

1
2 Ejé.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

RESISTIVIDAD VOLUMETRICA EN PLASTIFICANTES SU EFECTO Y COMO MEJORARLA

RAFAEL OROZCO GONZALEZ

**DIRECTOR DE LA TESIS:
ING. HECTOR CAMPBELL RAMIREZ**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	Pag.
Introducción - - - - -	1

CAPITULO 1

1	Generalidades - - - - -	5
1.1	Materiales Plásticos - - - - -	5
1.2	Cloruro de Polivinilo - - - - -	8
1.3	Compuestos de PVC - - - - -	11
1.3.1	Plastificantes - - - - -	12
1.3.2	Estabilizadores - - - - -	13
1.3.3	Lubricantes - - - - -	15
1.3.4	Otros ingredientes - - - - -	16

CAPITULO 2

2	Resistividad Volumétrica - - - - -	19
2.1	Teoría - - - - -	20
2.2	Determinación de Resistividad Volumétrica - -	24
2.2.1	Resistividad Volumétrica en líquidos - - - -	24
2.2.2	Resistividad Volumétrica en compuestos de PVC	29

CAPITULO 3

3	Plastificantes - - - - -	34
3.1	Historia - - - - -	34
3.2	Definición del Plastificante - - - - -	34
3.3	Propiedades - - - - -	35
3.4	Teoría - - - - -	36
3.5	Clasificación - - - - -	36
3.5.1	Plastificantes Primarios - - - - -	37
3.5.2	Plastificantes Secundarios - - - - -	40
3.5.3	Plastificantes Poliméricos - - - - -	40
3.6	Selección - - - - -	41
3.7	Plastificantes Grado Eléctrico - - - - -	44

CAPITULO 4

4	Obtención de Ftalátos - - - - -	47
4.1	Reacción de Esterificación - - - - -	47
4.2	Propiedades Físicas de Reactivos, Catalizador y Productos - - - - -	48
4.2.1	Anhídrido Ftálico - - - - -	48
4.2.2	Alcoholes - - - - -	52
4.2.3	Catalizador - - - - -	55

4.2.4	Plastificantes derivados del Anhídrido	
	Ftálico - - - - -	58
4.3	Proceso de Obtención - - - - -	60
4.3.1	Almacenamiento - - - - -	61
4.3.2	Reacción - - - - -	61
4.3.3	Neutralización - - - - -	67
4.3.4	Lavado - - - - -	69
4.3.5	Destilación - - - - -	71
4.3.6	Secado - - - - -	72
4.3.7	Tratamiento y Filtrado - - - - -	72
4.3.8	Almacenamiento - - - - -	76

CAPITULO 5

5	Influencia de la RV del Plastificante en los compuestos de PVC para cable - - - - -	77
5.1	Formulación de un compuesto para cable - - -	77
5.2	Parte Experimental - - - - -	78
5.3	Relación de RV, Plastificante-Compuesto - -	80
5.3.1	Usando Plastificante DOP - - - - -	81
5.3.2	Usando Plastificante DIDP - - - - -	83
5.3.3	Usando Plastificante DTDP - - - - -	84

CAPITULO 6

6	Como mejorar la Resistividad Volumétrica - -	93
6.1	Teoría - - - - -	93
6.2	Parte Experimental - - - - -	94
6.2.1	Selección de Tratamiento Químico - - - - -	96
6.2.2	Determinación del porcentaje óptimo de tratamiento - - - - -	98
6.2.3	Temperatura de Operación - - - - -	101
6.2.4	Evaluación del Tiempo de Agitación - - - - -	103
6.2.5	Número de Tratamientos - - - - -	106
6.3	Efecto del Tratamiento sobre DOP, DIDP, DTDP	108
	Conclusiones - - - - -	112
	Bibliografía - - - - -	115

INDICE DE GRAFICAS, ESQUEMAS Y TABLAS

GRAFICAS

	Pag.
3.1 Viscosidad Brookfield VS. Nivel de Plastificante - - - - -	43
4.1 Resistividad Volumétrica VS. Acidez (DTDP)-	65
4.2 Por Ciento de Conversión VS. Tiempo - - - -	68
4.3 Resistividad Volumétrica VS. Número de Lavados (DTDP) - - - - -	71
4.4 Resistividad Volumétrica VS. Punto de Inflamación (DTDP) - - - - -	73
4.5 Resistividad Volumétrica VS. Humedad - - -	74
5.1 Resistividad Volumétrica Plastificante (DOP) VS. Resistividad Volumétrica compuesto - - -	82
5.2 Resistividad Volumétrica Plastificante (DIDP) VS. Resistividad Volumétrica compuesto - - -	85
5.3 Resistividad Volumétrica Plastificante (DTDP) VS. Resistividad Volumétrica compuesto - - -	87
5.4 Resistividad Volumétrica VS. Degradación Dinámica - - - - -	90
5.5 Resistividad Volumétrica VS. Degradación Estática - - - - -	91
6.1 Resistividad Volumétrica VS. Tipo de Tratamiento - - - - -	99

6.2	Resistividad Volumétrica VS. Concentración de Tratamiento - - - - -	102
6.3	Resistividad Volumétrica VS. Temperatura de Tratamiento - - - - -	104
6.4	Resistividad Volumétrica VS. Tiempo de Tratamiento - - - - -	107
6.5	Resistividad Volumétrica VS. Número de Tratamientos - - - - -	109
6.6	Plastificantes Tratados (DOP, DIDP, DTDP) - -	111

ESQUEMAS

4.1	Proceso de Esterificación Continuo - - - - -	63
4.2	Proceso de Esterificación por Lotes - - - - -	64
4.3	Tanque de Tratamiento - - - - -	75

TABLAS

1.1	Origen de Materiales Plásticos - - - - -	6
1.2	Materiales Derivados del Petróleo - - - - -	9
1.3	Estabilizadores - - - - -	14

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

Afortunadamente la Ingeniería Química, da elementos de juicio para la mayoría de los fenómenos que se presentan en la naturaleza, refiriéndose principalmente a las reacciones químicas. Gracias al estudio, el hombre ha ido logrando el conocimiento y el dominio de estos fenómenos, sin embargo, a medida que avanza en el conocimiento, se descubren nuevos horizontes y esto lleva a que la ingeniería química sea ilimitada y con objetivos cada vez más altos de alcanzar.

Dentro del dominio de la naturaleza, el hombre empezó por satisfacer sus necesidades primarias como la comida, el vestido y un techo donde resguardarse. Estos hechos fueron la fuerza impulsora de la tecnología, la cual hoy en día continúa enfocada de alguna manera a la subsistencia.

El crecimiento demográfico reflejado principalmente a partir de este siglo, ha obligado a la ciencia a substituir los materiales naturales por sintéticos, ya que desafortunadamente cada vez los recursos animales y vegetales son menos. Por lo anterior, materiales derivados del petróleo como los plásticos, han alcanzado gran importancia por las múltiples funciones que tienen en el mundo moderno, dentro de estas el

aislamiento de la corriente eléctrica del cual no es necesario citar su importancia.

El capítulo primero de este trabajo, presenta los aspectos generales de los plásticos y la importancia del PVC dentro de estos materiales, así como la forma de prepararlos. En el segundo capítulo se detalla el concepto de la resistencia al paso de la corriente en los materiales, esto es la resistividad volumétrica así como la forma de cómo y con qué medir esta propiedad. En el tercer capítulo se describe el significado de los plastificantes, los diferentes tipos, características y criterios de selección. Posteriormente en el capítulo cuarto, se presenta la forma de obtener plastificantes derivados del anhídrido ftálico, ya que este tipo es usado en mayor porcentaje para la fabricación de compuestos de PVC diseñados para el aislamiento eléctrico. En esta sección se determinan los factores de proceso de obtención que influyen en la resistividad volumétrica del plastificante. En el capítulo quinto, se analiza el efecto de la resistividad volumétrica de tres plastificantes (ftalatos) en la resistividad volumétrica de un compuesto con características dieléctricas. Finalmente en el capítulo sexto se expone la investigación realizada para mejorar la resistividad volumétrica de un plasti-

ficante determinado, en base a un componente químico y el análisis de las condiciones óptimas de tratamiento.

Esta tesis con la presentación de los capítulos anteriores, pretende lograr los siguientes objetivos:

- Determinar el efecto de la resistividad volumétrica de un plastificante, en las características aislantes de un compuesto de PVC.
- Investigar un tratamiento químico y la optimización, para mejorar la resistencia al paso de la corriente eléctrica de un plastificante.
- Aportar los conocimientos básicos para la fabricación de los plastificantes derivados del anhídrido ftálico.
- Introducir al lector en el conocimiento de los compuestos de PVC y por tanto de los plastificantes.

CAPITULO 1

1.1 Materiales Plásticos

El presente trabajo abarca una pequeña parte del mundo - de los plásticos, pero no por esto deja de ser importante. La idea general que se tiene de los plásticos, es la de materias sintéticas que pueden ser moldeadas por la acción de la presión, solventes o calor.

Los plásticos se fabrican a partir de materias minerales, vegetales e incluso animales, (ver Tabla 1.1) pero todas tienen como característica común la de hallarse constituidas por macromoléculas, que resultan de la unión de numerosos grupos de moléculas generalmente iguales que repiten la misma fórmula elemental del material de donde provienen. A este último se le llama monómero y al que resulta de la unión de sus moléculas polímero.

Cuando la molécula del polímero contiene de veinte a cien veces el monómero, la materia plástica es amorfa y quebradiza y solamente sirve para revestimientos; si lo contiene de cien a mil veces, el plástico conviene para ser moldeado y cuando el motivo elemental se repite más de mil veces se obtienen materias flexibles y resistentes, propias para fabricar fibras

TABLA I.1
ORIGEN DE MATERIALES PLASTICOS

6

	MATERIA PRIMA	PRODUCTOS INTERMEDIARIOS	MATERIAS PLASTICAS	
ANIMALES	LECHE	CASEINA	GALALITA y LANITAL	
VEGETALES	ALGODON y MADERA	CELULOSA	CELULOIDE, CELOFAN, RAYON y VISCOSA	
	PLANTAS OLEAGINOSAS	ACEITES	RILSAN y BARNICES	
	HEVEA	LATEX	EBONITA y CAUCHO	
	RESINAS DE CONIFERA	COLOFANA	BARNICES	
	GOMAS VEGETALES	LACAS	DISCOS DE GRAMOFONO y BARNICES	
MINERALES	HULLA	BENCENO y ESTIRENO	POLIESTERES, POLIESTIRENO, ELASTOMEROS o CAUCHOS SINTETICOS	
		FENOL	NAYLON, RESINAS FORMOFENOLICAS o FENOPLASTOS	
		NAFTALENO	RESINAS GLICEROFTALICAS	
		CUMARONA E INDENO	RESINAS PARA LACAS Y BARNICES	
		ACETILENO (a partir del carburo de calcio obtenido con coque y cal)	RESINAS ACRILICAS, ACETATO DE CELULOSA, POLIVINILO, NEOPRENO y CAUCHOS SINTETICOS, PLEXIGLAS y FIBRAS TEXTILES (orlon etc)	
		GAS (a partir de coque)	BAQUELITA y RESINAS FORMOFENOLICAS	
		AMONIACO (a partir de hidrogeno procedente de la coqueacion de la hulla y de nitrogeno del aire)	UREA y AMINOPLASTAS	
	PETROLEO Y GAS NATURAL	ACETILENO y BENCENO		V. MAS ARRIBA DERIVADOS DE LA HULLA
		BUTILENO		CAUCHO BUTILO
		ETILENO		CLORURO DE VINILIDENO, POLIESTERES, CAUCHO ARTIFICIAL y FIBRAS TEXTILES (saran etc)
PROPILENO			ACETATO DE CELULOSA y RESINAS GLICEROFTALICAS	
XILENO			POLIESTERES y FIBRAS TEXTILES (dacron, terileno, etc)	

textiles y películas. En otros casos las moléculas gigantes resultan de la repetición de dos o más motivos para formar -- los copolímeros que adquieren propiedades especiales que los homopolímeros no pueden cubrir.

Las moléculas que resultan de la polimerización forman - cadenas paralelas unidas de trecho en trecho por enlaces transversales poco numerosos. A esta estructura deben su calidad - de termoplásticos; esto es, cada vez que son calentados el calor los ablanda, pero al enfriarse, recobran su dureza, un -- ejemplo de estos materiales es el cloruro de polivinilo (PVC).

La policondensación puede dar también moléculas ordena-- das linealmente, en cuyo caso se emplean en la fabricación de fibras sintéticas, pero otras veces forman moléculas tridimensionales, en las cuales los motivos elementales se ordenan en todas direcciones y sus moléculas se hallan unidas por numeros enlaces. En este caso la materia plástica generalmente - líquida o pulvulenta es termofraguante, duroplástica o térmoestable: calentada una primera vez, endurece definitivamente al enfriarse, y ya no puede volverse a ablandar por efecto del calor, si este es muy intenso se carboniza y no funde (caso de los fenoplastos).

Los plásticos se labran como los metales y el vidrio, por moldeado, prensado, extrusión y laminado, sus aplicaciones son numerosas. Fueron al principio sucedaneos mediocres de materias naturales, pero la química no tardó en darse cuenta de que las resinas sintéticas podían aventajar a muchos materiales en algunas aplicaciones específicas. Hoy raro es el caso en el que un plástico estudiado, no mejore a los materiales clásicos de fabricación. Esto se ha observado tanto en cohetes espaciales como en instalaciones industriales o en el hogar moderno.

