

L
lej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**Facultad de Estudios Superiores
Cuautitlán**

**PLASTIFICANTES.
PARAMETROS QUE LOS CARACTERIZAN Y SUS EFECTOS
SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS RESINAS PARA LA
SELECCION DE UN PLASTIFICANTE.**

T E S I S

**Que para obtener el Título de:
INGENIERA QUIMICA
P r e s e n t a**

EVA MARIA ACERO HERNANDEZ

**Director de Tesis:
I.Q ALVARO ERNESTO SAMPEDRO GARIBAY**

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México

1988

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION	1
TABLA DE ABREVIATURAS DE LOS PRINCIPALES PLASTIFICANTES	3
CAPITULO 1: ASPECTOS GENERALES DE LOS PLASTIFICANTES.	
1.1: DEFINICIONES	5
1.1.A : Plastificante	5
1.1.B : Temperatura vítrea.	6
1.1.C : Densidad de energía cohesiva y parámetro de solubilidad.	10
1.2 : CLASIFICACION DE LOS PLASTIFICANTES.	
1.2.A : Por su compatibilidad	11
1.2.B : Por su estructura	12
1.2.C : Por su función	14
1.2.D : Por su naturaleza química	20
CAPITULO 2 : PLASTIFICACION.	
2.1 : TEORIAS DE PLASTIFICACION	25
2.1.A : Teoría gel.	25
2.1.B : Teoría de lubricidad	26
2.1.C : Teoría de volúmen libre	27
2.1.D : Plastificación etapa por etapa.	31
2.1.E : Antiplastificación.	40

4.2 EFECTOS QUIMICOS	78
4.2.A : Estabilidad térmica	78
4.2.B : Estabilidad a la oxidación	80
4.2.C : Estabilidad a la luz	81
4.2.D : Flamabilidad	82
4.2.E : Resistencia a la corrosión	83
4.2.F : Toxicidad	84
CAPITULO 5 : SELECCION DE LOS PLASTIFICANTES	
5.1 INTRODUCCION	85
5.2 : SECUENCIA DE VERIFICACION PARA LA SELECCION DE UN PLASTIFICANTE.	87
5.3 : TABLA DE PROPIEDADES ESPECIFICAS DE LOS PLASTIFICANTES.	90
5.4 : TABLA COMPARATIVA DE PROPIEDADES, METODOS ANALITICOS, UNIDADES DE MEDICION E INTERVALOS DE ACEPTACION EN GENERAL PARA LA SELECCION DE UN PLASTIFICANTE.	91
5.5 : COMPORTAMIENTO DURANTE EL PROCESAMIENTO	95
5.6 : COSTO	95
CAPITULO 6 : DEMANDA Y PROYECCIONES DE MERCADO DE PLASTIFICANTES.	
6.1 : INTRODUCCION	99
6.2: EN ESTADOS UNIDOS.	100
6.3 :EN EUROPA OCCIDENTAL	102
CONCLUSIONES.	103
ANEXO 1: ESTANDARES PARA DETERMINAR LAS CARACTERISTICAS DE LOS PLASTIFICANTES.	106
ANEXO 2: LISTA DE MARCAS REGISTRADAS Y PRODUCTORES MUNDIALES DE LOS PLASTIFICANTES.	107
BIBLIOGRAFIA POR ORDEN DE APARICION	113

CAPITULO 3 : PARAMETROS QUE CARACTERIZAN A UN PLASTIFICANTE.

3.1 : INTRODUCCION	41
3.2 : COMPATIBILIDAD	43
3.2.A : Teorías de la compatibilidad	44
3.2.B : Parámetros de predicción de la compatibilidad	47
3.3 : PERMANENCIA	62
3.3.A : Volatilidad	63
3.3.B : Exudación	63
3.3.C : Extracción	64
3.3.D : Migración	66
3.3.E : Otras causas de impermanencia	67
3.3.F : Mejoramiento de la permanencia	68
3.4 : EFICIENCIA	68
3.4.A : Efectos de la estructura del plastificante.	69
3.5 : RELACION ENTRE COMPATIBILIDAD, PERMANENCIA Y EFICIENCIA	70

CAPITULO 4 : EFECTOS DE LOS PLASTIFICANTES SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS RESINAS.

4.1 EFECTOS FISICOS	71
4.1.A : Efecto en la dureza	71
4.1.B : Efecto sobre la resistencia a la tensión y la elongación.	73
4.1.C : Efecto en las propiedades eléctricas	74
4.1.D : Efecto en las propiedades térmicas.	75
4.1.E : Efecto en la procesabilidad.	76
4.1.F : Efecto en el envejecimiento.	77

INTRODUCCION

INTRODUCCION :

Este trabajo tiene por objeto dar a conocer más a los plastificantes y los criterios para su selección en función de una aplicación específica de la resina, basándose en que son un elemento muy importante en la formulación de los plásticos, tanto de rígidos como de flexibles y en que existe gran demanda de plastificantes, con tendencia creciente a nivel mundial.

En este trabajo se da una visión general de los plastificantes, definiendo primeramente algunos conceptos que no son de uso común en otras áreas y que son fundamentales de estudio para este tema, también se presenta la clasificación de estos aditivos en base a sus principales características.

Adentrándose más en el tema, se habla de las teorías desarrolladas para explicar el principio de operación de los plastificantes en las resinas, efecto llamado plastificación, hasta llegar a los parámetros de medición que caracterizan a un plastificante; en esta parte se consideran los efectos de compatibilidad, permanencia y eficiencia de los plastificantes, teniendo así las herramientas que nos permitirán seleccionar un plastificante en función de la aplicación específica de la resina.

También se presentan los efectos de los plastificantes sobre las propiedades físicas y químicas de las resinas que son plastificadas, así como una tabla comparativa de las propiedades de los plastificantes, contra las propiedades de las resinas plastificadas, con métodos analíticos, unidades de medición y rangos de aceptación en general, con el objeto de hacer práctica la selección del plastificante.

En el último capítulo se presentan las demandas y proyecciones de mercado de aditivos para plásticos en los que se incluyen los plastificantes, para los próximos años hasta 1995, así como una tabla de marcas registradas y productores de plastificantes a nivel mundial.

Posteriormente se presenta la conclusión de este trabajo y la bibliografía en que se apoya.

**TABLA DE ABREVIATURAS
DE LOS PRINCIPALES
PLASTIFICANTES.**

TABLA DE ABREVIATURAS DE LOS PRINCIPALES PLASTIFICANTES

Los nombres de los plastificantes han sido abreviados para facilitar su manejo cuando se habla de ellos y así las siguientes abreviaturas han sido diseñadas por las normas :
DIN 7723, ASTM-D1600 e ISO 1043. (Ver Anexo 1)

ABREVIATURA	NOMBRE DEL PLASTIFICANTE
BBP	Butil bencil ftalato
BOA	Bencil octil adipato
DBP	Dibutil ftalato
DCP	Dicapril ftalato
DEP	Dietil ftalato
DIBP	Di-iso butil ftalato
DIBA	Di-iso butil adipato
DIDA	Di-iso decil adipato
DIDP	Di-iso decil ftalato
DINA	Di-iso nonil adipato
DINP	Di-iso nonil ftalato
DIOA	Di-iso octil adipato
DIOP	Di-iso octil ftalato
DITP	Di-iso tridecil ftalato

Continua.....

Continuación...

=====

ABREVIATURA NOMBRE DEL PLASTIFICANTE

DMP	Di metil ftalato
DOA	Di octil adipato
DOP	Di octil ftalato
DOS	Di octil sebacato
DOTP	Di octil tereftalato
DOZ	Di octil azelato
DPCF	Di fenil cresil fosfato
DPOF	Di fenil octil fosfato
ELO	Aceite de linaza epoxidado
ESO	Aceite de soya epoxidado
TCEF	Tri cloro etil fosfato
TCF	Tri cresil fosfato
TIOTM	Tri-iso octil trimelitato
TOF ó TOP	Tri octil fosfato
TOTM	Tri octil trimelitato
TPF ó TPP	Tri fenil fosfato

=====

Ref.No.1 y No.2 pag.287

CAPITULO 1

ASPECTOS GENERALES DE LOS PLASTIFICANTES.

1.1 : DEFINICIONES

1.1.A : Plastificante

Los plastificantes son sustancias químicas orgánicas, relativamente no volátiles que se adicionan a los plásticos para incrementar su flexibilidad, mejorar la procesabilidad durante la transformación del material, reducir la viscosidad de fundido, disminuir la temperatura de transición de segundo orden (T_g) ó disminuir el módulo de elasticidad del producto.

La definición dada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) es la siguiente : Un plastificante ó ablandador es una sustancia ó material que se incorpora a otro material (resina) para incrementar su flexibilidad, procesabilidad ó distensibilidad. (3) (4)

Se puede decir sin embargo que la diferencia entre plastificante y ablandador es que, un verdadero plastificante es un disolvente relativamente no volátil cuyo propósito es incrementar la flexibilidad, la procesabilidad y proporcionar a la resina resistencia a quebrarse, mientras que un ablandador es un diluyente-extendedor relativamente volátil que puede ser sustituido por un verdadero plastificante, sin afectar las propiedades mecánicas de la sustancia, de tal manera que un plastificante puede actuar como un ablandador, pero un ablandador no puede actuar como un plastificante.

1.1.B : Temperatura vítrea (Tg)

Un parámetro muy importante dentro del área de los plásticos y plastificantes es la Temperatura vítrea la cual se identifica como "Tg" (glass-transition temperature), y es conveniente definir ya que es un término poco usado en otras áreas.

"Tg" también llamada temperatura de transición de segundo orden (ya que el cambio en el volumen no es discontinuo), es la temperatura a la cual, las sustancias poliméricas se mueven dentro de un estado vítreo ó de otra manera, es la temperatura arriba de la cual la sustancia es blanda y abajo de ésta es dura y puede caracterizarse como el punto de inflexión en una gráfica de volumen específico contra temperatura, ver figura 1.1 (4)

Donde:

A : Polímero amorfo.

B : Polímero parcialmente puro.

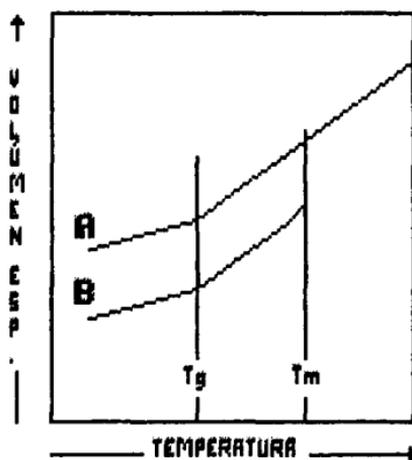
Tg : Temperatura vítrea.

Tm : Temperatura de fusión.

La temperatura vítrea se determina por el estudio de la dependencia de la temperatura con las propiedades físicas específicas como el volumen , índice de refracción, calor específico, etc. (4)

FIGURA 1.1

Volúmen libre vs. Temperatura



Ref.No.5, pag.40.

Como es conocido, el volúmen específico de un polímero aumenta cuando aumenta la temperatura, pero el aumento no es uniforme y la densidad local varía, generándose una sobrepoblación de poros ó volúmen libre, así el método para la determinación experimental de Tg es:

Notar la temperatura a la cual el coeficiente de expansión cambia y el incremento del volúmen a una temperatura mayor de Tg representa el volúmen libre generado por el movimiento de los segmentos del polímero.

En la siguiente tabla se muestran los valores de Tg para algunos polímeros puros.

Tabla 1.1
Temperatura vítrea de algunos polímeros

POLIMERO	Tg (°C)
Polietileno	-110
Poli-isopreno	-70
Polibutadieno	-85
Polipropileno	-18
PVC	82
Poliestireno	100
Polietilen metacrilato	65
Polimetilen metacrilato	105

Referencia No. 5, pag.37 y No. 6, pag. 16

De esta tabla podemos observar que para polímeros sencillos su Tg es baja al mismo tiempo que son flexibles, mientras que para polímeros de cadena principal rígida y grandes grupos laterales su Tg es alta y por lo tanto necesitarán ser plastificados para que baje su Tg y así a bajas temperaturas sea más blando y fácil de manejar.

Para ilustrar esto, tenemos la siguiente tabla usando como polímero al poliestireno y como plastificante al etil benceno, donde se puede observar la disminución de Tg con pequeñas cantidades de plastificante.

Tabla 1.2
Efecto del plastificante en la Tg del poliestireno.

% de Plastificante	Tg (° C)
0	100
3	68
5	50
10	22

Ref. No. 4, pag. 16.

1.1.C : Densidad de energía cohesiva y parámetro de solubilidad.

La densidad de energía cohesiva (CED) es una medida de las interacciones intermoleculares de un líquido ó un sólido puro y por esta razón las fuerzas de enlace entre polímero-polímero y solvente-solvente están relacionados con esta medida. (7)

Cuantitativamente la CED es definida como la cantidad de energía a una temperatura dada, que impide que se separen un centímetro cúbico de moléculas, una distancia infinita y se representa con la siguiente ecuación:

$$CED = \Delta E/V = (\Delta H_v - RT)/V \text{ cal/cm}^3 \text{ ----- (Ec.1.1)}$$

y la raíz cuadrada de CED es el valor numérico del poder solvente o parámetro de solubilidad (ζ).

$$\zeta = CED^{1/2}$$

$$\zeta = (\Delta E/V)^{1/2} = (\text{cal/cm}^3)^{1/2} \text{ ----- (Ec.1.2)}$$

Donde:

ΔE : Energía de vaporización por mol de la mezcla. (cal/mol)

ΔH_v : Calor de vaporización por mol de la mezcla. (cal/mol)

V : Volúmen molar. (cm³/mol)

R : Constante de los gases. (1.987 cal/mol^oK)

T : Temperatura. (°K)

Ref. No.7, pag. 29 y No. 8, pag.91. (ver Capitulo 3.1.B)

1.2 : CLASIFICACION DE LOS PLASTIFICANTES

Los plastificantes se clasifican en base a los siguientes conceptos:

1.2.A : Por su compatibilidad.

Se clasifican en primarios y secundarios . (2) (4) (7)

A los plastificantes primarios también se les llama "plastificantes químicos", mientras que a los secundarios se les considera como extendedores y se les llama "plastificantes oleosos"

La diferencia entre una subdivisión y las otras está basada en la habilidad solvente del plastificante sobre la resina, es decir un plastificante determinado puede ser muy buen solvente con la resina y entonces se denomina primario y si con otra resina es poco soluble, entonces se le llama secundario; por lo tanto la clasificación del plastificante dependerá de la resina con la que se use.

Para diferenciar a los plastificantes por su compatibilidad se toman en cuenta los siguientes criterios:

Un plastificante primario es aquel que es completamente compatible con la resina y que es suficientemente permanente, para formar un producto que mantendrá sus propiedades bajo condiciones de servicio normal a lo largo de un tiempo determinado. (7)

Los plastificantes secundarios son menos compatibles que los primarios, lo cual se observa cuando el plastificante y la resina tienen parámetros de solubilidad diferentes, presentando efectos de adherencia y exudación en la superficie del material.

Estos plastificantes generalmente son usados en mezclas con plastificantes primarios, permitiendo a la mezcla tener un parámetro de solubilidad dentro del rango requerido.

Algunas de las razones específicas del uso de los plastificantes secundarios es que mejoran la flexibilidad a bajas temperaturas, mejoran las propiedades eléctricas y disminuyen los costos.

1.2.B : Por su estructura.

