**V. BIBLIOGRAFIA**

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

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

Los estabilizadores y lubricantes organometálicos para compuestos de PVC, son aditivos muy importantes en la formulación de compuestos, ya que sin su presencia en una fórmula sería prácticamente imposible procesar el PVC y obtener todos aquellos productos de los cuales de una u otra manera hacemos uso cotidianamente.

Todos los polímeros de PVC son susceptibles de ser degradados por la acción del calor y la luz. La degradación se manifiesta como un cambio de color y deterioro de las propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas.

La finalidad de los estabilizadores y lubricantes es ayudar a prevenir o reducir tal degradación y hacer más fácil el procesamiento del PVC.

Al elegir un estabilizador y un lubricante se deben considerar aquellos factores o requerimientos que puedan afectar las propiedades o características del producto y al proceso de transformación, ya que la adecuada selección de estabilizador y lubricante se traducirá finalmente en bajos costos, mejor procesabilidad y mayor productividad.

El objetivo de esta tesis es mostrar un panorama optativo acerca de los diferentes aditivos que intervienen en la formulación de compuestos de PVC y que a su vez redunde en un adecuado uso industrial de ellos.

De la misma manera el material reunido en el presente -

*trabajo pretende tener un carácter didáctico para el estudiante avocado en el área de los plásticos, ya que se trata de una recopilación de información y datos dispersos en artículos de revistas especializadas, boletines de los fabricantes y en libros a los cuales no es fácil tener acceso por disponibilidad y precio.*

*I I.   C O N C E P T O S   G E N E R A L E S*

## C L O R U R O   D E   P O L I V I N I L O

### A. USOS.

El PVC ( cloruro de polivinilo ) es el producto de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo a cloruro de polivinilo. La resina que resulta de esta polimerización es la más versátil de la familia de los plásticos; pues además de ser termoplástica, a partir de ella se pueden obtener productos rígidos y flexibles. Debido a sus diferentes procesos de polimerización se pueden obtener con el PVC compuestos en forma de polvo o granulados, plastisoles, soluciones y emulsiones, para a su vez llegar a obtener mediante su procesado un sinnúmero de productos terminados.

Además de su gran versatilidad el PVC es la resina sintética más compleja y difícil de formular y procesar, ya que además de un número importante de ingredientes requiere de un balance crítico de éstos para su transformación al producto final deseado. Actualmente hay una gran cantidad de productos procesados con PVC como por ejemplo:

### L. ALAMBRE Y CABLE.

Para conducción de energía eléctrica. Es una industria firmemente establecida con un mercado plenamente desarrollado, don de aun cuando no hay incrementos extraordinarios, sin embargo puede verse favorablemente afectada por los actuales programas habitacionales.

## 2. BOTELLAS.

Envases de aceite comestible, cosméticos, detergentes y productos industriales. Este es un producto con pocos años en el mercado ha experimentado gran crecimiento a base practicamente de una sola línea que es la de envase de aceite comestible pero que empieza a expandirse a la rama de los cosméticos. Ofrece una perspectiva favorable una vez que se logre su introducción en los mercados de café soluble, productos farmacéuticos, detergentes, bebidas carbonatadas y otros productos caseros, debido a la elevada producción observable de estos productos.

## 3. DISCOS FONOGRAFICOS.

Aparentemente es un mercado incierto, pues de no producirse éxitos musicales, las empresas disqueras no tienen buenas ventas. Sin embargo ha podido constatarse que las disqueras en conjunto tienen un número determinado de éxitos que permite a esta industria tener un sano incremento anual.

## 4. JUGUETES.

Muñecas y pelotas, principalmente. Es una industria de tipo estacional que ha experimentado buenos crecimientos debido a la introducción muy aceptada en el mercado mexicano de pelotas de plastisol y a que el mercado de muñecas disfruta de un crecimiento aceptable.

## 5. LOSETA.

Recubrimiento de pisos. Es una industria de crecimiento rítmico muy similar a la del mercado total de PVC. La loseta se u-

sa en lugares públicos, principalmente ya que no ha logrado la definición de su uso en casas habitación, por no reconocérsele sus cualidades de calidez, tacto, facilidad de conservación y durabilidad.

#### 6. PELICULA .

Es y ha sido el segmento de mercado que más consume PVC. El sector de película flexible esta bien desarrollado y tiene buen crecimiento. Su área de oportunidad se concentra en las películas rígidas y semirígidas para empaque tales como encojible y termoformable para formado al vacío; en lámina para tarjetas de crédito; mosaico de PVC termoformado sustituto del cartón; etc. En suma podemos llegar a afirmar que su futuro está en la industria del empaque.

#### 7. TAPIZ.

Tradicionalmente es un mercado irregular. Se cree que en el futuro tendrá un desarrollo rítmico y creciente. Cada día hay mejores materiales y diseños a base de recubrimientos espumados para las industrias automotriz, zapatera, la del vestido y de tapiz para pared.

#### 8. TUBERIA RIGIDA

Conducción de líquidos y gases. Es una industria que esta desarrollándose rápida y satisfactoriamente, con amplias posibilidades de crecimiento a base de sustituir pequeñas porciones de los enormes mercados de los materiales competitivos y debido a los amplios programas habitacionales y de servicios públicos. En el extranjero, es sin duda el sector de mayor crecimiento y con gran ventaja sobre los demás.

## 9. ZAPATOS.

Este mercado ha sido desde su inicio el de crecimiento más acelerado.

## 10. PERFILES.

Los perfiles rígidos gozarán de crecimiento de mercado muy favorable y lo será específicamente para los destinados a exteriores, como ventanas y perfiles debido a los programas habitacionales.

## 11. SEPARADORES.

Depende directamente del crecimiento del mercado automotriz y del de reposición de baterías. Por otro lado, hay varios materiales sustitutos que amenazan desplazarlo, por ejemplo el polipropileno.

## 12. RECUBRIMIENTO DE METALES.

El recubrimiento de metales con plastisol es reducido, rudimentario y aparentemente poco interesante para el industrial. Los recubrimientos por aspersión y lecho fluidizado aún no se aplican industrialmente en México.

## 13. PLASTILATA.

Es un mercado sumamente joven y el más nuevo de todos. Muy pronto justificará una mención como industria en la clasificación de los mercados de PVC. De crecimiento impresionante, la plastilata ha logrado sustituir aceleradamente al corcho,

debido primero, a sus mejores propiedades y segundo, a que el corcho ha sufrido una escasez y alza de precio.

#### 14. ENVASES POR ASPERSION.

Es un mercado pequeño que consiste en recubrir botellas de vidrio con plastisol. El envase sirve para contener cosméticos que serán aplicados por aspersión.

#### 15. INYECTADOS VARIOS.

Aquí se consideran todas las aplicaciones miscelaneas que se sirven del proceso de inyección para producir artículos varios. Tapas para licuadora, sillines para bicicleta, manubrios y otra multitud de piezas.

Todas las ramas de la industria consumen los productos de PVC, a continuación se citan los de mayor importancia.

#### INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCION.

tuberías y conexiones

pisos

marcos de ventanas

fachadas o exteriores

empaques para ventaneria

juntas de expansión

canceleria

tapis para muros

zoclo.

#### INDUSTRIA ELECTRICA.

alambre y cable en diferentes calibres

telefonía

cintas aislantes

placas para acumuladores  
clavijas para diversos aparatos y máquinas  
ductos y perfiles para conductores eléctricos.

**MAQUINARIA Y ADHESIVOS.**

película industrial y agrícola  
placas de protección en maquinaria  
adhesivos para tubería  
recubrimientos con resinas de solución  
recubrimientos de mangos de herramienta  
perfiles industriales.

**INDUSTRIA DEL TRANSPORTE.**

tapicería automotriz  
selladores  
filtros  
tableros  
tapetes  
recubrimientos anticorrosivos  
cubierta de techos.

**ENPAQUE.**

botellas  
películas flexibles y rígidas  
plastilata  
recubrimiento de latas.

**RECREACION.**

discos fonográficos  
pelotas  
muñecas  
artículos deportivos.

**PRODUCTOS DE CONSUMO GENERAL.**

zapatos y tenis  
mangueras para riego  
cortinas para baño  
tapicería para muebles  
maletines  
bolsas para sangre  
tarjetas de crédito

## B. METODOS DE PRODUCCION DE LA RESINA.

### 1. MATERIA PRIMA.

El monómero cloruro de vinilo



Figura No. 1. Monómero cloruro de vinilo.

es la materia prima que se utiliza para la obtención del poli cloruro de vinilo.

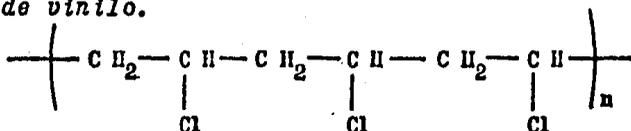


Figura No. 2. Policloruro de vinilo.

El cloruro de vinilo es un gas a temperatura ambiente, por lo que se maneja o se almacena en recipientes a presión. Mezclado con aire puede ser explosivo.

El cloruro de vinilo se obtiene industrialmente por medio de los siguientes procesos.

a. A partir del acetileno en reacción con ácido clorhídrico.



Figura No. 3. Obtención del monómero a partir de acetileno.

b. Por cloración del etileno para obtener 1,2 dicloroetano, el cual por descomposición catalítica produce cloruro de vinilo.

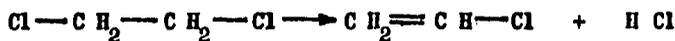


Figura No. 4. Obtención del monómero a partir de etileno.

c. Por oxiclорación del etileno para obtener 1,2 dicloroetano, y efectuar entonces el segundo paso del metodo b. Como se ilustra en la siguiente ecuación.

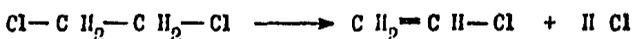
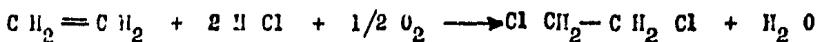


Figura No. 5. Obtención del monómero a partir de etileno.

## 2. POLIMERIZACION.

La polimerización del cloruro de vinilo empezó a ser estudiada a principios de siglo por varios investigadores. Ostromislensky en 1912, efectuó trabajos de polimerización utilizando luz solar. Klatte y Tollet en 1917, utilizaron peróxidos en lugar de luz solar para iniciar la polimerización. En 1937 Paul Flory explicó y clarificó la cinética de la polimerización.

La polimerización del cloruro de vinilo se lleva a cabo mediante una reacción vía radicales libres, la cual puede iniciarse ya sea por medio de la energía proveniente de una fuente natural (luz), de una artificial (bombardeo de electrones), o por un catalizador promotor de radicales libres.

Los iniciadores de radicales libres son compuestos químicos que poseen uniones débiles que se rompen fácilmente cuando son activados por calor. Ejemplo:

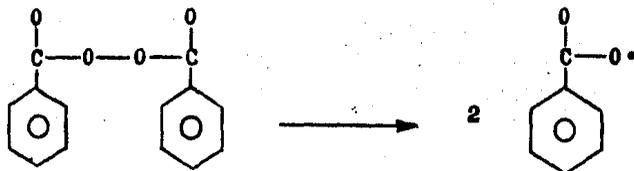


Figura No. 6. Formación de radicales libres.

Cuando el radical inicial ha sido formado, va atacando a monómeros similares, los cuales se adicionan en serie al rom-

perse la doble ligadura del cloruro de vinilo. La función radical subsiste mientras la cadena del polímero va creciendo - hasta el momento en el cual aparece la reacción de terminación, que puede ser el resultado de la combinación entre dos macrorradicales en un arreglo simétrico, o bien la unión asimétrica de dos macrorradicales, quedando un grupo olefínico al final de la cadena.

El proceso de polimerización incluye tres etapas:

a. **ETAPA DE INICIACION.** Involucra la formación de radicales libres a partir del iniciador (peróxido) y su adición al monómero.

Reacción de iniciación.

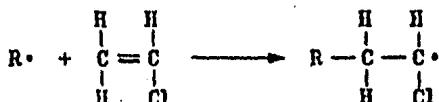


Figura No. 7. Formación de radicales libres.

b. **ETAPA DE PROPAGACION.** El radical libre producido es muy reactivo y reacciona muy rápidamente con el monómero insaturado para formar una cadena que crece.

Reacción de propagación

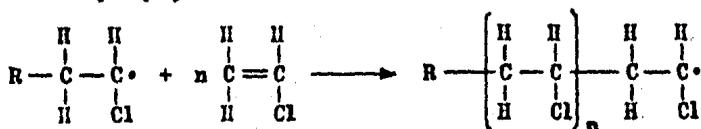


Figura No. 8. Formación de la cadena polimérica.

c. **ETAPA DE TERMINACION.** La reacción se termina mediante algunas reacciones que no forman radicales libres, ya que su concentración decrece.

Reacción de terminación.

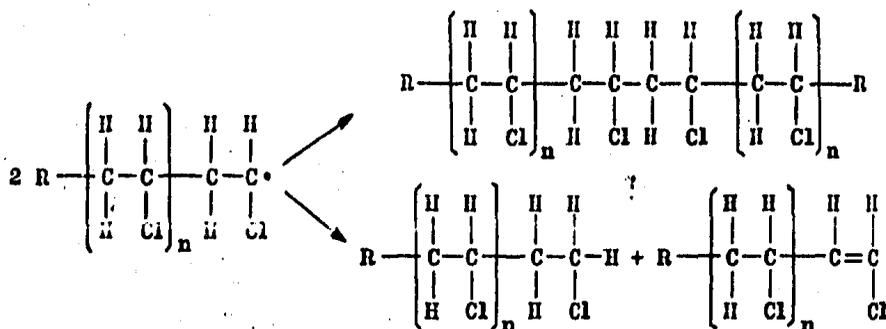
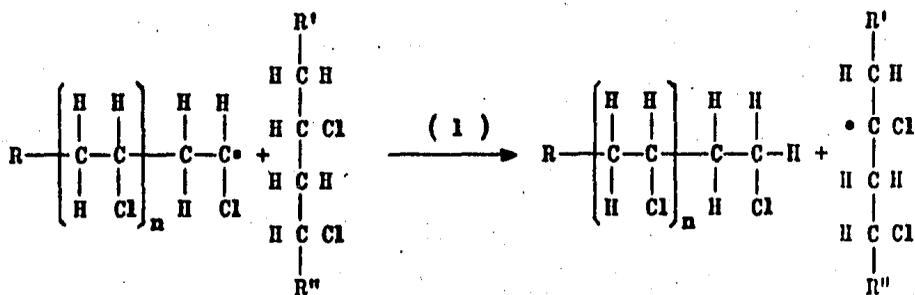


Figura No. 9. Reacciones que no forman radicales libres.

Se puede encontrar otras reacciones de terminación diferentes a las citadas, siendo éstas el resultado de un proceso de transferencia del radical, en donde el electrón libre es donado a una cadena polimérica ya existente, formándose, de esta manera, polímeros con cadenas ramificadas:



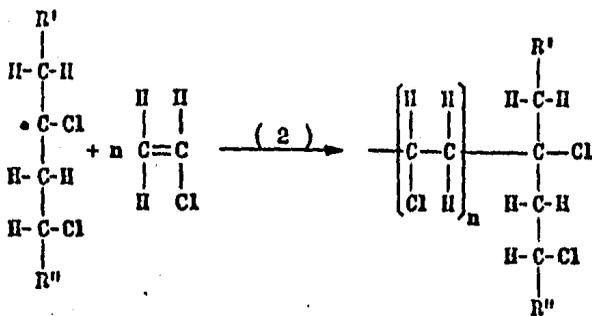


Figura No. 10. Formación de polímeros con cadenas ramificadas.

### 3. PROCESOS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACIÓN

El mecanismo de polimerización tipo cabeza-cola ha sido estudiado ampliamente por Bier y Kramer. En el proceso industrial de polimerización de cloruro de vinilo se utilizan catalizadores los cuales están seleccionados dependiendo del tipo de procedimiento de fabricación empleado, siendo los más usados los compuestos azo-alifáticos, peróxidos orgánicos y compuestos de peróxidos inorgánicos, incluyendo los sistemas Redox.

Los procesos industriales más importantes para producir el PVC son: Polimerización por emulsión, polimerización por suspensión, polimerización en masa, y polimerización en solución.

a. POLIMERIZACIÓN POR EMULSION. Entre los procesos de polimerización del PVC éste es el más antiguo, habiendo sido desarrollado originalmente para la obtención de butadieno. Este procedimiento consiste en emulsificar en agua el monómero por medio de agentes surfactantes y emulsificantes, tales como alquil sulfatos, sulfatos de alcoholes grasos, sales alcalinas o de amonio de ácidos grasos.

La polimerización se inicia por medio de un grupo donador de electrones, tales como el peróxido de hidrógeno, per-

sulfato de potasio o cualquier otro compuesto ( per ) soluble en agua. Cuando la reacción ha terminado el PVC obtenido como una dispersión fina donde los tamaños de partícula oscilan entre 0.1 a 0.5 micras, es separado del agua y secado, ya sea por aspersión o en secador rotatorio. El polímero seco aumenta su tamaño de partícula durante la operación de secado.

La fabricación de PVC por emulsión tiene el inconveniente de retener los aditivos usados durante la polimerización, y que consecuentemente, influirán en las propiedades de éste. El polímero así obtenido presenta mejores propiedades de procesabilidad, pero sin embargo, se ve afectado en su color inicial y en la absorción de humedad que se incrementa, mientras que la resistencia eléctrica disminuye, al grado de hacer que el PVC producido por este método, no sea apto en la fabricación de aislantes eléctricos.

Con el objeto de minimizar dichos inconvenientes, se puede mejorar la calidad del PVC producido por emulsión si se hacen lavados progresivos, incrementándose así su transparencia y estabilidad.

b. **POLIMERIZACION POR SUSPENSION.** Este proceso de polimerización se basa en hacer una dispersión del monómero de cloruro de vinilo en agua, formando pequeñísimas gotas por medio de una agitación enérgica. Ya hecha la suspensión se le adicionan aditivos del tipo de gelatinas, derivados de la celulosa, alcohol polivinílico, sales del ácido poliacrílico y copolímeros hidrofílicos del ácido maléico con estireno, acetato de vinilo o metil vinil éter con el objeto de estabilizar la dispersión y evitar que las pequeñas gotas formadas se aglomeren y rompan.

En este proceso, la polimerización se lleva a cabo dentro de las gotas de monómero de cloruro de vinilo en suspensión, utilizando como iniciador de reacción un catalizador organofílico promotor de radicales, siendo los más empleados el peróxido de benzilo, peróxido de laurilo, azo-isobutironitrilo y peróxido de carbonilo.

El PVC es obtenido en forma de granulos con tamaños que van de 10 a 100 micras, lo que facilita su separación por centrifugación. Durante este proceso la resina se sujeta a varios lavados obteniéndose un producto mucho más puro que los grados de emulsión. Contiene únicamente trazas de los aditivos de polimerización, dando un producto final de alta transparencia el cual no tiende a absorber humedad, resulta especialmente adecuado para artículos que requieren buena resistencia a la luz e intemperismo, con baja conductividad eléctrica.