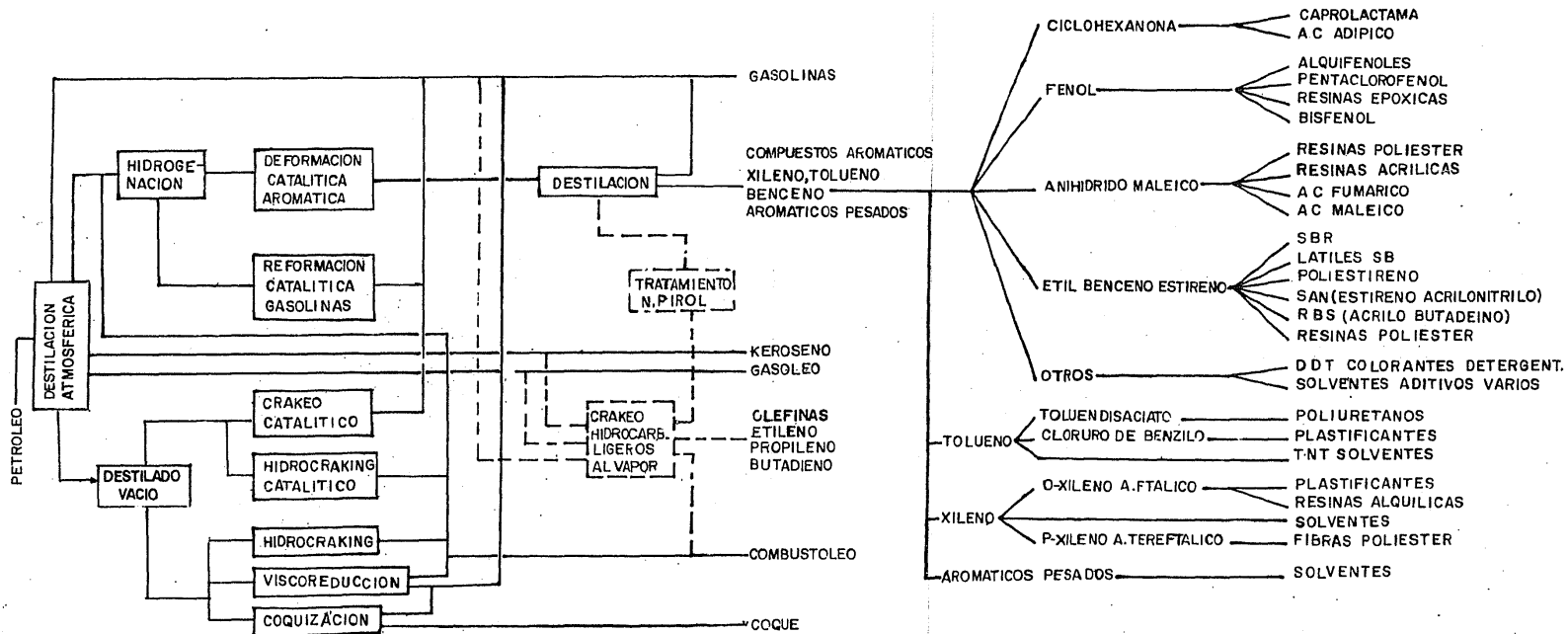
Como se puede observar en la Tabla 1.1, por diversidad de orígenes en las materias plásticas, es difícil precisar la fe cha exacta del inicio de la aplicación de estos materiales.

En la actualidad aproximadamente el 90% de las materias primas de los plásticos provienen del petróleo, como se presenta en la Tabla 1.2.

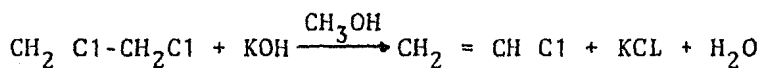
1.2 Cloruro de Polivinilo

Los primeros conocimientos reportados de PVC parten de 1835, año en el que Regnault (1) mezcló dicloruro de etileno

TABLA 1.2
MATERIALES PROCEDENTES DEL PETROLEO



y una solución alcohólica de hidróxido de potasio.



Este método prácticamente no se usa, ya que la mitad del cloruro proveniente del dicloruro de etileno se convierte en sal (KCl).

Hasta 1929 Ostromislensky (2) logró obtener la polimerización del cloruro de vinilo, utilizando monómero en solución de benceno, bromobenceno, tolueno, xileno o disulfuro de carbono y exponiéndolo a radiación de luz ultravioleta, fué el primero en mencionar la potencialidad práctica del cloruro de polivinilo (PVC).

En la actualidad se cuenta con tecnología para la fabricación de PVC, con diversos grados de polimerización de acuerdo al producto que se requiera fabricar. En México existen cinco compañías que producen PVC, y suman una capacidad instalada de 208,000 tons/año, de las cuales son exportadas 17,000 tons/año. La producción anterior representa el 4.5% de la producción mundial (1982). (3)

Los usos del PVC son tan variados como la imaginación lo permite y se pueden fabricar materiales rígidos, flexibles, duros, quebradizos, aislantes o conductores. La forma no es problema, pues se pueden someter a moldeo, inyección, extrusión, calandreo, etc. Para lograr las propiedades descritas es necesario agregar aditivos diversos al polímero de PVC, -- debido a que cuando se encuentra puro carece de las propiedades indispensables para poder ser procesado; ya que es quebradiza, demasiado rígida y se degrada fácilmente por la influencia de la luz, calor y oxidantes.

1.3 Compuestos de PVC

En forma general una formulación sencilla consta de lo siguiente:

INGREDIENTES	CANTIDAD P.C.R.
Resina de PVC	100
Plastificante	50
Estabilizadores	7
Lubricantes	1
Otros	5

Es usual diseñar y expresar la formulación de un compuesto en base de 100 partes en peso de polímero, por tanto se expresará el resto de los ingredientes en partes por cien de resina (PCR). Como ejemplo de la formula anterior se puede decir que para 100 Kgs. de resina, es necesario 50 Kgs. de plastificante.

La cantidad de ingredientes de un compuesto se puede complicar en función de lo sofisticado del producto que se desee. Los efectos generales de los ingredientes son los siguientes.

1.3.1 Plastificantes

Su principal función es de disminuir la dureza del polímero y aumentar su flexibilidad, de aquí parte una gran división en los compuestos de PVC, esto es rígidos y flexibles. La flexibilidad está en función directa de la cantidad de plastificante, por ejemplo una botella de PVC no contiene plastificante y una suela de zapato tenis la cual requiere gran flexibilidad contiene de plastificante hasta 100 PCR.

Dentro del grupo de los compuestos flexibles, la fabricación de aislamientos para cables ha tenido gran demanda, ya

que para este fin el PVC es usado en un 90% de la fabricación total.

En México la producción anual de compuesto para cable es aproximadamente de 11,000 toneladas (3). De acuerdo a las condiciones de humedad, temperatura, y posibles solventes a los cuales se vaya a someter un cable, será el tipo de plastificante usado. Normalmente el grado de plastificación de los cables es de 30 a 50 PCR, ya que el plastificante es el ingrediente que se encuentra en mayor porcentaje en la resina y que modifica substancialmente las propiedades eléctricas de un compuesto, ésta es la razón por la cual es de gran importancia el tema que se trata en esta tesis.

En el capítulo tercero se tratará a detalle las características generales de los plastificantes.

1.3.2 Estabilizadores

Como se mencionó anteriormente el PVC es fácilmente degradado por el calor o la luz ultravioleta y por esta razón todos los compuestos de PVC necesitan ser estabilizados, los mecanismos de degradación son muchos, complejos y no totalmen

**TABLA 1.3
ESTABILIZADORES**

GRUPO COMPOSICION	VENTAJAS	DESVENTAJAS	USOS	EJEMPLOS
SALES DE PLOMO	BUENAS PROPIE- DADE ELECTRICAS Y BAJO COSTO	TOXICO OPACIDAD	CABLES	SULFATO TRIBASICO DE PLOMO
SALES DE CALCIO CADMIO, BARIO, ZINC	TRANSPARENCIA COSTO INTERMEDIO	MENOR ESTABILIDAD QUE PLOMOS	PELICULAS, COM- PUESTOS CRISTAL	ESTEARATO DE CALCIO COMPLEJOS DE BARIO CADMIO
COMPLEJOS ORGANO- ESTANOSOS	EFECTIVOS, TRAN- SPARENCIA, NO TOXICOS	MUY CAROS	MATERIALES ATOXICOS	OCTILESTAÑO
ACEITES Y ESTERES	FORMAN PARTES DE LA PLASTIFI- CACION	BAJA ACCION ESTA- BILIZADORA, SE USA CON LOS ESTA- BILIZADORES ANTERIORES	CABLES, COMPUES- TOS CRISTALES	ACEITE EPOXIDADO DE SOYA, D.O.P
ESPECIFICOS ABSO- RVER LUZ ULTRA- VIOLETA	EFECTIVOS	CAROS	PELICULAS	TINUVIN.P,

te comprendidos, sin embargo se cuenta con estabilizadores -- muy efectivos, generalmente los estabilizadores tienden a: -- absorber el ácido clorhídrico para evitar la degradación en -- cadena, enmascaran la influencia de los átomos de cloro, impi-- den la formación de dobles enlaces, protegen de agentes oxi-- dantes, absorben radicales libres, reaccionan con impurezas de la resina y atenúan el efecto de la luz ultravioleta. En la Tabla 1.3 se puede observar como están clasificados.

1.3.3 Lubricantes

Estos materiales son usados para:

a) Reducir la fricción entre el compuesto y las superficies del equipo donde está siendo procesado, disminuye la -- adhesión del compuesto. Por lo que es denominado lubricante externo.

b) Bajar la fricción entre partículas y la fricción intermolecular, normalmente baja la viscosidad del compuesto.

Como lubricantes son usados polietileno, ácido esteárico, aceites y ceras.

Normalmente los lubricantes son aplicados en muy pocas -- partes, esto es de 2 a 3 PCR.

1.3.4 Otros Ingredientes

Como ya se ha mencionado, un compuesto podrá estar formado por gran cantidad de ingredientes de los cuales no se -- han mencionado:

- las cargas - son usadas para bajar los costos en el -- compuesto, sin embargo mejoran las propiedades eléctricas y - por tal motivo son usadas en la mayoría de las formulaciones para cable. Entre las principales se encuentra el caolín calcinado y el carbonato de calcio. No es posible utilizarlas - en compuestos de los cuales se requiera transparencia.

- pigmentos - se distinguen por ser materiales cuyo tamaño de partícula es muy pequeña, de gran dispersión y no son - solubles en la resina. Generalmente se adicionan de una a - diez PCR., existen pigmentos de tipo orgánico e inorgánico como son negro de humo, bióxido de titanio, etc.

- agentes antiestáticos - son agentes químicos que incor- porados en el polímero reduce la tendencia de las cargas está- ticas o promueven rápidamente la disipación de las cargas -- eléctricas. Como ejemplo se tiene a las aminas, polietilen- glicol, sulfonatos, etc. En compuestos para discos fonográ- ficos se incluyen estos materiales.

- modificadores de impacto - por lo general son políme--

ros que al incorporarse en el compuesto incrementan la resistencia al impacto. Normalmente son aplicados en compuestos -rígidos ya que los flexibles no necesitan mejorar esta propiedad. Como ejemplo se tiene el acrilonitrilo-butadieno-estireno. (ABS), acrílico y polietileno clorado.

CAPITULO 2

RESISTIVIDAD VOLUMETRICA

La resistividad volumétrica (RV) se define como la resistencia que opone un material al paso de la corriente eléctrica en un volumen determinado.

La resistividad volumétrica es una prueba que se basa en hacer pasar corriente eléctrica de alta diferencia de potencial a través de la muestra, para medir el grado de conductividad.

Se puede decir que: $RV = \frac{RA}{L}$ (=) ohms-cm.

Donde: R = resistencia del material. ohms.
A = área del material expuesta al flujo de corriente eléctrica. cm^2
L = longitud de flujo de la corriente eléctrica. cm.

La corriente eléctrica es una de las formas de energía - que si no se aísla adecuadamente, puede provocar serios daños humanos y materiales. Por seguridad es de vital importancia que la resistividad volumétrica sea determinada perfectamente ya que podemos imaginar lo que sucedería si un cable de alto voltaje, en un tablero de control, es aislado en forma deficiente.

2.1 Teoría

Una varilla metálica sostenida en la mano y formada con una piel no manifiesta estar cargada. Sin embargo, es posible cargar eléctricamente esa varilla si se le provee de un mango de vidrio o ebonita y si el metal no se toca con las manos al frotarlo. La explicación es que los metales, el cuerpo humano y la tierra son conductores de la electricidad y que el vidrio, la ebonita, los plásticos, etc., son aisladores de la corriente (también llamados dieléctricos). Los plastificantes y los compuestos de PVC se caracterizan por ser buenos aisladores de la corriente eléctrica.

Si se aplica la misma diferencia de potencial entre los extremos de una barra de cobre y de una barra de madera se producen corrientes muy diferentes. La característica del conductor que interviene en esta diferencia, es su resistencia natural al paso de la corriente. Por lo general se define la resistencia de un conductor aplicando una diferencia de potencial entre dos de sus puntos V y midiendo la corriente i .

$$R = V/i$$

Si V esta en volts e i en amperes, la resistencia R está en ohms.

El flujo de corriente a través de un conductor se compara a menudo con el flujo de agua a través de un tubo, el cual se produce debido a que hay una diferencia de presión entre los extremos del tubo, la cual generalmente establece una bomba. Esta diferencia de presión se puede comparar con la diferencia de potencial establecida entre los extremos de una resistencia eléctrica, a la cual le imparte corriente un generador eléctrico. El flujo de un fluido medido en metros cúbicos/seg. La rapidez del fluido para una diferencia de presión dada, depende de la naturaleza del conducto, así también como el paso de la corriente depende de la naturaleza del conductor eléctrico.