Los plastificantes se clasifican en Monoméricos y Poliméricos.⁽⁴⁾

Los plastificantes en base a su uso comercial se diferencian por ser: líquidos, líquidos viscosos, sólidos cristalinos y resinosos; en donde estos dos últimos no pueden ser drenados ó bombeados a través de tuberías a temperaturas ordinarias; a estos se les llama resinosos y a los de fácil manejo a bajas temperaturas se les llama simples, considerando que esta terminología no es real para propósitos de clasificación, se acostumbra llamar simples a los plastificantes monoméricos y resinosos a los plastificantes poliméricos.

Los plastificantes monoméricos, son compuestos individuales cuyas fórmulas, pesos moleculares, propiedades físicas y químicas son conocidas.

Los plastificantes poliméricos son los formados por reacción de unidades monoméricas repetitivas, tal como las polimerizaciones vinílicas y epóxicas ó por reacción de pares de unidades difuncionales, es decir por condensación.

Dentro de esta clasificación de los plastificantes por su estructura, sobresalen los ésteres, que son de los plastificantes más importantes para los polímeros polares.

De los ésteres monoméricos podemos mencionar:

- Esteres cíclicos: basados en la estructura aromática del benceno (Ftalatos, Trimelitados, etc)
- Esteres alifáticos: basados en la estructura de los ácidos grasos formando monoésteres, diésteres y triésteres.

Los ésteres poliméricos se basan en la estructura de los ácidos dibásicos y glicoles.

La composición estructural de muchos plastificantes ya sean monoméricos ó poliméricos no es conocida ya que la información se maneja a nivel confidencial, además el método de manufactura produce materiales que no son compuestos puros.

1.2.C : Por su función.

Se clasifican en plastificantes internos y externos.

Los plastificantes internos son básicamente monómeros, los cuales copolimerizan al polímero, introduciéndose en su estructura polimérica como se muestra en la figura 1.2. A, B y C. (4) (9) (10)

En este caso, como el plastificante esta enlazado al polímero, no hay peligro de que se pierda por evaporación, extracción ó migración.

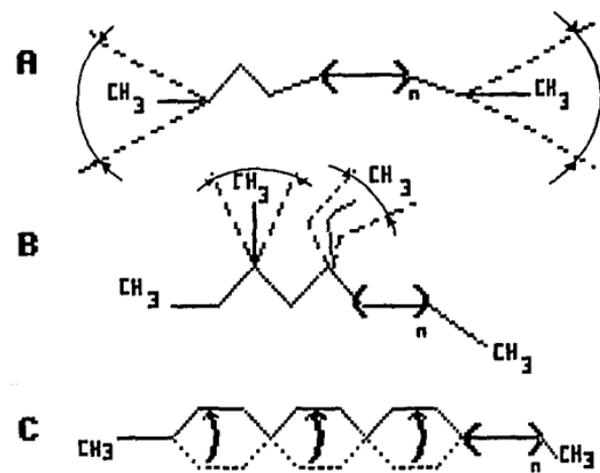
El sistema de plastificación interna provoca en la estructura polimérica la disminución de las fuerzas de interacción polímero-polímero, debido al volúmen que ocupan los grupos sustituyentes, dando al polímero una estructura blanda, flexible y de menor Tg, este efecto se ejemplifica en la figura 1.3.

La razón del mínimo en la curva, es que la cristalización ocurre cuando se incrementa el tamaño de las cadenas más allá de una cierta longitud.

Otro ejemplo de plastificación interna es la alquilación de las poliamidas, produciendo fibras elásticas de baja Tg y baja interacción molecular como son : La Licra, Vyrene y otras.

Aunque generalmente los polímeros con mucha plastificación interna no tienen adecuada resistencia y satisfactoria flexibilidad a bajas temperaturas presentan dificultad para solvatar y desolvatar los centros de fuerza de las moléculas de la resina.

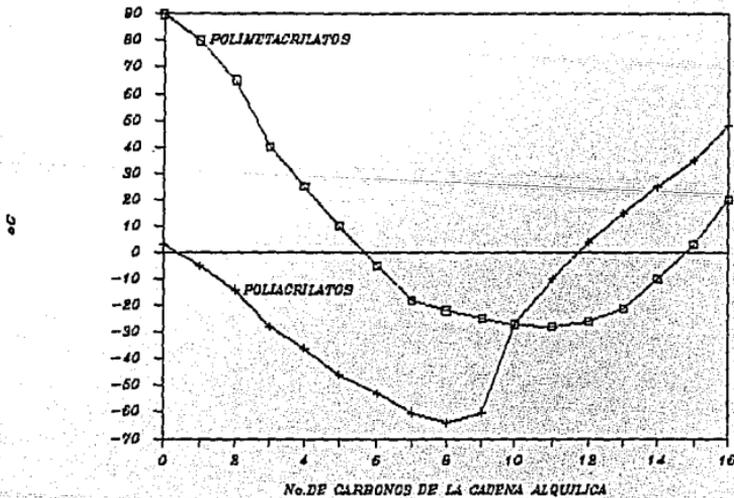
FIGURA 1.2
Plastificación Interna.



Ref.No.9.vol.18.ppp.117

FIGURA 1.3

Plastificación interna de ésteres
Poliacrílicos y polimetacrílicos
vs. número de átomos del grupo
alquílico. (6)



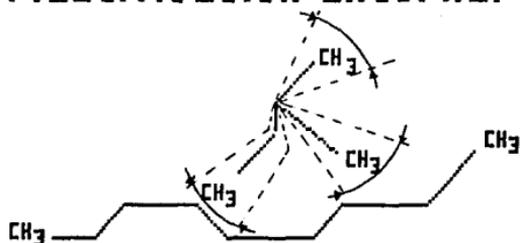
Plastificantes externos: (4) (9) (10)

El equilibrio de solvatación-desolvatación es una característica de las resinas plastificadas externamente, ya que las moléculas de plastificante no se unen a la resina por medio de enlaces primarios sino por enlaces externos débiles (mezcla física) y por lo tanto el plastificante se puede perder por evaporación, migración ó exudación. Esto se ilustra en la figura 1.4.

Algunas de las ventajas de las moléculas de los plastificantes externos es que están en equilibrio dinámico con las moléculas del polímero, esto ha sido demostrado ya que bajo una fuerte presión, el plastificante se pierde; aunque esto puede significar una limitación, en algunos casos puede ser una ventaja ya que ésto provoca una desolvatación y permite la interacción entre polímero-polímero. Este razonamiento puede ser ejemplificado cuando el PVC (poli cloruro de vinilo) se plastifica externamente y su resistencia al desgarre es mayor que cuando se plastifica internamente.

Los plastificantes externos son muy usados en aplicaciones comerciales ya que proporcionan combinaciones con los plastificantes internos, de propiedades más satisfactorias y permiten la manufactura de compuestos más flexibles que si el plastificante se adiciona en el proceso de polimerización.

FIGURA 1.4
Plastificación Externa.



Ref.No.9,vol.18,pag.117

También por su función se clasifican en retardantes de flama y en estabilizadores.

Los plastificantes denominados retardantes de flama son específicamente adicionados a las resinas para evitar que los polímeros propaguen la flama cuando se someten al fuego, estos son ampliamente usados en bajo alfombras sintéticos, en vinilo para muebles, pisos, vinilo para ropa, lonas para techos, etc.

Los plastificantes llamados estabilizadores son precisamente plastificantes que se añaden a las resinas para estabilizar ciertos efectos, como la degradación del PVC por la acción de la luz UV del sol, desprendiéndose el cloro de la cadena polimérica y aumentando el color, estos efectos desde luego son indeseables, por lo que debe usarse un estabilizador como el aceite epoxidado de soya y el aceite epoxidado de linaza.

1.2.D : Por su naturaleza Química. (11) (12)

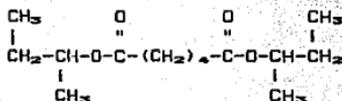
Por su naturaleza química se clasifican en:

ADIPATOS: Plastificantes tipo éster hechos a partir de ácido adípico y un alcohol ó glicol.

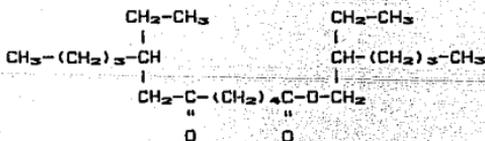


Ejemplos de adipatos son:

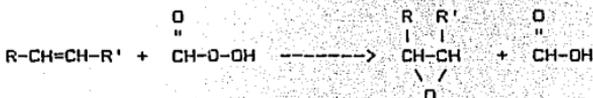
a).- Di-iso-butil adipato ó DIBA.



b).- Di-octil adipato ó DOA

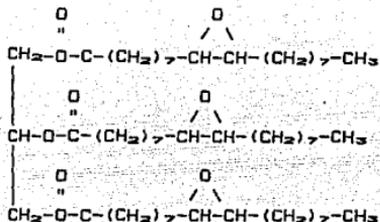


EPOXIDADOS: Son aceites vegetales epoxidados con un agente oxidante como el ácido perfórmico.

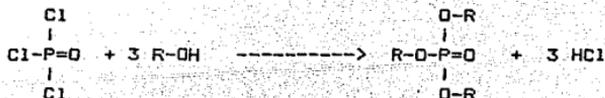


Ejemplos de epoxidados son:

a).- Aceite epoxidado de soja ó ESO

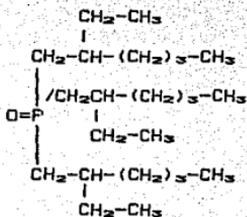


FOSFATOS: Plastificantes formados por la interacción del oxicloriguro de fosforo y un alcohol, comunmente usados como retardantes de flama.

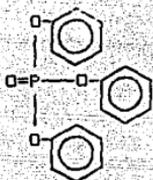


Ejemplos de fosfatos son:

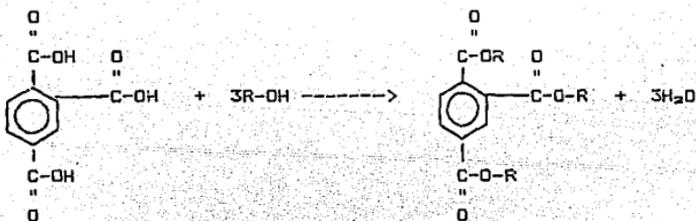
a).- Tri-2-etil hexil fosfato ó TOF



b).- Tri cresil fosfato ó TCF

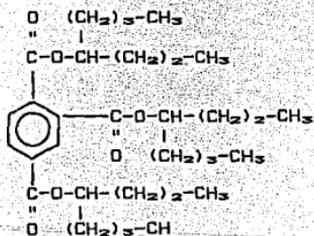


TRIMELITATOS: Producto de reacción del anhídrido trimelítico y un alcohol ó un glicol, ampliamente usados en compuestos para recubrimientos eléctricos.

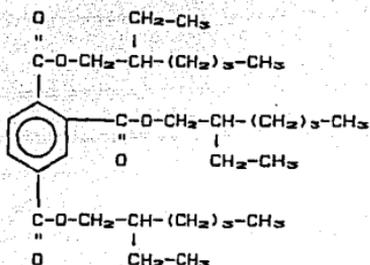


Ejemplos de los trimelitatos son:

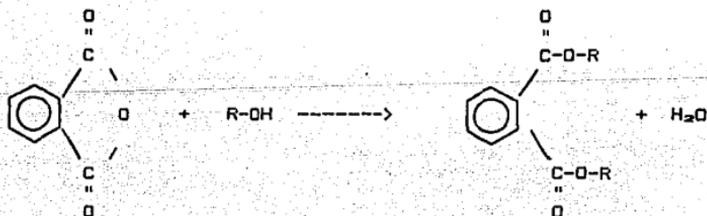
a).- Tri-iso-octil trimelitato ó TIOIM



b).- Tri-2-etilhexil trimelitato ó TOTM

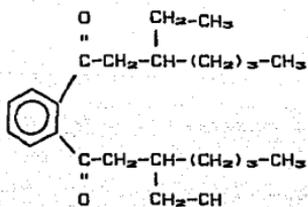


FTALATOS: Plastificantes tipo éster, en general son los más usados en todas las áreas y de los que se reporta que hay gran producción a nivel mundial, son producto de la esterificación del anhídrido ftálico y un alcohol ó glicol.

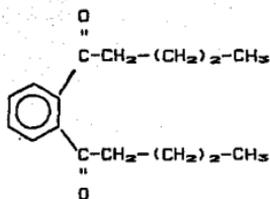


Ejemplos de ftalatos son:

a).- Di octil ftalato ó DOP



b).- Di butil ftalato ó DBP.



CAPITULO 2

PLASTIFICACION

2.1 : TEORIAS DE PLASTIFICACION.

A la fecha han sido propuestas tres teorías que explican los efectos producidos por los plastificantes, estas son: (7) (10)

La teoría gel.

La teoría de la lubricidad

La teoría de volúmen libre.

Las teorías gel y de lubricidad están orientadas a explicar el fenómeno de desdoblamiento de los enlaces polímero-polímero para formar interacciones polímero-plastificante lo cual produce la movilidad.

2.1.A : Teoría gel. (8) (9)

Esta teoría considera la rigidez de una resina como el resultado de una estructura interna tridimensional entrecruzada y que cuando se introduce el plastificante, éste forma enlaces débiles con los puntos de enlace de las resinas enmascarando los centros de fuerza que mantienen unida a la resina, disminuyendo por lo tanto la rigidez y aumentando la deformación por ruptura.

Esta teoría supone que las resinas atraen a los plastificantes y a los solventes con fuerzas de diferentes magnitudes para formar enlaces débiles ó no permanentes, esto es mejor conocido como interacciones, puesto que para que se forme un enlace se requiere una cantidad de energía mayor.

Entonces una molécula de plastificante interaccionará con un grupo activo sólo para ser reemplazado por otro. A este fenómeno se le llama Equilibrio de solvatación-desolvatación (formación de la interacción y reemplazo de esta última).

Este fenómeno de solvatación-desolvatación pudo ser demostrado por medio de RMN (resonancia magnética nuclear) en donde se observó que una película de PVC plastificada con DBP no contiene DBP completamente libre aún a concentraciones tan altas de plastificantes como de 52% ó 108 pcr (partes por cien de resina), sino que todo el plastificante esta parcialmente enlazado.

(Ref.No.9, pag.115.). Esta teoría también se conoce como Teoría Cinética de Doolite ó como el prefiere llamarla Teoría Mecanística de Plastificación. (4)

2.1.8 : Teoría de Lubricidad. (5)

Esta teoría considera que la rigidez ó resistencia de una resina a deformarse es el resultado de una fricción intermolecular. Así como un aceite actúa entre dos partes en movimiento como lubricante, un plastificante actúa para facilitar el movimiento entre las macromoléculas de la resina, trabajando atrás y adelante y una sobre otra, lo cual produce una plastificación interna.

Esta teoría supone que hay interacciones entre las macromoléculas de la resina y el plastificante, así como también lo supone la teoría gel.

2.1.C :Teoría del volúmen libre. (7) (8) (9)

Esta teoría coincide con la teoría molecular en donde se preguntaba: ¿Que hay entre los átomos y las moléculas?, y la insatisfactoria respuesta era "nada".

Con la teoría del volúmen libre ahora ese "nada" se ha medido, subdividido, puesto en ecuaciones y lo han llamado volúmen libre.

El volúmen libre de un cristal ó un líquido es :

"La diferencia entre el volúmen observado a la temperatura de cero absoluto y el volúmen medido del cristal ó del líquido a una temperatura determinada."