La resina de PVC por suspensión tiene buenas propiedades de flujo y la partícula puede presentar varios grados de porosidad misma que es requerida para la fabricación del llamado compuesto seco por su mayor área de superficie interior, la que hace posible fabricar mezclas secas con buenas propiedades de flujo, aún cuando sean absorbidas grandes cantidades de plastificante.

c. **POLIMERIZACION EN MASA.** El cloruro de vinilo también es posible polimerizarlo en masa. El polímero no es soluble en el monómero y por lo tanto precipita en el curso de la reacción.

Cuando la reacción ha alcanzado un cierto grado, el polímero se separa del monómero obteniéndose en forma de polvo sin ningún proceso adicional. Únicamente se encuentran trazas de catalizador (generalmente un peróxido) y por lo tanto el PVC polimerizado por este proceso es particularmente adecuado para artículos transparentes. Su comportamiento térmico es similar al del PVC obtenido por suspensión.

d. **POLIMERIZACION EN SOLUCION.** En este proceso se utiliza un disolvente que contiene el monómero. El polímero que es insoluble en el disolvente precipita durante la polimerización facilitando su separación y secado. El proceso se emplea para producir copolímeros de gran uniformidad y con un rango estrecho en la distribución de peso molecular. La aplicación principal de estas resinas es en disoluciones para recubrimientos

cuya calidad y uniformidad puedan justificar su alto costo.

La longitud de las cadenas poliméricas obtenidas por cualquiera de los cuatro métodos descritos son desiguales, lo que significa un grado moderado de polimerización. El grado de polimerización está indicado por el valor *K* de la resina, siendo éste más alto, en cuanto más grande sea el peso molecular promedio en el PVC.

INDICE DE VISCOSIDAD ISO R/174	VALOR K		PESO MOLECULAR PROMEDIO ( M )
	DIN 53426	I C I	
60	50	47	40 000
73	55	51	48 000
89	60	55	62 000
105	65	60	74 000
122	70	64	89 000
138	75	69	107 000
156	80	73	129 000

Figura No. 11. Relación entre viscosidad y peso molecular promedio.

Mientras más alto sea el valor *K* más alto será el punto de reblandecimiento, la dureza mecánica y la estabilidad al calor, mientras que la elasticidad se verá disminuida.

El PVC comercial tiene comunmente los siguientes valores

*K* :

50 - 60 Para láminas calandreadas rígidas, moldeo por inyección y soplado.

60 - 68 Para extrusión sin plastificante.

70 - 80 Para PVC flexible.

#### 4. CLORURO DE POLIVINILO MODIFICADO.

El cloruro de vinilo también puede ser copolimerizado con otros componentes insaturados, obteniéndose así una variedad muy grande de productos, dependiendo del tipo y cantidad del monómero usado. Los copolímeros producidos con cloruro de vinilideno, éteres vinílicos y fumáricos, ésteres de los ácidos acrílicos o maléicos, son conocidos como PVC "plastificado internamente".

Los copolímeros tienen una mejor procesabilidad que el PVC, aunque en algunos casos se presenta el inconveniente de que el punto de reblandecimiento es menor.

El desarrollo más reciente es la polimerización por inserción ( Polimerización Graff ) en donde a la cadena del polímero previamente formado se le insertan monómeros o polímeros, obteniéndose así productos heterogéneos con una infinidad de propiedades dependiendo del polímero original y de los monómeros o polímeros insertados. Se obtienen polímeros con alta resistencia al impacto cuando se inserta el cloruro de vinilo en polímeros como hule natural, poliacrilonitrilo o polibutadieno.

Poliblend es un término utilizado indistintamente para las mezclas de polímeros combinados por medio de uniones secundarias, como por ejemplo, poliblend de PVC- polietileno clorado , PVC - copolímeros de etileno. Estos copolímeros modificados de alto impacto, pueden ser producidos en una amplia gama de propiedades mecánicas.

Los modificadores de impacto que se adicionan al PVC en pequeñas cantidades son polímeros de alto peso molecular basados principalmente en:

Acrlonitrilo - butadieno - estireno

Metacrilato - butadieno - estireno

Resinas acrílicas

Polímeros insertados con cloruro de vinilo y copolímeros de etileno acetato de vinilo ( EVA ) .

Estos aditivos no solamente actúan aumentando la resis--

tencia al impacto, sino también mejoran las propiedades de flujo del compuesto, por lo que muy a menudo son utilizados para lograr este propósito.

El cloruro de polivinilo también puede ser modificado por medio de tratamientos químicos después de la polimerización, siendo el más importante la cloración. El PVC pos-clorado incrementa su punto de reblandecimiento en relación al aumento de contenido de cloro, pero sin embargo la procesabilidad se ve afectada.

## C. ADITIVOS QUE INTERVIENEN EN LA FORMULACION

Son varias las materias primas que entran en la formulación de los compuestos de PVC: resina, estabilizador, plastificante, lubricante, carga, pigmento, ayuda de proceso, modificador de impacto, absorbedor de rayos ultravioleta, espumante, modificador de viscosidad, agente antiestático, solvente etc.

### 1. RESINAS DE PVC

Existe en el mercado una gran variedad de resinas cuyas propiedades van cambiando conforme a su peso molecular, o como comunmente se le llama, su viscosidad inherente. Este cambio en propiedades sigue una línea de conducta establecida, de tal forma que podemos enunciar en forma general que conforme el peso molecular va subiendo; las propiedades físicas de tensión, elongación, compresión, etc. van mejorando; la resistencia química a los solventes álcalis y ácidos va aumentando; la estabilidad térmica es mayor; el punto de fusión es superior; la procesabilidad se hace más difícil; la resistencia al envejecimiento es menor y la absorción de plastificante a una dureza dada es mayor.

Una forma sencilla de identificar la resina es mediante su valor K, que es una forma práctica de presentar su viscosidad inherente. Comercialmente los valores K van de 47 a 73 unidades, conforme aumenta el valor K aumenta la viscosidad. Esta es una valoración muy común.

Por lo tanto, tenemos que para la formulación de un compuesto para un producto determinado, es necesario seleccionar las resinas conforme a los requerimientos en propiedades físicas finales, flexibilidad, procesabilidad y aplicación.

## 2. ESTABILIZADORES

Se puede clasificar como el único ingrediente indispensable en la formulación de un compuesto de PVC. Es importante mencionar que es el único ingrediente con el cual reacciona durante la fabricación del compuesto y su procesado: que seguirá en cierta forma reaccionando durante la vida útil del producto, retardando la degradación que el calor y la luz producen en el producto.

a. **CLASIFICACION.** Los estabilizadores pueden ser sales organo metálicas de bario cadmio y zinc en forma de líquidos o polvos, mercapturos y carborilatos de compuestos organoestánicos en forma de líquidos o polvos, jabones y sales de plomo, líquidos o polvos, combinaciones de estearatos de calcio y zinc no-tóxicos; epoxis y algunos más que contienen nitrógeno.

En forma general, para la producción de materiales flexibles, calandreados, extruidos, moldeados y plastisoles se usa comúnmente estabilizadores de bario-cadmio y zinc. Los compuestos rígidos generalmente son estabilizados con compuestos organoestánicos o jabones y sales de plomo. Los compuestos eléctricos, aunque son flexibles, deben estabilizarse con plomo por la baja conductividad de éstos. Aunque existen nuevas tendencias para hacerlo con estabilizadores líquidos de bario cadmio.

b. **PROPIEDADES.** Es importante mencionar que el zinc, a pesar de ser estabilizador, en circunstancias especiales tiene efectos perjudiciales. Algunas resinas son más sensitivas que otras al zinc, así como que este no es tan efectivo en presencia de fosfatos y plastificantes derivados de hidrocarburos clorados.

### 3. PLASTIFICANTES

Un plastificante es una sustancia incorporada a un material ( usualmente un plástico o un elastómero ) para incrementar su flexibilidad y su facilidad de proceso. Un plastificante puede disminuir la viscosidad de fundido, la temperatura de transición vítrea o el modulo elástico del producto.

a. PROPIEDADES. En general, los plastificantes son ésteres de alto punto de ebullición, que modifican un plástico o un elastómero, proporcionando los siguientes beneficios:

- a.1. Disminuyen la temperatura de proceso de un polímero por debajo de su temperatura de degradación.
- a.2. Facilitan el procesamiento y utilización de un producto.
- a.3. Modifican las propiedades de uso.

b. REQUISITOS DE UN PLASTIFICANTE. Las propiedades para un plastificante ideal se resumen a continuación:

- b.1. Debe ser efectivo como plastificante y proporcionar el efecto de blandura requerido.
- b.2. Debe ser compatible con otros aditivos.
- b.3. Su volatilidad debe ser baja durante el procesamiento y en el uso del producto.
- b.4. No debe emigrar hacia otros materiales en contacto con el producto terminado.
- b.5. Debe ser resistente a la degradación por luz y/o calor.
- b.6. Debe ser resistente a la extracción.
- b.7. No debe manchar ni decolorar.
- b.8. Debe ser no-tóxico.
- b.9. Debe poseer un equilibrio adecuado entre propiedades y la relación precio/rendimiento.
- b.10. Debe conferir propiedades especiales como: flexibilidad a baja temperatura, resistencia a la flama, resistencia a alta temperatura.

c. CLASIFICACION. Existen diferentes criterios para clasifi--

car a los plastificantes. Los más aceptados son:

- c.1. Por su composición química.
- c.2. De acuerdo a miscibilidad y compatibilidad, como primarios y secundarios.
- c.3. Por usos específicos.
- c.4. Por clasificación monomérica o polimérica.

#### d. CLASIFICACION POR COMPOSICION QUIMICA

d.1. FTALATOS. Se producen por reacción de anhídrido ftálico y alcoholes, desde dimetilo hasta ditridecilo. Este tipo de plastificantes son de los de mayor consumo dentro de la industria de PVC. Estos tienen las siguientes propiedades: Cadena de longitud corta. Poseen alta volatilidad, excelente poder de solvatación, deficientes propiedades de baja temperatura. Tipos: DMP, DEP, DBP.

Cadena de longitud media. Optima eficiencia de plastificación aceptables propiedades de flexibilidad a bajas temperaturas, aceptable nivel de volatilidad. Tipos: DOP, DIOP, DHP.

Cadena de longitud larga. Se disminuye la eficiencia de plastificación y el poder de solvatación; la volatilidad es baja. Tipos: DIDP, DTDP.

d.2. FOSFATOS. Imparten resistencia a la flama y tienen buen poder de solvatación y compatibilidad. Deficientes propiedades a baja temperatura y estabilidad al calor y a la luz.

d.3. ADIPATOS, AZELATOS, SEBACATOS. Proporcionan muy buena flexibilidad a baja temperatura.

d.4. TRIMETILATOS. Baja volatilidad, buena flexibilidad a baja temperatura, resistencia a la extracción, baja viscosidad, y eficiencia relativamente buena.

d.5. POLIMERICOS. Generalmente poseen alta viscosidad, muy baja volatilidad, alta resistencia a la extracción y migración. Su comportamiento en condiciones de baja temperatura es deficiente.

d.6. EPOXIDADOS. Son productos que actúan como plastificantes y como estabilizadores en base a sinergismo. Los más conocidos son: aceite de soya y linaza.

Poseen baja volatilidad buena resistencia a la intemperie en compuestos flexibles.

d.7. PARAFINAS CLORADAS. Son plastificantes secundarios utilizados para reducir costos y conferir resistencia a la flama.

d.8. OTROS GRUPOS. Existen otros grupos de plastificantes especiales cuya utilización es más limitada por razones de disponibilidad, precio y propiedades. Dichos grupos son: butiratos, benzoatos, citratos, glicolatos y tereftalatos.

#### 4. LUBRICANTES.

El uso de lubricantes en compuestos de PVC es uno de los aspectos más importantes a considerar al planear una formulación, sobre todo en compuestos rígidos.

El uso correcto de ellos solo produce un efecto mínimo en las propiedades físicas del producto terminado. Un exceso puede causar rotura o fragilidad, disminución en la resistencia a la tensión y exudación o migración hacia la superficie. El propósito principal que se persigue al adicionar un lubricante es facilitar el procesamiento, el control del proceso y evitar que el compuesto fundido se adhiera a las partes metálicas del equipo durante el proceso de moldeo.

a. CLASIFICACION. Los lubricantes se dividen en internos y externos. Existe lubricación interna, la cual se obtiene con ácido esteárico, estearatos metálicos y ésteres de ácido graso.

Lubricación externa se obtiene mediante el uso de aceites parafínicos, ceras parafínicas y polietilénos de peso molecular bajo.

Los lubricantes internos contribuyen a bajar las viscosidades de la fusión y a reducir la fricción entre las moléculas. Los lubricantes externos funcionan esencialmente emigrando hacia la superficie, donde reducen la fricción del plástico fundido y las paredes metálicas del equipo de proceso. Esta particularidad es empleada para impartir propiedades fina-

les al producto, como la de anti-adherencia. De entre todos - los lubricantes, el ácido estedrico es con mucho el más empleado. Algunos lubricantes internos proporcionan también lubricación externa. Este aspecto se tratará con más detalle en el capítulo de lubricantes.

## 5. CARGAS

Las cargas se usan con objeto de reducir costos, impartir opacidad y modificar ciertas propiedades finales, como por ejemplo, la resistencia a la abrasión, al rasgado etc. El uso de estos materiales ofrece ventajas y desventajas.

a. VENTAJAS. Dependiendo del tipo de cargas:

- a.1. Mejoran la resistencia al aislamiento.
- a.2. Mejoran la resistencia al impacto.
- a.3. Mejoran la resistencia a la luz ultravioleta.
- a.4. Control de brillo.
- a.5. Reducen depósitos grasos en equipo de proceso.
- a.6. Reducen la adherencia de la resina en equipos de proceso.

b. DESVENTAJAS.

- b.1. Incrementan la densidad relativa.
- b.2. Afectan a las propiedades físicas y químicas.
- b.3. Disminuye la resistencia a la abrasión.
- b.4. Incrementan la viscosidad de fundido.
- b.5. Desgaste de equipo por abrasión.

c. REQUISITOS. Las características deseables que debe reunir una carga, se resumen en los siguientes incisos:

- c.1. Alto grado de uniformidad, con tamaño de partícula pequeño de 3 a 5 micras.
- c.2. Debe estar libre de impurezas que puedan afectar propiedades del compuesto.
- c.3. No deben ser abrasivas.
- c.4. De fácil dispersión y procesabilidad.

c.5. Bajo nivel de absorción de plastificante y de humedad.

c.6. Disponibilidad y bajo costo.

c.7. Máximo alcance de propiedades deseables .

d. CLASIFICACION. Las cargas se pueden clasificar de acuerdo a sus características químicas y físicas en : inorgánicas y orgánicas; las que a su vez, se pueden clasificar en fibrosas y no fibrosas. En el siguiente cuadro se resumen los tipos de cargas más comunes, de acuerdo a la clasificación mencionada.

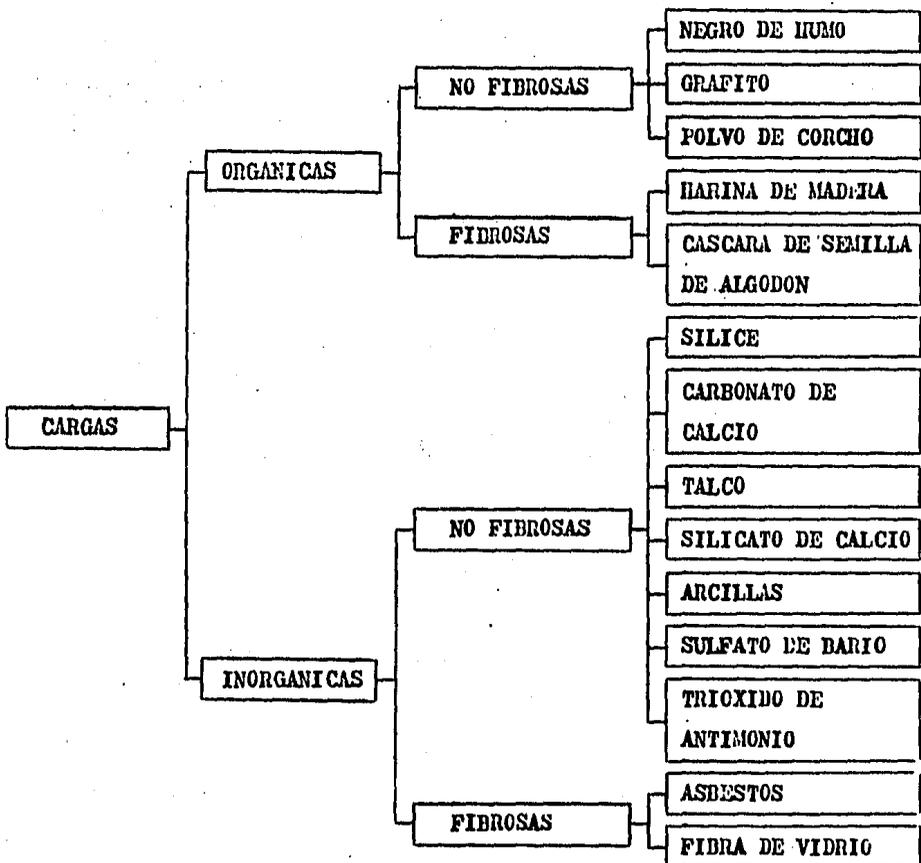


Figura No. 12. Clasificación de cargas.

## 6. PIGMENTOS.

Los compuestos de PVC tanto plastificados como rígidos, se presentan en color natural y pigmentados. Aun cuando la pigmentación del PVC es relativamente sencilla, la elección adecuada del pigmento tendrá que efectuarse de acuerdo a condiciones de proceso y uso.

a. **REQUISITOS.** Los más importantes que deben cumplir los pigmentos para ser utilizados son:

a.1. Buena estabilidad al calor.

a.2. Estabilidad al medio ambiente.

a.3. No deben emigrar hacia la superficie o hacia otros materiales.

a.4. Estabilidad a la luz.

b. **CLASIFICACION.** Los pigmentos pueden clasificarse en dos categorías:

b.1. **Inorgánicos.** En este grupo se incluye el bióxido de titanio ( rutilico y anatásico ) óxido de cromo, azul ultramarino, molibdato naranja. Estos pigmentos se caracterizan por su excelente resistencia al calor, alta opacidad, buena estabilidad a la luz y a la intemperie; baja absorción de plastificante y se dispersan con facilidad.

Debido a su insolubilidad, generalmente resisten el sangrado, la migración y la extracción.

b.2. **Orgánicos.** En estos pigmentos se incluyen ftalocianinas, quinonas y bencidinas. Aun cuando los pigmentos orgánicos tienen un precio mayor que los inorgánicos, son pigmentos de tonalidad más intensa y de menor densidad lo cual reduce la diferencia en precio. Proporcionan excelente brillo y su transparencia es superior a los inorgánicos; sus propiedades dieléctricas también son superiores aunque su resistencia al calor es inferior. Tienen mejor absorción de plastificante. También presentan tendencia a migrar al estar en contacto con superficies con efecto solvente y mediante la exudación de plas

tificantes y lubricantes. También presentan mayor tendencia a dejar depósitos grasos en las partes metálicas del equipo de proceso.