Normalmente los materiales no se encuentran en estado puro y éste es un aspecto muy importante en la resistividad volumétrica de los mismos. Por ejemplo, la rama de un árbol recién cortada tiene una resistividad volumétrica mucho menor que la madera seca, ya que la rama tiene un alto contenido de agua. Es también muy importante la naturaleza del contaminante, ya que si recordamos un sencillo experimento en el cual -

se prueba la conductividad eléctrica del agua en solución de azúcar y en otro caso en solución de cloruro de sodio. De este experimento se deduce que la corriente eléctrica se conduce con mayor facilidad en la solución de sal. Esto es explicable ya que las substancias como el cloruro de sodio se rompen su enlace al contacto con el agua y pasan a formar parte de iones en solución, no así la molécula de azúcar en la cual sus átomos están unidos con mayor fuerza, es decir enlaces covalentes.

En los conductores eléctricos, las cargas se pueden mover libremente a través del material, mientras que en los aisladores no lo pueden hacer. Aún cuando no hay perfectos el poder aislante del cuarzo fundido es aproximadamente 10^{24} veces mayor que el cobre, de modo que para muchos fines prácticos algunos materiales se comportan como aisladores perfectos.

A continuación se observa la RV de algunos materiales:

Material	Resistividad Volumétrica ohms-cm a 500 vols
Aluminio	2.8×10^{-6}
Carbono (Amorfo)	3.5×10^{-3}
Cobre	1.7×10^{-6}
Compuesto PVC (Conductivo)	5.83
Plastificante (DTDP)	2.5×10^{12}
Compuesto PVC (Aislante)	1.0×10^{13}
Cuarzo fundido	2.3×10^{18}

En los metales un fenómeno físico llamado efecto Hall, - (4) muestra que sólo la carga negativa se puede mover y la -- carga positiva está inmóvil como en el vidrio o cualquier -- otro dieléctrico. Los transportadores de cargas en los metales son electrones libres. Cuando los átomos aislados se combinan para formar un sólido metálico, los electrones exteriores del átomo ya no quedan unidos a átomos individuales sino que quedan en libertad de moverse en todo el volumen del sólido. En algunos conductores como los electrolitos se pueden mover tanto los aniones como los cationes.

En los plastificantes la resistividad volumétrica es una medida de su pureza, ya que cualquier contaminación varía la RV resultante del material.

En los compuestos de PVC la resistividad volumétrica está en función de la RV, de los ingredientes y de la degradación material.

2.2 Determinación de Resistividad Volumétrica

Es muy importante el método análisis pues, es demasiado sensible esta propiedad ya que se ve afectada por condiciones ambientales y por el transcurso del tiempo.

2.2.1 Resistividad Volumétrica en Líquidos

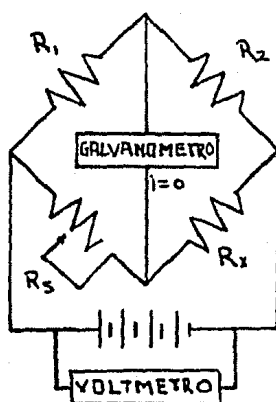
Para este fin se utiliza el método A.S.T.M. D 257-76

La resistencia al paso de la corriente es medida por un electrómetro o medidor de alta resistencia, el cual es capaz de imponer al material una diferencia de potencial de 25 a -- 1000 volts y con una intensidad del orden de miliamperes.

En la actualidad estos electrómetros son de importación y por tal motivo su costo es muy elevado. En la Figura 2.1 se puede observar el circuito eléctrico característico de estos aparatos.

FIGURA 2.1

PUENTE DE WHEATSTONE



Donde: R_1 y R_2 = Resistencia patrón de valor conocido.

R_s = Resistencia variable

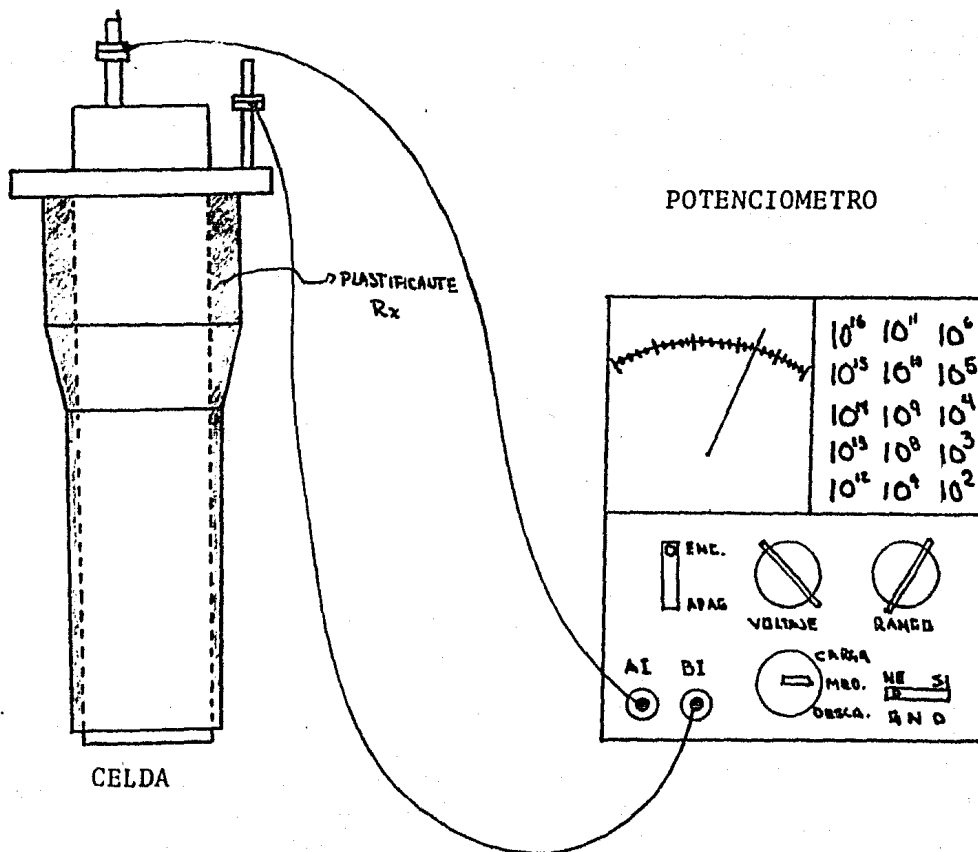
R_x = Resistencia a medir

$$R_x = R_s \frac{R_1}{R_2}$$

Los electrodos para la medición de líquidos, son dos cilindros de acero inoxidable o copas de resistividad volumétrica, las que se asemejan a un vaso pequeño dentro de otro de mayor tamaño, como se puede observar en la Figura 2.2

FIGURA 2.2

CELDA PARA MEDICION DE RV DE LIQUIDOS Y POTENCIOMETRO



En forma general el electrómetro consiste de los siguientes mecanismos:

- Botón de encendido o apagado. Se manifiesta al ponerse luminosa la carátula de medición.
- Conector de alta impedancia. (A I)
- Conector de baja impedancia (B I)
- Palanca G N D, sirve para conectar a tierra la baja impedancia.
- Selector de voltaje. Por medio de este botón se puede variar la diferencia de potencial de acuerdo al material a hacer la medición.
- Rango. Sirve para seleccionar la escala de medición dentro de la carátula.
- Selector de carga, medición y descarga.
- Indicador. Marca en la carátula el valor de la resistencia o corriente medida.

El procedimiento para llevar a cabo la medición de resistividad volumétrica debe efectuarse en el orden que a continuación se menciona.

1. Lavar perfectamente la copa con tetracloruro de car-

bono, secarla a 105°C en la estufa durante media hora y dejarla enfriar a temperatura ambiente.

2. Con una probeta graduada, perfectamente limpia y seca, agregar 45 ml., en la copa.
3. Colocar termómetro dentro del vástago y mantener la copa y el plastificante a 25°C durante 30 minutos.
4. El electrómetro deberá estar de preferencia en un cuarto de temperatura controlada (25°C).
5. Se conecta la terminal A I del electrómetro al borne del centro de la celda y la terminal B I al borne exterior de la copa.
6. Se acciona el interruptor (carga, medición y descarga) en posición "carga" y se cuentan 60 segundos con un cronómetro y se mueve el interruptor a posición de "medida" y se toma la lectura en la escala que señale la flecha encendida donde se coloque la aguja indicadora. Posteriormente se mueve la palanca en posición "descarga".

El cálculo es de la manera siguiente:

$$RV = \text{Valor observado} \times \text{Factor (}=) \text{ ohms-cm}$$

El factor es un valor específico de la resistencia de cada copa y depende de la forma, relaciones de área expuesta y material de construcción. La copa usada para este trabajo -- tiene un factor de 646 (relación área/longitud).

2.2.2 Resistividad Volumétrica en Compuestos de PVC

Se utiliza el método A.S.T. D 257 - 76 y se hará uso del mismo electrómetro descrito en el punto anterior. La diferencia principal consiste en los electrodos utilizados.

Para la medición de sólidos se utiliza una celda de acrílico la cual tiene como electrodos el mercurio que se le agrega.

Como procedimiento para medir la resistividad volumétrica en sólidos se mencionan los siguientes pasos:

1. Se funde en rodillos durante 3 minutos los gránulos

del compuesto a que se desea medir la RV.

2. Se hace una placa del compuesto con un espesor de 10.16 mm., por medio de prensado. El espesor mencionado es un estándar.
3. Se mantiene en el cuarto de temperatura controlada la placa durante treinta minutos a 25°C.
4. Se deposita en medio de los bloques de acrílico (es la celda anterior descrita) y se aprieta fuertemente entre las placas por medio de tornillos y mariposas.
5. Se llenan los orificios de la celda con mercurio tridestilado hasta el ras de la parte superior de los bloques de acrílico.
6. Se conectan a cada lado de la celda los electrodos A I y B I del electrómetro, teniendo cuidado que el mercurio haga buen contacto con ellos y evitando que las partes metálicas toquen los electrodos.

7. Se acciona el selector (carga, medición y descarga) en la posición "carga" y se cuentan 60 segundos con un cronómetro y se mueve el selector en posición de "medida" y se toma la lectura en la escala que señale la flecha encendida y donde se coloque la aguja indicadora. Posteriormente se mueve en posición -- "descarga".

El cálculo de la resistividad volumétrica es de la manera siguiente:

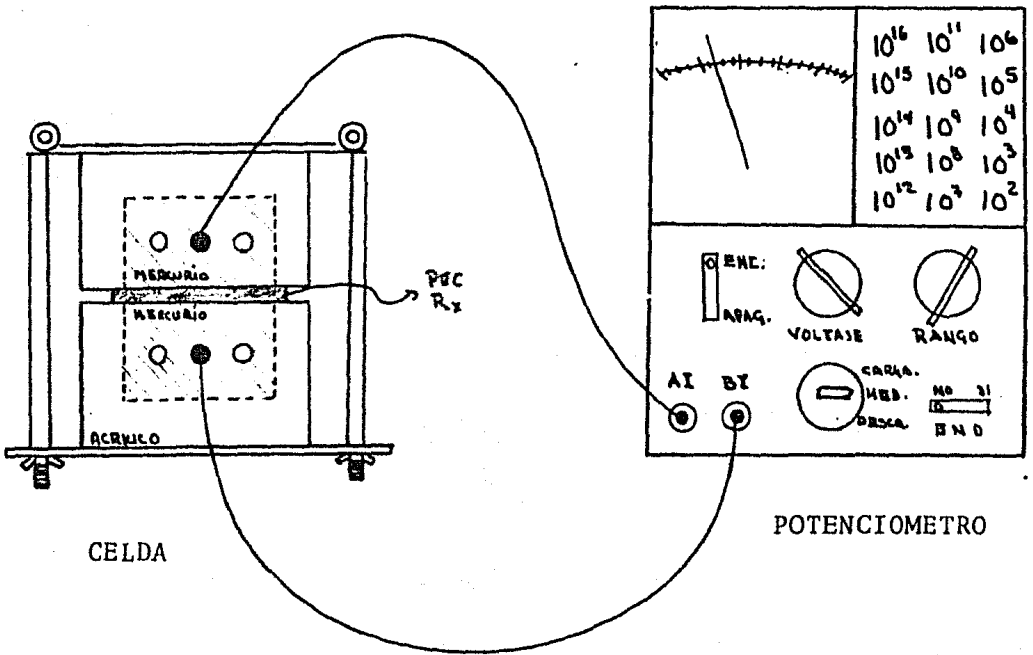
$$RV = \frac{\text{Area expuesta cm}^2}{\text{Espesor de placa cm.}} \times \text{Lectura ohms (=) ohms-cm}$$

En forma general se puede observar este electrodo en la Figura 2.3.

Para obtener repetibilidad en los resultados, es necesario seguir con todo cuidado los pasos anteriores descritos, ya que la RV es una propiedad muy sensible.

FIGURA 2.3

CELDA PARA MEDICION DE RV DE SOLIDOS Y POTENCIOMETRO



C A P I T U L O 3

PLASTIFICANTES

3.1 Historia

El nitrato de celulosa fue uno de los primeros plásticos comerciales, sin embargo no era posible trabajarlo en estado natural, y ante la necesidad de volverlo más moldeable, se descubrió que el alcanfor le confería ciertas propiedades que facilitaban su trabajo, de aquí que se decía que el alcanfor tenía efectos de plastificación, naciendo así el primer plastificante. (6)

Debido a la inflamabilidad del nitrato de celulosa, se vio la necesidad de buscar nuevos plásticos y por tanto la necesidad de nuevos plastificantes.

El crecimiento de la importancia de los plastificantes, se ha presentado paralelamente a la evolución de los materiales plásticos en general, y su principal desarrollo se ha forjado a partir de este siglo.