Pudiendose expresar con la siguiente ecuación:

$$V_f = V_T - V^0$$

Donde:

V_f : Volúmen libre

V_T : Volúmen a la temperatura determinada

V^0 : Volúmen específico a un punto de referencia

($T=0^{\circ}\text{C}$)

Además se ha observado que el volúmen libre se divide en dos partes:

- 1.- Parte continua: Volúmen que resulta de las oscilaciones y que persiste y se incrementa ligeramente cuando aumenta la temperatura.
- 2.- Parte discontinua: Volúmen llamado POROS, que se incrementa gradualmente con la temperatura.

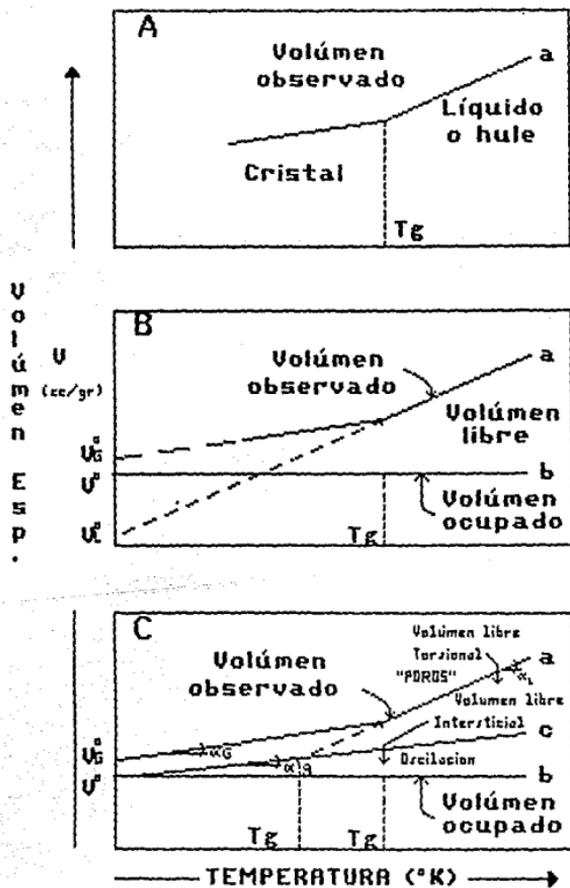
La Figura 2.1 representa algunos de los conceptos básicos de la teoría del volúmen libre, basandose en un experimento dilatométrico. (G.P.E. 48)

Descripción de la figura.

- A) Cuando un líquido no cristalino ó un hule es enfriado, su volúmen decrece lentamente y/o más ó menos de forma lineal con la temperatura hasta la temperatura "Tg" donde el material se cristaliza y a partir de entonces el volúmen decrece, pero con un cambio menor por cada °K, es decir la pendiente es menor.
- B) Si la pendiente de la línea "a" es extrapolada linealmente a la temperatura de cero se obtiene el volúmen específico del líquido V_L^0 , el cual se considera muy pequeño para representar el volúmen hipotético del material puro. Y si se extrapola la pendiente de la sección cristalina a cero, se obtiene el volúmen específico del cristal V_C^0 , el cual es muy grande para representar el volúmen ocupado por el material, sobre todo por la temperatura. Entonces se considera que V^0 representa el volúmen real ocupado, el cual se mantiene constante a todas las temperaturas y el área entre la línea "a" y "b" es el volumen libre, y este sí se incrementa con la temperatura.

FIGURA 2.1

Expansión térmica y volúmen libre de un polímero o un plastificante no cristalino



Referencia No.8,pag.45.

C) Una parte del volúmen libre es originado por las oscilaciones no armónicas de los átomos y se le llama "volúmen libre intersticial" y es representado por el área entre las líneas "b" y "c". Cerca de T_g el cristal se convierte en un material huloso ó fluido, puesto que las moléculas tienen suficiente energía para moverse, unirse y rotar y por lo tanto el movimiento Browniano de las moléculas produce una gran cantidad de volúmen libre y a este se le llama "volúmen libre torsional" ó FORDS y es por esto que la pendiente de la línea "a", representada como el coeficiente de expansión del líquido α_L es 2 ó 3 veces mayor que el coeficiente de expansión del cristal α_c que es la pendiente de la línea "c".

Afortunadamente para todas las clases de polímeros, la cantidad de volúmen libre a " T_g " es la misma ya sea para silicones, hule natural, politetrafluoroetileno, poliacrilatos, policarbonatos, etc., y está dentro de un rango del 11 al 17% del volúmen total.

Por lo tanto esta teoría nos dice que si aumenta el volúmen libre, las moléculas tendrán más movimiento tendiendo a cambiar la resina de rígida a flexible, pero para que esto sea conveniente deberá haber mayor volúmen libre a bajas temperaturas, por lo tanto hay que disminuir la temperatura " T_g " de los polímeros y esto se puede conseguir por:

- 1.- Incremento de los grupos terminales.
- 2.- Incremento del número ó longitud de las cadenas laterales, es decir favoreciendo la plastificación interna.

Para ilustrar lo anterior tenemos el siguiente ejemplo:

Volúmen libre del grupo estireno ----- 160 A³
Volúmen libre por grupo terminal ----- 25 A³
del poliestireno

Relación de volúmen libre por grupo terminal a T_g :

$$(25)/(25+160) = 0.135$$

ó el 13.5%, lo cual coincide con el intervalo dado de 11 al 17% como el porcentaje de volúmen libre crítico a T_g.

2.1.D : Plastificación etapa por etapa. (10)

La plastificación de los polímeros en general consiste básicamente en 6 pasos.

- 1.- Adsorción ó humectación.
- 2.- Solvatación y/o penetración en la superficie.
- 3.- Absorción y difusión.
- 4.- Disociación y liberación de grupos polares.
- 5.- Rompimiento de la estructura.
- 6.- Reestablecimiento de la estructura.

1.- Adsorción:

Este paso es muy rápido y algunas veces instantáneo, en este se representa el movimiento de las moléculas de plastificante hacia las áreas porosas de las partículas de resina adhiriéndose ahí.

2.-Penetración:

Este paso es considerado como un período de inducción hacia la etapa de absorción.

La velocidad de penetración del plastificante en las partículas de la resina es lento y más, a bajas temperaturas.

La penetración en la superficie de las moléculas poliméricas, se observa cuando ocurre el primer hinchamiento de éstas.

Este paso es la causa dominante del atraso de la absorción, ya que muchas veces la penetración no se puede dar porque los polímeros contienen en la superficie coloides protectores provenientes de la polimerización y en este caso se recomienda lavar con un solvente ó moler el material.

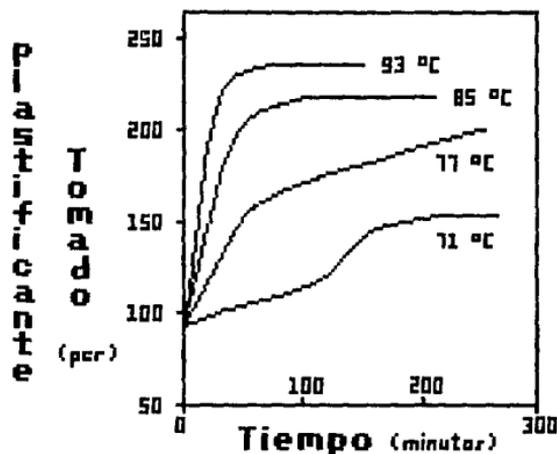
3.-Absorción:

Durante esta etapa el volúmen total de resina más plastificante decrece mientras que las partículas de resina se hinchan ligera y lentamente en la parte externa principalmente.

La absorción es un proceso cinético que requiere tiempo. En la siguiente figura (figura 2.2), se muestra la absorción del plastificante y como consecuencia el hinchamiento del PVC con DOP durante el mezclado en seco, en función del tiempo a varias temperaturas.

FIGURA 2.2

Ligero hinchamiento del PVC durante el mezclado en seco con DOP a varias Temperaturas.



Referencia No.8,pag.45.

De las curvas de esta gráfica, podemos observar que el plastificante que se va a absorber sólo lo hace a una concentración de equilibrio y es detenido por la estructura interna del mismo, y además muestra que a altas temperaturas el punto de equilibrio se desvía, ocurriendo la absorción más rápidamente.

4.-Liberación de los grupos polares.

Este paso es casi simultáneo al paso 3, pero más lento, de manera que su efecto se observa con claridad cuando termina el paso 3.

En este se presenta un cambio en las propiedades dieléctricas de la resina ya que penetra el plastificante alterando parcialmente la estructura interna de la resina.

Este efecto se demostró con el PVC plastificado, el cual tiene una constante dieléctrica mayor que la que se obtendría si se sumaran los efectos parciales de las fracciones en volúmen de la resina y del plastificante. Es decir la constante dieléctrica del PVC rígido en polvo es de 2, la del DOP es de 5.2 y la del PVC plastificado es de 11.5, a este efecto se le llama Sinergismo.

El cambio dieléctrico es producido por la liberación de los grupos polares de la resina, los cuales se pueden mover y orientarse a un campo eléctrico como si estuvieran en estado líquido.

La apertura de las celdas de la estructura de la resina para acomodar el plastificante y los grupos polares disociados son muy sensibles a los cambios de temperatura, de tal manera que el mecanismo de difusión es el mismo independientemente del plastificante usado.

5.-Rompimiento de la estructura.

Al final de la etapa 3, todo el plastificante necesario se ha incorporado al polímero y, al término de la etapa 4 se han solvatado los grupos funcionales, liberando los grupos polares y enlaces de hidrógeno.

En este caso si la resina fuera totalmente amorfa, sin ningún orden estructural, ésta sería plastificada completamente sin necesidad de impartir energía, pero si se trata de una resina cristalina ó semicristalina, el efecto de la plastificación es impedido por el orden estructural de sus moléculas y se requiere que el orden sea destruido, lo cual se logra por calentamiento ó por molienda permitiendo al plastificante penetrar en la estructura interna del polímero, rompiendo la estructura molecular, ver Tabla 2.1. De aquí que se conozca en plastificación, a la ruptura de la estructura molecular de las resinas y ya sea a la íntima solución del polímero en el plastificante, ó del plastificante en el polímero como FUSION.

Tabla 2.1
Efecto de la ruptura molecular de la estructura de PVC.

M E Z C L A		PROPIEDAD QUIMICA DESARROLLADA	
	Resistencia (Kg/cm ²)	% Elongación a la ruptura	Tg °C
Mezcla en seco (a 90 °C, 1hr.)			
Moldeo: (130 °C, 15 min., 100 Kg/cm ²)	125	12	+35
Mezcla molida en rodillos (90 °C, 5min a 1Hr)			
Moldeo: (130 °C, 15 min., 100 Kg/cm ²)	95	106	-5

Mezcla:

PVC -----100

DDP ----- 40

PbCO₃ ---- 1

Referencia No.8, pag.68.

6.-Reestablecimiento de la estructura:

Después de que se ha producido la plastificación, el producto está caliente, cuando éste se enfría súbitamente puede presentarse un encogimiento en algunos de los puntos de la estructura, lo cual puede ser resultado de las fuerzas de Van Der Waals, por enlaces de hidrógeno de los segmentos del polímero, por entrecruzamiento de las macromoléculas, por oscilación de los segmentos del polímero paralelos unos a otros ó por cristalización de varios puntos a lo largo del sistema. Este encogimiento puede ser abatido por calentamiento siendo mayor la energía necesaria para lograrlo, comparada con la energía para lograr la fusión.

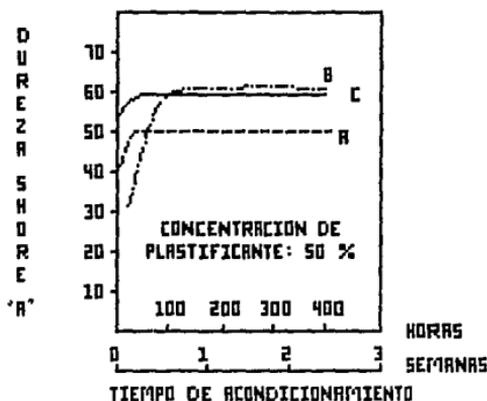
El proceso de acondicionamiento requiere tiempo y por lo tanto las propiedades finales del producto tardarán en desarrollarse, de tal manera que se recomienda mantener el producto terminado bajo ciertas condiciones ambientales después del procesamiento para observar el desarrollo de las propiedades.

Para ilustrar lo anterior, tenemos la figura 2.3 donde se muestra el comportamiento de una resina de PVC plastificada con diferentes plastificantes bajo diferentes condiciones de procesamiento.

En estas gráficas se puede observar que la dureza máxima es alcanzada para "A" en el primer día de almacenamiento, para "B" es alcanzada casi en una semana y sin embargo si se aumenta la temperatura como en "C" los efectos se desarrollan más rápidamente.

FIGURA 2.3

Efecto del tiempo de acondicionamiento a temperatura ambiente y reestablecimiento de la estructura molecular con respecto a la dureza del PVC plastificado con DOP y con un poliéster (Santicizer 409 (MR.Monsanto



GRAFICA A: PVC PLASTIFICADO CON DOP Y MOLIDO A 163°C.

GRAFICA B: PVC PLASTIFICADO CON POLIESTER Y MOLIDO A 163°C.

GRAFICA C: PVC PLASTIFICADO CON POLIESTER Y MOLIDO A 175°C.

Ref.No.8,pag.10.

Resúmen del proceso de Plastificación.

Cuando el plastificante se incorpora a la resina :

- 1.- HUMECTA la superficie de la resina y llena todos los poros posibles.
- 2.- SOLVATA la superficie de la resina, hinchandola , debilitando las fuerzas intermoleculares y permitiendo la absorción.
- 3.- LA ABSORCION ó PENETRACION de las partículas de plastificante con hinchamiento en las regiones amorfas de la resina y la formación de grandes fuerzas internas.
- 4.- El plastificante ayuda a la DISOCIACION de los grupos funcionales como son los grupos polares ó los enlaces de hidrógeno.
- 5.- Ayudando entonces al ROMPIMIENTO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR auxiliandose de la energía calorífica para permitir la solución total.
- 6.- Y finalmente las fuerzas involucradas REESTABLECEN EL ORDEN MOLECULAR del producto.

2.1.E : Antiplastificación. (8) (9) (10)

La antiplastificación sucede cuando al agregar un plastificante ocurren efectos contrarios a los esperados, es decir cuando adicionamos un plastificante a un polímero, normalmente baja la resistencia a la tensión y se incrementa la elongación de la resina sin embargo, puede ocurrir lo contrario y a este efecto se le llama "Antiplastificación" lo cual, generalmente sucede cuando se agregan a la resina cantidades relativamente pequeñas de plastificante.

Las propiedades que comúnmente se presentan cuando hay antiplastificación son:

Resina más rígida, con mayor resistencia a la tensión que la base polimérica, pero con menor resistencia al impacto y menor elongación. La antiplastificación puede ocurrir en resinas como el PVC, Poli metilmetacrilato, Policarbonatos, Nylon 6,6 , etc.

Algunas hipótesis mencionan que las moléculas de plastificante se unen a la resina a través de los grupos polares y a bajas concentraciones de plastificante, éste actúa como entrecruzador aumentando el efecto estérico.

Por ejemplo :

Comparando el comportamiento del poliestireno contra el poli(metil estireno), se encontró que el grupo metil produce una antiplastificación interna, interpretada como una acumulación del efecto estérico por los grupos metílicos, los cuales impiden el movimiento de las celdas poliméricas.

CAPITULO 3
PARAMETROS QUE CARACTERIZAN A
UN PLASTIFICANTE.