### c. PROPIEDADES.

c.1. Resistencia al calor. Los compuestos de PVC son procesados a temperaturas comprendidas entre los  $160^{\circ}\text{C}$  y  $210^{\circ}\text{C}$ . Ello implica que los pigmentos quedan sometidos a condiciones drásticas de proceso por lo que se requiere un comportamiento de alta resistencia al calor.

c.2. Resistencia a la luz solar. La resistencia de los pigmentos a los efectos de la luz solar es difícil de predecir -- sobre todo a largo plazo. Por ello para tales condiciones se requiere evaluarlos por exposición ambiental o en aparatos. -- Los pigmentos con mejor resistencia a la luz solar son : rojos, cadmio, naranja, amarillos , ftalocianinas de color verde y azul . Los pigmentos inorgánicos generalmente son superiores en estabilidad a la luz y resistencia a la intemperie.

c.3. Resistencia a la migración. La migración de algunos pigmentos hacia la superficie de un producto se identifica como migración, bronceado u hollín . Esta migración se puede observar pasando una franela blanca sobre la superficie del -- producto, y se atribuye a una incompatibilidad del pigmento -- con algún aditivo o a la solubilidad en otro componente como plastificante o lubricante con los que es incompatible.

Otro tipo de migración se conoce como sangrado, que también está en función de la compatibilidad en el compuesto y -- la facilidad de extracción de otra superficie en contacto con el producto.

## 7. AYUDAS DE PROCESO .

Estos materiales se usan principalmente en la formulación de compuestos rígidos. Como su nombre lo indica, ayudan al proceso en forma similar a un lubricante interno. En general son -- acrílicos que hacen el procesamiento más suave, dando un --

mejor acabado y una fusión más rápida y temprana, pero aumentando la viscosidad de la fusión.

El procesamiento de compuestos vinílicos rígidos basados en resinas homopolímeros de PVC de alto peso molecular es extremadamente difícil, ya que debido a su poca resistencia en caliente y cohesión a las temperaturas de proceso, no fluye uniformemente a través del equipo. Asimismo se localizan frecuentemente imperfecciones en la superficie, tales como líneas de flujo o fracturas del material fundido en productos extruidos o calandreados.

Estos modificadores ayudan a eliminar las imperfecciones en la superficie, mejorando las características de flujo de los compuestos vinílicos, además tienen las siguientes ventajas.

#### **a. VENTAJAS:**

- a.1. Producción de mezclas fundidas altamente homogéneas.
- a.2. Se dispersan fácilmente en mezclas secas.
- a.3. Procesado fluido y uniforme del PVC en los diferentes tipos de equipo de proceso.
- a.4. Proporcionan excelente resistencia al desgarre en caliente, cohesión, superficie lisa, brillante, libre de perforaciones, líneas de flujo y fracturas.
- a.5. Permiten el moldeo de partes termoformadas y formadas al vacío de diseño profundo.
- a.6. Ayudan a eliminar depósitos grasos en moldes y piezas metálicas.
- a.7. Incrementan el rendimiento y mejoran la eficiencia total en extrusoras y calandrias.
- a.8. No modifican las propiedades físicas y químicas del PVC.
- a.9. Disminución del tiempo de fusión en compuestos rígidos.

#### **8. MODIFICADORES DE IMPACTO**

Los productos de PVC normalmente se utilizan a temperatura ambiente, esto es, por debajo de la temperatura de transición

vítrea. En estas condiciones quedan expuestos a roturas mostrando con ello deficiencia en la resistencia al impacto.

Ya que la resistencia al impacto es una característica vital para algunos productos como botellas, piezas inyectadas productos para construcción de uso exterior, etc., la deficiencia mencionada se resuelve mediante la adición de modificadores de impacto, los cuales tienen la habilidad de absorber el choque sin fractura, debido a que se deforman y disipan la energía de impacto.

Los plastificantes mejoran la resistencia al impacto pero proporcionan suavidad o flexibilidad por lo tanto, se descartan para sistemas rígidos. Por otra parte, a niveles de 1 a 20 partes se produce el efecto anti-plastificante que afecta adversamente la resistencia al impacto.

El índice de refracción del modificador debe ser similar al de la resina para obtener productos transparentes.

La resistencia al impacto puede verse afectada aún con modificador, por las condiciones de mezclado y procesamiento.

El peso molecular de la resina es un factor que influye en la resistencia al impacto.

#### **a. TIPOS DE MODIFICADORES DE IMPACTO.**

- a.1. Resina ABS. Generalmente se utilizan para productos opacos. Su utilización comercial es reducida.
- a.2. Resinas MBS. Son polímeros de metacrilato de metilo-butadieno-estireno. Son los más usados en compuestos para botellas y productos rígidos no expuestos a la intemperie.
- a.3. Polímeros acrílicos. Son productos que se pueden utilizar en compuestos para botellas y en productos no expuestos a la intemperie.
- a.4. Polietileno clorado. Para uso en productos opacos con propiedades de resistencia a la intemperie.
- a.5. Copolímero EVA. Muy usado en Europa para marcos de ventanas por su alta resistencia a la intemperie.

## 9. ABSORBEDORES DE LUZ ULTRAVIOLETA

La luz en la región de los rayos ultravioleta tiene una fracción donde hay suficiente energía de activación como para romper las ligaduras del PVC. Es debido a esta fracción con energía de activación que todo material, sin excepción, envejece, se amarilla y en suma, se degrada. Por ello se emplea en algunas formulaciones de PVC agentes absorbedores de rayos ultravioleta a fin de retardar el amarillamiento, puesto que el evitarlo permanentemente no es posible.

Los más usados están hechos a base de benzofenonas, benzotriazoles y derivados del ácido salicílico.

La mayoría de los pigmentos inorgánicos absorben radiación ultravioleta y actúan como agentes filtrantes. El negro de humo es el más común y el más efectivo de este grupo, pero el color representa un problema en muchos casos.

Otros tipos de pigmentos inorgánicos son: el dióxido de titanio y el óxido de zinc. Estos también se ven limitados en su uso como absorbedores de luz ultravioleta y son usados en sistemas traslúcidos y opacos.

Cuando se pueden usar altos niveles de pigmentos inorgánicos el uso adicional de absorbedores de luz ultravioleta no es necesario.

## 10. RETARDANTES DE FLAMA

El PVC por su alto contenido de cloro posee la propiedad inherente de no propagar la flama, sin embargo, en compuestos plastificados dicha propiedad se ve afectada. Para subsanar tal problema, se pueden adicionar parafinas cloradas, plastificantes del tipo fosfato y trióxido de antimonio.

## 11. ESPUMANTES

Los agentes espumantes o esponjantes son productos empleados para formar materiales con baja densidad y con efectos y propiedades celulares. Muy usados en recubrimientos de tela para tapicería.

Para fabricar espuma se emplean principalmente plastisoles aunque también es posible elaborarlos a partir de calandreo con resina de suspensión.

Existen dos tipos de espumas para la formulación de PVC: la química y la mecánica. La primera usa un producto químico orgánico que a cierta temperatura se descompone y desprende dióxido de carbono o nitrógeno, y se forma la célula o burbuja. La espuma mecánica se produce exclusivamente con plastisoles y consiste en bajar la tensión superficial a tal grado que con agitación enérgica se forme la espuma o burbuja deseada.

Para el espumado químico, comúnmente se emplean azodicarbonamidas y para el espumado mecánico se usan silicones. Existe también el PVC celular que es rígido y sigue principios similares de formulación aunque muy diferentes de proceso.

## 12. MODIFICADORES DE VISCOSIDAD

Su aplicación es exclusiva para plastisoles y se emplean para bajar, regular y conservar la viscosidad de éstos, ya que los plastisoles con el tiempo incrementan su viscosidad a niveles no adecuados de operación. Estos modificadores son esencialmente surfactantes que imparten por naturaleza efectos lubricantes y son comúnmente del género de los ésteres grasos del etilen-glicol.

### 13. ANTIESTATICOS

Son productos empleados en la formulación de PVC con objeto de reducir las cargas estáticas en los discos fonográficos y evitar la adherencia de partículas de polvo en la superficie. Químicamente, los productos empleados son surfactantes iguales a los modificadores de viscosidad.

### 14. FUNGICIDAS

Estos productos como los anteriores no son muy empleados en nuestro medio ya que éste no es muy propicio para la procreación de hongos. Se han usado en la formulación de tapiz para pared, producto donde esa protección si es necesaria. En vista de que los compuestos organoestanosos tienen propiedades fungicidas y propiedades estabilizadoras, los compuestos trialquil estanosos se usan para este objeto. Los fungicidas mercuriales son poco usados.

### 15. SOLVENTES

Se usan principalmente para la formulación de organosoles, es decir, plastisoles con solvente, así como para la regulación de la viscosidad de los plastisoles.

Comúnmente son mezclas de MEK, MIBK y otros como toluol xilol etc.

## D. PROCESOS PARA OBTENER PRODUCTO TERMINADO

Con el objeto de que el PVC pueda ser procesado es indispensable la preparación del compuesto adecuado.

Para la preparación de compuestos a partir de resinas de suspensión es indispensable la operación de mezclado, la cual se lleva a cabo en un recipiente que tiene agitación o mezcla y temperatura controlada mediante una chaqueta que en su interior puede contener el líquido calefactor. El orden común de adición al mezclador es: resina, plastificante, estabilizador, lubricante, compuestos, pigmentos y demás.

Para la obtención de compuestos de resina de pasta se emplea un mezclador abierto con agitación a temperatura ambiente. El orden de adición es similar al de mezclado anterior, y de esta operación se obtiene una especie de mezcla llamada - plastisol.

En la formulación de plastisoles se pueden usar resinas de suspensión, o resinas de mezclado como sustitutos parciales de las resinas de pasta, con objeto de controlar viscosidades o bajar costos.

El plastisol se emplea en los procesos de recubrimiento de metales, recubrimiento de tela, moldeo rotacional, por vaciado y en moldeo por inmersión.

Una vez que de la mezcla se ha obtenido el compuesto en polvo o granulado o el plastisol, se pasa al procesamiento para obtener los productos terminados que se deseen. Además de los procesos mencionados arriba, extrusión, inyección, soplado, compresión o prensado y otros más especializados como el de sinterización, lecho fluidizado y aspersión.

### 1. CALANDREO

A partir de este proceso se producen principalmente películas y láminas (flexibles y rígidas, transparentes y opacas, es-

pumadas, encojibles y orientadas, con y sin carga, con y sin pigmento etc. ), en grandes volúmenes, empleando principalmente resinas de suspensión, homopolímeros o copolímeros.

El proceso en sí consiste en hacer pasar el compuesto de PVC por un juego de tres o más rodillos de considerable dimensión, alimentándose el compuesto previamente molido para que por rotación y compresión se forme la película o lámina, según el espesor deseado.

## 2. EXTRUSION

El equipo es original de la industria hulera, y consiste en un tornillo sinfín dentro de un barril, en cuyo extremo se encuentra un dado que da forma a un sinnúmero de perfiles rígidos y flexibles, tales como cintas, cordones, mangueras, tubos rígidos, perfiles rígidos para ventanas, puertas, cancelería etc. En este equipo también se obtienen mediante un dado plano películas y láminas similares a las obtenidas por calandreo, aunque en dimensiones y volumen de producción menor.

En este proceso se emplean exclusivamente resinas de suspensión homopolímeros y copolímeros.

## 3. INYECCION

Este proceso también requiere casi exclusivamente las resinas de suspensión, aunque hubo equipo diseñado para emplearse con plastisol. Consiste en un tornillo sinfín que empuja el compuesto de PVC fundido hacia un molde que debe ser completamente llenado.

A partir de este proceso se fabrica una gran cantidad de artículos como tapas para licuadoras, goggles, manubrios de bicicleta, conexiones para tubería rígida etc. pero principalmente para calzado completo y zapato tenis, productos de gran demanda.

#### 4. SOPLADO

Es un proceso combinado de extrusión y soplado para producir artículos huecos, donde se utiliza el mismo principio que para la producción de botellas de vidrio. Es un proceso crítico e interesante para compuestos a base de homopolímero de suspensión.

#### 5. COMPRESION O PRENSADO

Este es un proceso poco común, empleado principalmente para la fabricación de discos fonográficos; consiste en un molde de dos partes con calefacción propia que accionado por presión, forma el producto deseado. En este proceso se emplea resina de suspensión copolímero.

El termoformado se puede considerar dentro de este apartado. Es un proceso por el cual se producen formas, empaques, cápsulas, etc., a partir de películas acabadas que se moldean por vacío, compresión y calor.

#### 6. RECUBRIMIENTO

A través de un par de rodillos se hacen pasar el soporte, que puede ser papel o tela de diferentes tipos. En él se vierte el plastisol, cuyo espesor es regulado por los rodillos o por cuchillas. El soporte recubierto se hace pasar a través de un horno horizontal eléctrico o de flama, donde se lleva a cabo el proceso de curación.

Mediante un proceso similar pero usando papel siliconado y el soporte seleccionado, se puede producir el recubrimiento espumado para tapicería de muebles y automotriz.

## 7. INMERSION

El molde caliente se sumerge en el plastisol, el cual se adhiere al molde y por efecto de la temperatura toma la forma del objeto deseado. Posteriormente se aplica más temperatura para el curado final.

Los productos típicos de este proceso son los guantes y las parrillas para secado de lora.

## 8. VACIADO

El molde caliente es llenado y vaciado formando una película cuyo espesor depende de la temperatura del molde. Posteriormente se aplica más temperatura para que la película cure adecuadamente y se extrae a mano el objeto moldeado.

Los productos típicos de este proceso son las cabezas de muñeca.

## 9. MOLDEO ROTACIONAL

Al molde frío se le pone una cierta cantidad de plastisol y se le cierra herméticamente. Se coloca dentro de un horno, donde el artículo se forma por medio de aplicación de calor y rotación al molde.

Es un proceso adecuado para organosoles y plastisoles, se utiliza principalmente en la producción de pelotas y figuras de vinilo flexibles.

## 10. SINTERIZACION.

Este es uno de los procesos más especializados. Se utiliza para la producción de separadores de batería, en donde las partículas de resina se unen por fusión calórica en sus pun

tos de contacto, formando una lámina delgada de buena flexibilidad y de gran porosidad.

Este es un proceso único donde el PVC no se formula como compuesto y no requiere de estabilizador sino que sólo se emplean resinas de suspensión y pasta.

## 11. LECHO FLUIDIZADO

Este es otro proceso muy especializado que se utiliza para recubrir objetos metálicos empleando energía calorífica para lograr adherencia al metal y formar una película protectora. Se usa normalmente resina de masa estabilizada.

## 12. ASPERSION

Este proceso está en vías de desarrollo. Se aplica mediante pistolas parecidas a las de pintura por aspersión, como películas protectoras de metal. Es un proceso nuevo donde se emplea principalmente la resina de masa estabilizada.

## ESTABILIZADORES

### A. DEGRADACION DEL PVC

Todos los polímeros de cloruro de vinilo son susceptibles de degradación por acción del calor y la luz. La degradación se manifiesta como un cambio de color y/o una deterioración de las propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas. La finalidad de los estabilizadores al calor es ayudar a prevenir o reducir tal degradación.

Existen dos procesos diferentes en la degradación del polícloruro de vinilo, la degradación térmica ( termólisis ), que se presenta durante el procesamiento a temperaturas elevadas y la degradación luminosa ( fotólisis ), la cual forma parte del proceso de envejecimiento del producto.

#### 1. TERMOLISIS

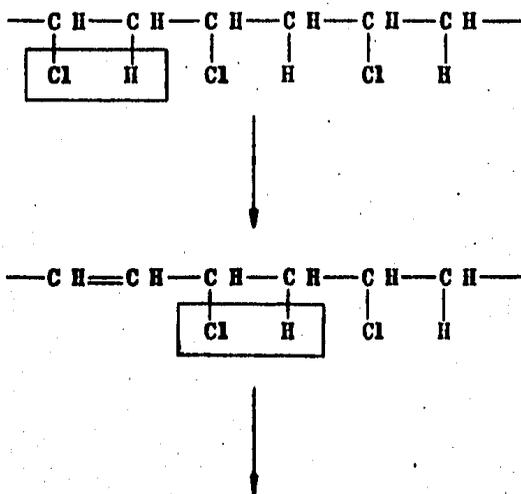
Es bien sabido que el calor afecta al PVC. Este proceso de degradación va acompañado de cambios típicos en el color y conforme éste aumenta las propiedades físicas se deterioran, aumentando la fragilidad del material hasta el punto en el cual el PVC se desintegra.

Existe una gran cantidad de literatura relativa a la causa y efectos de la degradación del PVC, la cual coincide en sus fundamentos, si bien presenta divergencias en los detalles, a continuación se presenta un resumen de los factores

involucrados en la termólisis del PVC.

a. **DESHIDROCLORACION.** Sin lugar a duda la reacción más importante en el proceso de degradación es la formación de ácido clorhídrico, una característica notable de esta reacción es la forma de inicio en un punto determinado de la macromolécula. propagándose posteriormente como una reacción en forma de zipper ( reacción zipper ). Esta tesis que se remonta hasta Maruel, ha sido confirmada en trabajos posteriores, particularmente por las mediciones electrospectroscópicas de Braun. Las cadenas poliénicas formadas en este proceso de deshidrocloración alcanzan valores superiores a 30 dobles ligaduras conjugadas, en donde aquellas que contengan más de siete secuencias poliénicas ya presentan color.

Sin embargo estas cadenas de secuencias poliénicas, no explican satisfactoriamente la severa coloración que presentan incluso productos con una ligera deshidrocloración. Existe otra razón para dicha coloración aparte de las secuencias poliénicas, ésta es que los políenos superiores son de carácter básico y por lo tanto capaces de formar sales del tipo carbonio.