3.2 Definición de Plastificantes

En forma general, son materiales que transforman la consistencia dura de la resina en flexible y procesable,

3.3 Propiedades

Como se mencionó, su principal propiedad consiste en impartir flexibilidad o plasticidad a la resina (polímero).

Son líquidos incoloros, estables al calor y a la luz, de pesos moleculares no tan altos como los polímeros, viscosidad que varían de 20 a 600 centistokes (20°C). Se desea que sean inodoros e insaboros, sin embargo esta propiedad la cumplen muy pocos plastificantes entre los cuales se encuentra el dioctil adipato (DOA) y dioctil ftálato (DOP). Su gravedad específica (20°C) varía de 0.900 a 1.25 dependiendo del plastificante. Se caracterizan por ser buenos aisladores al paso de la corriente, esto es su RV, es generalmente mayor a 1×10^{11} ohms-cm.

Dentro de propiedades secundarias que estos materiales imparten a los compuestos plásticos son la resistencia a: grasas, ácidos, bases, jabones, calor, a la flama y envejecimiento.

Estas propiedades son imposibles de obtener con un sólo plastificante y por tanto la importancia de la selección de

este ingrediente al momento de formular un compuesto.

Cuando el plastificante es compatible en determinado porcentaje con la resina, es fácilmente mezclado y forma un material totalmente homogéneo, el cual no podrá ser separado por procesos mecánicos. La compatibilidad se determina mediante el grado de incorporación de las moléculas del plastificante en el polímero.

3.4 Teoría

La principal teoría es que la molécula del plastificante se inserta entre las moléculas de la resina, debilitando las fuerzas de Van Der Waals, permitiendo un deslizamiento mejor entre las moléculas. Un modelo de esta teoría es el deslizamiento de dos superficies planas, cuando se les interponen esferas metálicas.

3.5 Clasificación

Por sus características se agrupan en la siguiente forma:

Plastificantes primarios, secundarios y poliméricos.

3.5.1 Plastificantes Primarios

Esta es una clasificación arbitraria sin embargo, se les llama de esta forma por su alta compatibilidad con la resina, ya que pueden ser mezclados hasta en 100 PCR, sin que haya migración del plastificante al exterior del compuesto.

Por razones de compatibilidad, costo y procesabilidad, - la familia de los ésteres es la más importante dentro de los cuales tenemos los derivados del anhídrido ftálico como son:

DIALFANOL FTALATO	DAP
DIBUTIL FTALATO	DBP
DICAPRIL FTALATO	DCP
DIOCTIL FTALATO	DOP
DIISODECIL FTALATO	DIDP
DITRIDECIL FTALATO	DTDP
DIISOCTIL FTALATO	DIOP
DIISOBUTIL FTALATO	DIBP

Los plastificantes anteriores se caracterizan por tener bajo calor, imparten buenas propiedades mecánicas baja toxicidad y alta resistencia al paso de la corriente.

Para compuestos que serán destinados a bajas temperaturas, se utilizan los adipatos, sebacatos, azelatos y como ejemplo - ellos son:

DIOCTIL	ADIPATO	DOA
DIISONONIL	ADIPATO	DINA
DIISODECIL	ADIPATO	DIDA
DIBUTIL	SEBACATO	DBS
DIOCTIL	SEBACATO	DOS
DIOCTIL	AZELATO	DOZ
DIISOCTIL	AZELATO	DIOZ

Estos materiales tienen el inconveniente de tener altos costos y compatibilidad limitada.

En materiales sometidos a temperaturas mayores de 100°C, se utilizan plastificantes derivados del anhídrido trimelítico como:

TRIOCTIL	TRIMELITATO	TOTM
TRIISONONIL	TRIMELITATO	TINTM
TRIISOCTIL	TRIMELITATO	TIOTM

Estos materiales son difícilmente extraídos de la resina por la presencia de solventes, aceites, jabón, etc.

Si por condiciones de seguridad se requiere de compuestos plásticos resistentes a la flama, se utilizan fostatos, de los cuales tenemos:

TRITOLIL FOSFATO	TTP
TRIXILENIL FOSFATO	TXP
TRICRESIL FOSFATO	TCP

Normalmente son acompañados de algún otro plastificante primario, para aumentar la compatibilidad.

Dentro de la familia de los plastificantes primarios se encuentran los aceites epoxidados, los cuales a la vez proporcionan el material plástico, excelentes propiedades de estabilidad térmica y por tanto reducen la cantidad de estabilizadores térmicos. Por su origen vegetal, no son tóxicos y se utilizan en materiales para uso en alimentos y fármacos. Como ejemplo tenemos:

ACEITE EPOXIDADO DE SOYA

ACEITE EPOXIDADO DE CARTAMO

ACEITE EPOXIDADO DE GIRASOL

3.5.2 Plastificantes Secundarios

Generalmente son productos hidrocarbonados derivados del petróleo, los cuales poseen baja compatibilidad con la resina, de tal forma que en la generalidad se utilizan en combinación con los plastificantes primarios y normalmente no más del 20% de estos. Su color es alto y la estabilidad térmica baja. Son usados principalmente para reducir el costo de los compuestos. De estos materiales los más usados son:

PARAFINAS CLORADAS

DEFENILOS CLORADOS

A los compuestos imparten propiedades de resistencia a la ruptura, brillo, consistencia y estabilidad de agentes químicos.

3.5.3 Plastificantes Poliméricos

Ha sido incorrecto el uso de este nombre, ya que no ne-

cesariamente provienen de una polimerización. Su característica principal es la de ser los plastificantes de pesos moleculares mayores, por esta propiedad son utilizados como plastificantes no migratorios. Como ejemplo se tienen los derivados de la reacción de un polialcohol y un ácido como el adípico o el sebásico. Un ejemplo de estos es el:

POLIPROPILEN ADIPATO PPA

3.6 Selección

Para la selección de un plastificante, se parte de conocer las características deseadas del producto final. Esto es determinar el uso y condiciones bajo las cuales estará expuesto. Posteriormente se elige el tipo genérico (ftalatos, adipatos, fosfatos, etc.) y una vez que se determina el o los plastificantes usados, se analizan aspectos como costo, existencia en el mercado, manejo, etc., finalmente se deben realizar pruebas en laboratorios para determinar los porcentajes y si cumplen con las características físicas y químicas deseadas.

Es importante tener en cuenta el efecto de los plastifi-

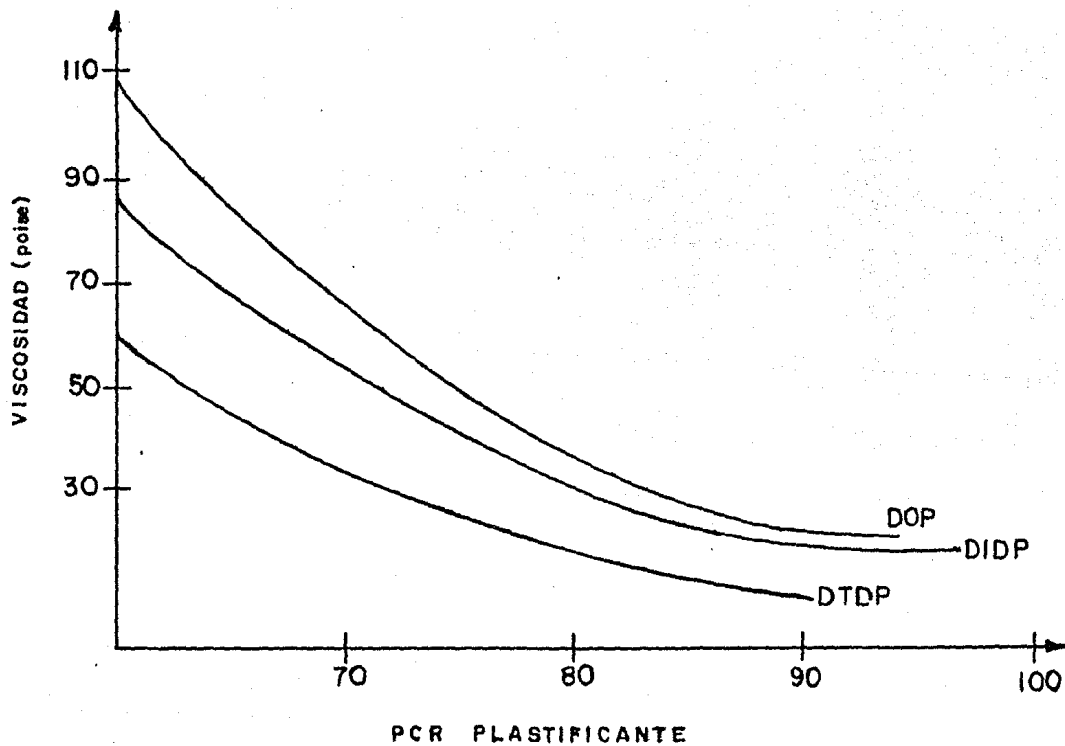
cantes en propiedades mecánicas del compuesto como son:

- Resistencia a la tensión: A medida que el material se plastifica, esta propiedad disminuye.
- Módulo de elongación: Varía en forma directamente proporcional con el aumento de plastificante.
- Dureza: Disminuye a medida que aumenta la cantidad de plastificante.
- Resistencia a la fatiga: Esta característica se analiza únicamente en formulaciones para suela de zapato y aumenta el número de flexiones con el aumento de -- plastificantes, sin embargo la abrasión disminuye notablemente.
- Viscosidad del compuesto: Disminuye con la plastificación del material. Este comportamiento lo podemos observar en la Gráfica 3.1, en donde se analiza el -- comportamiento de los plastificantes que se estudian en este trabajo.

Por lo anterior se concluye que la selección de un plastificante para un compuesto de uso general es sencillo y cuando se requieren propiedades muy específicas, esta selección se puede complicar y es necesario apoyarse en las pruebas de laboratorio.

GRAFICA 3.1

VISCOSIDAD BROOKFIELD VS. NIVEL DE PLASTIFICANTE



3.7 Plastificante Grado Eléctrico

Se les denomina grado eléctrico, por su alta resistencia al paso de la corriente y en ocasiones son utilizados como líquidos de enfriamiento en transformadores eléctricos. Su resistencia al paso de la corriente debe ser mayor a 1×10^{11} Ohms-cm.

Para la selección del plastificante primario utilizado en formulación para cable, se toma en cuenta la forma de la molécula y su peso. Ya que a medida que aumenta su peso molecular y la molécula es más voluminosa, el plastificante es más resistente a la temperatura. A continuación se mencionan 4 ejemplos de recubrimientos para cable:

a) Cables de uso general tipo T 60°C

Su principal volumen de consumo es en la instalación eléctrica de tipo casa habitación, así como la fabricación de clavijas, enchufes y asiladores sometidos a condiciones no mayores de 60°C. Para este fin son utilizados plastificantes derivados de alcoholes de 6 a 8 átomos de carbono (DOP).

b) Cables tipo Tw 60°C

Este tipo de compuestos, están diseñados para trabajar a temperaturas promedio de 60°C y bajo condiciones de humedad.

En este caso el alcohol para producir los plastificantes son de 9 a 11 átomos de carbono (DIDP).

c) Cables tipo THW 75°C ó TW 90°C

Estos conductores son usados principalmente en la industria, donde las condiciones de temperatura y corriente del conductor son severas. Es importante el comportamiento de estos materiales, al transcurso del tiempo. El plastificante usado en este tipo de conductores es fabricado con alcohol de 13 átomos de carbono (DTDP).

d) Cable tipo THW 105°C

Para estos compuestos de PVC, destinados a alta temperatura, como ya se mencionó, se utiliza el anhídrido trimelítico, el cual reacciona con 3 moléculas de alcohol y por tanto da como resultado un plastificante cuya molécula es más voluminosa y por tanto más -

estable y difícil de extraer.

Los plastificantes derivados del anhídrido ftálico son usados en mayor porcentaje de las formulaciones de compuestos aislantes de la corriente eléctrica y es por este motivo, que este trabajo en los capítulos siguientes se dedican exclusivamente a estos materiales, sin olvidar que la mayoría de los - conceptos se pueden hacer extensivos al resto de los plastificantes tipo diester.

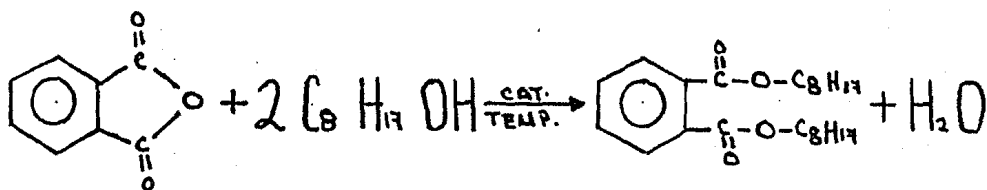
CAPITULO 4

OBTENCION DE FTALATOS

Es de vital importancia el proceso de obtención de los plastificantes, ya que de éste depende en forma directa las características del producto. Por tal motivo se hará una descripción detallada y en el transcurso de ella se analizarán los factores de proceso que afectan directamente a la resistividad volumétrica del plastificante.

4.1 Reacciones de Esterificación

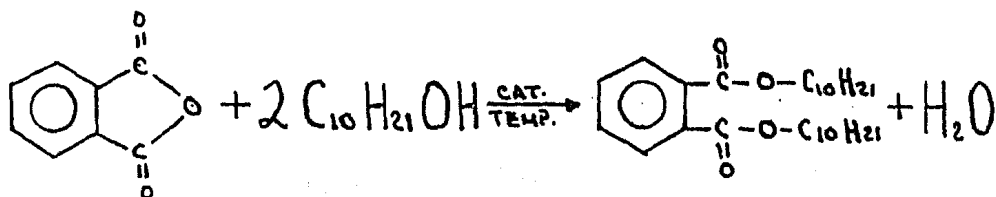
La obtención de los ftalatos es conocida como esterificación y se lleva a cabo al hacer reaccionar una molécula de anhídrido ftálico y dos moléculas de alcohol como sigue:



Anhídrido ftálico.