3.1 : INTRODUCCION

El plastificante es el ingrediente más importante en un compuesto flexible, además de la resina y el tipo y la cantidad determinan la flexibilidad, la resistencia a la tensión, el módulo de elongación, la facilidad de manejo durante el procesamiento, etc.

En la figura 3.1 se muestra el comportamiento de diferentes plastificantes con respecto a la resistencia a la tensión; pudiéndose determinar la calidad de un plastificante en base a su comportamiento cuando la propiedad más importante es la resistencia a la tensión. (10)

De tal manera que las propiedades demandadas a un plastificante son extremadamente complejas, ya que para cada aplicación se requerirá de una serie de propiedades específicas, aunque algunos plastificantes han sido desarrollados para ser usados en diversas aplicaciones.

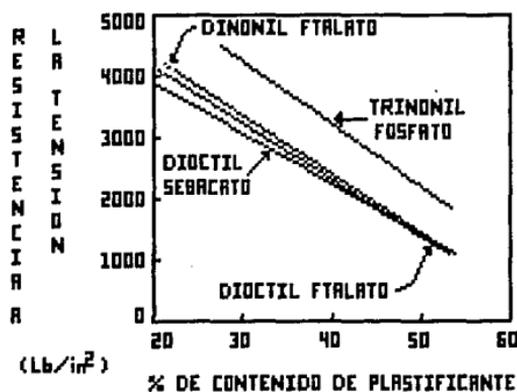
A la fecha no se conoce un plastificante que cumpla con todos los requerimientos en todas las aplicaciones.

Las consideraciones críticas para la selección de un plastificante son:

- I Compatibilidad
- II Permanencia
- III Eficiencia
- IV Efectos sobre las propiedades de las resinas

FIGURA 3.1

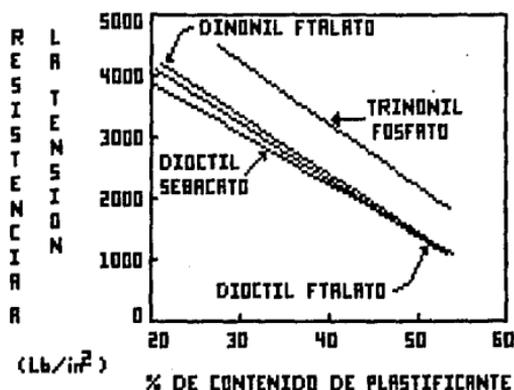
Efecto de diferentes plastificantes con respecto a la resistencia a la tensión



Referencia No.10, pag. 368.

FIGURA 3.1

Efecto de diferentes plastificantes con respecto a la resistencia a la tensión



Referencia No.10, pag. 368.

3.2 : COMPATIBILIDAD

La compatibilidad es la habilidad de dos sustancias para mezclarse una con otra, para formar una composición homogénea de propiedades plásticas útiles.

Muchos de los estudios teóricos de compatibilidad, han involucrado solventes y sus resultados han sido aplicados con algunos temores a los plastificantes, ya que se comportan de manera diferente debido a su estructura polimérica, la cual es mucho mayor que la de un solvente y los grupos, en una misma molécula varían de polares a no polares. (e)

De tal manera que un plastificante de alto peso molecular será un problema cuando se apliquen las teorías de compatibilidad, por lo que se tienen que desarrollar conceptos complejos que involucren términos como los siguientes:

Parámetro de solubilidad, Parámetro de interacción, Parámetro de interacción segmental, etc. los cuales son producto de la dificultad de obtener datos físicos de estos compuestos.

Una de las mayores ó sobresalientes dificultades involucradas en la aplicación de los conceptos de solubilidad en los problemas de compatibilidad, es el asumir que una resina plastificada es una solución diluida de un sólido en un líquido lo cual es la base de las teorías de solución.

Un aspecto de mucha importancia en lo que se refiere a la compatibilidad es que actualmente, la compatibilidad de los sistemas plastificante-resina es muy difícil de determinar con precisión, es decir, hay mucha dificultad en determinar exactamente a que concentración ocurre la separación de fases, ya que la compatibilidad varía con el menor cambio del medio ambiente, tal como una ligera variación de la temperatura, la humedad, la presión, etc.

3.2.A : Teorías de la compatibilidad (10)

Existen estudios sobre similitudes estructurales, hechos desde los primeros trabajos para explicar la compatibilidad de los plastificantes y uno de los que sobresalieron fué el de Kirk Patrick, quien observó que existía una sorprendente semejanza entre el alcanfor y la celulosa, lo cual era comparable con los efectos de los plastificantes sobre varios plásticos, debido a un estudio de su fórmula estructural, pero como este estudio era muy tedioso e infiel para aplicaciones universales se decidió no practicarlo y mejor referirse a conceptos generales.

Afortunadamente la investigación y la aplicación especial de la termodinámica han ayudado a aclarar muchos de los problemas de la compatibilidad. Las propiedades termodinámicas de las soluciones poliméricas son muy dependientes del peso molecular del polímero y las desviaciones de la idealidad en soluciones poliméricas son más grandes que las encontradas para compuestos de bajo peso molecular.

De acuerdo con la teoría termodinámica, dos sustancias serán miscibles cuando la energía libre de la mezcla sea negativa; siguiendo la siguiente ecuación: (8) (9)

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \Delta S_s \text{ ----- (Ec. 3.1)}$$

Donde:

ΔG_s : Energía libre de la mezcla

ΔH_s : Calor de la mezcla

ΔS_s : Entropía de la mezcla

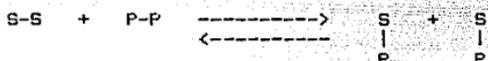
T : Temperatura

La aplicación de esta teoría a las soluciones reales, se dirigió a la medida de la presión interna P_i , como un indicador de la solubilidad, sin embargo existen otros indicadores desarrollados como :

- Parámetro de solubilidad (χ) de Hildebrand.
- Parámetro de interacción (χ) de Flory-Huggins.
- Parámetro de interacción segmental (G_1 y G_2) de Heil-Praunsnitz, etc.

Ref.No.8, pag.81.

Para disolver un polímero en un solvente se requieren asumir interacciones entre solventes (S) y entre polímeros (P) y nuevas interacciones entre moléculas de solvente y polímero, de tal manera que tenemos interacciones S-S, P-P, S-P y si estas no son tan diferentes unas de otras se requerirá muy poca energía para romper las interacciones S-S y P-P para formar los enlaces S-P y se llevará a cabo la siguiente reacción reversible:



Siendo de izquierda a derecha la solvatación ó disgregación y de derecha a izquierda la desolvatación ó agregación (ver Capítulo 2 teorías de plastificación).

De otra manera, si las interacciones P-P son mucho más fuertes que S-S y P-S, la energía requerida para romper las P-P no será la correspondiente para formar un enlace S-P y por lo tanto el polímero no se disolverá, lo mismo ocurre si las interacciones S-S son más fuertes que P-P y P-S. (8)

Con este concepto básico podremos lograr la compatibilidad si las fuerzas intermoleculares del plastificante y la resina son semejantes y por lo tanto, debemos enfocarnos a conocer el método de determinación ó estimación de estas fuerzas, las cuales enlazan dos ó más moléculas de solvente, plastificante ó polímero y son reflejadas en todas las propiedades físicas de cada material tanto como en su comportamiento de solubilidad.

3.2.B :Parámetros de predicción de la compatibilidad.

De acuerdo a lo anterior, una medida de esta propiedad puede relacionarse ó expresarse teórica ó empíricamente como la solubilidad de un material determinado.

Propiedades usuales que se han encontrado adecuadas para este propósito son: El punto de ebullición, el índice de refracción, la densidad, el coeficiente de expansión térmica, el momento dipolo, y otras propiedades como estas que pueden ser obtenidas por medida directa del solvente, del plastificante ó del polímero.

También hay propiedades que pueden ser calculadas por estas medidas y pueden servir como predictoras de la compatibilidad ó solubilidad. Aunque hay que hacer notar que un predictor de compatibilidad es diferente a un medidor de compatibilidad. (8)

Para este tipo de pruebas el solvente ó plastificante no tiene que estar en la resina antes de que se haga la predicción, es decir las propiedades se determinan a los materiales por separado.

Ya que los predictores que son usados no son invariablemente reales, es muy común que se usen por lo menos dos predictores juntos y, si esto se hace a más de una concentración se obtendrán predicciones más certeras del límite de compatibilidad.

Uno de los conceptos básicos que ha sido aplicado al fenómeno de solubilidad y/o compatibilidad es la presión interna.

La Presión Interna: 'P'

En este concepto el parámetro fundamental es la "Primera ley de la Termodinámica" y dice que:

"La materia no se crea ni se destruye, sólo se transforma"

Por lo tanto una cantidad de materia a cualquier temperatura tiene una energía característica y a esta energía característica se le llama "Energía interna ó Intrínseca " "E".

Es decir la energía interna para el agua a 0 °C incluye la energía latente ó calor latente suministrado al hielo a 0 °C para que este se funda. Por lo tanto la energía total de un sistema nunca podrá conocerse, sin embargo los cambios en la energía interna si pueden ser determinados, ya que están relacionados con las fuerzas que mantienen a las moléculas unidas y esto a su vez esta relacionado con el poder solvente.

Tenemos la ecuación Termodinámica de estado:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = P_i \text{ ----- (Ec.3.2)}$$

Donde :

E : La energía interna molar

V : El volumen molar

($\partial P/\partial T$) : El coeficiente de expansión interna.

P : La presión externa

P_i : La presión interna

Y para todo fin práctico:

$$P_i = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \cong T \frac{\alpha}{\beta_0} \quad \text{----- (Ec.3.3)}$$

Donde:

α : El coeficiente de expansión térmica.

β_0 : La compresibilidad isotérmica

Ref.No.8, pag.83

De tal manera que la presión interna puede ser visualizada como un cambio instantáneo en la presión que por naturaleza poseen las moléculas que provoca que estas se empujen y se conserven expandidas.

Por lo tanto la presión interna P_i puede calcularse por medio de la ecuación 3.3, ya que el coeficiente de expansión térmica así como la compresibilidad son parámetros directamente determinados a una temperatura dada.

La presión interna es afectada por: El peso molecular y la Temperatura.

-El Peso molecular: Cuando aumenta el peso molecular, aumenta la presión interna y esto es reflejado directamente por el incremento de la densidad en la polimerización y está relacionado con el hecho que muchos polímeros no se disuelven realmente en sus monómeros ni tampoco son plastificados por sus propios oligómeros.

-La Temperatura: La presión interna de un material ya sea en la región líquida ó hulsosa decrece con la temperatura, y la presión interna de una resina cristalina es mucho menor, que la presión interna de la misma resina que se encuentra cerca del punto de fusión ó de su temperatura de fusión vitrea "Tg".

La Densidad de Energía Cohesiva CED (VER CAPITULO 1.1)

La CED es una medida de las interacciones intermoleculares ó cohesión molecular por centímetro cúbico de un líquido ó sólido puro, es decir es la fuerza de las interacciones S-S y P-P , lo cual es numéricamente igual a la energía potencial de 1 cm³ de material pero de signo opuesto. (7)

La densidad de energía cohesiva esta basada en la vaporización que es visualizada como el proceso de separación de las moléculas de una distancia normal de equilibrio a la cual son retenidas por su energía cohesiva a una distancia infinita. De tal forma que CED sólo podrá ser determinada indirectamente para productos con puntos de ebullición altos, es decir para plastificantes y resinas. De tal manera que el calor de vaporización por mol " ΔH_v " es usado para englobar la energía potencial y el volúmen de trabajo, lo cual es expresado mediante ecuaciones termodinámicas. (7)

Considerando a los gases ideales a presión y volúmen constante:

$$PV = nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + nRT$$

Todo en función del volúmen molar:

$$\frac{\Delta H_v}{V} = \frac{\Delta E_v + RT}{V} \text{ ----- (Ec.3.4)}$$

Despejando la energía potencial:

$$\frac{\Delta E_v}{V} = \frac{\Delta H_v - RT}{V} = \text{CED} \text{ ----- (Ec.3.5)}$$

Donde:

ΔH_v : Calor de vaporización de la mezcla por mol.

ΔE_v : Energía de vaporización de la mezcla por mol.

ΔH : Calor de la mezcla.

V : Volúmen molar.

Análisis dimensional:

$$\frac{\text{cal/mol}}{\text{cm}^3/\text{mol}} = \frac{\text{cal/mol}}{\text{cm}^3/\text{mol}} - \frac{\text{cal}^\circ\text{K}}{\text{cm}^3/\text{mol}} \times \text{K} = \text{cal/cm}^3$$

Esta teoría de Hilderbrand fué diseñada para soluciones en donde las moléculas de soluto y solvente son del mismo tamaño, la entropía es ideal y además propone que la solubilidad esta controlada por ΔH_s de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\Delta H_s = n_1 Q_2 V_1 (Q_1 - Q_2)^2 \text{ ----- (Ec.3.6)}$$

Donde:

n_1 : Fracción mol del solvente

Q_2 : Fracción volúmen de soluto

V_1 : Volúmen molar de la solución

Q_1 : Parámetro de solubilidad del solvente

Q_2 : Parámetro de solubilidad del soluto

Ref.No.8, pag.91.

Por lo que los parámetros de solubilidad proporcionan una medida de ΔH_s .

Aunque el valor del parámetro de solubilidad es una característica constante para cada material, la diferencia ($\zeta_1 - \zeta_2$) es la que determina la solubilidad. De manera que cuando esta diferencia se aproxima a cero, también ΔH_s se aproxima a cero, por lo tanto de la ecuación 3.1, la energía libre es negativa lo cual indica como mencionamos en un principio que sí hay solubilidad ó compatibilidad.

En general se puede decir que un polímero será soluble en un solvente cuando los dos tengan parámetros de solubilidad que no difieran de ± 1.5 (cal/cm^3)^{1/2} (ver tablas 3.1 y 3.2).

Relacionando CED y ζ tenemos :

$$\zeta = (\text{CED})^{1/2} = (\text{cal/cm}^3)^{1/2} \text{ ----- (Ec.3.7)}$$

RELACION ENTRE PRESION INTERNA Y CED

La presión interna y la densidad de energía cohesiva son medidas de energía las cuales están relacionadas con la solvencia; tal que dos materiales con los mismos valores de presión interna ó densidad de energía cohesiva de acuerdo con esta teoría serán compatibles. (7) (8)

Esta teoría está limitada ya que para materiales con grupos polares ó puentes de hidrógeno no se cumple.

Relacionando estas dos medidas de solventabilidad tenemos lo siguiente:

$$\frac{P_i}{CED} = \frac{P_i}{\zeta^2} = \frac{P_i^{1/2}}{\zeta} = n \text{ ----- (Ecc.3.8)}$$

Donde "n" toma valores de entre 0.3 a 1.7 .

Por ejemplo para solventes muy comunes y plastificantes "n" oscila entre 1.1 y 1.3 .

Sin embargo cuando "n" es muy diferente de 1, se reporta la presión interna como parámetro indicador del comportamiento de la solubilidad.

En la tabla 3.1 se muestran algunos de los valores del parámetro de solubilidad (ζ), Presión interna (P_i) y la relación de ambos (n) para diferentes solventes y plastificantes.

Por ejemplo, en esta tabla podemos observar que los alcoholes tienen valores de "n" menores de 1 debido a que tienen fuertes enlaces de hidrógeno y las medidas de la presión interna " P_i " son muy bajas ya que por compresibilidad ó por pequeña expansión isotérmica no se rompen y hay muy poco desorden. Por otro lado las medidas del parámetro de solubilidad basadas en la vaporización de los líquidos, que requiere una gran separación de los enlaces y mucho desorden, da valores altos de ζ y por lo tanto la relación $P_i/\zeta^2 = n$ es menor que 1.