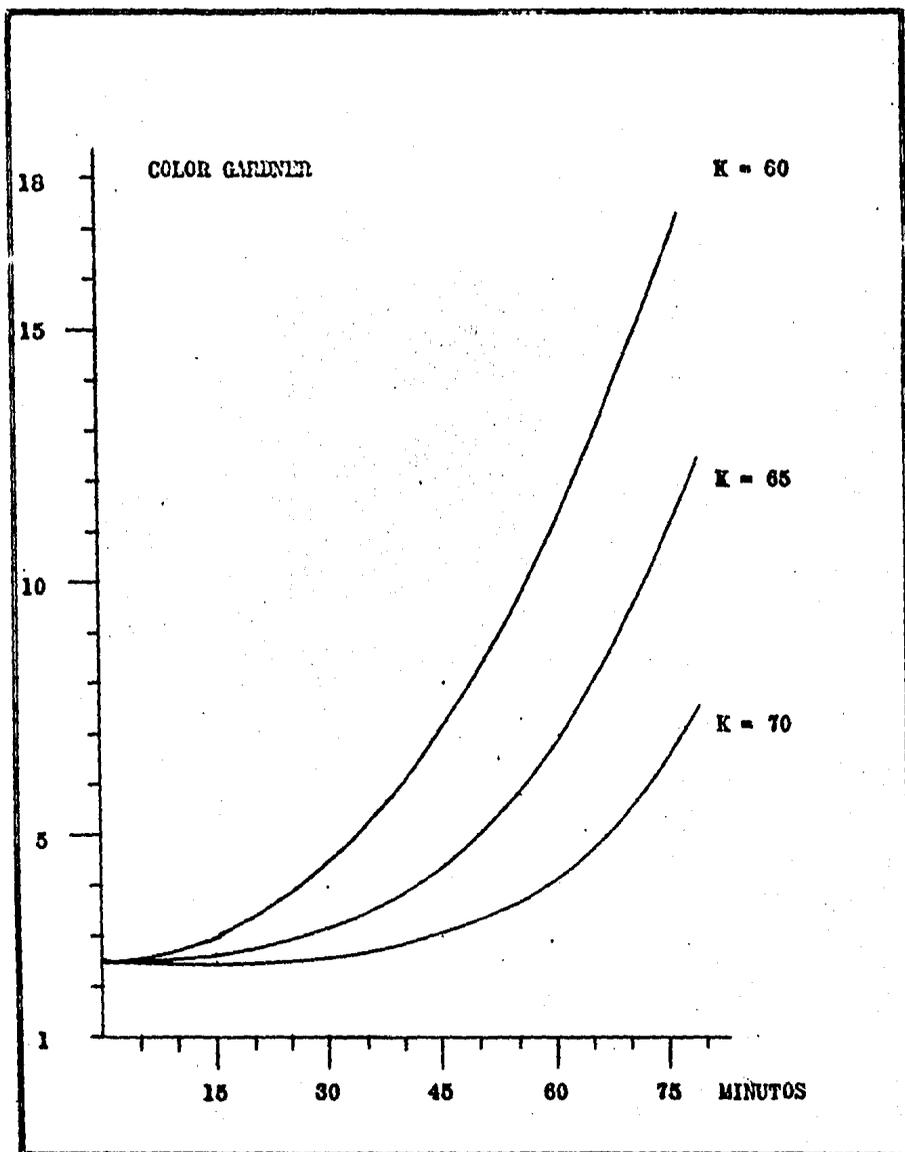


Figura No. 17. Correlación entre el valor K y la estabilidad del PVC, ( prueba estática a 180°C . )

Un tercer tipo de lugar de iniciación está formado por un proceso de auto-oxidación, el cual tiene lugar antes y durante la aplicación del calor al polímero.

b. PROCESO DE AUTO-OXIDACION. La deshidrocloración y en consecuencia la degradación del PVC tiene lugar más rápidamente en presencia de oxígeno del aire que usando una atmósfera inerte para el experimento. Esto puede verse en la siguiente figura, en donde se compara la degradación sufrida por dos muestras sometidas al calor en diferentes atmósferas.

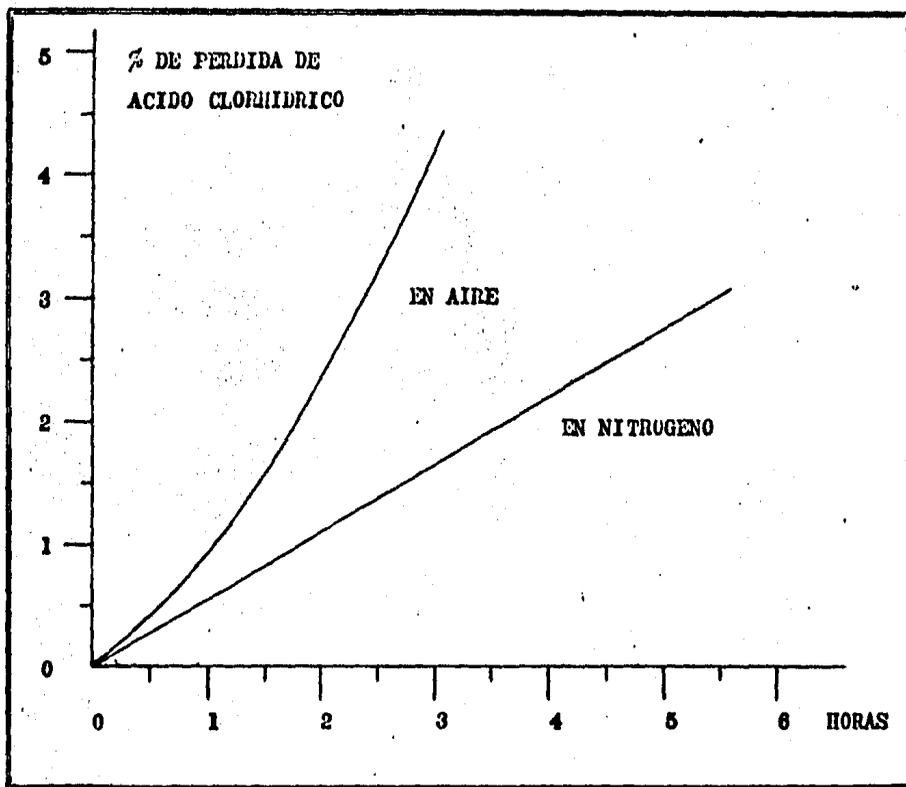


Figura No. 18. Velocidad de reacción de la deshidrocloración en el PVC, en atmósfera inerte y aire a 180°C.

Este proceso de auto-oxidación es importante en la termólisis del PVC, habiéndose encontrado tres diferentes tipos de reacciones, las cuales se describen a continuación:

b.1. Primero. Auto-oxidación la cual provee centros inestables susceptibles de deshidrocloración en la cadena polimérica. Esta aseveración esta basada en algunos trabajos de investigación, los cuales sugieren la formación de hidroperóxidos los que por efectos del calor se degradan en grupos olefínicos o en ceto-estructuras, mismos que desatan la reacción de deshidrocloración. Esta reacción de auto-oxidación puede ocurrir antes o durante el tratamiento térmico, pudiendo también ser causada por fotoinducción con radiaciones de longitud de onda corta. Esto explica el fenómeno por el cual un PVC que ha sido expuesto a una fuente de radiación ultravioleta se degrada más rápidamente que uno que no ha sido expuesto, aunque dicha prueba sea hecha en atmósfera inerte.

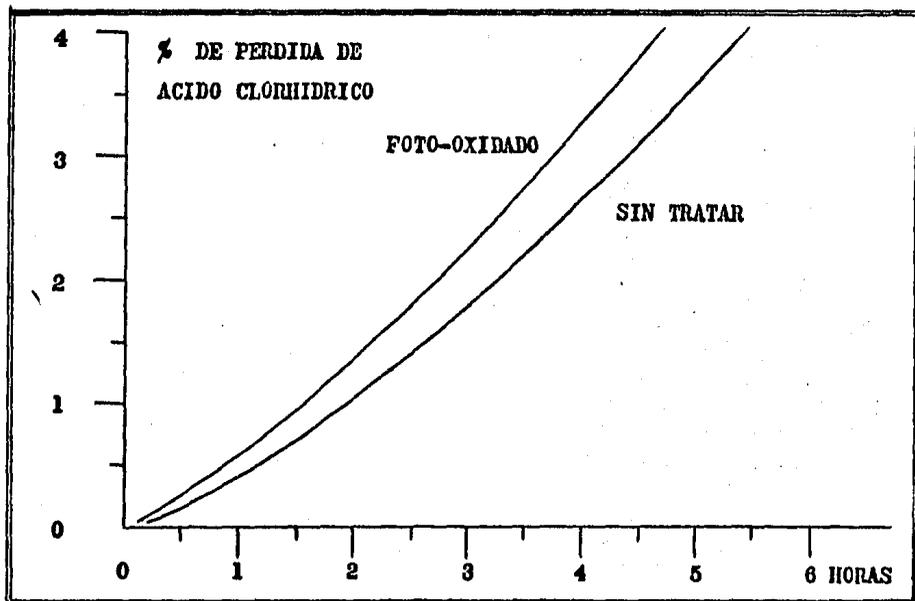


Figura No. 19. Comparación entre velocidades de reacción de deshidrocloración en el PVC sujeto a fotooxidación y PVC sin tratar en atmósfera de nitrógeno a 180°C.

b.2. Segunda. Esta auto-oxidación tiene lugar durante la deshidrocloración, formándose secuencias polieno como una síntesis de dienos. Como se muestra en la siguiente figura.

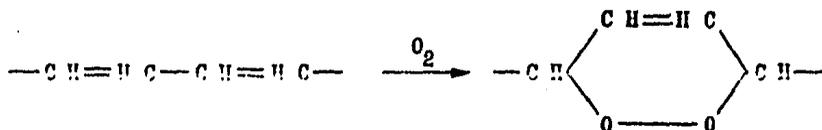
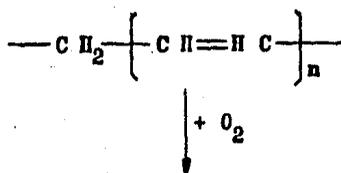


Figura No. 20. Síntesis de dienos entre el oxígeno y secuencias de polienos.

Esta reacción puede explicar la pérdida de coloración que sufren algunos compuestos de PVC al ser sometidos a la acción del calor. Los peróxidos cíclicos así formados pueden continuar o cambiar su estructura por efecto del calor o del ácido clorhídrico.

b.3. Tercera. Esta forma de auto-oxidación también se refiere al polieno durante el proceso de degradación térmica, en donde los lugares vulnerables al ataque de oxígeno son los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH-Cl}$  adyacentes al carbón con doble ligadura o con pequeñas secuencias polieno.

Es conocida la facilidad con que estos grupos reaccionan con el oxígeno molecular, especialmente a temperaturas elevadas, por lo que debemos suponer que en primera instancia se formarán hidroperóxidos con el oxígeno, los cuales después de varios mecanismos conducen a la ruptura de la cadena o bien a la formación de grupos carbonilo como se ve en la siguiente figura.



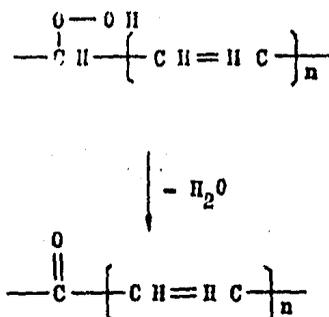


Figura No. 21. Formación de cetopolienos en PVC degradado por calor.

La acción del oxígeno en el PVC a elevadas temperaturas invariablemente conduce a la formación de cetopolímeros y estructuras relacionadas, como lo son los ácidos policarboxílicos, productos que han sido encontrados definitivamente en el PVC degradado. Cetopolímeros de este tipo, raramente formarán sales como los polímeros lineales. Estas estructuras cetopoliénicas revisten un interés particular con relación a la coloración del PVC, ya que el fuerte oscurecimiento que éste sufre, especialmente cuando la degradación está en etapa avanzada puede ser atribuido a sales de cetopolímeros de este tipo, las cuales por sí mismas tienen un color obscuro aunque la secuencia polieno sea relativamente corta.

Dado el poco interés que se le ha dado en la literatura a la formación de sales de onio, esta explicación de los orígenes del color en el PVC degradado por calor, merece una atención especial. No es necesario explicarlo bajo la suposición de formación de carbón elemental, sin embargo la formación de tales sistemas en un punto de degradación avanzado, no debe despreciarse. Aunque la formación de sales de onio también da una respuesta satisfactoria al fenómeno de semi-conducción que presenta el PVC cuando esta sujeta a la acción del calor.

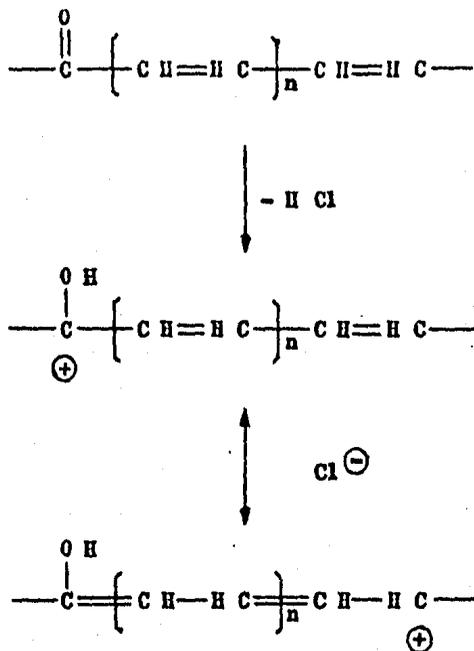


Figura No. 22. Formación de sales de onio de cetopolienos en PVC degradado por calor.

## 2. FOTOLISIS

Al igual que otros polímeros, el PVC es degradado por la luz. Los efectos más poderosos en la fotólisis son aquellos causados por las radiaciones de longitud de onda corta contenidas en el espectro de luz.

El proceso fotolítico no depende solamente del tipo de PVC utilizado, sino del tratamiento que ha recibido con anterioridad, en particular del tratamiento térmico al cual se le ha sometido pudiendo decirse que en general, a mayor degradación térmica, más rápido será el inicio de la coloración.

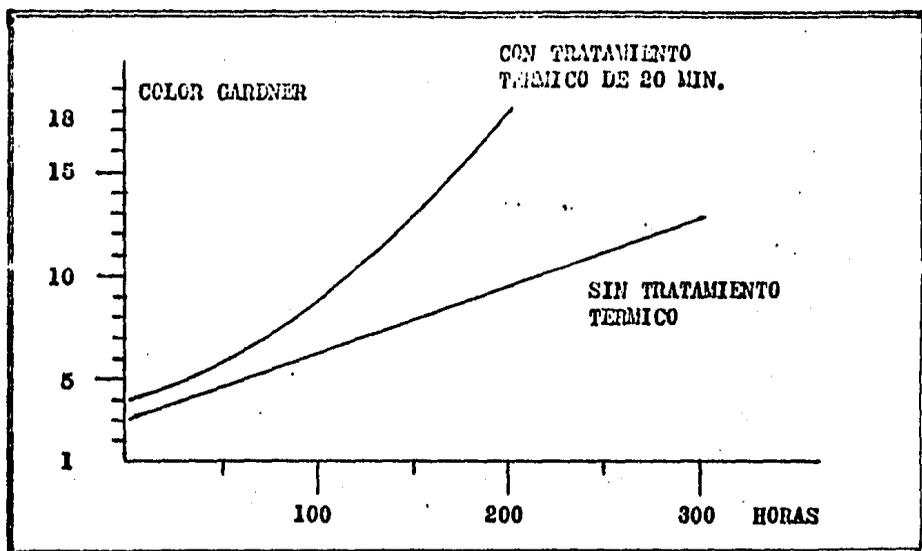


Figura No. 23. Fotodegradación de PVC laminado (estabilizada con organo-estaño/ácido maleico) haciendo la comparación de un material con tratamiento térmico y uno sin tratamiento. Estudio realizado con luz solar.

## B. APLICACION DE ESTABILIZADORES

### 1. ESTABILIZACION CONTRA LA DEGRADACION AL CALOR

Es prácticamente imposible procesar el PVC a altas temperaturas sin usar un estabilizador, por lo que la tecnología siempre ha tratado de desarrollar este tipo de productos, dando como resultado un gran número de patentes, las cuales generalmente no contienen mayor información del mecanismo de estabilización.

## 2. REQUISITOS PARA UN ESTABILIZADOR

El PVC es uno de los polímeros más difíciles de procesar debido a su alta viscosidad de fundido. Para abatir esa viscosidad, se requiere aumentar la temperatura de proceso, lo que provoca una degradación que debe detenerse mediante el uso adecuado de estabilizadores al calor, ya que su función principal es prevenir la decoloración durante el proceso y uso del producto.

Aunque no existe un estabilizador ideal se busca que este aditivo cumpla en su mayor parte con los siguientes requisitos:

- a. Absorción y neutralización del HCl desarrollado durante el procesamiento.
- b. Tanto el estabilizador como los productos de la reacción, no deben producir efectos perjudiciales en el color, transparen<sup>cia</sup>, durabilidad y olor del compuesto.
- c. Debe ser compatible con la resina y con los otros aditivos no solamente en su adición inicial al compuesto sino también en su vida útil.
- d. Debe conferir propiedades relevantes como:
  - d.1. Acción antioxidante
  - d.2. Prevenir la formación de sistemas polieno
  - d.3. No debe emigrar
  - d.4. Resistente a la extracción
  - d.5. Baja volatilidad durante el procesamiento y servicio.
- e. Debe inhibir el inicio de la degradación mediante el calor y la luz. Esto significa que debe actuar como un filtro protector contra la radiación ultravioleta.
- f. Debe ser preferentemente no tóxico.

## 3. ESTABILIZADORES DE ESTAÑO

Los estabilizadores más efectivos contra los efectos del ca-

lor son los compuestos organo-estánicos, muchos de los cuales son derivados de la siguiente fórmula general:

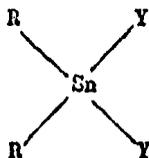


Figura No. 24. Fórmula general de los estabilizadores organo-estánicos.

El radical *R* corresponde a un grupo alquilo, como *n*-butil ó *n*-octil, directamente unido al átomo de estaño. Muchos de los estabilizadores derivados del grupo *n*-octil están autorizados para usarse en contacto con alimentos debido a su baja toxicidad y a su alta resistencia a ser extraído.

El radical *Y* sin embargo, es mucho más importante en la acción de estabilización. Este radical puede ser un grupo mercapto unido al estaño a través del átomo de azufre.

Los compuestos mercapto adecuados para esta función son generalmente ésteres de ácidos mercapto carboxílicos y en particular ésteres derivados del ácido tioglicólico. Hasta la fecha no existe nada que pueda competir con la acción de este tipo de estabilizadores. El radical *Y* también puede ser un éster del ácido maléico.

Como todos los estabilizadores para el calor, los compuestos organoestánicos tienen la habilidad de atrapar el ácido clorhídrico formado en la reacción de deshidrocloración.



Figura No. 25. Reacción de estabilizadores organo-estánicos con ácido clorhídrico.

La formación de cloruros de alquil estaño durante el proceso de degradación ha sido confirmado experimentalmente, ya que el cloruro de di-butil estaño está presente entre los constituyentes volátiles que se desprenden durante el proceso, al mismo tiempo esto da una respuesta satisfactoria a la reducción de contenido de estaño que aparece en el PVC sujeto a un proceso térmico.