2 etil hexanol

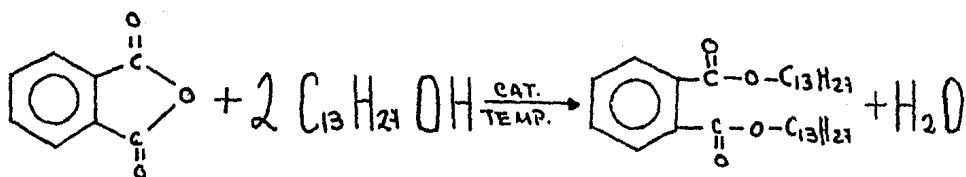
dioctil ftalato



Anhídrido ftálico

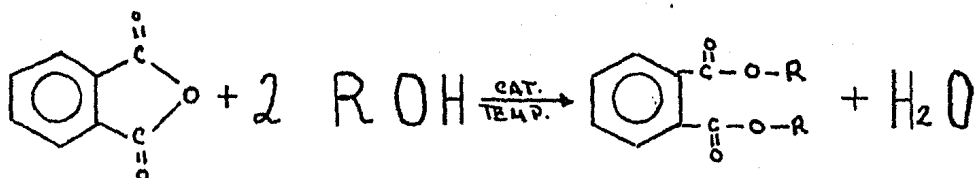
isodecanol

diisodecil ftalato



Anhídrido ftálico tridecanol ditridecil ftalato

Como se observa en las reacciones anteriores lo que únicamente varía es el tipo de alcohol, que se hace reaccionar, por tal motivo por facilidad en lo sucesivo se trabajará con la siguiente reacción genérica:



4.2 Propiedades Físicas de Reactivos, Productos y Catalizador

4.2.1 Anhídrido Ftálico

Propiedades Físicas

El anhídrido ftálico es sólido a temperatura ambiente y color totalmente blanco. Su forma comercial es en escamas -- pequeñas.

Sus constantes físicas son:

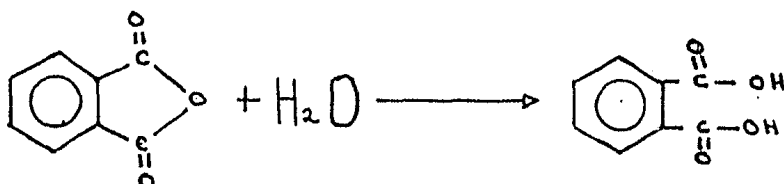
Peso molecular gr/gr mol	148.11
Punto de solidificación °C	130
Pureza %	99.8 mín.
Acidez total %	0.1 max.
Color fundido (hazen)	20 max.
Hierro %	0.001 max.

Solubilidad a 25°C

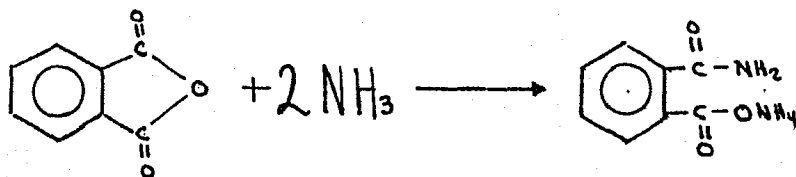
Agua	Ligeramente soluble
Alcohol	Soluble
Eter	Ligeramente soluble

Dentro de sus propiedades químicas las más importantes son:

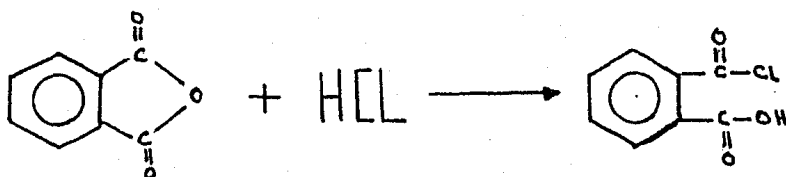
- La hidrólisis se lleva a cabo en aproximadamente 2 minutos, cuando se agita con agua a temperatura ambiente.



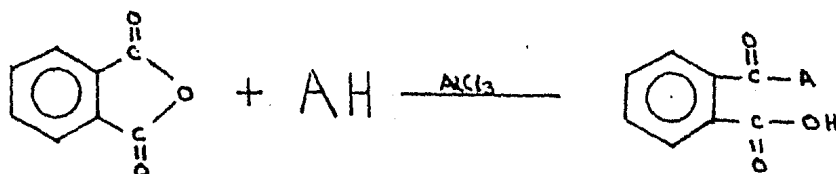
- Reacciona fácilmente con el amoníaco, generado con estas amidas y sales de amonio de ácidos carboxílicos.



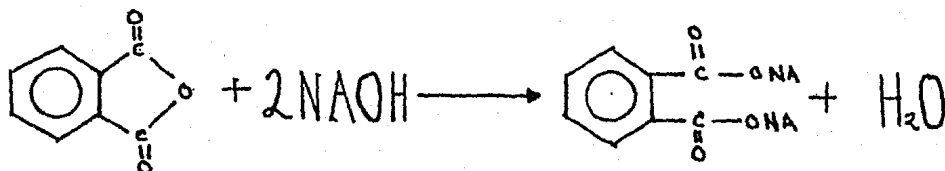
- En presencia de ácido clorhídrico reacciona para formar el cloruro de ácido carboxílico



- En presencia de anillos aromáticos da como resultado cetonas. Esta reacción es acilación de Friedel-Crafts.



- Reacciona instantáneamente con el ión hidróxido produciendo la sal correspondiente.



La toxicidad de anhídrido ftálico hecha con animales, ha demostrado un nivel bajo, sin embargo los polvos y vapores -- son bastante irritantes. En las personas provoca síntomas de gripe, náuseas e irritación en ojos y piel.

En estado sólido es fácilmente manejado en bolsas de cartón, polietileno, etc. En estado líquido se recomienda acero inoxidable, ya que en presencia de humedad se forma en el ácido ftálico, que es muy corrosivo.

4.2.2 Alcoholes

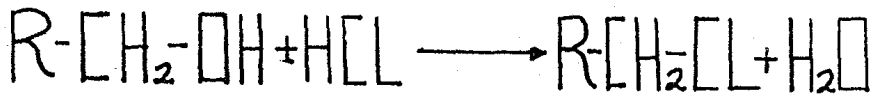
Son líquidos a temperatura ambiente, incoloros, de volatilidad baja, olor desagradable y el aspirarlos provoca generalmente dolor de cabeza.

Sus constantes físicas son:

	2 ETIL HEXANOL	ISODECANOL	TRIDECANOL
Peso molecular gr/gr mol	130.22	158.3	200.4
Punto de Ebullición °C	184	215	253
Gravedad Específica 20/20°C	0.833	0.840	0.845
Punto de Inflamación °C	185	220	260
Solubilidad a 25°C gr/100gr de solvente			
Agua	0.0034	0.0018	0.0012
Acetona	Infinito	Infinito	Infinito
Metanol	Infinito	Infinito	Infinito
Benceno	25.400	21.200	19.700
Tolueno	20.300	17.300	16.500
Acetato de Etilo	92.800	93.100	93.300

Sus propiedades químicas más importantes son:

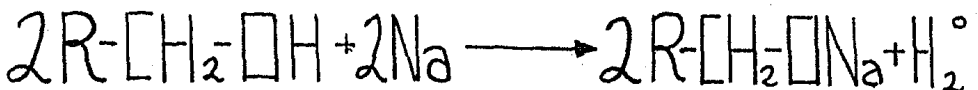
- Con los hidrácidos forman halógenos de alquilo y agua.



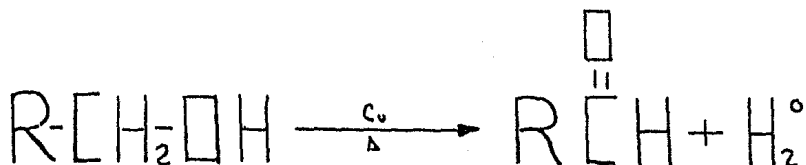
- Se deshidratan cuando son calentados con un ácido fuerte como el sulfúrico para formar alquenos y agua.



- En presencia de sodio y potasio metálico forman alco-hóxidos e hidrógeno gaseoso.



- Pueden ser oxidados en presencia de cobre metálico a altas temperaturas y dan como resultado aldeidos e hidrógeno gaseoso.



Para el almacenamiento de los alcoholes se puede utilizar acero al carbón.

Pruebas en animales mostraron que el 50% de ellos morían al inyectarles las siguientes cantidades:

	Grs. alcohol/1 Kg. de peso animal
2 Etil hexanol	3.7
Isodecanol	4.7
Tridecanol	5.5

Al inhalar estos materiales los síntomas son: dolor de cabeza, náuseas, vómito, diarrea, tos, respiración cortada, excitación y delirio seguido del coma.

4.2.3 Catalizador

El catalizador más usado en la esterificación es el ácido para toluen sulfónico, sin embargo como se explicará posteriormente el catalizador utilizado en este trabajo será el aluminato de tri-2-etil hexilo, cuyas propiedades son:

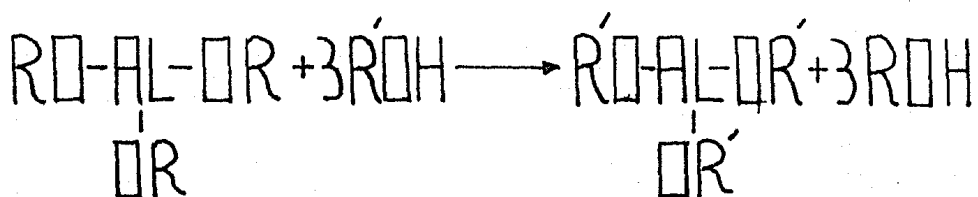
Es líquido a temperatura ambiente, de color ligeramente amarillo (miel). Debe de mantenerse en recipientes cerrados ya que se hidróliza rápidamente con la humedad del ambiente.

CONSTANTES FISICAS

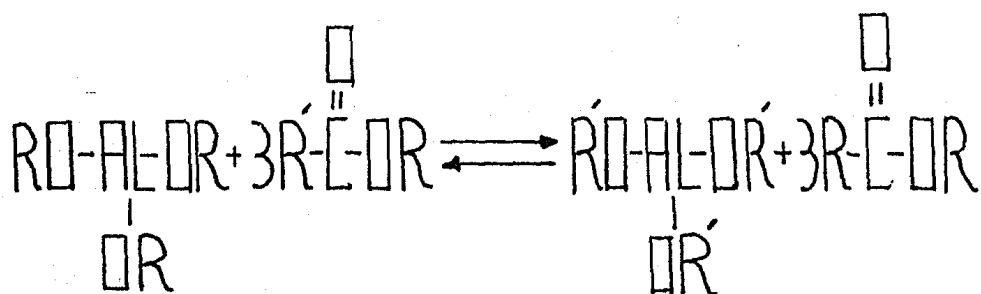
Peso molecular gr/gr mol	543
Peso equivalente	181
Punto de ebullición °C	245
Densidad gr/lt	0.9730
Contenido de aluminio %	4.95
Viscosidad cp (120°C)	140
Indice de refracción (20°C)	1.4815
Punto de inflamación °C	68
Solubilidad a 25°C	
Pentano	Miscible
Benceno	Miscible
Agua	Reacciona

Sus principales propiedades químicas:

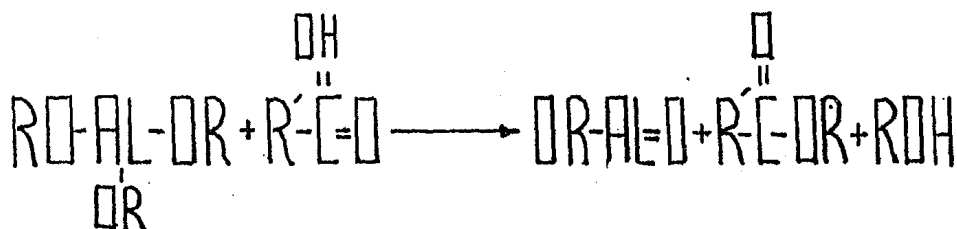
- Sufre la reacción denominada alcoholólisis, al poner en contacto el aluminato de tri-2-etil hexilo, se realiza rápidamente el intercambio de alcohol a temperatura ambiente.



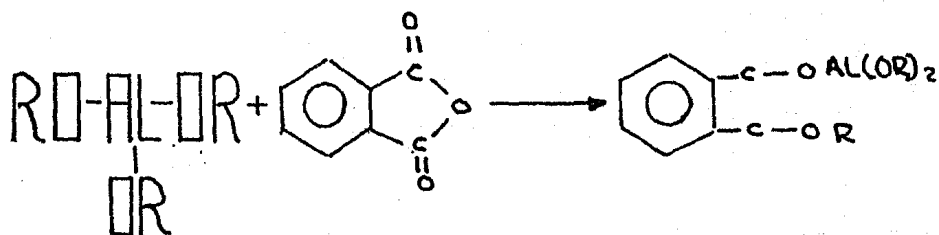
- Cuando el aluminato de tri-2-etil hexilo se pone en contacto con un éster, se realiza la reacción llamada intercambio de éster.



- El aluminato de tri-2-etil hexilo reacciona rápidamente con los ácidos carboxflicos para formar acilatos de aluminio.



- Este compuesto reacciona con los anhídridos de ácidos carboxflicos, resultando una función éster y un dialcoxy acilato de aluminio.