Tabla 3.1

Presión interna y parámetro de solubilidad de solventes y plastificantes a 20 °C

SOLVENTE ó PLASTIFICANTE	$P_i^{1/2}$ (cal/cm ³) ^{1/2}	ζ (cal/cm ³) ^{1/2}	$n = P_i/\zeta^2$
Pentano	7.40	7.08	1.09
2-metil butano	7.40	6.78	1.19
Octano	7.97	7.61	1.10
Decano	8.19	7.78	1.11
Ciclohexano	8.83	8.25	1.09
Benceno	9.51	9.23	1.14
Metanol	8.25	14.56	0.32
Butanol	8.47	10.77	0.62
Etilen glicol	10.95	14.56	0.56
Metil acetato	9.41	9.63	0.95
Etil acetato	9.19	9.11	1.02
Di octil ftalato	9.63	8.40	1.17
Di iso octil sebacato	9.34	8.54	1.22
Cloruro de metileno	9.87	9.95	0.98
Tetracloruro de carbono	9.08	8.64	1.10

Referencia No. 8, pag. 85.

Tabla 3.2

Presión interna y parametros de solubilidad de polímeros a diferentes temperaturas.

POLIMERO	$P_i^{1/2}$	C	$n = P_i/C^2$
Poli etileno	8.95	7.87	1.3
Poli isobutileno	8.95	7.94	1.3
Poli estireno	10.49	8.72	1.4
Hule natural	9.38	8.00	1.3
poli(dimetil-siloxano)	7.55	7.62	1.0

Referencia No. 8, pag. 87.

En este caso la disolución de una resina en un solvente ó la plastificación de una resina en un plastificante, no es tan fácil representarla como la vaporización, sin embargo se pueden aplicar las fuerzas involucradas en la expansión isotérmica, lo cual denota que estos conceptos no pueden usarse para cualquier compuesto, porque no se cumple universalmente, sobre todo cuando se compara un monómero y un polímero donde el comportamiento de éste último es muy diferente.

Consecuentemente podemos decir que aunque se han hecho diferentes aplicaciones de conceptos de solubilidad a la compatibilidad, ninguno es una medida real de la compatibilidad ya que, básicamente la compatibilidad de un plastificante con una resina es una función de la estructura química, es decir depende del número, clase, arreglo de átomos, fuerzas involucradas que determinan la energía de vaporización, el momento dipolo, los enlaces de hidrógeno, etc. y no para todos los compuestos en la misma proporción.

Sin embargo cualquier medida de alguna de estas propiedades a un plastificante da una idea de la compatibilidad de éste con una resina determinada.

Por ejemplo: Si el plastificante tiene moderados enlaces de hidrógeno y tiene una ζ de 7.8 - 13.4 (cal/cm³)^{1/2}, el plastificante es compatible con PVA. (Ref.No.9, pag.122)

Otro ejemplo es : El polivinil butiral (Terpolimero de vinil butiral, alcohol vinílico y PVA) será compatible con los siguientes plastificantes:

- Plastificantes que posean enlaces de hidrógeno no muy fuertes y tengan valores de ζ de 9.9 a 12.9. (Ref.No.9, pag.123)
- Plastificantes que posean fuertes enlaces de hidrógeno y tengan un ζ de aprox. 9.7 a 14.3 .(Ref.No.9, pag.123)

Por lo tanto para garantizar que el plastificante sea compatible deberán tener ambos resina y plastificante una constante dieléctrica de 4.8 a 8.0. (Ref.No.10,pag.242)

Como se puede observar en este caso estamos usando dos indicadores de compatibilidad con el objeto de estar más seguros del comportamiento que tendrán.

Parámetro de interacción de Flory y Huggins (" χ ") (10)

Esta es otra teoría que se ha desarrollado para determinar la compatibilidad, basándose en el fenómeno estático-mecánico del entrecruzado de las soluciones poliméricas.

Además esta teoría sostiene que si " ΔG " es negativa, el polímero y el solvente formarán una solución ó el plastificante y la resina son compatibles.

La constante de interacción " χ " es una constante semiempírica ya que varía significativamente con la concentración.

Parámetro de interacción segmental de Heil y Praunsnitz (10)

Este concepto surgió a raíz de los problemas que se tenían al usar un sistema de predicción de solubilidad con un solo parámetro y se propuso este sistema con dos parámetros, el cual reportó excelentes resultados sin hacer caso de las interacciones moleculares, peso molecular, sistemas de solventes varios, etc.

Este concepto está basado en los coeficientes de actividad de la resina y del solvente, determinados por medidas continuas de la presión de vapor.

Cabe hacer notar que esta teoría solo ha sido probada con solventes y no con plastificantes, pero se considera que puede actuar como un predictor de la composición al punto de separación de fases ó límite de compatibilidad.

En este trabajo nos enfocamos más a los desarrollos de "Hildebrand", porque fué el que más avanzó y el que obtuvo resultados más acertados en la estimación de la compatibilidad.

Además de sus consideraciones ideó un método para la estimación del parámetro de solubilidad el cual se puede aplicar a cualquier plastificante y resina, sin embargo hay que recordar que estos resultados no son completamente válidos, ya que los polímeros tienen un comportamiento muy complejo y lejano de lo ideal.

La ecuación para estimar el parámetro de solubilidad es :

(6) (?) (13 año 81-82)

$$\delta = \frac{\sum F}{V} = \frac{\sum F}{Mw/d} \quad \text{-----} \quad (\text{Ec.3.9})$$

Donde:

$\sum F$: La suma de las constantes de atracción molar de la molécula (ver Tabla 3.3)

V : Volúmen molar a 25 °C

Mw : Peso molecular

d : Densidad a 25 °C

Tabla 3.3

Constantes de atracción por grupo molar para la determinación de los parámetros de solubilidad de Hildebrand.

GRUPO	F
-CH ₃	214
-CH ₂ 	133
-CH- 	28
! -C- 	-93
CH ₂ =	190
-CH =	111
>C =	19
-CH = C- 	285
-C = C- 	222
Fenilo	735
Fenileno(o,m,p) 	658
Naftil	1146
Anillo de 5	105 - 115
Anillo de 6	95 - 105
H	80 - 100
O (éteres)	70
C=O (cetonas)	275
COO (ésteres)	310

Continúa.....

Continuación Tabla 3.3

GRUPO	F
CN -C-C-Cl 	410
-C=C-Cl 	270
-C=C-Cl 	260
C=C-Cl 	250
 -C-C-Br 	340
 -C-C-I 	425
-S-	225
SH (Tioles)	315
O-NO ₂ (nitratos)	440
NO ₂ (alifáticos)	440
NO ₂ (orto aromáticos)	280
PO ₄ (Orgánicos)	500
-N- (sulfonamidas)	600
-SO ₂ - (sulfonamidas)	500
-CO-NH ₂	740
-CO-C-N	500

Referencias No. 6, pag.31 y No.7, pag.12

En la tabla anterior se ejemplificó la verificación de la compatibilidad del PVC con Butil bencil ftalato, estimando los parámetros de solubilidad de cada uno y comparando los resultados, teniendo en cuenta que si los valores no difieren de ± 1.5 (cal/cm³)^{1/2} estos dos productos son compatibles, como efectivamente resultó, ya que la diferencia fué de 0.34 (cal/cm³)^{1/2}, por lo tanto es un plastificante adecuado para la resina en lo que se refiere a compatibilidad.

3.3 : PERMANENCIA.

La permanencia de un plastificante es la tendencia del plastificante a permanecer ó continuar en la resina lo cual depende del tamaño de las moléculas del plastificante y de su radio de difusión en el polímero. (2) (4)

De tal manera que una estructura larga de la molécula y una baja presión de vapor ó baja volatilidad del plastificante, representarán una alta permanencia. Es por esta razón que los plastificantes poliméricos son más solicitados no obstante su precio relativamente alto.

Los plastificantes poliméricos más sobresalientes son los poliésteres saturados.

El efecto de la permanencia de un plastificante en el compuesto plastificado es un factor muy importante ya que se debe garantizar que el plastificante no se pierda antes que termine la vida útil del producto.

Hay varias formas en las que se puede perder el plastificante cuando éste posee baja permanencia y son las siguientes:

3.3.A : Volatilidad (4) (10)

Cuando los plastificantes son relativamente no volátiles, muchos son líquidos monoméricos con presión de vapor moderada y tienden a evaporarse lentamente, particularmente en clima cálido ó cuando se exponen directamente al sol, presentándose en las piezas un endurecimiento y posteriormente un quebrado.

Con el uso de los plastificantes poliméricos se puede disminuir esta pérdida.

3.3.B : Exudación. (2) (10)

Si el plastificante no es completamente compatible con la resina este gradualmente exudará ó saldrá a la superficie en forma de gotitas, esto puede ocurrir cuando se haya usado mucho plastificante secundario en la formulación del producto.

La exudación también puede ocurrir cuando se somete al compuesto plastificado a presión, es decir aunque el plastificante sea compatible en condiciones ordinarias algunas veces con una ligera presión puede exudar.

Por ejemplo:

PVC plastificado con DOP en una concentración de 80 pcr , normalmente es considerado como compatible en todas proporciones, pierde cerca del 30% de plastificante cuando se somete a 0.1Kg/cm^2 de presión y aumentando la presión gradualmente desde 0.1 a 1.0Kg/cm^2 ya no hay pérdidas, lo cual significa que todo el plastificante que se exuda ó se pierde ocurre a bajas presiones.

También puede haber exudación promovida por la luz, esto ocurre cuando el artículo se expone a la fotoionización.

La migración acarrea plastificante a la superficie regresandolo nuevamente al plástico, pero si el plastificante contiene insaturaciones, este puede fotoionizarse y polimerizarse en la superficie impidiendo su retorno al plástico.

No hay método para determinar este efecto, solo se determina por observación.

3.3.C : Extracción (10) (14)

Debido a que el plastificante no esta permanentemente unido a la resina, como es el caso de los plastificantes externos, este puede ser extraído parcialmente por: aceites, agua jabonosa, solventes, etc.

Este efecto ocurre cuando el plastificante es más soluble en otros compuestos externos que en el polímero, por lo tanto podemos decir que depende de la compatibilidad del plastificante y por consiguiente de su estructura.

Para ilustrar lo anterior tenemos el siguiente ejemplo:

Se someten a una prueba de extracción con keroseno 3 películas de PVC plastificadas con 3 diferentes plastificantes y obtenemos los siguientes resultados:

No. de Película	Plastificante	% En peso perdido de plastificante
1	DOP	44.0
2	BBP	3.4
3	Polimérico (Santicizer 429)	0.9

Como podemos observar son muy diferentes las cantidades que son extraídas y tal como mencionábamos antes solo depende de la compatibilidad y de la estructura del plastificante.

La resistencia a la extracción es un parámetro muy importante ya que garantiza que no pase plastificante del envase ó recipiente plástico al contenido, sobre todo cuando el plástico es usado para envasar alimentos.

El método de determinación de este efecto es : ASTM D 1239 (Ver anexo 1) y la unidad usada es por ciento en peso perdido, es decir este porcentaje perdido es lo que ha pasado al contenido del recipiente y en base a la cantidad se considerará contaminado por el plastificante.

3.3.D : Migración. (2) (14)

La migración puede ocurrir cuando un polímero plastificado se pone en contacto con:

- Un polímero puro
- Un polímero plastificado

En el primer caso cuando el polímero plastificado que estamos observando se pone en contacto con un polímero puro, el plastificante puede migrar de un polímero a otro, si la resistencia a la interfase no es alta y si el plastificante es compatible con el polímero puro.

La movilidad del plastificante facilita la difusión, de tal manera que plastificantes como los adipatos y algunos ftalatos pueden migrar por ejemplo de bolsas, tapicerías ó ropas de vinilo a productos de nitrato de celulosa ó a los barnices acrílicos de los muebles causando hinchamiento, manchas e imperfecciones en la superficie.

Sin embargo estos daños pueden ser controlados por la adición de ciertos productos que eliminen este efecto, como son al DOP se le puede adicionar terfenilos parcialmente hidrogenados y reducirá su tendencia a migrar al nitrato de celulosa.

Los plastificantes también pueden migrar hacia los alimentos alterando el sabor y olor, lo cual no es nada recomendable y debe hacerse por lo tanto, una selección adecuada del plastificante, la cual consistirá básicamente en que sea compatible con la resina ó polímero e incompatible con el contenido del recipiente (para el caso de alimentos envasados que regularmente contienen: agua, alcoholes, conservadores, deberá ser incompatible con estos).

La otra forma de migración es que el plastificante migre del polímero plastificado que estamos estudiando a otro polímero plastificado, esto comúnmente ocurre cuando el plastificante y el polímero al que va a migrar tienen parámetros de solubilidad muy cercanos, esto puede evitarse por ejemplo para el caso del PVC con adiciones de BBP y otros plastificantes preventores que la experiencia los puede ir dando.

Este fenómeno es determinado por el método DIN 53405 y reporta la migración en gramos.

3.3.E : Otras causas de Impermanencia (2) (14)

La impermanencia puede ser causada como ya vimos por muchos factores (Volatilidad, Exudación, Extracción y Migración), pero existen otras como lo es la humedad del aire donde los plastificantes secundarios exudan con mucha facilidad, la presión, el sol, el calor, etc.

Así como estos factores provocan la impermanencia hay otros que probablemente ayuden a favorecer la permanencia.

3.3.F : Mejoramiento de la Permanencia (14)

De manera general, podemos decir que cuando hay algún problema de impermanencia éste puede ser superado con el uso de plastificantes de alto peso molecular, porque estos poseen menos volatilidad, movilidad y solubilidad.

los plastificantes que se recomiendan son:

- Poliésteres de propilen glicol ó butilen glicol de ácido adípico, sebácico ó azeláico con pesos moleculares de 850 a 3500.
- Aditivos elastoméricos de alto peso molecular como: Nitrilo de butadieno ó copolimeros de ésteres etilénicos.
- Didecil y tridecil ésteres, trimelitatos, diésteres.

3.4 : EFICIENCIA (4) (9) (14)

El término "Eficiencia plastificante" es usado para indicar una modificación deseable de las propiedades de un producto por una cantidad requerida de plastificante para dar este efecto.

Es decir, la eficiencia de varios plastificantes puede ser expresada en términos de la disminución de la temperatura Tg por mol ó fracción de volúmen de un plastificante; por lo tanto no existe un valor absoluto de la eficiencia, sin embargo la eficiencia relativa de diferentes plastificantes dependerá del polímero.

3.4.A : Efectos de la estructura del plastificante "12"

La razón por la cual diferentes plastificantes tienen diferente eficiencia es debido a su estructura molecular, la cual determina su movilidad ó flexibilidad así como la velocidad de difusión de las moléculas de plastificante en la estructura interna del polímero, así que moléculas de plastificantes alifáticos lineales son más eficientes que los plastificantes con estructuras ramificadas y cíclicas que reducen la movilidad.

Ahora, desde el punto de vista de las interacciones entre plastificante y polímero, mientras más fuertes sean las atracciones entre estos dos se producirá compatibilidad y solvencia, lo cual favorece el equilibrio solvatación - desolvatación del sistema y por lo tanto se reduce la eficiencia, dicho de otra manera, la eficiencia del plastificante aumenta si la velocidad de difusión aumenta y el equilibrio de interacción - no interacción se mantiene dinámico.