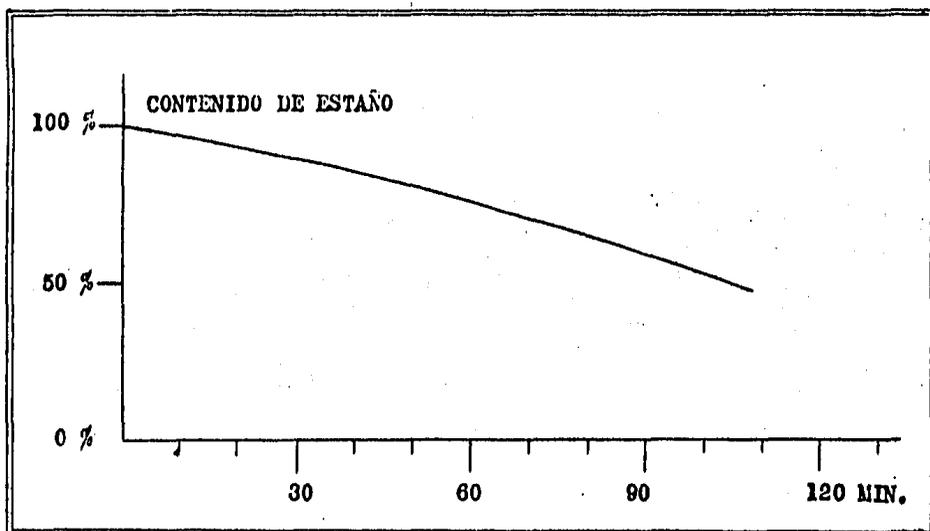


Figura No. 26. Reducción del contenido de estaño en PVC laminado (estabilizado con dibutil estaño-*s,s'* éster isooc tílico del ácido tioglicólico con respecto al tiempo en tratamiento térmico a 180°C.

El cloruro de alquil estaño formado, no tiene efecto alguno en la degradación ni en la estabilización, siendo su función la neutralización del ácido clorhídrico la cual inhibe automáticamente su acción catalítica en la deshidrocloración, evitando al mismo tiempo la posibilidad de formar sales de color obscuro entre el ácido clorhídrico y el polieno o las secuencias polienona.

Otra función de los estabilizadores de estaño es la transferencia del grupo antiónico Y al polímero. Esto fue claramente demostrado por primera vez en los trabajos de radio-

química de Frye.

Utilizando un modelo de cloruro de polivinilo y otro de la transformación del catalizador de estaño los átomos terciarios, y en particular el cloruro de alilo, son sustituidos por el carboxilato, o los compuestos mercapto unidos al estaño. Dado que estos grupos tienen menor tendencia a la eliminación que el cloro y por lo tanto la estabilidad al calor del compuesto de PVC se ve mejorada.

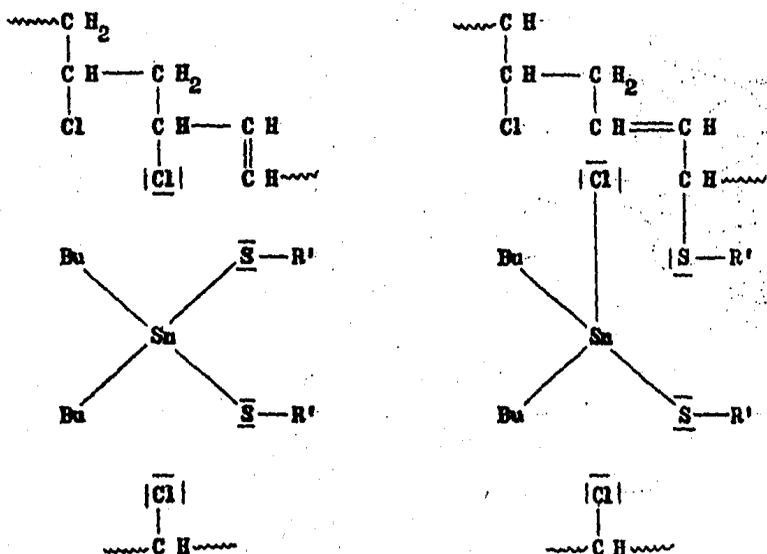


Figura No. 27. Reacción entre un compuesto organo-estánico-mercapto con cloro del grupo alilo.

De acuerdo a esta teoría, átomos terciarios y de cloruro de alilo tienen la categoría de centros inestables susceptibles para una sustitución, los cuales se verán bloqueados por la habilidad de los estabilizadores de estaño para formar com

plejos transitorios con dichos centros inestables que aparecen en la cadena polimérica del PVC. Los estabilizadores del tipo mercapto silicón, que han sido desarrollados de una manera similar a los estabilizadores de estaño, no son capaces de formar este tipo de complejos y por consiguiente estos productos no tienen un valor práctico como estabilizadores.

El hecho de que el PVC coloreado durante el proceso de calentamiento pueda ser mejorado por una adición posterior de estabilizador sugiere que existen otras relaciones que contribuyen en el efecto de estabilización. Esto puede ser explicado por el hecho de que las sales de onio presentes pueden reaccionar y ser destruidas por el compuesto organoestánico, mientras que el grupo mercapto formado en la reacción de estabilización puede adicionarse al polieno o a la secuencia polienona para reducirla. Jasching considera esta posibilidad y la fundamenta mejorando el color del PVC tratándolo con un organotioglicolato.

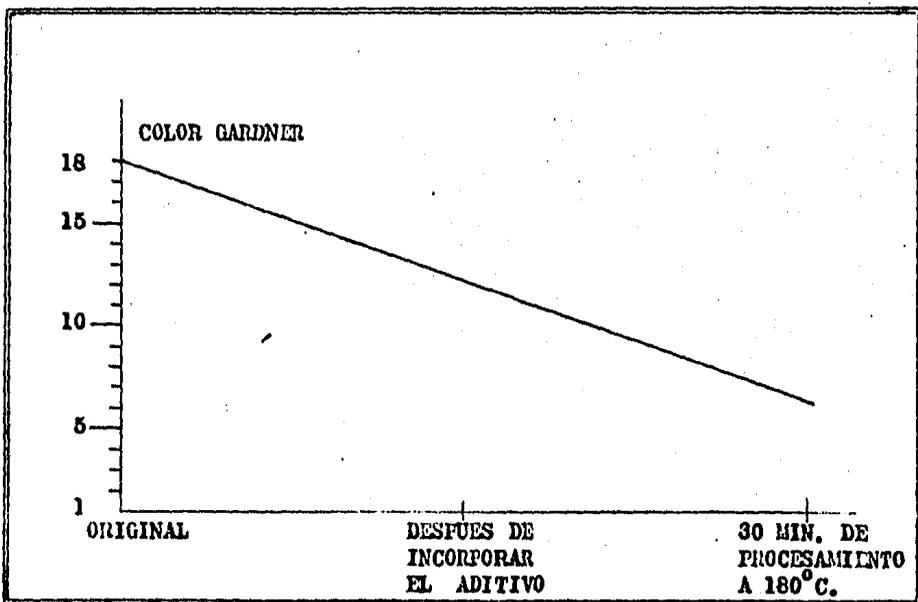


Figura No. 28. Mejoría del color en una muestra de PVC degradado por la adición de 2 % de dibutil-estaño del éster isoocético del ácido tioglicólico a 180°C.

Polieno y secuencias de polienona pueden ser también rotas si se sujetan a la acción de derivados del ácido maléico, de acuerdo a la reacción de Diels Alder. Esto explica la superioridad de los maleatos organo - estánicos sobre otros carbonilos organo - estánicos.

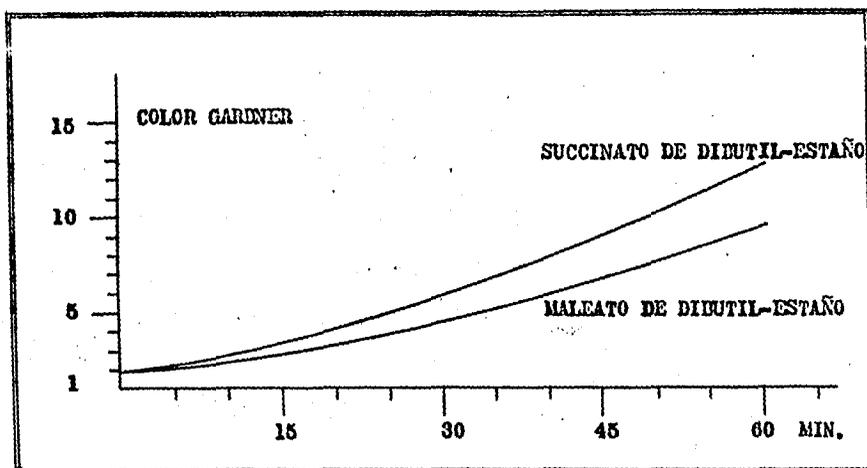


Figura No. 29. Efecto de la estabilización con maleato de dibutil-estaño, comparado con succinato de dibutil-estaño, prueba estática a 180°C.

### C. CLASIFICACION DE ESTABILIZADORES.

Los estabilizadores se pueden clasificar por su composición química y como primarios y secundarios.

Los primarios son aquellos que se utilizan como estabilizadores únicos. Los secundarios son aquellos que se utilizan junto con primarios ya que sólo así son efectivos.

La combinación de ciertos primarios con secundarios producen sinergismo, lo que significa que una cierta combinación produce efectos o propiedades superiores a los que podrían al

canzar uno de ellos en forma única.

## 1. PRIMARIOS.

### a. SALES DE PLOMO.

**Ventajas :** Bajo costo, buenas propiedades eléctricas, buen poder de estabilización.

**Desventajas :** Falta de transparencia, manchado al azufre, toxicidad.

**Usos:** En compuestos para recubrimientos de conductores eléctricos, discos fonográficos, perfiles rígidos y flexibles, tubería, productos espumados, etc.

Los tipos más conocidos son :

a.1. Sulfato tribásico de plomo:  $3PbO.PbSO_4.H_2O$ , proporciona buena estabilidad térmica y buenas propiedades eléctricas. Recomendado para compuestos de aislamiento de cable eléctrico a  $60^{\circ}C$ . Se usa normalmente de 4 a 6 pcr (partes por cien de resina).

a.2. Ftalato dibásico de plomo:  $2PbO.Pb(OOC)_2.C_6H_4.1/2(H_2O)$ , proporciona buena estabilidad térmica en compuestos grado eléctrico de alta temperatura, para  $90$  y  $105^{\circ}C$ . Se adiciona a la formulación de 4 a 6 pcr.

a.3. Silicato - sulfato básico de plomo. Es un complejo de plomo muy utilizado en Estados Unidos para compuestos de  $60^{\circ}C$ .

a.4. Fosfito dibásico de plomo:  $2PbO.PbHPO_3.1/2(H_2O)$ . Es un estabilizador que combina excelentes propiedades de aislamiento con buenas propiedades de resistencia a la intemperie. Puede usarse en condiciones similares al ftalato dibásico de Plomo en compuestos para alta temperatura.

a.5. Estearato dibásico de plomo :  $2PbO.Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$ . Es un aditivo complementario por su función lubricante -estabilizador. Se usa de 0.5 a 1 pcr.

Otros estabilizadores de plomo son : óxido de plomo, car

bonato básico de plomo, silicato básico de plomo.

#### **b. MEZCLAS DE SALES METÁLICAS:**

**BARIO, CADMIO, ZINC.**

Es un amplio grupo de estabilizadores que combinan dos o más sales organometálicas que se usan ampliamente para estabilizar compuestos de PVC. Se adicionan de 1 a 3 pcr.

**Ventajas:** No manchantes, buen control de color, buena transparencia, algunos tipos poseen buena estabilidad a la lux ultravioleta.

**Desventajas:** Tóxicos, algunos tipos producen problemas de depósitos grasos en el equipo.

Se usan tanto en productos flexibles como rígidos, opacos o transparentes tales como : películas, mangueras, plastisoles sólidos y espumados, zapatos, suelas, etc.

#### **c. CALCIO ZINC.**

Son productos con aprobación FDA (Food and Drug Administration) para adicionarse a compuestos con clasificación de grado alimenticio.

**Ventajas:** No tóxicos, no manchantes.

**Desventajas:** No poseen buena transparencia y su estabilidad térmica es deficiente.

**Usos:** Productos para empaque de alimentos y bebidas como: Película para envoltura de carnes y legumbres, plastilata, mangueras de uso medicinal, etc.

Su incorporación a una formulación es de 2 a 3 pcr.

#### **d. ORGANO - METÁLICOS DE ESTAÑO.**

Poseen excelente poder de estabilización y proporcionan excelente transparencia a los productos que los contiene. Su adición es de 0.4 a 1.5 pcr.

**Ventajas:** Excelente estabilidad al calor, excelente transparencia, no manchante.

**Desventajas:** Alto costo, algunos tipos con baja estabilidad a

la luz , olor desagradable, problemas de toxicidad en algunos tipos.

Usos: Tubería, botellas, perfiles rígidos y flexibles , películas rígidas y flexibles.

Uso en empaques : Ciertos tipos de estabilizadores de estaño han sido aprobados para usarse en productos destinados a empaques como botellas para aceite comestible, así como en películas para el termoformado de empaques para carnes frías, etc. Dichos estabilizadores corresponden a tipos especiales de octil - estaños como : Maleato de di - n - octil estaño, bis - mercapto acetato isoctílico de di - n - octil estaño. De acuerdo con la recomendación de FDA, se adiciona a un máximo de 2.0 pcr.

## 2. SECUNDARIOS.

### a. EPOXIDADOS.

Ventajas: No tóxicos (soya, linaza) efectivo en mezclas con estabilizadores primarios, proporcionan estabilidad a la luz.

Usos : En compuestos flexibles expuestos a efectos de la luz solar.

Tipos : Aceite epoxidado de soya, aceite epoxidado de linasa, talatos epoxidados , etc.

### b. FOSFITOS.

Ventajas : Por sinergismo son efectivos en mezclas con estabilizadores bario - cadmio y calcio - zinc.

Con los fosfitos se mejora la transparencia. Algunos tipos son grado industrial.

### c. ESTABILIZADORES DE ANTIMONIO.

Ventajas: Proporcionan buena transparencia.

Desventajas: Deficiente estabilidad a la luz.

Usos: En productos pigmentados como discos fonográficos , tubería de desagüe, etc. Algunos tienen aprobación NSF.

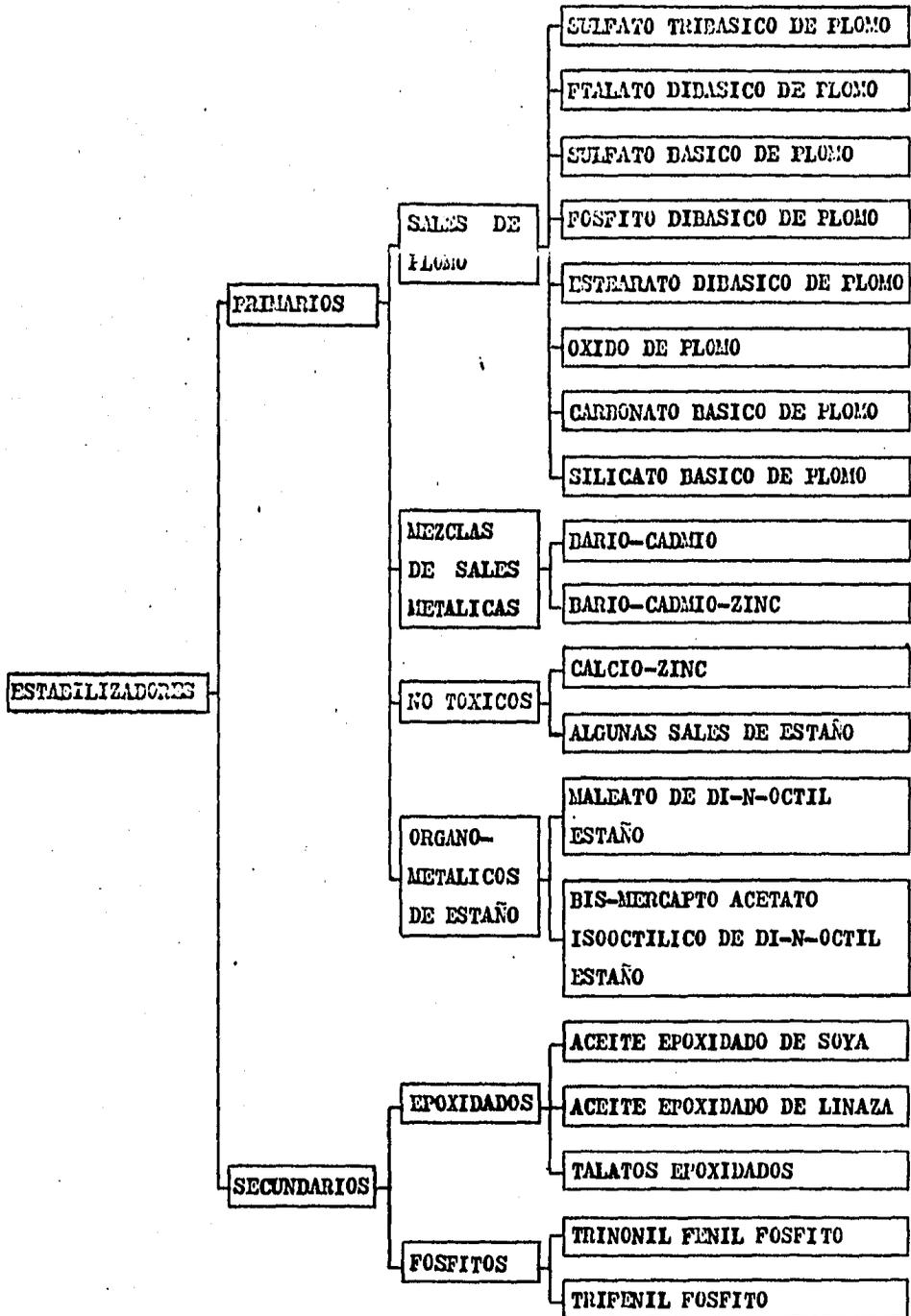


Figura No. 30. Clasificación de estabilizadores.

## D. FACTORES PARA USO Y PROCESO

Al elegir un estabilizador se deben considerar aquellos factores o requerimientos que pueden afectar las propiedades o características del producto y al proceso de transformación, en función de costo, disponibilidad, toxicidad, especificaciones, etc. Entre las características o propiedades más importantes se pueden mencionar las siguientes:

### 1. MANCHADO.

Consiste en decoloraciones inducidas en forma química por efecto de productos que contienen azufre, o por exposición atmosférica. Los sistemas de estabilizadores conteniendo plomo o cadmio son los que más pueden afectar. La inclusión de zinc en un sistema de bario - cadmio, disminuye o elimina el problema.

### 2. TRANSPARENCIA.

Se obtiene usando estabilizadores de estaño, de bario - cadmio y de calcio - zinc.

Para obtener productos transparentes el estabilizador y los productos de degradación deben ser solubles en el compuesto o poseer el mismo índice de refracción.

### 3. PROPIEDADES ELECTRICAS.

Las mejores se obtienen con estabilizadores de plomo, ya que tanto los estabilizadores como los productos de degradación son insolubles y no ionizables.