Su manejo no tiene problema, ya que se puede almacenar en recipientes de todo tipo. Sin embargo debe evitarse que esté en contacto con humedad.

La toxicidad de este material es de LD₅₀ 7.5 g/kg., de peso en ratas, lo cual significa que su toxicidad es baja. Sin embargo sus vapores son muy irritantes al sistema respiratorio.

4.2.4 Plastificantes Derivados del Anhídrido Ftálico

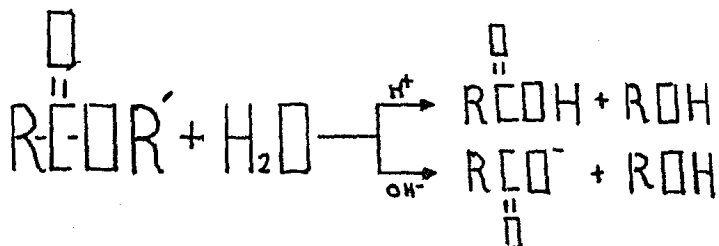
Compuestos líquidos a temperatura ambiente, incoloros de olor casi imperceptible e insaboros, tienen la consistencia - de los aceites.

Sus constantes físicas son:

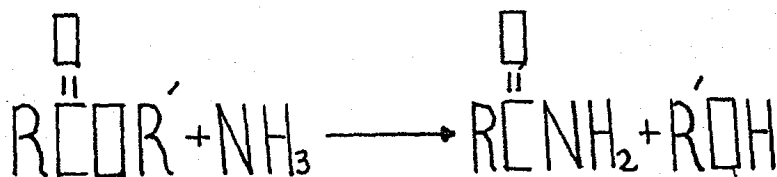
	DOP	DIDP	DTDP
Peso Molecular gr/gr mol	390	446	530
Índice de Refracción 20°C	1.4852	1.4850	1.4840
Punto de Inflamación °C	190	205	210
Gravedad Específica	0.982	0.967	0.955
Humedad Máxima %	0.1	0.1	0.1
Acidez %	0.01	0.01	0.01
Resistividad Volumétrica ohm - cm X 10 ¹²	0.18	1.0	2.5

- Reacciones químicas de los ftalatos:

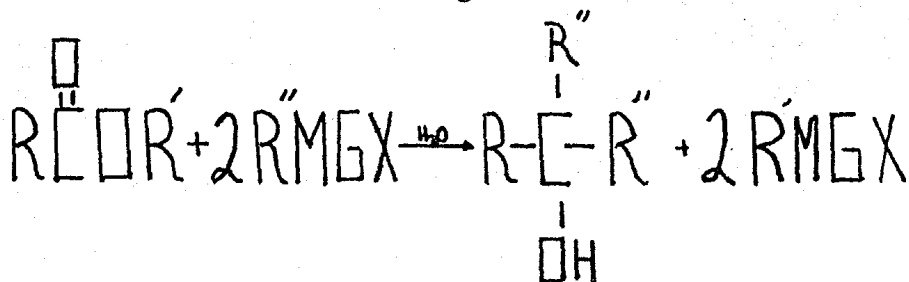
- Conversión en ácidos. Hidrólisis.



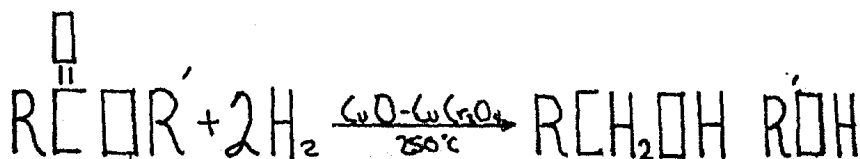
- Conversión en amidas. Aminólisis.



- Reacción con reactivos de Grignard.



- Reducción a alcoholes.



4.3 Producción de Plastificantes

La obtención de plastificantes derivados del anhídrido ftálico, es un proceso en el cual deben de cuidarse todos los detalles y condiciones de operación, ya que a pequeñas variaciones pueden provocar serios problemas y por tanto poner en peligro la calidad del producto.

En forma general el proceso consta de las siguientes etapas:

- a) Reacción del alcohol y anhídrido, hasta una conversión determinada.
- b) Neutralización del monoéster remanente en el plastificante e hidrolizar el catalizador.
- c) Lavar el producto con agua para eliminar residuos de monoéster.
- d) Destilación para separar el alcohol disuelto en el plastificante.
- e) Secado para eliminar la humedad.
- f) Tratamiento y filtración.

Para llevar a cabo adecuadamente las etapas anteriores

y obtener un producto dentro de los estándares de calidad, es importante se ponga atención a los pasos que a continuación se mencionan.

4.3.1 Almacenamiento

Anhídrido ftálico. Se puede conservar en estado sólido (escamas), únicamente deberá evitarse el contacto con el agua, ya que se formará ácido ftálico y esto provocará que la reacción sea muy lenta. En estado líquido se recomienda equipo y tubería de acero inoxidable.

Alcoholes. Cuando se trata de alcohol virgen, puede ser almacenado en tanques de acero al carbón y evitando contacto con agua, ya que hidrolizaría posteriormente el catalizador. En caso de que se tenga alcohol recuperado, es necesario que el tanque sea de acero inoxidable, ya que si se trabaja con catalizador de tipo ácido, éste reaccionará con el acero al carbón.

4.3.2 Reacción

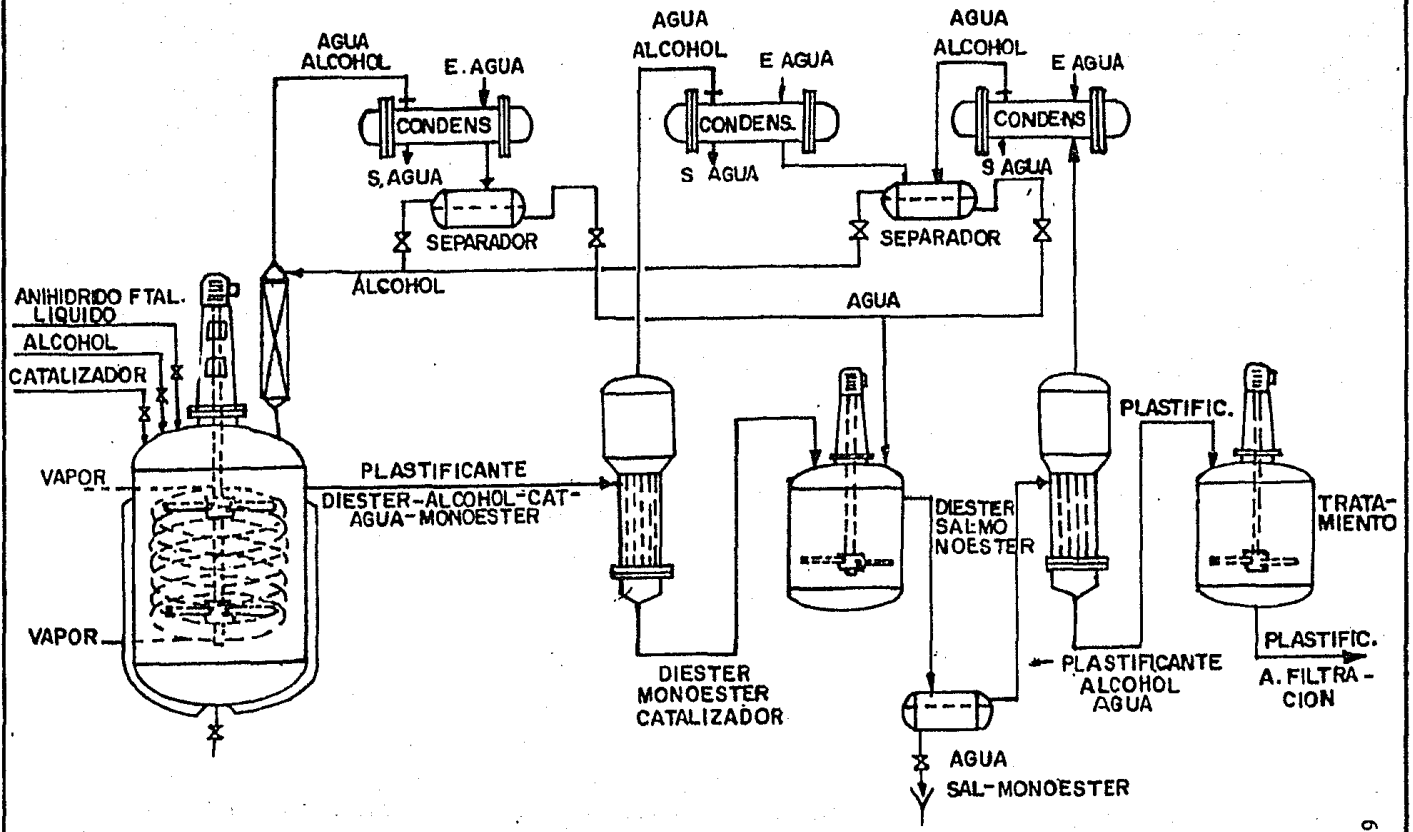
La reacción se puede llevar a cabo en forma continua --

Esquema 4.1, o por lotes, Esquema 4.2, y la diferencia consiste en el equipo de proceso. Se hará el análisis en reacción por lotes, debido a ser el equipo más sencillo.

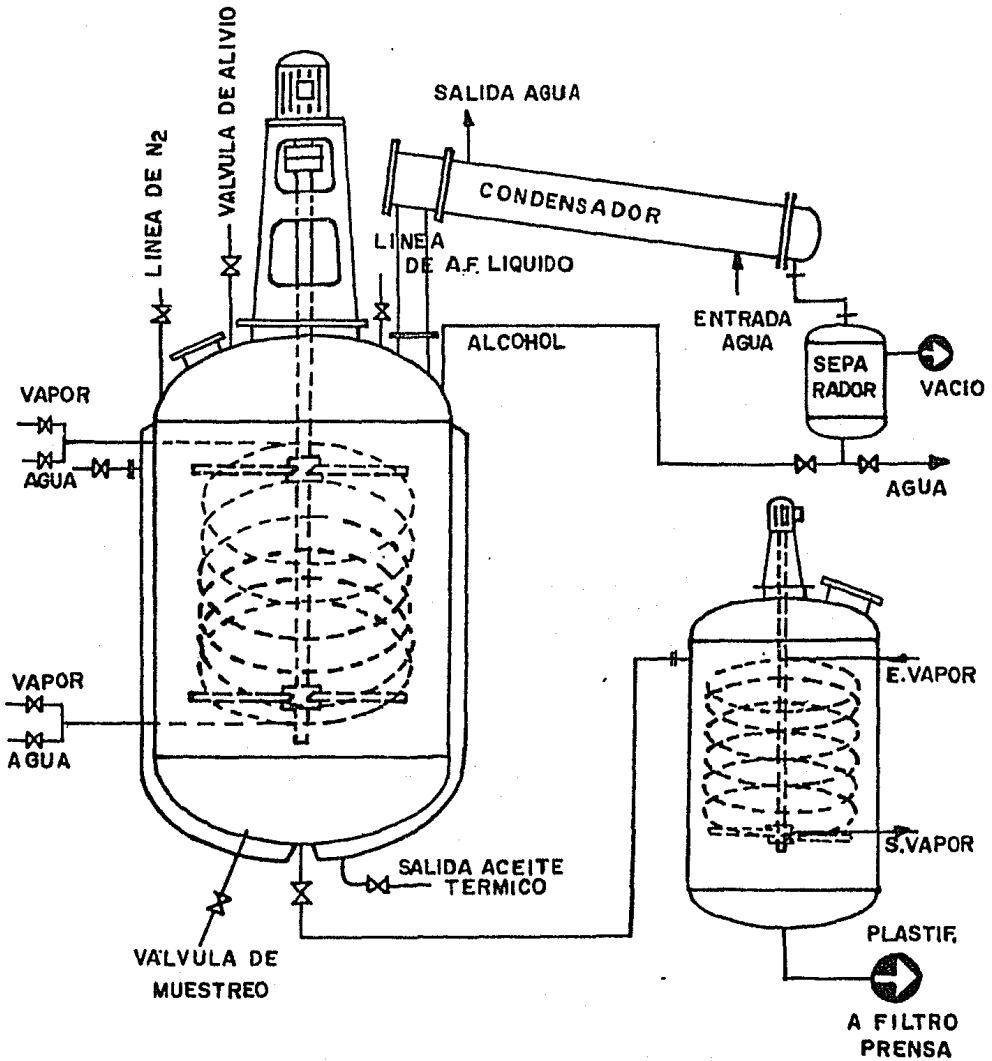
La reacción se lleva a cabo en 2 etapas; la primera consiste en la formación de monoéster, la cual se lleva a cabo en forma inmediata a la disolución del alcohol y el anhídrido ftálico. No requiere catalizadores y se lleva a cabo a temperatura ambiente con agitación. La segunda etapa es la diesterificación, la cual requiere la presencia de un catalizador y temperatura, este aspecto es el primer factor en el proceso que influye en la resistividad volumétrica del producto, la evaluación del catalizador es muy importante para lograr la selectividad en la reacción, de otra manera se pueden formar productos secundarios que afectan a la resistividad volumétrica del producto final.

El avance de la reacción o conversión se determina mediante una titulación basada en el porcentaje de ácido ftálico en la masa reaccionante. En la Gráfica 4.1 se relaciona la acidez del plastificante y la resistividad volumétrica. De esta gráfica se concluye que la acidez afecta la RV.