Generalmente la alta velocidad de difusión se encuentra en las moléculas pequeñas y si las moléculas son así, la volatilidad es alta y por lo tanto baja la permanencia, de tal manera que si tenemos plastificantes de bajo peso molecular, estos tendrán mayor movilidad y eficiencia, sin embargo hay plastificantes poliméricos que producen flexibilidad.

3.5 : RELACION ENTRE COMPATIBILIDAD, PERMANENCIA Y EFICIENCIA.

De los conceptos manejados en este capítulo de compatibilidad, permanencia y eficiencia podemos concluir que si tenemos una alta velocidad de difusión, el peso molecular generalmente es bajo y la permanencia disminuye, así mismo la compatibilidad disminuye y la eficiencia aumenta, sin embargo no hay que olvidar los comportamientos excepcionales.

CAPITULO 4
EFFECTOS DE LOS PLASTIFICANTES
SOBRE
LAS PROPIEDADES DE LAS RESINAS.

4.1 : EFECTOS FISICOS (14)

Los plastificantes al interactuar con las resinas desarrollan algunas propiedades físicas, las cuales dependen de la clase y concentración del plastificante.

El rango usual de concentración es de alrededor de 20 a 40 pcr.

4.1.A : Efecto en la dureza. (2)

La plastificación externa reduce la dureza de resinas de alto peso molecular y su eficiencia es específica del tipo de plastificante, la cantidad usada y la temperatura.

Para ilustrar lo anterior en la tabla 4.1 se reportan los datos de dureza de placas de PVC plastificado a una temperatura determinada (20 °C), variando la concentración de diferentes plastificantes y en la tabla 4.2 se muestra el efecto de la temperatura en la dureza de las placas de PVC plastificado con una concentración fija de plastificante (30%).

La dureza de las placas es medida de acuerdo a:

-Dureza Shore A

-Dureza Shore D

Estas medidas estan basadas en diferentes principios, por lo que los resultados obtenidos no pueden ser convertidos.

Los métodos de determinación de estas medidas es ASTM D 2240.

TABLA 4.1

Efecto de la concentración de plastificante
en la dureza de las placas de PVC a 20 °C

PLASTIFICANTE	DUREZA: SHORE A / SHORE D			
	% PLASTIFICANTE			
	25	30	35	40
DBP	90/54	84/40	76/29	68/24
DOP	95/59	91/46	82/35	77/30
DINP	98/65	94/54	86/41	79/32
DOA	91/50	86/38	77/28	70/23

Referencia No. 2, pag.262.

TABLA 4.2

Efecto de la temperatura en la dureza de las placas
con un 30% de plastificante

PLASTIFICANTE	DUREZA: SHORE A / SHORE D					
	TEMPERATURA °C					
	- 10	0	10	30	50	70
DBP	98/75	97/69	94/58	78/-	55/-	60/-
DOP	98/76	97/71	94/65	85/-	72/-	62/-
DINP	98/82	98/76	97/70	90/45	73/-	63/-
DOA	97/62	95/56	91/48	82/-	70/-	59/-

Referencia No. 2, pag 262.

4.1.B : Efecto sobre la resistencia a la tensión y a la elongación. (2) (10)

La adición del plastificante a la resina hace a ésta blanda y flexible, ya que el plastificante cuando se introduce a la molécula, imparte movilidad, disminuye resistencia a la tensión y aumenta la elongación, puesto que el plastificante debilita los enlaces polímero-polímero permitiendo estos efectos. (2)

Sin embargo para no alterar excesivamente la resistencia a la tensión, la cantidad de plastificante adicionada será tan pequeña como sea posible, de tal manera que imparta la flexibilidad necesaria al polímero para una determinada temperatura de servicio. Esta consideración debe tomarse en cuenta ya que una propiedad es favorecida en detrimento de otra.

Las pruebas de resistencia a la tensión y de elongación se pueden hacer con los siguientes métodos : ISO R-527, DIN 53455, ASTM D638. Estos métodos son ampliamente usados y sus resultados son incluidos en las especificaciones de los productos terminados como una prueba de aceptación obligatoria.

El efecto de la concentración sobre la resistencia a la tensión es inversamente proporcional, es decir; cuando aumenta la concentración, disminuye la resistencia a la tensión, mientras que el efecto sobre la elongación es directamente proporcional, ya que cuando aumenta la concentración, aumenta el porcentaje de elongación a la ruptura.

El efecto de la temperatura sobre la resistencia a la tensión es inversamente proporcional y con respecto a la elongación es directamente proporcional.

La prueba de la resistencia a la tensión sirve para determinar la cantidad de plastificante necesaria para dar una extensión del 100% a una fuerza determinada.

La resistencia a la tensión se mide en N/m^2 y la elongación en porcentaje.

Aunque la resistencia a la tensión y la elongación proporcionan importante información técnica, la calidad de un plastificante no puede ser juzgada enteramente con este criterio.

4.1.C : Efecto en las propiedades eléctricas.

La adición de un plastificante en una resina produce enlaces polares, permitiendo entonces orientarse más fácilmente en un campo magnético lo cual aumenta la constante dieléctrica de: 3.0 - 3.6 a 4.0 - 8.0 . (10) (11) (12)

El plastificante además proporciona un medio fluido en el cual las impurezas iónicas pueden migrar a través de un campo eléctrico y esto produce una conducción electrónica que baja la resistencia del polímero.

Los materiales usados para aislar conductores eléctricos deben tener ciertas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

Así, el PVC tiene propiedades que lo convierten en un producto muy adecuado para este uso, no obstante debe estar auxiliado de plastificantes también especiales los cuales deben desarrollarse como productos específicos.

De tal manera que solo plastificantes de alta pureza, baja volatilidad y alta estabilidad térmica pueden ser considerados como adecuados para la fabricación de materiales de plástico aislantes.

El efecto sobre las propiedades eléctricas se determina por el método ASTM D149.

4.1.D : Efecto en las propiedades térmicas. (10)

Los plastificantes en las resinas aumentan el rango entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de flujo, esto afecta a las regiones amorfas por alargamiento de las celdas en la estructura gel, aumentando la flexibilidad a bajas temperaturas sin que se pierdan todos los entrecruzamientos ya que persisten a través de la cristalinidad residual, dando como resultado la integridad física del producto, bajo la ligera caída del punto de fusión. Adicional a esto la disminución de T_g es una función lineal de la concentración de plastificante.

El método analítico de determinación de esta propiedad es:

ASTM D2115.

4.1.E : Efecto en la procesabilidad. (10) (14)

Los plastificantes son adicionados a las resinas con varios propósitos y uno de los más importantes es mejorar la procesabilidad, lo cual también es función de la calidad y cantidad del plastificante, es decir cuando se adiciona un plastificante con mayor poder de solvatación, se reducen los tiempos de calandreo a la misma temperatura ya que el plastificante incrementa la movilidad del polímero lo suficiente como para permitir su penetración dentro de las irregularidades de la superficie deslizándose las moléculas con mayor libertad.

De tal manera que plastificantes de alta compatibilidad y alta solvencia producen una alta fusión durante el procesamiento, reduciendo los ciclos de producción.

Por ejemplo en la tecnología de los plastisoles (Dispersión de una resina finamente dividida en un plastificante que gela a altas temperaturas) (11), se requiere baja solvencia a temperatura ambiente ya que el polvo de PVC puede ser mezclado con el plastificante formando una pasta que se mantiene en buenas condiciones durante el almacenamiento, pero cuando esta pasta se calienta, la solvencia va a desaparecer rápidamente para producir una fusión rápida del producto final.

Siguiendo con el ejemplo, si se necesita un alto contenido de plastificante para producir la pasta y se requiere de alta dureza del producto final, comúnmente se le adiciona un diluyente volátil y entonces a este sistema se le llama organosol.

4.1.F : Efecto en el envejecimiento. (10) (14)

Se dice que un producto ha envejecido cuando este ha pasado mucho tiempo trabajando bajo ciertas condiciones ambientales en donde muchas veces ya se ha deteriorado por el paso del tiempo.

Un largo tiempo de envejecimiento de un polímero plastificado puede causar degradación química del plastificante, produciendo menos fragmentos compatibles, los cuales son menos permanentes ó formando estructuras moleculares que tienen menos eficiencia plastificante.

Cuando un polímero puro se envejece, es resistente al ataque biológico y cuando se encuentra plastificado, el plastificante monomérico sirve como alimento para el crecimiento de los micro organismos (hongos y bacterias), los cuales producen decoloración y manchas en el producto.

Los micro organismos pueden llegar a consumir todo el plastificante, provocar rigidez en el producto y por último hacerlo quebradizo.

Este efecto puede evitarse si se adiciona en la formulación del compuesto un agente bioestático ó biocida.

4.2 : EFECTOS QUIMICOS. (9) (10)

A diferencia del comportamiento lineal que tienen los plastificantes sobre las propiedades físicas, el efecto sobre las propiedades químicas esta muy lejos de lo lineal.

4.2.A : Estabilidad Térmica.

La incorporación de los plastificantes dentro de las resinas como el PVC tienden a inhibir la degradación térmica durante el procesamiento.

En los primeros estudios hechos a los plastificantes, se encontró que la energía de la hidrohlogenación es inalterada por la adición de muchos plastificantes.

Los plastificantes conteniendo grupos oxirano ó epoxi fueron los primeros estabilizadores usados en el PVC , estos plastificantes (estabilizadores) fueron adicionados para que reaccionaran con el ácido clorhídrico liberado y retardaran la degradación.

Estos plastificantes no fueron de importancia comercial, sino hasta que fué descubierto el efecto sinérgico entre los plastificantes y los estabilizadores de bario, cadmio y zinc.

Es decir los plastificantes actuaban como sinérgicos aumentando las propiedades de los estabilizadores.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 79 -

El efecto sinérgico:

Es un fenómeno químico en el cual el efecto de dos componentes en una mezcla es más que aditivo, es decir el efecto de cada uno de los componentes no es reflejado individualmente, sino que el efecto es mayor cuando se combinan estos dos compuestos.

Una sustancia que induce este efecto cuando se adiciona a otra es llamada sinérgica.

Los plastificantes epoxidados comúnmente usados, son los aceites vegetales epoxidados, actualmente se usan en una concentración de 2 a 10 pcr para un PVC flexible, de 2 a 3 pcr para un PVC rígido en los dos casos sin serias modificaciones en las propiedades físicas.

Como estabilizadores térmicos, además de los epoxidados se usan los fosfitos orgánicos y los trimelitados, entre otros.

La estabilidad térmica es determinada por el método ASTM D2115 y los parámetros de medición es la observación con respecto a un estandar.

4.2.B : Estabilidad a la oxidación. (7) (10)

Durante el procesamiento de las resinas plastificadas, las condiciones son muy favorables para iniciar una auto oxidación.

Particularmente los plastificantes que contienen en su estructura átomos de hidrógeno terciarios, algunas veces contribuyen a un prematuro desarrollo de color y otros efectos indeseables, lo cual puede ser controlado con un antioxidante como el Bisfenol A .

Algunas veces la indeseable degradación no aparece durante ó inmediatamente después del procesamiento ya que los hidroperóxidos producidos por la oxidación de los plastificantes durante el procesamiento son incoloros e inodoros y no se observa ningún daño sino hasta que empieza la descomposición habiendo una oxidación.

Ya que muchos de los fragmentos oxidados de la molécula plastificante son de bajo peso molecular y poco compatibles con la resina estos pueden extender la degradación por migración ó volatilización a productos de PVC similares no oxidados y a éste fenómeno se le llama ENVENENAMIENTO.

Cuando se tienen plastificantes saturados, la oxidación disminuye ya que son muy lentos para oxidarse solos, por lo tanto el uso de los plastificantes epoxi ha sido muy amplio como estabilizadores particularmente de PVC.

4.2.C : Estabilidad a la Luz. (9) (10)

En general los plastificantes mejoran la estabilidad a la luz del PVC. Los plastificantes formados por esterificación de ácidos carboxílicos son los más comúnmente usados para este efecto.

Una película de PVC de 0.1 mm de espesor, bien estabilizada sin absorbedores de UV y expuesta al medio ambiente en Florida, simulado con un Fadeometro ó en un Weatherometro (Ver anexo 1) debe durar aproximadamente de 10 a 20 meses dependiendo del plastificante comparado con una película de PVC rígido, sin plastificante, la cual en las mismas condiciones ambientales se oscurece en 2 ó 4 meses.

El uso de fosfitos orgánicos en pequeñas cantidades en el PVC y en otras resinas mejora la estabilidad a la luz, tal es el caso del trifenil fosfato, el cual se recomienda usar en una concentración de 0.5 pcr, de la misma manera pueden ser fosfitos aromáticos ó fosfitos aromáticos alifáticos, los cuales pueden duplicar la durabilidad de la resina plastificada expuesta al aire libre.

Estos plastificantes presentan mejores propiedades cuando se usan junto con absorbedores de UV.

4.2.D : Flamabilidad. (9) (10)

La flamabilidad del PVC plastificado depende principalmente de la clase y cantidad de plastificante.

Los plastificantes como los ftalatos, adipatos y poliésteres contribuyen a que el producto se queme y los alquil aril y trialquil fosfatos inhiben este efecto y pueden ser mezclados con otro tipo de plastificantes para dar un adecuado balance de resistencia a la flama.

El mecanismo de quemado del PVC se cree que involucra una etapa donde el calor pirolisa el plástico sólido para producir gases, los cuales abastecen el fuego.

Los retardantes de fuego actúan tanto en el condensado como en la fase de vapor impidiendo que el material se funda y que se quemem los gases.

Las parafinas altamente cloradas pueden ser usadas para extender los plastificantes y además reducen la flamabilidad y el humo cuando se expone el material al fuego, así las parafinas cloradas pueden actuar como plastificantes secundarios de los fosfatos.

Los fosfatos más complejos y los ftalatos clorados son muy usados en muchos sistemas de resinas pero en sistemas de PVC son muy poco usados por su baja compatibilidad y funcionamiento así como por su elevado costo.

El método analítico para medir este efecto es ASTM D568 y UL 94.

4.2.E : Resistencia a la corrosión. (9) (10)

El PVC rígido es caracterizado por su excelente resistencia a la corrosión.

Cuando el contenido de plastificante se incrementa, la permeabilidad del agua se incrementa, por lo tanto la baja permeabilidad significa un mejoramiento en la resistencia a la corrosión, aunque hay sus excepciones.

La resistencia a la corrosión es muy importante ya que por ejemplo para pinturas de mantenimiento plastificadas con bajas concentraciones de TCP y difenil clorados sometidos a atmósferas de agua de mar, agua estancada y en plantas químicas duran cerca de 20 años con muy pequeña degradación de la película y no permiten la corrosión en los metales ó en los sustratos de concreto.

Los resultados de pruebas hechas a películas de PVC plastificadas consistieron en exponer las películas a 12 sustancias corrosivas como son: ácidos, bases, sales de cloruro férrico y posteriormente se observó que el PVC plastificado con ftalatos fué menos atacado y los siguientes en este orden fueron los fosfatos, adipatos, y los polímeros solos. (10, Vol 10, pag. 267)

4.2.F : Toxicidad. "10"

En el PVC plastificado no solo la resina y sus estabilizadores sino también los plastificantes deben ser no tóxicos particularmente cuando se encuentran en contacto con los alimentos y medicinas, por ejemplo en botellas de aceite comestible, agua, leche, empaques de alimentos, etc. además no deben causar ninguna sensibilización de la piel especialmente en productos para bebés, por ejemplo en los pañales.