#### 4. DEPOSITOS GRASOS.

*Este fenómeno se manifiesta como un depósito de una película o telilla pegajosa proveniente de un compuesto sobre la superficie metálica del equipo de proceso al estar ambos en contacto.*

*Aun cuando no están totalmente aclarados los factores y condiciones que originan este fenómeno se atribuye a una cierta incompatibilidad de materias primas.*

#### 5. OPACIDAD.

*Es una pérdida de transparencia en productos claros, atribuible a incompatibilidad, producida probablemente por un cambio de estructura en determinadas condiciones.*

CLASIFICACION PROCESO	LIQUID.) BARIO CADMIO	LIQUID.) BARIO CADMIO ZINC	SOLIDO BARIO CADMIO	CALCIO ZINC	ORGANIC ESTAÑOS NO-TOXICOS	ORGANO ESTAÑOS	SALES DE PLOMO
	CALANDREADO FLEXIBLE	X	X	X	X	X	X
CALANDREADO SEMIRIGIDO	X	X	X	X	X	X	
CALANDREADO RIGIDO	X	X	X	X	X	X	
EXTRUIDO FLEXIBLE	X	X	X	X	X	X	X
EXTRUIDO RIGIDO	X	X	X	X	X	X	X
MOLDEADO FLEXIBLE	X	X	X	X	X	X	X
MOLDEADO RIGIDO	X	X	X	X	X	X	X
RECUBRIMIENTO CON CUCHILLA	X	X				X	
ORGANOSOL	X	X			X	X	
MOLDEO ROTACIONAL		X			X	X	
MOLDEO DE PASTAS		X					
MOLDEO POR INMERSION		X					
ESFUMADO CON PLASTISOL		X		X			X
RECUBRIMIENTO POR LECHO FLUIDIZADO		X			X	X	
APLICACION							
TRANSPARENTE CRISTAL	X	X	X		X	X	
ESFUMADOS				X			X
INTEMPERIE	X		X				
ELECTRICA	X						X
TUBERIA Y ACCESORIOS				X	X	X	X
PISOS Y PIEL	X	X					X
BOTELLA SOPLADA					X	X	
DISCOS			X			X	X

Figura No. 31. Aplicación de estabilizadores térmicos.

## LUBRICANTES

### A. COMPORTAMIENTO DE FUSION DEL PVC

El cloruro de polivinilo ha sido una de las primeras resinas sintéticas producidas en masa y continúa encontrando nuevos mercados. Debido en parte a las bien conocidas dificultades de proceso de la resina básica, raramente se utiliza en su forma pura. Afortunadamente la resina se presta muy fácilmente a modificaciones de diversos tipos, principalmente por medio de la utilización de plastificantes, cargas y polímeros modificadores. Por lo tanto, prácticamente todos los productos de PVC deben sujetarse a un amasado bastante intenso con objeto de obtener un material con buenas propiedades, con una historia térmica mínima, y desde luego también, a un costo razonable.

Hay tres razones principales por las cuales el PVC en su forma pura presenta serios problemas al procesador.

**PRIMERO:** El PVC sin modificar en estado fundido es un material pseudoplástico y exhibe características extremas de un material no newtoniano. En otras palabras, la viscosidad aparente del PVC depende fuertemente de la cantidad de esfuerzos cortantes a la que sea sometido.

La siguiente figura nos muestra la relación entre la vis

cosidad aparente y el esfuerzo cortante.

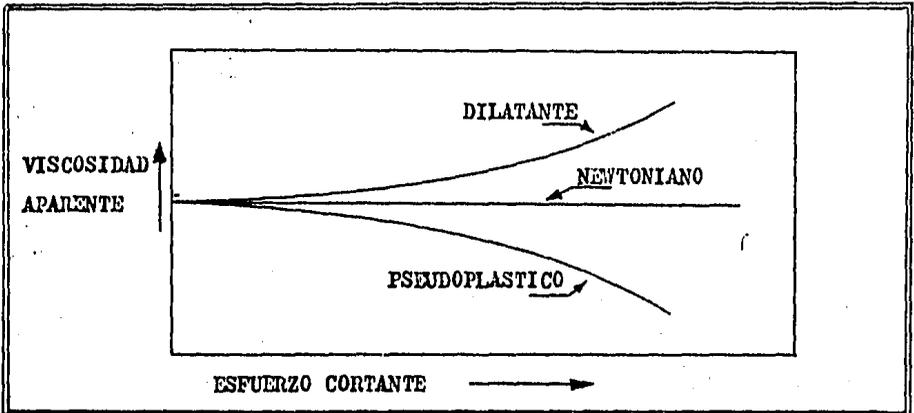


Figura No. 32. Relación entre la viscosidad aparente y el esfuerzo cortante.

El PVC, que generalmente tiene un índice de flujo de  $n=0.3$  tendría una curva de flujo mas bien plana como se ilustra en la siguiente figura. En otras palabras, conforme el índice "n" disminuye, nos aproximamos a las condiciones de flujo cero o tapón, en las cuales todos los esfuerzos cortantes que se llevan a cabo se aplican en una capa muy delgada próxima a las paredes del cilindro y casi no hay aplicación de esfuerzos cortantes en la parte interna del polímero.

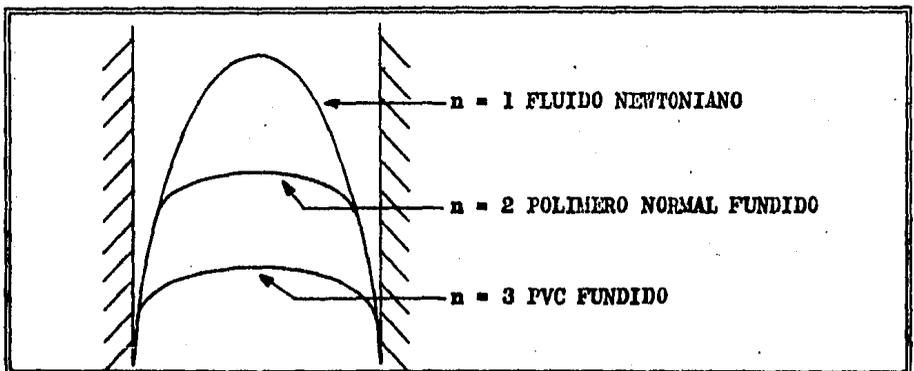


Figura No. 33. Perfiles de flujo típicos para fundidos con diferentes características de flujo.

Esta es una de las razones por las cuales el PVC en su forma sin modificar es tan difícil de procesar. Cuando el polímero se introduce en una máquina y comienza a fundirse, los esfuerzos cortantes se vuelven muy difíciles de controlar. Junto a las paredes del cilindro del extrusor encontramos una cantidad de esfuerzos cortantes muy grande, con el subsecuente calentamiento del material, mientras que en la mitad del canal del extrusor prácticamente no existen esfuerzos cortantes. Como consecuencia de esta característica la tendencia inicial al formular compuestos de PVC fue la de incrementar el índice de flujo y llevarlo al área de 0.5, que es la típica para la mayoría de los polímeros comerciales.

Esto se puede llevar a cabo hasta cierto punto por medio del uso adecuado de plastificantes y algunos modificadores poliméricos. La utilización de grandes cantidades de plastificante, sin embargo tiene un efecto muy marcado en las propiedades finales del material, especialmente en cuanto a su rigidez y resistencia a la tensión, mientras que el uso de modificadores poliméricos también puede tener efectos nocivos semejantes, aparte del hecho de que representan un elemento adicional de costo bastante considerable.

Para que el PVC pueda ser utilizado sin haber sido modificado previamente el equipo y las condiciones de procesado deben superar el problema de la acumulación de los esfuerzos cortantes cerca de las paredes que lo confinan en las superficies del husillo o del cilindro.

**SEGUNDO:** El siguiente conjunto de condiciones singulares, en el procesado de PVC se debe a que tiene una temperatura de vitrificación relativamente baja, en relación a su parte de fusión. Como se puede ver en la siguiente figura.

Como las resinas de PVC en si son de constitución amorfa es difícil de establecer un punto de fusión exacto. El punto de vitrificación es aproximadamente de  $90^{\circ}\text{C}$ , mientras que los datos sobre el punto de fusión del PVC varían entre los  $210$  y  $230^{\circ}\text{C}$ . Aún con la mejor estabilización posible, en la práctica el PVC no se puede procesar a temperaturas superiores a --

los 200°C, lo cual quiere decir, en realidad, que en la mayor parte de los casos el PVC se procesa por debajo de su punto de fusión final.

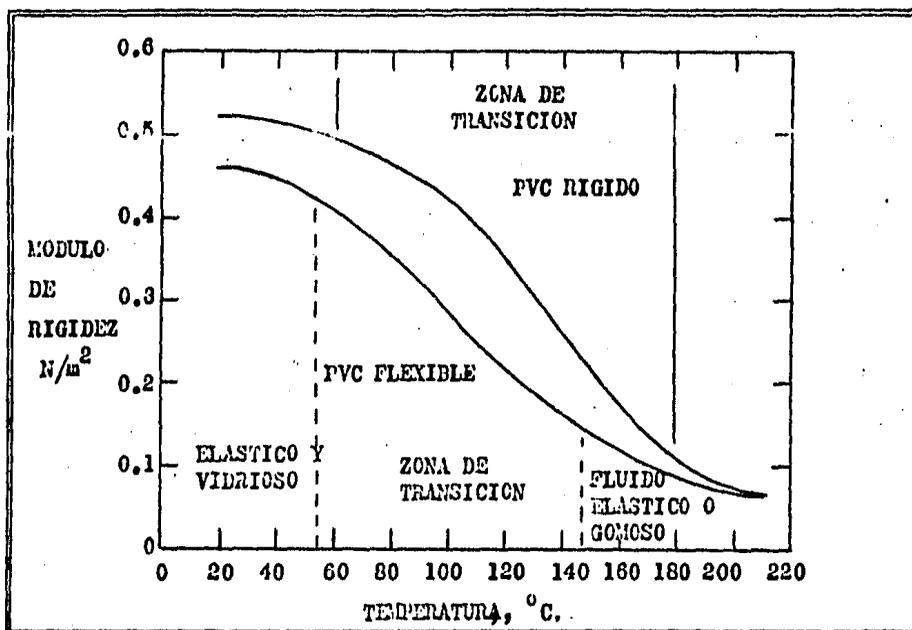


Figura No. 34. Características del PVC a diferentes temperaturas.

**TERCERO:** Estas dos razones nos conducen al tercer elemento importante en el procesado de PVC, que es su tendencia a la degradación debido a una reacción autocatalítica. Al fundir el PVC es necesario inhibir las reacciones de degradación iniciales antes de que queden fuera de control.

El diseño y la operación de los equipos comerciales de conversión están determinados por estas tres características tan importantes del PVC fundido.

Por ejemplo, para superar los inconvenientes del alto grado de pseudoplasticidad, se requiere que el material esté en capas delgadas que proporcionen una disipación rápida del exceso de energía. Por la misma razón, no se puede confiar nada más en la introducción de energía mecánica para lograr la fusión del polímero y la generación de presión. Además, debi-

do a las características de fusión del PVC, el proceso debe operarse muy por debajo del punto de fusión del polímero.

Al mismo tiempo, debemos proporcionar suficientes esfuerzos cortantes para dispersar el polímero y los aditivos en la forma adecuada. Esto está aparentemente en contradicción con las limitaciones que nos impone el alto nivel de pseudoplasticidad del polímero.

Finalmente la temperatura del fundido se debe considerar muy cuidadosamente con el objeto de evitar su degradación y -- también para mantener el costo de los estabilizadores a un nivel razonable.

Si el amasado del PVC es insuficiente, el producto final tendrá defectos en la superficie y una estabilidad dimensional muy deficiente. Esto se debe a una fusión incompleta del polímero en sí y a una mala dispersión de los aditivos, cargas y modificadores. Por ejemplo si se escoge una temperatura de fusión demasiado baja, las partículas de PVC no se fundirán completamente y por lo tanto el producto final tendrá áreas que no se llegarán a amasar. Si las temperaturas seleccionadas son demasiado altas, se provoca que la viscosidad del fundido llegue a ser tan baja que en los equipos comerciales -- que trabajan con capas demasiado gruesas no se pueda generar internamente el esfuerzo cortante necesario, aparte de que -- siempre existe el peligro de que el polímero se degrade.

Mientras que la mayoría de estas observaciones se refieren a las formulaciones de PVC rígido, el mismo tipo de circunstancias prevalecen para el PVC plastificado y para formulaciones altamente cargadas que pueden afectar seriamente la velocidad de recubrimiento en las operaciones de cableado.

## **B. CLASIFICACION DE LUBRICANTES**

Los lubricantes para plásticos pueden ser clasificados en tres grupos: Aquellos que actúan internamente, los que actúan externamente; y aquellos que tienen una acción combinada, es decir, actúan interna y externamente.

### **1. LUBRICANTES INTERNOS.**

Usando niveles adecuados de lubricantes internos se modifican las fuerzas de cohesión entre las cadenas del polímero lo cual se traduce en un decremento en la viscosidad del fundido-- sin reducir las propiedades de resistencia de la resina.

En el procesado de ADS y PVC los lubricantes internos bajan la viscosidad del fundido y mejoran las propiedades de flujo, aumentan la estabilidad al calor y la resistencia al impacto en el producto terminado.

Los lubricantes internos usualmente tienen bajo peso molecular y grupos funcionales polares.

En compuestos flexibles los plastificantes actúan como lubricantes internos, por lo que generalmente se adiciona una pequeña cantidad de lubricante externo.

### **2. LUBRICANTES EXTERNOS.**

Estos lubricantes actúan exteriormente evitando que la resina se adhiera a las paredes metálicas del equipo de proceso y reduciendo la fricción entre las superficies. Pequeñas concentraciones de estos lubricantes externos son suficientes para dar buenos resultados.

### 3. LUBRICANTES EXTERNOS / INTERNOS.

La mayoría de los lubricantes combinan su acción como lubricantes externos e internos en diferentes grados.

La efectividad de un lubricante está determinada por sus propiedades tales como: composición química, polaridad, solubilidad, punto de fusión, y los niveles a usar dentro de la formulación.

La forma de actual de un lubricante depende de dos factores de composición química: La longitud de la cadena y la polaridad de la molécula.

Los lubricantes con cadena larga no se solubilizan rápidamente en la resina y actúan como lubricantes externos. Aquellos con cadenas más cortas, se disipan con mayor facilidad por lo que se comportan como lubricantes internos.

Los lubricantes caracterizados por grupos polares tienden a ser más compatibles con la resina.

El uso excesivo de un lubricante puede provocar su exudación o migración hacia la superficie del producto, afectando las características de termosellado, impresión y adhesión.

Durante la preparación de la mezcla seca de un componente, los lubricantes deben agregarse hacia el final del ciclo de mezclado para evitar interferencia en la absorción de plastificantes, estabilizadores y otros aditivos por parte de la resina.

En las siguientes gráficas se puede observar la influencia de los lubricantes en el torque, la presión y el gasto.

### C. TIPOS DE LUBRICANTES

Usualmente los lubricantes son identificados químicamente como no polares y con cadenas largas de carbonos ( C- 12 a C-60). En términos generales, se dispone de un gran número de lubricantes de los cuales se puede hacer una clasificación genérica:

1. Acido esteárico (I,E)
2. Acidos grasos (E)
3. Amidas de ácidos grasos (I)
4. Ceras anídicas (I,E)
5. Ceras parafínicas (E)
6. Ceras polietilénicas (E)
7. Estearatos metálicos de : Calcio, zinc, aluminio, plomo magnesio. (E)
8. Esteres de alcoholes (I,E)
9. Esteres de ceras (I,E)
10. Esteres de glicoles (I)

(E) Lubricante externo

(I) Lubricante interno

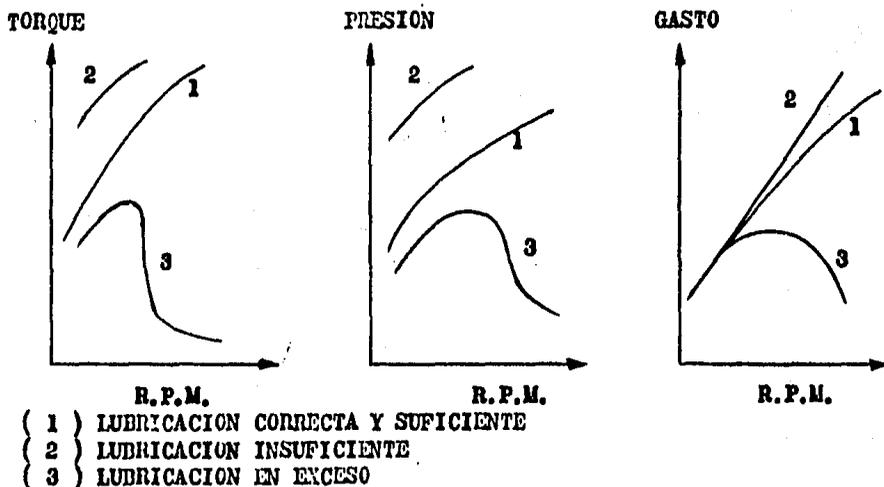


Figura No. 34. Relación lubricante / comportamiento.

*III. METODOS DE ANALISIS*

## MÉTODOS DE ANÁLISIS

La mayoría de proveedores y procesadores en el campo del cloruro de polivinilo usan una gran diversidad de métodos de prueba para el control de calidad de los productos utilizados en la formulación de compuestos para PVC. Estos métodos se han querido estandarizar a través de la American Society for Testing Materials (ASTM).

Uno de los puntos de mayor importancia que se debe tener en mente es que cuando se analicen estabilizadores y lubricantes, la muestra elegida deberá ser representativa del lote que se quiere evaluar. Seguir técnicas apropiadas de muestreo nos llevará a obtener resultados concretos y por lo consiguiente una evaluación confiable de aquellos productos que procesaremos para obtener un producto final con la calidad deseada.

### A. COMPUESTOS EN GENERAL

#### 1. ESTABILIDAD AL CALOR

Se han desarrollado algunos procedimientos para la determinación de la estabilidad al calor entre los cuales los más comunes son: la estabilidad térmica estática y la estabilidad térmica dinámica.

#### a. ESTABILIDAD TÉRMICA ESTÁTICA.

Este es el método más usado y consiste en lo siguiente:

En un recipiente se prepara el compuesto con los ingredientes y las cantidades indicadas por la fórmula: resina, plastifi--  
cante, estabilizador y los otros aditivos.

Los ingredientes son mezclados manualmente hasta una in-  
corporación total. La mezcla resultante es procesada en un mo-  
lino de dos rodillos a temperatura de  $180^{\circ}$  C. Después de la -  
fusión de la mezcla la película resultante es trabajada entre  
los rodillos por 5 minutos. Se retira la película y se deja -  
enfriar. Se cortan pequeños rectángulos de  $2 \times 3$  cm y se meten-  
en estufa a  $180^{\circ}$  C. cada 15 min. Se retira un rectángulo de la  
estufa por un periodo de 2 horas .

De esta manera podremos evaluar el tiempo que el compues-  
to puede ser procesado a  $180^{\circ}$  C sin sufrir degradación térmica.

#### b. ESTABILIDAD TÉRMICA DINÁMICA .

El compuesto es mezclado de la misma manera que en el procedi-  
miento anterior. El compuesto resultante es vaciado en la tol-  
va del Brabender y procesado. Al final de la prueba tendremos  
una gráfica que nos proporcionará las características del com-  
puesto como son: temperatura de fusión y tiempo de degradación.