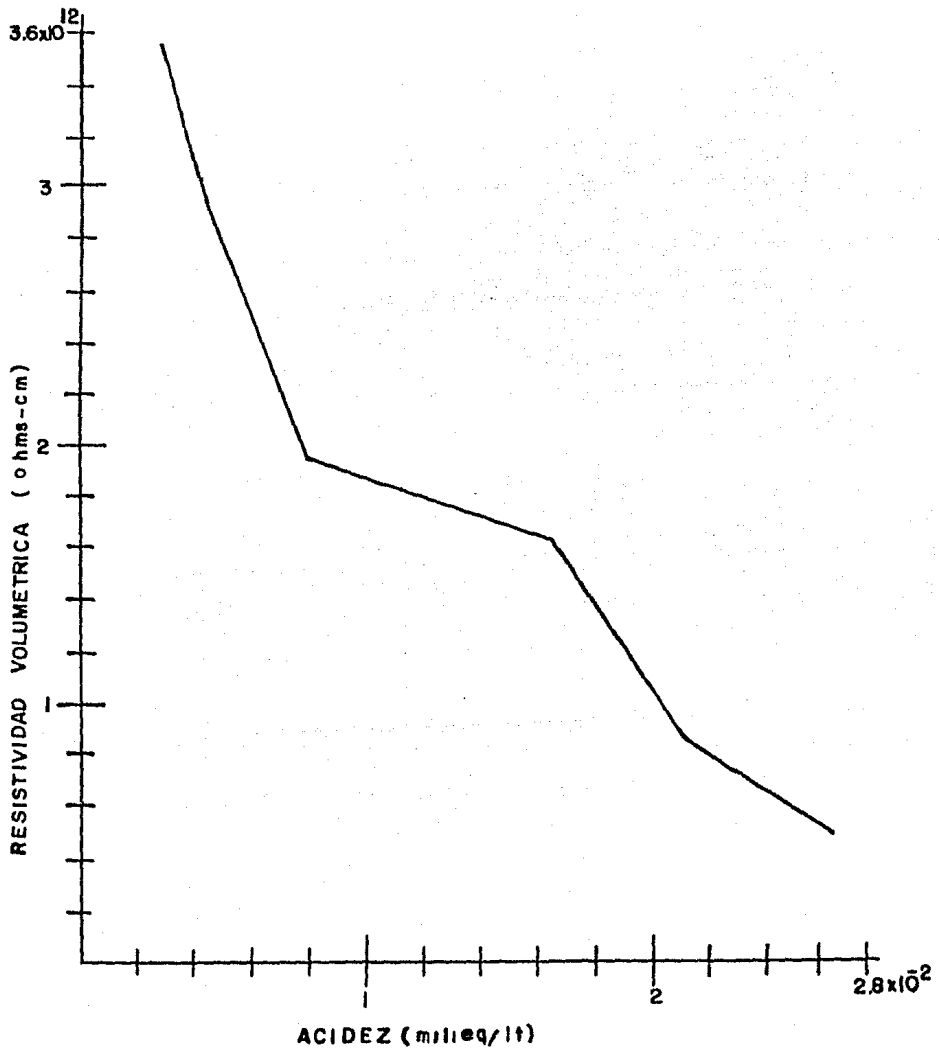
ESQUEMA 4.1
 PROCESO DE ESTERIFICACION CONTINUO



PROCESO DE ESTERIFICACION POR LOTES



GRAFICA 4.1

RESISTIVIDAD VOLUMETRICA VS ACIDEZ
D T D P

Por lo general se agrega el catalizador al monoéster -- después de los 100°C, de esta forma se asegura la ausencia de agua. El catalizador utilizado (aluminato de Tri-2-etil hexilo) inicia su actividad después de los 180°C por lo que es necesario llevar la masa reaccionante lo más rápidamente a esta temperatura y no más de la temperatura de ebullición del alcohol.

Una forma de acelerar la reacción y evitar que el catalizador se hidrolice, es aplicar vacío al sistema y de esta forma por la parte superior del reactor, eliminar el agua producida y desplazar el equilibrio de la reacción a productos.

El equipo típico de reacción se puede observar en el esquema 4.2. Sus principales características son.

- Fabricado en acero inoxidable, la presencia de acero al carbón imparte coloración al plastificante.
- Diseñado para trabajar en vacío, la presencia de oxígeno imparte coloración.
- Columna de vacío para eliminar el agua producida en la reacción.
- Sistema de chaqueta de calentamiento

- Serpentín para la inyección de vapor vivo.
- Agitador de 50 a 300 RPM.
- Registros de presión y temperatura.
- Muestreo de masa reaccionante.

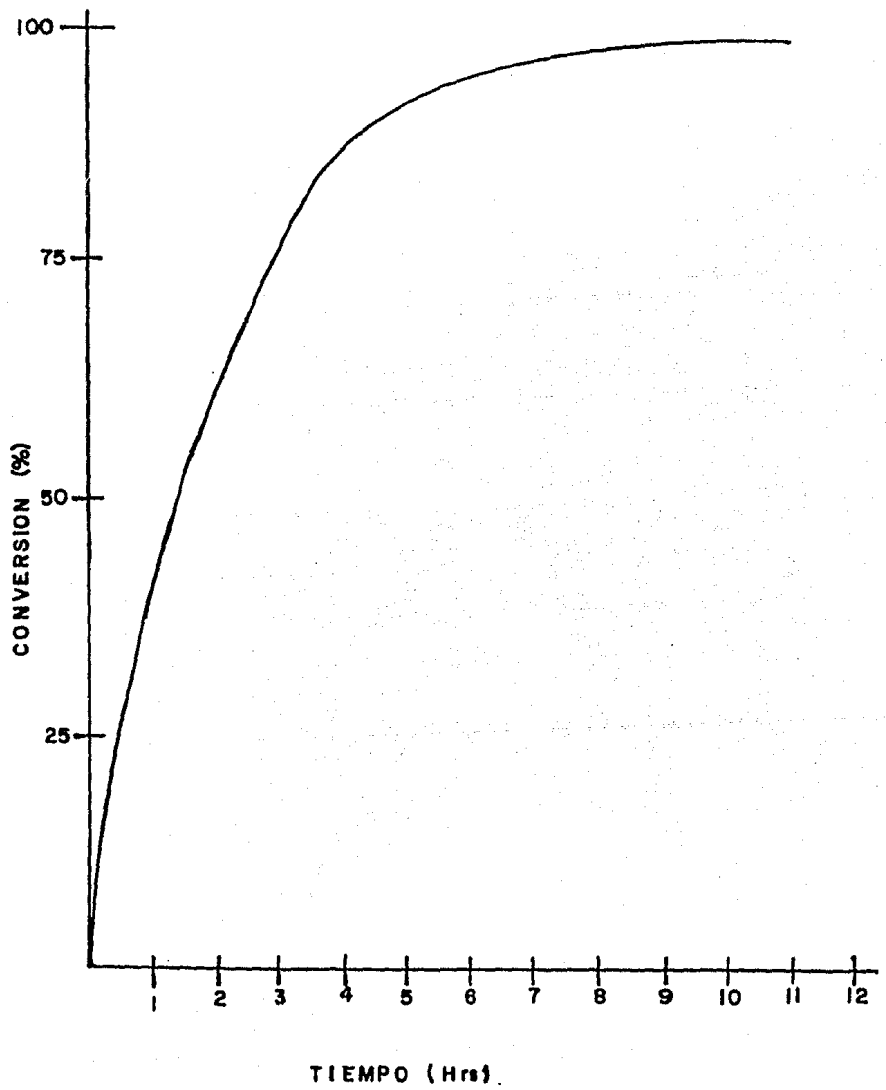
En el porcentaje de conversión de la reacción, es importante el tipo de catalizador usado, ya que con catalizadores de tipo ácido la conversión normalmente es del 95% . Con aluminato de tri-2-etil-hexilo se pueden lograr conversiones superiores al 97%. En la Gráfica 4.2 se muestra una curva típica de reacción de esterificación (se omiten detalles tecnológicos).

Se mencionó que la acidez del producto afecta a la resistencia volumétrica del plastificante, sin embargo no es un factor que influye en el producto ya que como se detalla a -- continuación, en el proceso se lleva a cabo la neutralización con la cual se elimina la acidez.

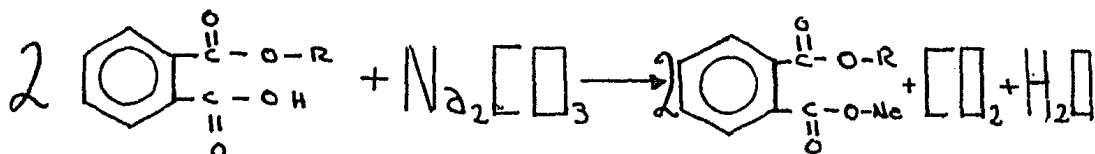
4.3.3 Neutralización

Una vez que se determina finalizar con la reacción es necesario enfriar la masa reaccionante a una temperatura menor

GRAFICA 4.2
PORCIENTO DE CONVERSION VS TIEMPO



de 100°C, para así proceder a neutralizar el monoéster por medio de la reacción siguiente:



El carbonato de sodio se agrega como solución, se agita la masa reaccionante y posteriormente se deja reposar para -- que sea decantada la sal del monoéster que está en solución -- con el agua.

Para la resistividad volumétrica tal vez sea la etapa -- más importante, si se recuerda la resistividad volumétrica -- disminuye con la presencia de compuestos de tendencias iónica -- como es el monoéster y el catalizador.

4.3.4 Lavado

Por la razón anterior, es necesario remover de la masa reaccionante, los residuos de catalizador hidrolizado y la sal -- de monoéster, puesto que el reposo de la etapa anterior no es infinito.

Se aconseja que el lavado de la masa reaccionante sea con agua desmineralizada, pues de no ser así la resistividad volumétrica del producto se ve afectada por la presencia de iones como el Ca^{++} , Na^+ , Si^{++++} , H^+ , HCO_3^- , OH^- presentes en el agua.

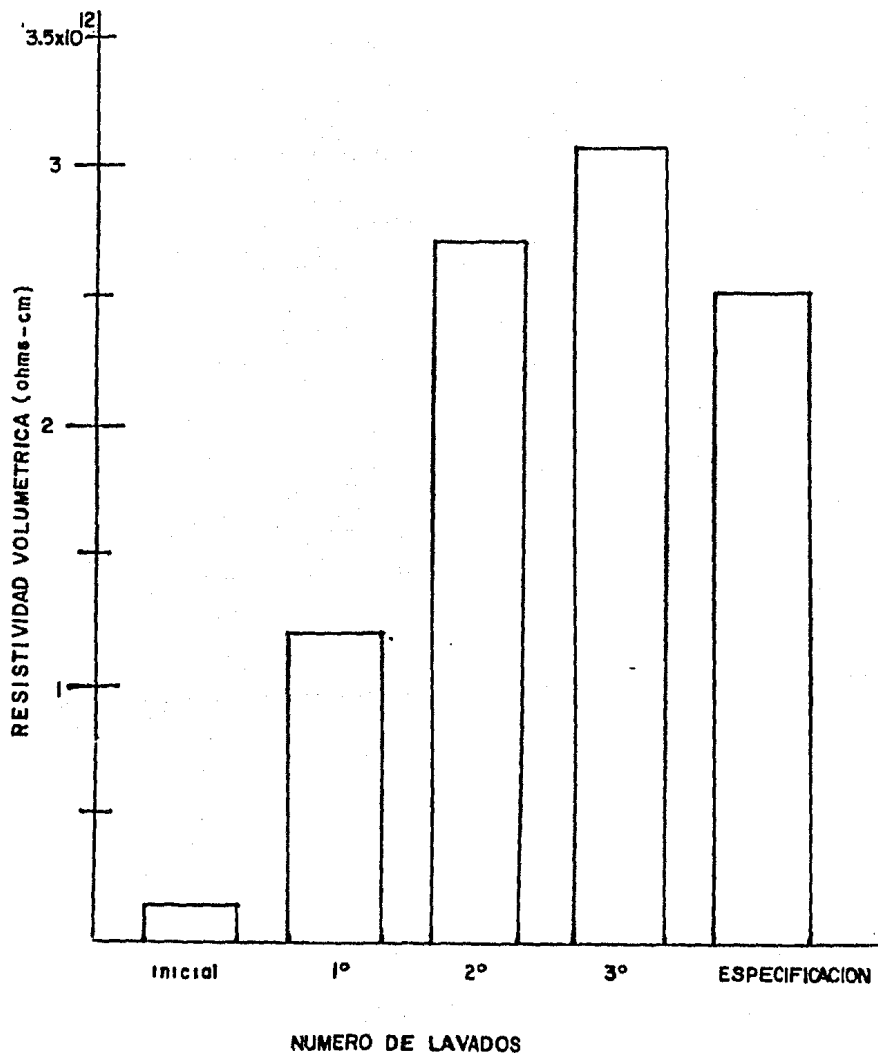
El efecto de lavado con agua desmineralizada se puede observar en la Gráfica 4.3. En donde mejora sin lugar a dudas la resistividad volumétrica.

En caso de no contar con el equipo para desmineralizar el agua aún así sigue siendo conveniente lavar el plastificante con agua cruda, pues de no hacerlo el producto podrá salir se de especificación en acidez.

4.3.5 Destilación

Una de las principales especificaciones de los plastificantes es el punto de inflamación. Esta propiedad depende del porcentaje de alcohol disuelto en plastificante y se requiere que esté en la menor cantidad posible. La remoción de este material se lleva a cabo calentando el producto y aplicando vacío o inyectando vapor vivo en el seno del plastificante,

GRAFICA 4.3
RESISTIVIDAD VOLUMETRICA VS NUMERO DE LAVADOS
DTDP



para que por arrastre, el alcohol sea separado.

Como se puede ver en la Gráfica 4.4 a medida que el punto de inflamación aumenta la resistividad volumétrica del -- plastificante se mejora.