Hay muchas restricciones para la aceptación de un plastificante en lo referente a la toxicidad y la FDA "Federal of Drug Administration" tiene una lista muy restringida de los plastificantes aprobados, entre los que se encuentran : "10"

Ftalatos primarios, adipatos, citratos, glicolatos, aceite epoxidado de soya.

Además, los productores de plastificantes deben dar la información de pruebas hechas al producto en contacto con los ojos, piel y de irritación en las vías respiratorias (prueba del parche).

CAPITULO 5

SELECCION DE LOS PLASTIFICANTES.

5.1 : INTRODUCCION.

La selección de un plastificante para un uso determinado, no es tan sencilla cuando hay una variedad muy grande de plastificantes de donde elegir, ya que el uso de cualquier plastificante involucra una serie de propiedades requeridas para un uso específico. (10)

Por ejemplo los plastificantes líquidos con buenas propiedades en general, no sería extraño que presentaran malas propiedades de envejecimiento debido a la volatilidad que tendrán durante el almacenamiento por largos períodos de tiempo.

Esta es una de las razones por la cual, los fabricantes de plásticos industriales estén interesados en los plastificantes poliméricos que pueden ser aplicados en procedimientos muy sofisticados.

Los principales plastificantes poliméricos son los poliésteres (Productos de condensación de dioles y ácidos dicarboxílicos).

El peso molecular de los plastificantes poliméricos oscila de 1,000 a 30,000, sin embargo se ha encontrado que los más eficientes poseen pesos de entre 1,000 a 8,000 ya que la mayoría son líquidos viscosos que facilitan el trabajo durante su procesamiento con la resina.

Así que, cuando los pesos moleculares son mayores de 8,000 es necesario combinarlos con plastificantes monómericos para obtener mejores resultados.

Por ejemplo: En el caso que se desee tener un producto plastificado con las siguientes características:

- Alta resistencia a la tensión.
- Resistencia al desgarre.
- Resistencia a la corrosión.
- Buena flexibilidad especialmente a bajas temperaturas.
- Muy baja extracción por agua y aceites.
- Bajo brillo.

Hay que tener en cuenta que algunas de las propiedades deseadas impedirán el desarrollo de otras, es decir un plastificante que proporciona flexibilidad a bajas temperaturas, tiende a impartir alta extracción con aceites. La alta resistencia a la tensión regularmente va acompañada de la alta rigidez y baja flexibilidad, y cuando además debe considerarse color, estabilidad a la luz, eficiencia, facilidad durante el procesamiento y desde luego bajo costo, esto resulta muy difícil, sin embargo con un poco de experiencia, buen juicio intuitivo y principalmente una lista de verificación para la evaluación de un plastificante se logrará una buena selección.

5.2 : SECUENCIA DE VERIFICACION PARA LA SELECCION DE UN PLASTIFICANTE.

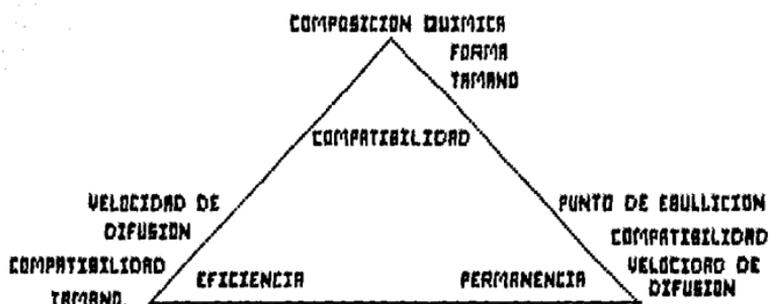
Una forma sencilla para la selección de un plastificante es seguir la representación esquemática de Boyer^{(4) (17) (18)}, en donde se muestra la relación entre las tres propiedades, más importantes de los plastificantes que son : Compatibilidad, Permanencia y Eficiencia, así como los factores que los caracterizan, esto se representa en la Figura 5.1.

De esta manera puede hacerse una buena selección, sin embargo hay una forma muy completa, la cual consiste en seguir una secuencia de verificación y se presenta en el siguiente diagrama de bloques de la Figura 5.2.

Siguiendo ésta secuencia se pueden eliminar algunos de los plastificantes, limitándose a la experimentación como método de selección final.

FIGURA 5.1 .

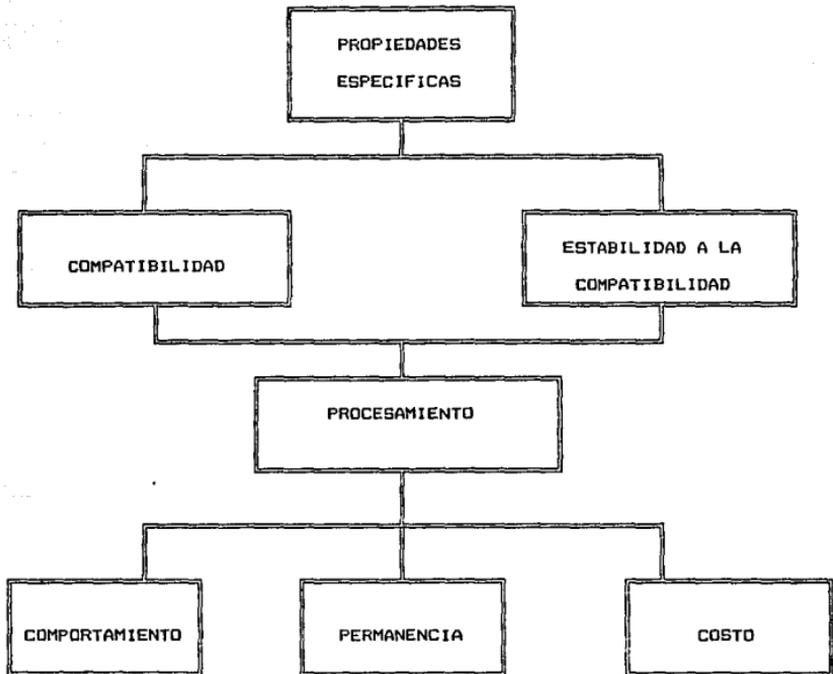
Representacion Esquematica de Boyer



Ref.No.6,pag.8 y No.18,pag.549.

FIGURA 5.2

Tabla de verificación para la selección de un plastificante.⁽¹⁰⁾



5.3 : TABLA DE LAS PROPIEDADES ESPECIFICAS DE LOS
PLASTIFICANTES.

En las siguientes tablas se presentan con más detalle, los parámetros que caracterizan a los plastificantes para cada uno de los puntos de la tabla de verificación, así como los métodos de determinación y rangos de aceptación.

TABLA 5.1

PROPIEDAD	METODO ANALITICO	RANGO DE ACEPTACION
Color	AOCs Td-1a	1 - 4 Gardner
Olor	Organoléptico	Característico
Gravedad específica	ASTM D891	0.9 - 1.5
Valor ácido	AOCs Te-1a	0.1 - 5 mgKOH/gr
Peso molecular	Cromatografía de Permeación en gel	Característico
Indice de refracción	ASTM D1807	Característico
Humedad	ASTM E203	0.05 % max.
Viscosidad	ASTM D154 ó ASTM D555	Función del peso molecular

Referencia No.2, pag.336 a 387.

5.4 : TABLA COMPARATIVA DE PROPIEDADES, METODOS ANALITICOS, UNIDADES DE MEDICION E INTERVALOS DE ACEPTACION EN GENERAL PARA LA SELECCION DE UN PLASTIFICANTE.

En la siguiente tabla se relacionan los parámetros de caracterización de los plastificantes con los efectos sobre las resinas ó su comportamiento. (2) (9) (10) (14)

Es decir por medio de esta tabla se facilitará la selección de un plastificante, puesto que se relacionan los parámetros de caracterización del plastificante con las propiedades de las resinas, que son modificadas por la presencia del plastificante.

De tal forma que si se sabe que propiedades del compuesto plastificado son de mayor interés, se cuidará que los correspondientes parámetros de caracterización de los plastificantes sean los adecuados.

Y definitivamente todo esto dependerá del uso que se le vaya a dar al compuesto plastificado.

TABLA 5.2

PARAMETROS QUE CARACTERIZAN A LOS PLASTIFICANTES			EFECTO SOBRE LAS RESINAS O COMPORTAMIENTO	
PROPIEDAD	METODO ANALITICO	RANGO DE ACEPTACION	PROPIEDAD	METODO ANALITICO
COMPATIBILIDAD				
Parametro de solubilidad	Hilderbrand	$\pm 1.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$	Flexibilidad	ASTM-D747
			Dureza	ASTM-D2240 y DIN-53505
			Estabilidad Térmica	ASTM-D2115
			Toxicidad	FDA.121.2005 Tit.21
Peso molecular	Cromatografía de permeación en gel	característico	Resistencia a la tensión	ASTM-D576
			Resistencia al desgarre	ASTM-D1004
			% de Elongación	ASTM-D662
Composición química	IUPAC		Toxicidad	FDA.121.2005 Tit.21
PERMANENCIA				
Volatilidad	ASTM-D2229	0.1% pcr peso seco	Estabilidad Térmica	ASTM-D2115
			Toxicidad	FDA.121.2005 Tit.21
Exudación	Observación	Presencia de gotas.	Flamabilidad	ASTM-D568 y UL-94
			Toxicidad	FDA.121.2005 Tit.21
			Resistencia a la corrosión	ASTM-D543

Continua....

Continuación Tabla 5.2

PARAMETROS QUE CARACTERIZAN A LOS PLASTIFICANTES			EFECTO SOBRE LAS RESINAS O COMPORTAMIENTO	
PROPIEDAD	METODO ANALITICO	RANGO DE ACEPTACION	PROPIEDAD	METODO ANALITICO
Migración	DIN-53435	0.1% Máximo	Propiedades eléctricas	ASTM-D149
			Aislamiento	ASTM-D225
			Toxicidad	FDA, 121.2005, Tit. 21
Envejecimiento	ASTM-4329	Comparación de aspecto	Estabilidad a la luz	ASTM-167
			Temperatura de quebrado	ASTM-D746
			Flexibilidad	ASTM-D747
			Estabilidad a la oxidación	

En la Tabla 5.1 no se dan los rangos de aceptación para los efectos sobre las resinas, ya que esto dependerá del uso que se le vaya a dar al compuesto plastificado y de la resina que se emplee. Por ejemplo, las propiedades características de PVC para diferentes usos se muestran en la siguiente Tabla 5.3:

Tabla 5.3

PROPIEDAD	PVC rígido	PVC para piso	Lámina flexible y manguera para jardín	Lonas y Suelas para zapatos
Plastificante:				
DOP (pcr)	0	30	50	75
Dureza A	> 100	95	79	62
Dureza D	80	48	25	< 20
% Elongación	< 20	220	300	400
Resistencia a la tensión (Psi)	> 6,000	4,500	3,000	2,000
Flexibilidad a 23°C (Psi)	130,000	11,000	1,500	500
Temperatura de quebrado (°C)	> 23	- 10	- 24	- 40

Referencia No.19, pag. 556.

5.5 : COMPORTAMIENTO DURANTE EL PROCESAMIENTO

El plastificante que se ha seleccionado teóricamente debe ser probado experimentalmente en un simulador de procesabilidad, es decir se probará su comportamiento durante el procesamiento, para determinar si da las propiedades de manejo requeridas, como son la fluidez y manejabilidad (habilidad de trabajo) principalmente a bajas temperaturas. (17)

Los simuladores de procesabilidad comunmente usados son :
Extrusoras, Molinos de rodillos, Bambury y Calandrea.

5.6 : COSTO

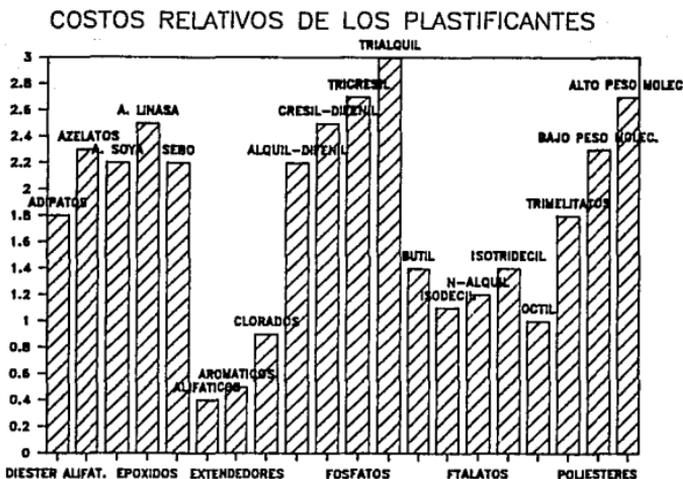
Los costos de los plastificantes dependen principalmente de la fuente y disponibilidad de la materia prima. (17)

El equipo que se emplea para su elaboración algunas veces es especial y esto contribuye a que los costos se incrementen.

En la figura 5.3 , se presenta una comparación gráfica de los costos relativos de algunos plastificantes.

Todos los costos, siempre son comparados con el DOP, ya que éste presenta mejores características costo - funcionalidad, por lo tanto, ha sido asignado con un valor de 1.0 para fines de comparación.

FIGURA 5.3



Ref. No.19,pag.548

Esta comparación no implica que los precios de los plastificantes estén influenciados por el DOP.

El DOP puede ser reemplazado parcial ó totalmente si lo que se busca es favorecer ciertas características como las que se muestran a continuación.

Tabla 5.4

Selección de los plastificantes por sus características.

CARACTERISTICA	PLASTIFICANTE
Estabilidad Térmica	Epoxidados
Bajo costo	Extendedores
Buenas propiedades a bajas temperaturas	Esteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos.
Permanencia	Ftalatos de alto peso molecular ó poliésteres.
Resistencia a la Flamabilidad	Fosfatados ó trimelitatos.

Ref.No.19, pag.547.

De esta forma el formulador puede evaluar convenientemente el efecto de costo de las materias primas comparado con el precio del DOP.

Hay plastificantes específicos que en razón de su dificultad de producción se incrementa su costo. Algunas veces la oferta y la demanda influyen también en los costos de los plastificantes.

En la Figura No. 5.3 se presenta de manera comparativa los costos de los diferentes plastificantes tomando como base al DOP con un valor de 1.0 .

De tal manera que la decisión para la selección de un plastificante estará basada en los resultados del comportamiento de la resina plastificada para un uso determinado y costo.

Es decir, si la resina va a ser plastificada para usarse como envase para alimentos, las propiedades en las que hay que poner mayor atención son:

Toxicidad, resistencia a la humedad, resistencia a la migración, estabilidad a la oxidación y serán menos importantes la resistencia a la luz, las propiedades de aislamiento, la resistencia a la elongación y a la tensión.

Si la resina plastificada será empleada como material aislante en la elaboración de conductores eléctricos, se pondrá mayor atención en la selección de plastificantes que posean adecuadas medidas de las propiedades eléctricas, de aislamiento, de estabilidad térmica, de toxicidad y se consideran de menos importancia otras.

Aunado a esto y siguiendo la secuencia de la figura 5.1, apoyándose en las Tablas 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 y en la Figura 5.2 , se asegura una buena selección.

CAPITULO 6
DEMANDA Y PROYECCIONES
DE MERCADO
DE LOS PLASTIFICANTES.

6.1 : INTRODUCCION.