## B. ESTABILIZADORES

### 1. ANALISIS CUALITATIVO PARA LA DETERMINACION DE BARIO, CADMIO Y ZINC.

#### a. PROCEDIMIENTO.

Se toman de 10 a 15 g de muestra, se le agregan 30 ml de  $H_2O$  destilada y 20 de  $HCL$  1:1. Calentar hasta ebullición durante 5 minutos. Filtrar con papel mojado. Del filtrado tomar tres muestras a las cuales se les agregarán los siguientes reactivos.

Muestra 1. Agregar  $H_2SO_4$ , si hay precipitado blanco, indica que tenemos Bario en la muestra.

Muestra 2. Agregar  $NaOH$  hasta pH 4 y después se neutraliza. Se agrega  $Na_2S$ , un precipitado amarillo indica presencia de Cadmio.

Muestra 3. Para la determinación de Zinc, se agrega a esta muestra  $NaOH$  en exceso. Se agrega  $Na_2S$ , si hay precipitado blanco estamos confirmando la presencia de Zinc.

## 2. ANALISIS CUANTITATIVO DE METALES EN JABONES DE BARIO Y CARMIO

### a. REACTIVOS.

Solución EDTA 0.01 M

Solución de sulfato de magnesio 0.01 M

Acido clorhídrico 3N

Hidróxido de amonio concentrado

Acido sulfúrico 1N

Solución Buffer pH 10

(67.5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 570 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, a completar 1 litro con  $\text{H}_2\text{O}$ )

Solución de indicador eriocromo negro T ( 1 % en trietanol - amina)

### b. PROCEDIMIENTO.

#### PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

Pesar con exactitud en un vaso de precipitados de 40ml aproximadamente 1g de muestra y cubrir con un vidrio de reloj .

Agregar 40ml de HCL 3N y calentar en una parrilla hasta que la mezcla sea transparente. Lavar el vidrio de reloj y las paredes del vaso con un poco de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

Enfriar la solución a temperatura ambiente para solidificar el aceite en la superficie. Filtrar la solución con papel filtro, vaciar el filtrado a un matraz volumétrico de 250 ml. Lavar el papel filtro con agua destilada y agregar al matraz volumétrico. Aforar a 250 ml con agua destilada. Agitar la solución hasta que sea homogénea. Poner la solución en una botella y etiquetarla.

### c. JABONES DE BARIO

Con una pipeta tomar una alícuota de 25ml de esta solución en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y agregar 50 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado. Titular con la solución EDTA 0.01 usando eriocromo negro T como indicador, hasta el viraje a color azul. Adicionar una gota de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que nos ayudará a distinguir mejor el punto final de la titulación.

CALCULOS:

$$\% \text{ Ba} = \frac{\text{ml ( EDTA ) X N ( EDTA ) X 137.4}}{\text{peso de la muestra}}$$

### d. JABONES DE CADMIO

Se sigue el mismo procedimiento de los jabones de bario.

CALCULOS:

$$\% \text{ Cd} = \frac{\text{ml ( EDTA ) X N ( EDTA ) X 112.4}}{\text{peso de la muestra}}$$

### e. JABONES DE BARIO - CADMIO

Seguir el mismo procedimiento de los jabones de bario y tomar como  $V_1$  el volumen de EDTA utilizada para la titulación.

Con una pipeta tomar 25 ml de solución en un matraz Erlenmeyer de 250ml. Agregar 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N y calentar en baño maría durante media hora. Agregar aproximadamente 50 ml de

H<sub>2</sub>O destilada y 25 ml de solución Buffer pH 10 . Titular con EDTA usando eriocromo negro T como indicador. Anotar como V<sub>2</sub> el volumen utilizado para la titulación.

CALCULOS:

$$\% \text{ Ba} = \frac{(V_1 - V_2) \text{ EDTA} \times N (\text{ EDTA} ) \times 137.4}{\text{peso de la muestra}}$$

$$\% \text{ Cd} = \frac{(V_2) \text{ EDTA} \times N (\text{ EDTA} ) \times 112.4}{\text{peso de la muestra}}$$

### 3. DETERMINACION CUANTITATIVA DE BARIO, CADMIO Y ZINC EN ESTABILIZADORES LIQUIDOS.

#### a. REACTIVOS:

Solución EDTA 0.01 M

Solución de sulfato de magnesio 0.01 M

Eter dietílico

Acido clorhídrico 3N

Hidróxido de amonio concentrado

Acido sulfúrico 1 N

Dietilditiocarbonato de sodio (grado reactivo)

Solución Buffer (pH = 10)

( 67.5 g  $NH_4Cl$  y 570 ml de  $NH_4OH$  , completar con agua destilada un litro).

Solución de indicador eriocromo negro T ( 1% en tetanol amina).

#### b. PROCEDIMIENTO

##### PREPARACION DE LA MUESTRA

Se pesan con exactitud aproximadamente 10g del estabilizador líquido en un vaso de precipitados de 400ml. Se le agregan 80 ml de HCL 3N y 100ml de éter . Agitar con agitador magnético por una hora. La mezcla se separa con embudo de separación . La porción acuosa es llevada a un total de 250 ml en un matras volumétrico. Esta solución es usada como solución de la muestra.

#### c. DETERMINACION DEL TOTAL DE METAL

Pipetear 10 ml de solución de la muestra y ponerla en un Erlenmeyer de 125 ml. Agregar 50ml de  $NH_4OH$  concentrado. Se usan -

unas gotas del indicador eriocromo negro T. Se titula con solución de EDTA 0.01 M valorizada. Cuando cambie el color de la mezcla del rosa al azul tendremos el punto final de la titulación (cuando nos aproximemos al punto final de la titulación se agrega una gota de solución de  $MgSO_4$  0.01 M para distinguir con mayor claridad el cambio de coloración.). El volumen de EDTA requerido para la titulación es  $V_1$ .

d. DETERMINACION DE CADMIO Y ZINC.

Pipetear 25 ml de la solución de la muestra en un Erlenmeyer de 250 ml. Agregar 10 ml de  $H_2SO_4$  1N y calentar la solución en baño maría por media hora hasta completar la precipitación del ión Bario. Se agregan aproximadamente 100 ml de agua destilada y de 1 a 2 ml de  $NH_4OH$  hasta neutralizar el exceso de acidez. Se agregan 15 ml de solución Duffer (pH= 10 ). Esta solución se titula con solución EDTA de la misma manera descrita en el procedimiento anterior. El volumen de EDTA requerido es  $V_2$ . En este punto se agrega 1 g de dietilditiocarbamato de sodio para precipitar el ion cadmio. Titular entonces con solución  $MgSO_4$  0.01M hasta volver al color rosa original. El volumen de  $MgSO_4$  requerido es  $V_3$ .

e. CALCULOS:

$M_e$  = Molaridad de la solución EDTA

$M_a$  = Molaridad del sulfato de magnesio

$$\% Ba = \frac{(2.5 V_1 - V_2) \times M_e \times 137.4}{\text{peso de la muestra (g)}}$$

$$\% Cd = \frac{V_3 \times M_a \times 112.4}{\text{peso de la muestra (g)}}$$

$$\% \text{ Zn} = \frac{(V_2 \times M_e - V_3 \times M_a) \times 65.4}{\text{peso de la muestra (g)}}$$

#### f. PREPARACION DE LOS REACTIVOS.

##### SOLUCION EDTA 0.01 M.

Se disuelven 3.721 g de etilendiaminatetracetato de sodio ( $\text{Na}_2 \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en un litro de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

##### SOLUCION DE SULFATO DE MAGNESIO 0.01 M

Se disuelven 1.204 g de sulfato de magnesio (grado reactivo) en un litro de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

##### SOLUCION BUFFER (pH= 10 )

Se disuelven 67.5 g de cloruro de amonio en un poco de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Se agregan 570 ml de hidróxido de amonio concentrado y se completa un litro con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

##### INDICADOR ERIOCROMO NEGRO T

Se muele 1 g de eriocromo negro T en 100 ml de trietanolamina. La solución es filtrada a vacío.

#### g. VALORACIÓN DE EDTA

Se pesa cuidadosamente 0.1 g de tiocianato de zinc dipiridina en un Erlenmeyer de 250 ml. Se agregan 100 ml. de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, 15 ml. de solución Buffer pH=10 y una gota de eriocromo negro T como indicador. Se titula la solución con EDTA hasta el cambio a coloración azul.

**CALCULOS.**

$$\text{CONCENTRACION DE EDTA} = \frac{\text{PESO DEL TIOCIANATO ( g ) X 1000}}{339.53 \text{ X Vol. de EDTA ( ml )}} \text{ ( M )}$$

**b. VALORACION DE SULFATO DE MAGNESIO.**

Pipetear 25 ml. de solución de sulfato de magnesio en un Erlenmeyer de 250 ml. Se agregan 100 ml. de H<sub>2</sub>O destilada, 15 ml. de solución Buffer pH=10 y una gota de eriocromo negro T como indicador. Se titula la solución con EDTA valorada hasta el cambio a coloración azul.

**CALCULOS.**

$$\text{Concentración de MgSO}_4 = \frac{\text{( V ( ml ) X M ) EDTA}}{25} \text{ ( M )}$$

#### 4. ANALISIS CUANTITATIVO DE CALCIO Y ZINC EN ESTABILIZADORES.

##### a. REACTIVOS

Solución EDTA 0.01 N

Solución de sulfato de magnesio 0.01 N

Acido clorhídrico 3 N

Cianuro de sodio ( grado reactivo )

Solución Buffer pH=10

Solución de indicador ertocromo negro T ( 1% en trietanolamida)

##### b. PREPARACION DE LA MUESTRA.

Se pesa cuidadosamente 1 g de muestra en un vaso de precipitados. Se agregan 50 ml. de HCl 3 N. Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se calienta en una parrilla. El vidrio de reloj y las paredes del vaso se lavan con una pequeña cantidad de agua destilada durante la hidrólisis. La hidrólisis ha finalizado cuando se forma el aceite en la superficie de la solución.

Posteriormente la solución es enfriada a temperatura ambiente, se filtra con papel filtro en un matraz volumétrico de 250 ml. Se lava el papel filtro varias veces con agua destilada. Se afora el matraz volumétrico y se agita asta obtener una solución homogénea.

##### c. DETERMINACION DE CALCIO Y ZINC.

Con una pipeta se toman 25 ml. de la solución anterior y se colocan en un matraz Erlenmeyer. Se agregan 15 ml. de solución Buffer pH=10, 100 ml. de agua destilada y unas gotas de indicador ertocromo negro T. La mezcla es titulada con solución EDTA 0.01 N hasta el viraje a coloración azul. El volu-

men de EDTA utilizado es  $V_1$  en mililitros. En este punto adicionar 0.5 g de cianuro de sodio para enmascarar el ión zinc. Se titula entonces con la solución de  $MgSO_4$  0.01 hasta el viraje a color rosa. El volumen de  $MgSO_4$  utilizado es  $V_2$  en mililitros.

#### CALCULOS.

$M_e$  = Molaridad de la solución de EDTA.

$M_a$  = Molaridad de la solución de  $MgSO_4$ .

$$\% \text{ Ca} = \frac{(V_1 \times M_e - V_2 \times M_a) \times 40}{\text{peso de la muestra (g)}}$$

$$\% \text{ Zn} = \frac{(V_2 \times M_a) \times 65.4}{\text{peso de la muestra (g)}}$$

#### d. PREPARACION DE REACTIVOS.

##### SOLUCION EDTA 0.01 N

Se disuelven 3.721 g de etilendiaminatetracetato disódico, ( $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ ) en un litro de agua destilada.

##### SOLUCION DE SULFATO DE MAGNESIO 0.01 N.

Se disuelven 1.204 g de sulfato de magnesio (grado reactivo) en un litro de agua destilada.

##### SOLUCION BUFFER pH=10

Disolver 67.5 g de cloruro de amonio en agua destilada. Agregar 570 ml. de hidróxido de amonio concentrado y completar un litro con agua destilada.

**INDICADOR ERIOCROMO NEGRO T**

Moler 1.0 g de eriocromo negro T en 100 ml de trietanolamina.  
Se filtra la solución.

**e. VALORACION DE EDTA.**

Se pesa cuidadosamente 0.1 g de tiocianato de zinc dipiridina en un Erlenmeyer de 250 ml. Se agregan 100 ml de H<sub>2</sub>O destilada, 15 ml de solución Buffer pH=10 y una gota de eriocromo negro T como indicador. Se titula la solución con EDTA hasta el cambio a coloración azul.

**CALCULOS.**

$$\text{Concentración de EDTA} = \frac{\text{Peso del tiocianato ( g ) X 1000}}{339.55 \text{ X vol. de EDTA ( ml )}} \text{ ( M )}$$

**f. VALORACION DE LA SOLUCION DE SULFATO DE MAGNESIO**

Pipetear 25 ml de la solución de sulfato de magnesio en un Erlenmeyer de 250 ml. Se agregan 100 ml de H<sub>2</sub>O destilada, 15 ml de solución Buffer pH=10 y una gota de eriocromo negro T como indicador. Se titula la solución con EDTA valorada hasta el cambio a coloración azul.

**CALCULOS.**

$$\text{Concentración de MgSO}_4 = \frac{\text{( V (ml) X M ) de EDTA}}{25} \text{ ( M )}$$

## 5. DETERMINACION DE CALCIO ( METODO EDTA )

### a. PROCEDIMIENTO.

Pesar de 3.5 a 4.5 g de muestra en un matraz volumétrico de 500 ml. Agregar HCl 1:4, enfriar y diluir con H<sub>2</sub>O destilada hasta un volumen de 500 ml. Tomar 3 alicuotas de 25 ml en Erlenmeyer. A cada alicuota se le agregan 40 ml de solución de EDTA, 15 ml de solución Buffer, 0.2 g de mezcla de indicador eriocromo negro T. Titular con solución valorada de zinc hasta la aparición del color púrpura.

### CALCULOS.

$$\% \text{ Ca} = \frac{20 \times (\text{ml EDTA} \times \text{M} - \text{ml sol. Zn} \times \text{M}) \times 40.08 \times 100}{\text{peso de la muestra}}$$

$$\% \text{ Ca} = \frac{2 (\text{ml EDTA} \times \text{M} - \text{ml Zn} \times \text{M}) \times 40.08}{\text{peso de la muestra}}$$

### b. PREPARACION DE LOS REACTIVOS

#### SOLUCION EDTA 0.01 M

Se disuelven 3.721 g de etilendiaminatetracetato disódico ( $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en un litro de agua destilada.

#### Solución de zinc 0.01 M

Pesar 0.6538 g de zinc metálico ( grado reactivo ). Lo más exacto posible y disolverlo en 25 ml de HCl 1:3. Calentar si

es necesario para disolver el zinc totalmente. Completar a un litro con agua destilada en un matraz volumétrico.

#### SOLUCION BUFFER

Pesar 54 g de cloruro de amonio. Agregar 350 ml de hidróxido de amonio concentrado y diluir a un litro con agua destilada en un matraz volumétrico.

#### c. VALORACION DE EDTA.

En un Erlenmeyer de 250 ml agregar 20 ml de solución valorada de calcio 0.01 N. Diluir con 50 ml de agua destilada. Agregar de 10 a 15 ml de solución Buffer y 0.2 g de mezcla de indicador eriocromo negro T. Titular con EDTA hasta la aparición de color azul. Repetir 3 veces el procedimiento.

#### CALCULO DE LA MOLARIDAD.

$$VM = V' M'$$

V= Volumen de la solución valorada de calcio.

M= Molaridad de la solución de calcio.

V'= Volumen de EDTA usado para la titulación.

M'= Molaridad de la solución de EDTA que será calculada por la siguiente fórmula.

$$M' = \frac{VM}{V'}$$

#### d. VALORACION DE LA SOLUCION DE ZINC

Tomar 40 ml de la solución de EDTA valorada en un Erlenmeyer de 250 ml. Agregar de 10 a 15 ml de solución Buffer y

0.2 g de la mezcla de eriocromo negro T como indicador. Titular con la solución de zinc hasta la aparición del color púrpura. Repetir el mismo procedimiento 3 veces.

**CALCULO DE LA MOLARIDAD.**

$$VM = V'M'$$

*V* = Volumen de la solución de EDTA.

*M* = Molaridad de la solución de EDTA.

*V'* = Volumen de la solución de zinc usado para la titulación.

*M'* = Molaridad de la solución de zinc que será calculada por la siguiente fórmula.

$$M' = \frac{VM}{V'}$$

**MEZCLA DE INDICADOR ERIOCROMO NEGRO T.**

Mezclar 0.2 g de eriocromo negro T y 100 g de NaCl ( grado reactivo ). Si la mezcla resultante no da buen resultado en las titulaciones, agregar más eriocromo negro T.

## 6. DETERMINACION DE Sn<sup>4+</sup>

### a. REACTIVOS.

Solución de HBr 0.1 N

Indicador violeta cristal = cloruro de metil rosanilina

Acido acético

### b. PROCEDIMIENTO.

Pesar de 0.3 a 0.4 g de muestra y agregar 20 ml de ácido acético. Calentar si es necesario para disolución. Enfriar a temperatura ambiente. Agregar unas gotas de indicador violeta cristal. Titular con la solución de HBr.

### CALCULOS.

$$\% \text{ Sn} = \frac{V_{\text{HBr}} \times N_{\text{HBr}} \times 11.87}{\text{peso de la muestra} \times 2}$$

### d. DETERMINACIÓN DE LA NORMALIDAD DEL ACIDO BROMHIDRICO.

$$N \text{ de HBr} = \frac{\text{peso de Na}_2\text{CO}_3}{0.053 \times \text{ml de HBr}}$$

## 7. DETERMINACION DE ESTAÑO

### a. REACTIVOS.

#### a.1. SOLUCION VALORADA DE YODATO DE POTASIO

Pesar exactamente 3.567 g de  $KIO_3$  el cual ha sido previamente secado en estufa a  $105^{\circ}C$  por 3 horas y enfriado en un desecador. Disolver en 200 ml de agua destilada que contiene 1 g de NaOH y 10 g de KI. Cuando se disuelva por completo diluir con agua destilada hasta completar 1 litro.

#### CALCULO DE LA NORMALIDAD.

$$\text{Normalidad de } KIO_3 = \frac{0.1 \times \text{peso de } KIO_3}{3.567}$$

#### a.2. SOLUCION DE ALMIDON ( 1% )

Para preparar 100 ml de esta solución se requiere hacer una pasta con 1 g de fécula de papa en 5 ml de agua y agregar a esta pasta 100 ml de agua en ebullición. Hervir durante 5 minutos o hasta que la solución sea transparente. Enfriar a temperatura ambiente.

#### a.3. LAMINILLA DE NIQUEL.

Enrollar una laminilla de níquel de 6X3X0.005 pulgadas. Antes de usarse por primera vez, limpiarla con eter de petróleo y después en una solución de HCl 1:2 y hervir por 5 minutos. Lavar con agua. Limpiarla con HCl 1:2 cada vez que sea usada.

### b. PROCEDIMIENTO.

Pesar de 0.3 a 0.4 de muestra en un Erlenmeyer de 500 ml. Agregar 50 ml de HCl concentrado y calentar. Mover la mezcla ocasionalmente hasta asegurarse de que la hidrólisis del yodato ha finalizado. Después calentar por 5 minutos. Agregar -

50 ml de agua y enfriar a temperatura ambiente. Cuando esté frío agregar 10 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, la laminilla de níquel y 2 g de polvo de fierro. Cerrar el Erlenmeyer con un tapón con dos perforaciones una para introducir un tubo hasta el seno del líquido por el cual se pasará  $N_2$ , y la otra para permitir la entrada de la bureta para la titulación. Poner el Erlenmeyer en una parrilla y hervir por 20 minutos. Entonces se hace fluir el  $N_2$  dentro de la mezcla. Poner el Erlenmeyer a enfriar en baño de agua hasta temperatura ambiente. Cuando esté frío retirar el Erlenmeyer del baño y agregar 5 ml de la solución de almidón y titular con la solución valorada de  $KIO_3$  hasta la aparición del color azul.

**CALCULOS.**

$$\% \text{ de estaño total} = \frac{(V \times N)_{KIO_3} \times 5.935}{\text{peso de la muestra}}$$

**8. DETERMINACION DE VOLATILES EN ESTABILIZADORES LIQUIDOS DE ESTAÑO.**

**a. EQUIPO.**

Balanza analítica.

Cápsula de porcelana de 6 cm. de diámetro.

Estufa.

Pipeta.

**b. PROCEDIMIENTO.**

Usando una cápsula de porcelana de 6 cm de diámetro se pesan en una balanza analítica aproximadamente 5 g de muestra. La cápsula de porcelana debe estar a peso constante.

Se anota el peso (  $P_1$  )

Se pasa la cápsula a una estufa a  $120^{\circ}\text{C}$

Se deja calentando durante una hora

Se deja enfriar a temperatura ambiente

Se pesa nuevamente en balanza analítica

Se anota el peso (  $P_2$  )

**c. CALCULOS:**

$$\% \text{ volátiles} = ( P_1 - P_2 ) \times 100$$

9. DETERMINACION GRAVIMETRICA DE PLOMO  
COMO  $PbSO_4$

a. PROCEDIMIENTO

Pesar 5 g de muestra en un vaso de precipitados de 40 ml, calentar y agregar 5 ml de ácido nítrico concentrado ; y de 40 a 50 ml de ácido sulfúrico ( 1 : 1 ). Evaporar hasta que dejen de salir los vapores de  $NO_2$  y se continua la evaporación hasta que queden aproximadamente 5 ml de solución ácida. Si la solución sigue oscura agregar con precaución con un gotero algunas gotas de  $HNO_3$ . Se repite este proceso hasta que se aclare la solución. Dejar enfriar y agregar cuidadosamente - 5 ml de  $H_2O_2$  (30 %) y 75 ml de  $H_2O$  . Calentar por varios minutos para evaporar el exceso de  $H_2O_2$  . Enfriar y agregar 75 ml de alcohol de 95% desnaturalizado con fuerte agitación. Dejar decantar por varias horas para permitir la sedimentación total del  $PbSO_4$  . Filtrar la solución y lavar con alcohol desnaturalizado usando gendarme. Se calcina la muestra obtenida por este procedimiento y después se pesa como sulfato de plomo.

b. CALCULOS :

$$\% Pb = \frac{\text{peso del } PbSO_4 \times 0.683}{\text{peso de la muestra}}$$

## C. LUBRICANTES.

### 1. DETERMINACION DE ACIDOS GRASOS LIBRES EN JABONES METALICOS

#### a. PROCEDIMIENTO

En un vaso de precipitados de 150 ml se pesan con precisión de 1.5 a 2 g de muestra. Se llena el recipiente hasta la mitad con acetona y se calienta hasta ebullición en un baño de vapor bajo una campana extractora. Evitar el sobrecalentamiento, ya que el material pudiera salpicarse fuera del recipiente. Filtrar en caliente a través de un papel filtro dentro de un frasco extractor limpio de 250 ml. Lavar el residuo y el recipiente varias veces con acetona limpia y caliente. Descargar todas las lavaduras del filtrado dentro del frasco a fin de que se combinen con el filtrado primario. Evaporar la acetona del frasco en un baño de vapor bajo una campana extractora.

Se añaden 75 ml de isopropanol neutro y caliente hasta que el residuo entre en solución.

Titular en caliente con solución 0.1-N de NaOH hasta el punto de fenolftaleína y calcular.

#### b. CALCULOS:

% de ácido graso libre  
( como ácido esteárico  
comercial, peso molecular  
270 ).

$$= \frac{(V \times N)_{\text{NaOH}} \times 27.0}{\text{peso de la muestra}}$$

## 2. FINURA DE LOS JABONES METALICOS

### a. PROCEDIMIENTO

Pesar con precisión una muestra de 2.0 g en un tamiz seleccionado previamente. Con la ayuda de una brocha suave de pelo de camello, y mediante golpes de brocha ligeros, percólese la muestra a través del tamiz con la ayuda de Tecsol u otro solvente equivalente, hasta que únicamente solvente limpio atraviese el tamiz. Secar el tamiz y su contenido en una estufa a una temperatura por debajo del punto de fusión del jabón. Pasar con cuidado todo el contenido en un papel glasé previamente pesado, pesar con precisión y calcular.

### b. CALCULOS:

$$\% \text{ Retenido} = \frac{\text{peso del residuo del tamiz}}{\text{peso de la muestra}} \times 100$$

### 3. HUMEDAD

#### a. PROCEDIMIENTO

Pesar con precisión una muestra de 5 g en una caja secadora de aluminio y secar en una estufa por 2 horas a una temperatura entre los 100 y 105°C .

#### b. CALCULOS:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{pérdida de peso}}{\text{peso de la muestra}} \times 100$$

#### 4. CENIZA TOTAL

##### a. PROCEDIMIENTO

Limpiar un crisol con  $\text{HNO}_3$ . Enjuagar con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, incinerar en un horno mufla a peso constante y tarar el crisol. Ver la siguiente tabla. La temperatura de ignición depende del jabón metálico de que se trate. Deberá usarse la temperatura apropiada para evitar inexactitudes. El crisol vacío deberá incinerarse a la misma temperatura que posteriormente habrá de usarse para la muestra.

JABON METALICO	COMPUESTO PESADO	TEMPERATURA DE IGNICION
PLOMBO	PbO	500 °C
BARIO	$\text{BaCO}_3$	750 "
CADMIO	CdO	750 "
ALUMINIO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1000 "
CALCIO	CaO	1000 "
MAGNESIO	MgO	1000 "
ZINC	Zn O	1000 "

Añadir aproximadamente 2 g de muestra y pesar con precisión. Colocar el crisol sobre una llama suave y quemar la mues

tra lentamente hasta que el humo cese. Incrementar la llama del mechero y calentar fuertemente hasta que el carbón desaparezca. Transferir el crisol a un horno de mufla e incinércele por una hora. Enfriar en un desecador y pesar, posteriormente calcular el porcentaje total de ceniza.

**b. CALCULOS:**

$$\% \text{ Ceniza total} = \frac{\text{peso de la ceniza}}{\text{peso de la muestra}} \times 100$$

#### *IV. CONCLUSIONES*

## CONCLUSIONES

El PVC es la resina más difícil de procesar y formular. Para su transformación es necesario formularla con diferentes aditivos, los cuales darán las características del producto final deseado, entre ellos los más importantes son los estabilizadores y los lubricantes.

Para producir el cloruro de polivinilo se parte del monómero cloruro de vinilo y se efectúa mediante una reacción de polimerización.

La polimerización del cloruro de vinilo es una reacción vía radicales libres iniciada por peróxidos. Existen cuatro métodos de polimerización a nivel industrial: en emulsión, suspensión y en masa. La selección de la resina polimerizada por cualquiera de estos 4 métodos dependerá en gran parte de las características que nosotros deseamos en nuestro producto terminado.

Existen diferentes grados de polimerización y a medida que aumenta el valor  $K$  de la resina aumenta el peso molecular. Este es un factor que se debe tomar en cuenta, porque a mayor peso molecular el procesamiento se hace más difícil y a menor peso molecular la estabilidad térmica de la resina se ve disminuida, por esta razón el peso molecular de la resina es un factor a considerar para la selección adecuada del sistema lubricante y el estabilizador.

En términos generales, los niveles de plastificantes modificadores de flujo, modificadores de impacto, cargas, y de-

más aditivos, dependerán del peso molecular de la resina seleccionada, así como del proceso y el producto final que se desee obtener.

El proceso para obtener producto terminado es muchas veces determinante en la elección del estabilizador y el lubricante, algunos ejemplos podrían ser los siguientes: En inyección normalmente se tiene además de la pieza requerida una gran cantidad de material residual que se sitúa en los conductos del molde; este material no se puede desechar porque implicaría un gran costo, su reprocesamiento requiere que el compuesto formulado previamente tenga como estabilizador, uno de gran eficiencia como por ejemplo un estabilizador de estaño. - En calandreo trataremos de tener especial cuidado con los lubricantes y el estabilizador a usar ya que es necesario que éstos no dejen depósitos grasos en los rodillos. En extrusión, sobre todo de perfiles rígidos, es muy importante el sistema lubricante para poder tener mayor procesabilidad, mejor acabado en el producto final y mayor productividad. En la formulación de plastisoles el uso de un estabilizador térmico, que además tenga propiedades surfactantes es muy recomendable, ya que de esta manera tendremos ciclos de proceso más cortos, ya que la mayor parte de las veces trabajar con menor viscosidad implica liberación rápida de aire y mejor manejo.

Sea cual sea el proceso de producción todos necesitarán de un estabilizador para controlar la degradación del cloruro de polivinilo.

La degradación se manifiesta como un cambio de color y un deterioro de las propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas. Existen dos tipos de degradación: la degradación térmica (termólisis), y la degradación luminosa (fotólisis). La primera se controla mediante un estabilizador térmico y la segunda adicionando al compuesto un absorbedor de luz ultravioleta.

En la termólisis se lleva a cabo el proceso de deshidrocloración y el de auto - oxidación. La deshidrocloración consiste en la formación y liberación de ácido clorhídrico. La

auto - oxidación es un proceso en el cual el oxígeno interviene formando centros inestables en la cadena polimérica, centros inestables donde posteriormente se iniciará la reacción de deshidrocloración.

Podemos ver que es prácticamente imposible procesar el PVC a altas temperaturas sin usar un estabilizador que detenga o disminuya la degradación térmica. Actualmente existe una variedad muy amplia de estos aditivos y se pueden encontrar tres o cuatro adecuados para cada tipo de producto y proceso de producción.

Entre todos los estabilizadores, los de estaño son los más efectivos, pero tienen el inconveniente de ser más caros en algunas ocasiones.

Además de los estabilizadores de estaño existen los de plomo, mezclas de sales metálicas de bario, cadmio y zinc; los no tóxicos, que son algunos de estaño; y los de calcio-zinc. Todos éstos conocidos como primarios.

Los factores más importantes a considerar cuando seleccionemos un estabilizador son los siguientes:

El proceso de fabricación; extrusión, inyección, calandreo, inmersión, rotondeado, etc.

Apariencia del producto final; transparente, opaco, pigmentado, sin pigmentar, olor, etc.

Propiedades mecánicas; flexible, rígido.

Uso del producto final; para envoltura o empaque de alimentos va a estar en contacto con solventes, aislamiento eléctrico, expuesto a la intemperie, etc.

Condiciones de proceso; alta temperatura, tiempo de residencia en el equipo, etc.

Compatibilidad; con la resina y los otros aditivos a usar.

Costo; debe ser el óptimo considerando precio y las cantidades a usar.

El uso de lubricantes también es muy importante sobre todo en el procesamiento de compuestos rígidos.

El propósito principal que se persigue al usar un lubricante es facilitar el procesamiento, el control del proceso y

evitar que el compuesto fundido se adhiera a las partes metálicas del equipo durante el proceso de moldeo.

Los lubricantes se clasifican en internos y externos. Los internos contribuyen a bajar la viscosidad de la fusión y a reducir la fricción entre las moléculas del polímero.

Los lubricantes externos funcionan esencialmente emigrando hacia la superficie, donde reducen la fricción del plástico fundido y las paredes metálicas del equipo de proceso.

Los lubricantes internos se caracterizan por tener cadenas cortas y grupos polares, mientras que los lubricantes externos tienen cadenas largas y grupos no polares.

Un previo análisis de todas las variables y los factores que influirán en la fabricación de un determinado producto nos ahorrarán muchas horas de trabajo y grandes cantidades de materiales desperdiciados en la búsqueda del lubricante y el estabilizador adecuado.

V. BIBLIOGRAFIA

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

1. ¿ Qué es PVC ?, Policyd, S.A., México, 1980.
2. Fundamentos técnicos para preparar compuestos de PVC, Armando Encinas Aguilera, México, 1982.
3. Procesos de manufactura del PVC, CIBA - GEIGY, México, 1981.
4. Paraloid K-120 ND, Rohm & Haas de México, 1979.
5. PVC Technology, W.S. Penn, Tercera edición, Wiley Intercience, Great Britain, 1971.
6. Novedades sobre procesados de polímeros, volumen 2, No. 2 Werner & Pfleiderer de México, 1979.
7. Lubricants, W. E. Mahoney, Modern Plastics Encyclopedia, 1981. cortesía de Humko Chemical Division.
8. Standard Methods of Chemical Analysis, F. J. Welcher, sexta edición, D. Van Nostrand Co. Inc. Princeton N. J. 1963.

*I N D I C E*

## I N D I C E

	PAG.
I. INTRODUCCION . . . . .	1
II. CONCEPTOS GENERALES . . . . .	4
CLORURO DE POLIVINILO . . . . .	5
A. USOS . . . . .	5
B. METODOS DE PRODUCCION DE LA RESINA . . . . .	11
1. MATERIA PRIMA . . . . .	11
2. POLIMERIZACION . . . . .	12
3. PROCESOS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACION. . . . .	15
a. POLIMERIZACION POR EMULSION. . . . .	15
b. POLIMERIZACION POR SUSPENSION . . . . .	16
c. POLIMERIZACION EN MASA . . . . .	17
d. POLIMERIZACION EN SOLUCION . . . . .	17
4. CLORURO DE POLIVINILO MODIFICADO . . . . .	19
C. ADITIVOS QUE INTERVIENEN EN LA FORMULACION. . . . .	21
1. RESINAS DE PVC . . . . .	21
2. ESTABILIZADORES. . . . .	22
3. PLASTIFICANTES . . . . .	23
4. LUBRICANTES . . . . .	25
5. CARGAS . . . . .	26
6. PIGMENTOS. . . . .	28
7. AYUDAS DE PROCESO . . . . .	29
8. MODIFICADORES DE IMPACTO. . . . .	30
9. ABSORBEDORES DE LUZ ULTRAVIOLETA . . . . .	32
10. RETARDANTES DE FLAMA . . . . .	32
11. ESPUMANTES . . . . .	33
12. MODIFICADORES DE VISCOSIDAD. . . . .	33
13. ANTIESTATICOS . . . . .	34

	PÁG.
14. FUNGICIDAS. . . . .	34
15. SOLVENTES . . . . .	34
D. PROCESOS PARA OBTENER PRODUCTO TERMINADO. . . . .	35
1. CALANDREO . . . . .	35
2. EXTRUSION . . . . .	36
3. INYECCION . . . . .	36
4. SOPLADO. . . . .	37
5. COMPRESION O PRENSADO . . . . .	37
6. RECUBRIMIENTO. . . . .	37
7. INNERSION . . . . .	38
8. VACIADO. . . . .	38
9. MOLDEO ROTACIONAL . . . . .	38
10. SINTERIZACION. . . . .	38
11. LECHO FLUIDIZADO. . . . .	39
12. ASPERSION . . . . .	39
ESTABILIZADORES . . . . .	40
A. DEGRADACION DEL PVC . . . . .	40
1. TERMOLISIS. . . . .	40
a. DESHIDROCLORACION . . . . .	41
b. PROCESO DE AUTO-OXIDACION. . . . .	46
2. FOTOLISIS . . . . .	50
B. APLICACION DE ESTABILIZADORES . . . . .	51
1. ESTABILIZACION CONTRA LA DEGRADACION AL CALOR 51	51
2. REQUISITOS PARA UN ESTABILIZADOR . . . . .	52
3. ESTABILIZADORES DE ESTAÑO. . . . .	52
C. CLASIFICACION DE ESTABILIZADORES . . . . .	57
1. PRIMARIOS. . . . .	58
a. SALES DE PLOMO . . . . .	58
b. MEZCLAS DE SALES METALICAS . . . . .	59
c. ORGANOS METALICOS DE ESTAÑO . . . . .	59
2. SECUNDARIOS . . . . .	60
a. EPOXIDADOS. . . . .	60
b. ESTABILIZADORES DE ANTIMONIO. . . . .	60
D. FACTORES PARA USO Y PROCESO . . . . .	62

	PAG.
LUBRICANTES. . . . .	65
A. COMPORTAMIENTO DE FUSION DEL PVC. . . . .	65
B. CLASIFICACION DE LUBRICANTES . . . . .	70
1. LUBRICANTES INTERNOS. . . . .	70
2. LUBRICANTES EXTERNOS. . . . .	70
3. LUBRICANTES EXTERNOS/INTERNOS. . . . .	71
C. TIPOS DE LUBRICANTES. . . . .	72
III. METODOS DE ANALISIS . . . . .	73
A. COMPUESTOS EN GENERAL . . . . .	74
1. ESTABILIDAD AL CALOR. . . . .	74
B. ESTABILIZADORES . . . . .	76
1. ANALISIS CUALITATIVO PARA LA DETERMINACION DE BARIO, CADMIO, ZINC. . . . .	76
2. ANALISIS CUANTITATIVO DE METALES EN JABONES DE BARIO Y CADMIO. . . . .	77
3. DETERMINACION CUANTITATIVA DE BARIO, CADMIO, ZINC EN ESTABILIZADORES LIQUIDOS. . . . .	80
4. ANALISIS CUANTITATIVO DE CALCIO Y ZINC EN ESTABILIZADORES . . . . .	84
5. DETERMINACION DE CALCIO. . . . .	87
6. DETERMINACION DE ESTAÑO. . . . .	90
7. DETERMINACION DE ESTAÑO. . . . .	91
8. DETERMINACION DE VOLATILES EN ESTABILIZADORES LIQUIDOS DE ESTAÑO . . . . .	93
9. DETERMINACION GRAVIMETRICA DE PLOMO. . . . .	94
C. LUBRICANTES. . . . .	95
1. DETERMINACION DE ACIDOS GRASOS LIBRES EN JA- BONES METALICOS . . . . .	95
2. FINURA DE LOS JABONES METALICOS . . . . .	96
3. HUMEDAD . . . . .	97
4. CENIZA TOTAL . . . . .	98
IV. CONCLUSIONES. . . . .	100
V. BIBLIOGRAFIA. . . . .	105