Este estudio económico forma parte de este trabajo como base y verificación que a la fecha este tipo de productos auxiliares de los plásticos como son los plastificantes todavía son interesantes, es decir aunque las tendencias de los productores de plásticos es producir plásticos que por si solos den las propiedades específicas requeridas, aún es necesario el uso de un plastificante para producir productos flexibles. (20) (21)

Se encontraron reportes de consumo de plastificantes en Estados Unidos y en Europa occidental.

Con respecto a los datos de consumo de plastificantes en México, sólo se cuenta con reportes de consumo anual de DOP elaborados por ANIQ (VER ANEXO 1) , por lo que estos datos no son representativos para evaluar consumos de plastificantes de todo tipo y nos deja ver que aunque en México hay compañías Nacionales y Transnacionales productoras de plastificantes aún en nuestro país no se le ha dado la importancia debida a este tipo de compuestos, ya que como se mencionó con anterioridad es el componente más importante después de la resina en una formulación para un compuesto flexible. Sin embargo los reportes de Estados Unidos se pueden considerar como indicativos para México por razones de influencia, mientras que los reportes de Europa Occidental nos dan idea de la tendencia mundial de consumo.

6.2 : DEMANDA Y PRONOSTICOS DE CONSUMO EN ESTADOS UNIDOS

CRECIMIENTO DE LA DEMANDA : 3.5 % Anual promedio.

DEMANDA / AÑOS	1983	1988	1990
Demanda de aditivos (miles de Ton.m)	3900	4225	4850
Demanda de plastificantes (miles de Ton m)	603	708	670
Demanda de plastificantes para PVC (miles de Ton.m)	524	500*	608
Capacidad de producción anual de plastificantes (miles de Ton.m.)	1071	1071	---

Producción de plastificantes
por grupos.

(% de la producción total)

GRUPO ESPECIFICO

Ftatalatos:	DOP	40.0	45.0	---
	DIDP	20.0	10.0 **	---
	Otros	6.9	7.5	---
Adipatos		5.5	6.0	---
Plastificantes poliméricos		1.8	2.0	---
Trimelitados		2.7	6.5 **	---
Otros		23.1	23.0	---

Referencias No.20 y 21.

* En 1988 se espera que haya un ligero descenso en el consumo de los plastificantes para PVC ya que mientras en 1983 el 43% de PVC total era flexible, para 1988 solo el 41% de PVC será flexible, sin embargo la caída no será tampoco tan fuerte debido a que la demanda de PVC en general (rígido y flexible) aumenta desde 1983 a razón de 3 a 3.5 % anual.

** Los Di-iso-decil ftalatos tendrán un descenso en el consumo, ya que los cambios en los códigos eléctricos buscan un incremento en la temperatura de servicio para múltiples tipos de cables, favoreciendo a los trimelitados como plastificantes para aislamiento.

6.3 : DEMANDAS Y PRONOSTICOS DE CONSUMO EN EUROPA
OCCIDENTAL.

CRECIMIENTO DE LA DEMANDA : 1 % anual promedio .

DEMANDA / AÑOS	1983	1986	1990	1995
Demanda de aditivos (millones de Ton.m)	1.09	1.13	1.21	1.26
Demanda de aditivos (millones de Dis)	1500	1560	1670	1740
Consumo de Ftalatos	740	747	755	762

Referencias No. 20 y 21.

CONCLUSIONES

Se puede concluir después de la realización de este trabajo, entre otras cosas que: los Plastificantes propiamente alteran la estructura de los polímeros en forma tal, que se obtienen propiedades deseadas muy especiales en los plásticos.

Los efectos más importantes que se evalúan en una resina plastificada son: Temperatura vitrea, Resistencia a la tensión y Porcentaje de elongación.

Sin querer decir con esto, que sean las únicas propiedades sobre las que se debe juzgar el comportamiento de un plastificante.

Debido a que la resina más usada actualmente es el PVC, la mayor parte de la información bibliográfica de plásticos, esta basada en experimentos y estudios de esta resina. Sin embargo como el propósito de este trabajo es el estudio de la plastificación para cualquier tipo de resinas, se hizo un esfuerzo para extender esta información a otros polímeros de los cuales se reportan algunos datos.

Por otro lado, se puede concluir que la selección de los plastificantes no se hace de manera directa, sino que se requiere el uso de parámetros de predicción, los cuales nos dan una idea del comportamiento real del producto; Es decir, se estudian las relaciones que hay entre algunas propiedades fácilmente medibles con las propiedades de Compatibilidad, Permanencia y Eficiencia, que principalmente son las que determinan el comportamiento del plastificante para cada resina.

La Compatibilidad puede considerarse el factor clave para la selección de un plastificante y su análisis es muy complejo ya que depende de muchos factores como: La estructura química, el arreglo de los átomos, las fuerzas de atracción, etc. tanto de la resina a usar como del plastificante a seleccionar.

Por lo tanto para cada plastificante que se considere como alternativa a usar, se deberá de evaluar teniendo en cuenta que el comportamiento de la resina variará en diferentes proporciones con cada plastificante.

En lo que se refiere a la Permanencia como elemento de selección, se puede resumir a la elección de un plastificante polimérico, debido a que por su estructura polimérica y baja volatilidad, garantizará su presencia en el plástico por más tiempo que otros, aún cuando se someta a condiciones ambientales extremas, acción química ó esfuerzo mecánico.

La Eficiencia como parámetro de selección, únicamente comprueba si las propiedades de modificación deseables de la resina son las obtenidas, por lo que no existe un valor absoluto de la eficiencia ya que éste dependerá de la combinación Resina-Plastificante.

Para el uso práctico de este trabajo, se considera que con la tabla comparativa de las propiedades de los plastificantes y de las resinas plastificadas, así como con la tabla de verificación para la selección de un plastificante se tiene una buena base para definir que plastificante se requerirá para que de las características deseadas a una resina.

En lo que se refiere a actualidad de los plastificantes, se demuestra según reportes de pronósticos de consumo de Estados Unidos y de Europa Occidental, que son productos auxiliares de los plásticos los cuales crecerán conforme crezca la demanda de estos.

De donde se refleja un crecimiento de consumo de plastificantes anual promedio del 3.5% en Estados Unidos y del 1.2% en Europa Occidental.

ANEXO 1

ANEXO 1

ESTANDARES USADOS PARA DETERMINAR LAS CARACTERISTICAS DE LOS
PLASTIFICANTES. (2)

ASTM : American Society for Testing and Materials Standard Test
Metods

ANSI : American National Standards Institute.

DIN : Deutsches Institut für Normung.

ISO : International Organization for Standarization.

UL : Underwriters Laboratory.

Con el objeto de que los métodos de medición de cualquier propiedad sean universales, Instituciones como las anteriores se dedican a estandarizar pruebas para que sin importar el lugar un producto pueda ser caracterizado por sus propiedades.

Estas Normas en México se pueden localizar en:

Secretaría General de Normas.

Laboratorio Nacional de Fomento Industrial (LANFI).

Innovación Información Tecnológica (INFOTEC).

Descripción de Equipos Estándar :

FADEOMETRO ó WEATHEROMETRO:

Equipo simulador de condiciones climatológicas extremas para obtener el envejecimiento acelerado de los materiales plásticos.

ANIQ : Asociación Nacional de la Industria Química.

ANEXO 2

ANEXO 2

LISTA DE MARCAS REGISTRADAS Y PRODUCTORES MUNDIALES
DE PLASTIFICANTES.

En la siguiente lista se mencionan algunas marcas registradas de plastificantes que hay en el mercado, así como sus productores a nivel mundial. (2)

Cada compañía generalmente da un nombre común a sus productos y según su estructura química asigna una clave adicional, para fines prácticos solo mencionamos el nombre general y los clasificamos por estructura química.

T I P O	MARCA REGISTRADA	P R O D U C T O R
ESTERES DE		
ANHIDRIDO FTALICO	BISOFLEX	BP Chemicals, London
	BUFA	Koninklyke Nederlandsche
	CENEG	Gist-En-Spiritustabrik
	DAREX	W.R. Grace & Co., USA
	DINUFOL	Diamond Shamrock, USA

Continua....

Continuación Anexo 2.

=====		
T I P O	MARCA REGISTRADA	P R O D U C T O R
=====		
	DISPLAST	Desfilerie Italiane, It.
	DUTCH BOY	Dutch Boy Paints, USA
	EDENOL	Henkel, Ger.
	EVIPLAST	Chemol Imprex, Budapest
	FLEXOL	Union Carbide Corp, USA
	FLIXIMEL	Melle, Francia
	GARBAFLEX	" "
	GENDMOLL	Hoechst A.G. Frankfurt
	HERCOFLEX	Hercules Inc., USA
	KODAFLEX	Eastman Int., Ch
	KP	FMC Corp. USA
	LIVENOL-ESTER	Shell Chemie, Frankfurt
	MONOPLEX	C.P. Hall Co., USA
	MORFLEX	Pfizer Inc, USA
	PALATINOL	Basf AG, Ludwighafen
	SANTICIZER	Monsanto, USA
	UNIMOL	Bayer AG, Leverkusen
	WITCO	Witco Chem Corp., USA

Continua.....

Continuación Anexo 2.

T I P O	MARCA REGISTRADA	P R O D U C T O R
ESTERES DE ACIDO ADIPICO, AZELAICO Y SEBACICO.	ADINOLL	Bayer AG, Ludwigshafen
	ADIPOL	FMC Corp., USA
	BISOFLEX	BP Chemicals, London.
	CABFLEX	Cabot Corp, Boston
	EDENOL	Henkel, Dusseldorf
	ELASTOSAN	Rhone-Progil, Novilly
	FLEXOL	Union Carbide , USA
	FLINMEL	Melle, Francia
	GARBAFLEX	" "
	HEXAPLAS	ICI, Frankfurt
	KESSCOFLEX	Stepan Chem. Co. , USA
	MONOFLEX	C.P.Hall CO., usa
	MORFLEX	Pfizer Inc, USA
	FLASTOLEIN	Unilever-Emery
	PLASTOMOLL	Basf AG Ludwigshafen
	POLYCIER	
	REQMOL	Ciba Giegi AC, CH
	SANTICIZER	Monsanto

Continua

Continuación Anexo 2

T I P O	MARCA REGISTRADA	P R O D U C T O R
	WITCO	Witco Chem Cor., USA
ESTERES DE ACIDOS		
GRASOS EPOXIDADOS	ABRAC	A Boake, Roberts & Co.
	ADMEX	Sherex Chem.Co., USA
	DRAPEX	Argus Chem Corp, USA
	EDENOL	Henkel, Ger
	EPOXOL	Swift Technical, USA
	ESTABEX	Akzo Chemie, D.
	MONOPLEX	C.P. Hall Co., USA
	PARAPLEX	" " " "
	UNEM	Unilever- Emery
TRIMELITATOS	AMOCO	Amoco Chem. Corp., USA
	BISOFLEX	B.P.Chemicals, London
	GARBAFLEX	Melle, Francia
	REPROXAL	Deutsche Texaco,

Continua...

Continuación Anexo 2.

=====		
T I P O	MARCA REGISTRADA	P R O D U C T O R
=====		
PLASTIFICANTES		
POLIMERICOS	CRESTAPOL	Scott Bader & Co, GB
	FLEXDL	Union Carbide, USA
	FLIXIMEL	Melle, Francia
	GARBAFLEX	Melle, Francia
	HERCOFLEX	Hercules Inc., USA
	ITACOLLOID	Itacolloid, Arese, I
	MORFLEX	Pfizer Inc., USA
	PARAPLEX	C.P.Hall, Co., USA
	PLASTIGEN	Basf AG, Ludwigshafen
	PLASTOLEIN	Uniliver-Emery
	PLASTOMOLL	" "
	REOPLEX	Ciba Geigy AG, CH
	SCADPLAST	Scado-Archer
	STAFLEX	Reichnold Chemicals, USA
	WITAMOL	Dynamit Nobel AG, Ger

Continua....

Continuación Anexo 2.

=====

T I P O MARCA REGISTRADA P R O D U C T O R

=====

ESTERES DE ACIDO

FOSFORICO	CABFLEX	Cabot Corp., USA
	DISFLAMOLL	Bayer AG, Ger
	FLEXOL	Union Carbide, USA
	GARBEFLEX	Melle, Francia
	GENOMOLL	Hoechst AG, Ger
	KRONITEX	FMC Corp. , USA
	FX	USS Chemicals, USA.

=====

Ref.No.2, pags. de 289 a 295.

BIBLIOGRAFIA

1.- DIN 7723.

Norma Alemana

2.- Gatcher, R. and Muller, H.

"Plastics additives handbook"

Hanser Publishers.

2^a Edition

Munich (1983)

Pags. 251-387.

3.- International Union of Pure and Applied Chemistry

"Nomenclature of Organic Chemistry"

Seccions A and B.

2^a Edition.

London (1968)

4.- Doolittle, Artur K.

"The Technology of solvents and Plasticizers"

John Wiley & Sons, Inc.

N.Y. (1954)

Pags. 796-883.

5.- Rodriguez, Ferdinand.

"Principles of Polymer Systems"

Mc. Graw-Hill.

N.Y. (1970)

Pags. 35-48

6.- American Chemical Society Publications.

"Plasticization and Plasticizers processes"

Washington, D.C. (1965)

Pags. 1-93.

7.- Sears Kern.

"Federation Series on Coating Technology"

Published by Federation of Societies for Paint Technology.

Pennsylvania (1974).

Pags. 10-49.

8.- Sears Kern. and Darby, J.R.

"The Technology of Plasticizers"

John Wiley & Sons, Inc.

N.Y. (1982)

Pags. 3-92 y 356-387.

9.- Kirk-Othmer.

"Encyclopedia of Chemical Technology"

3^a Edition.

N.Y. (1972)

Vol. 18 pags. 117-216

10. - "Encyclopedia of Polymer Science and Technology".

Wiley-Interscience Publications

2^a Edition.

N.Y. (1972)

Vol.10, Pags.228-306.

Vol.14, Pags.398-400.

11. - Gessner, G. and Hawley.

"The Condensed Chemical Dictionary"

Van Nostrand Reinhold Co.

10^a Edition.

N.Y. (1981)

12. - Streitwieser, A. and Heathcock, C.

"Química Orgánica"

Nva. Editorial Interamericana SA de CV.

México (1979)

Pags. 650, 426-446.

13. - American Chemical Society Publications

"Modern Plastics Encyclopedia/Guide to Plastics"

Mc. Graw-Hill.

(1980-1982) Pags.213-218.

(1984-1985) Pags.162-168.

(1985-1986) Pags.160-164.

14.-"Aditives for Plastics"

Academic Press, Inc.

N.Y. (1978)

Vol.Pags.203-215.

15.-Levy,S.and Bois,J.H.

"Plastics Product Design Engineering Handbook"

Van Norstand Reinhold Company

N.Y. (1977)

Pags.14,15,43,45.

16.-University of Sussex

"Polymer Science:A Materials Science Handbook"

A.D.Jenkins

London. (1972)

Pags.1289-1295.

17.-"Chemical Abstracts"

The American Chemical Society Publications.

N.Y. (1949)

Easton Pennsylvania

Vol.43, No.6460h.

18.-Boyer,F.R., "The Compatibility, Efficiency and Permanence of
Plastics", 20, (1949), 540-542.

19.-Nass,L.I.

"Encyclopedia of PVC".

Marcel Dekker, Inc.

N.Y. (1976)

Vol.1, pags. 546-591.

20.-Standford Research Institute

"Chemical Economics Handbook"

SRI International.

Ultimos datos: 1983.

21.- "Predicast Overview of Markets and Technology"

Published by PROMT.

Cleveland Ohio. (1987).

Vol.1:289.28

Vol.6:289.31

Vol.8:289.28