4.3.6 Secado

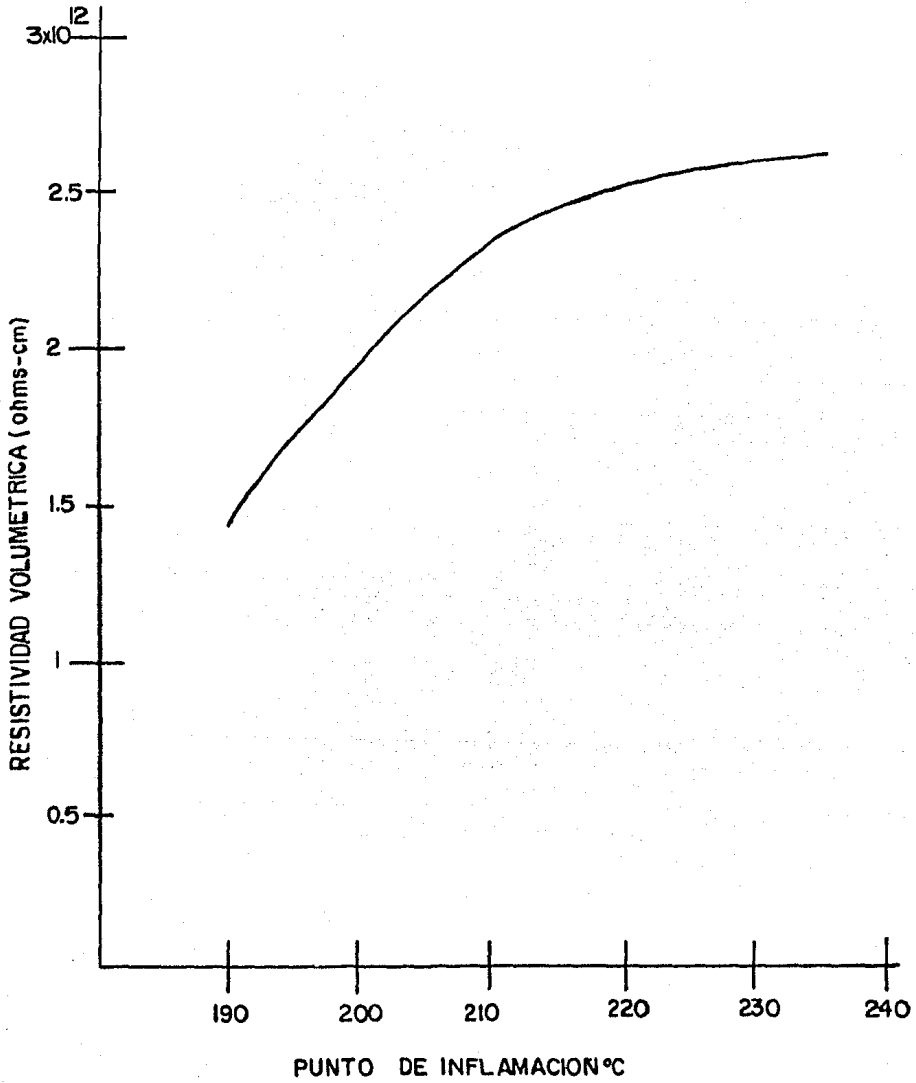
En esta etapa se elimina la humedad existente debido al arrastre de vapor efectuado en la etapa anterior.

En la Gráfica 4.5 se puede observar la relación entre -- humedad y la resistividad volumétrica.

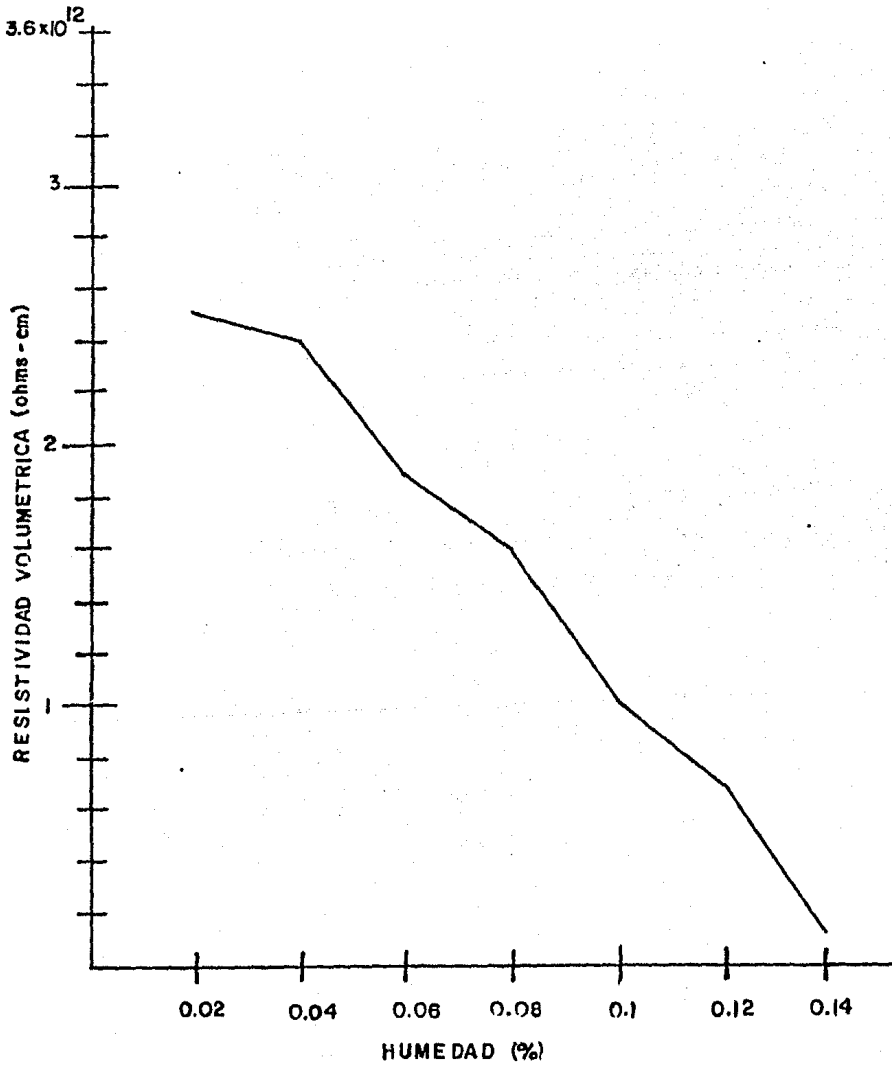
4.3.7 Tratamiento y Filtrado

Para reducir el color del plastificante o llevar a cabo un tratamiento específico, el plastificante se traslada a un tanque de tratamiento como el del Esquema 4.3 y posteriormente es filtrado, para finalmente ser almacenado libre de contaminaciones.

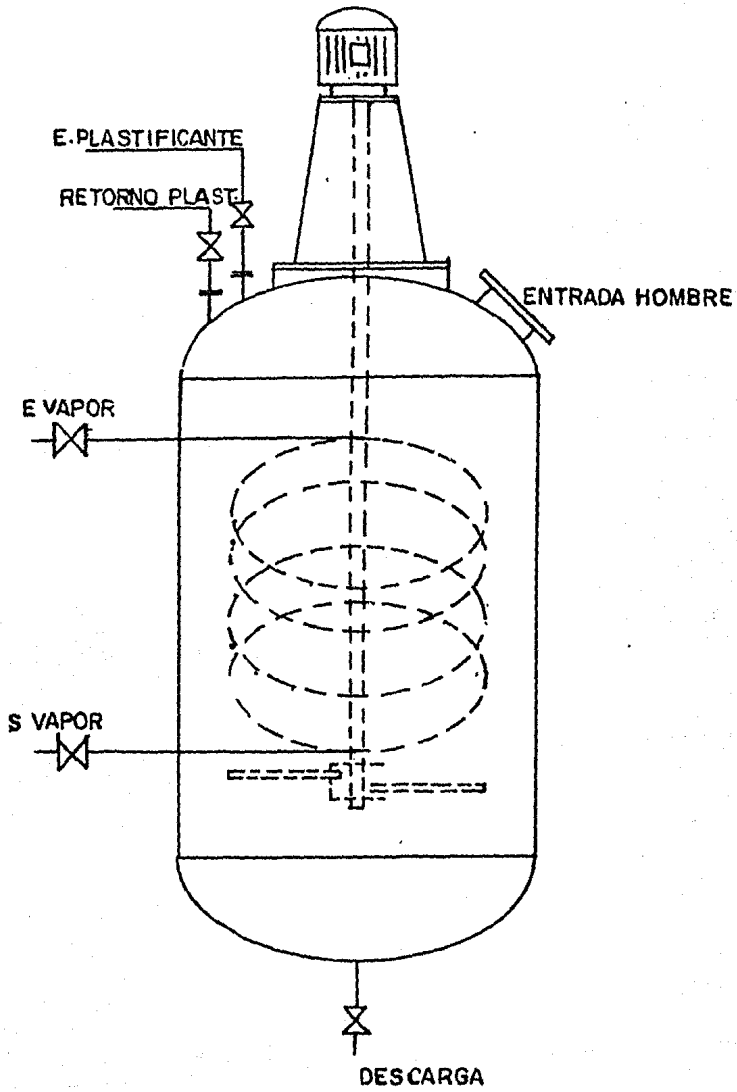
GRAFICA 4.4
RESISTIVIDAD VOLUMETRICA vs PUNTO DE INFLAMACION
D T D P



GRAFICA 4.5
RESISTIVIDAD VOLUMETRICA VS HUMEDAD
D T D P



ESQUEMA 4.3
TANQUE DE TRATAMIENTO



4.3.8 Almacenamiento

Este aspecto es muy importante ya que se ha encontrado - que conforme avanza el tiempo, el plastificante disminuye su resistividad volumétrica, esto es ocasionado por la reversibilidad de la reacción original de los ftalatos en presencia de agua. Por lo cual se recomienda de-humidificadores en los -- tanques de almacenamiento, cuando se requiere guardarlo por - largos períodos de tiempo.

Si se tiene cuidado en el seguimiento de los pasos ante- riores, será probable que el plastificante obtenido cumpla -- con las especificaciones del mercado.

CAPITULO 5

INFLUENCIA DE LA RV DEL PLASTIFICANTE EN LOS COMPUESTOS DE PVC PARA CABLE

Como se mencionó en el capítulo número 2, la resistividad volumétrica de un material no puro, dependerá de la influencia que imparten sus ingredientes al material. Por tal motivo en este capítulo se analizarán si existe relación entre la resistividad volumétrica del plastificante y el compuesto de PVC, para aislamiento eléctrico.

5.1 Formulación de un Compuesto para Cable

Para este propósito a continuación se presenta una formulación típica para la fabricación de un compuesto de PVC, para aislamiento de conductores eléctricos.

INGREDIENTES		CANTIDAD (PCR)
Resina de PVC	Peso Molecular 105 mil	100
Plastificante	DOP, DIDP o DTDP	40
Carga	Carbonato de Calcio	10
Estabilizador	Sulfato Tribásico de Plomo	7
Lubricante	Estearato de Calcio	2

Con los ingredientes anteriores se obtiene un compuesto plástico con propiedades mecánicas y físicas aceptables para ser usado en el aislamiento de conductores eléctricos. La formulación de este material es muy sencilla, con la intención de tener el mínimo de variables en la resistividad volumétrica del producto en estudio.

5.2 Parte Experimental

Como objetivo se tuvo el determinar la relación entre la RV del plastificante y la RV del compuesto final. Debido a que cada uno de los ingredientes influyen en la resistividad volumétrica del compuesto, estos se mantendrán constantes en todas las pruebas, con excepción lógicamente del plastificante, el cual tendrá un valor diferente en cada formulación y cuyos valores varían en los rangos de resistividad volumétrica más común para cada plastificante.

Para la elaboración del compuesto a nivel experimental en laboratorio, se realiza en dos etapas. La primera, se incorporan todos los ingredientes en una mezcladora de alta velocidad, hasta formar una mezcla pulvurulenta seca, mediante los pasos siguientes:

1. Agitar la resina en la mezcladora, hasta obtener por fricción 60°C.
2. Agregar plastificante y continuar agitando, hasta obtener 70°C. En esta parte el plastificante es adsorbido en los poros de la resina.
3. Se adiciona el estabilizador y se aumenta la temperatura a 80°C.
4. Finalmente se agrega el carbonato de calcio y se continúa hasta obtener 110°C.

En esta etapa a pesar de estar reunidos todos los ingredientes, la consistencia del material es de un polvo, llamado "Mezcla Seca". En la segunda etapa, el material plástico se funde por acción de la temperatura y es amasado por efecto de la presión en un molino de rodillos o en una extruosa, para este caso el material es fundido en un molino, durante 3 minutos y es retirado el material en forma de película o manto con el cual finalmente se elabora la placa para medir la resistividad volumétrica.

El equipo utilizado es:

- 1 Mezclador de alta velocidad.

- 1 Balanza analítica
- 1 Vaso de precipitado de 1 Lt.
- 1 Molino de rodillos
- 1 Termómetro de contacto
- 1 Espátula
- 1 Medidor de espesores
- 1 Prensa hidráulica
- 1 Electrómetro
- 1 Celda para sólidos

Es conveniente que las pruebas de medición de resistividad volumétrica, se lleven a cabo en un cuarto de temperatura y humedad controlada para evitar la variación de la RV, por efecto de variaciones climatológicas.

5.3 Relación de RV, Plastificante-Compuesto

Para encontrar la relación entre el plastificante y el compuesto, en cuanto a resistividad volumétrica se refiere, se hicieron 30 formulaciones con plastificantes de diversos valores de RV y así se determinó el efecto de cada uno de ellos (DOP, DIDP, DTDP) en el compuesto diseñado para esta prueba.

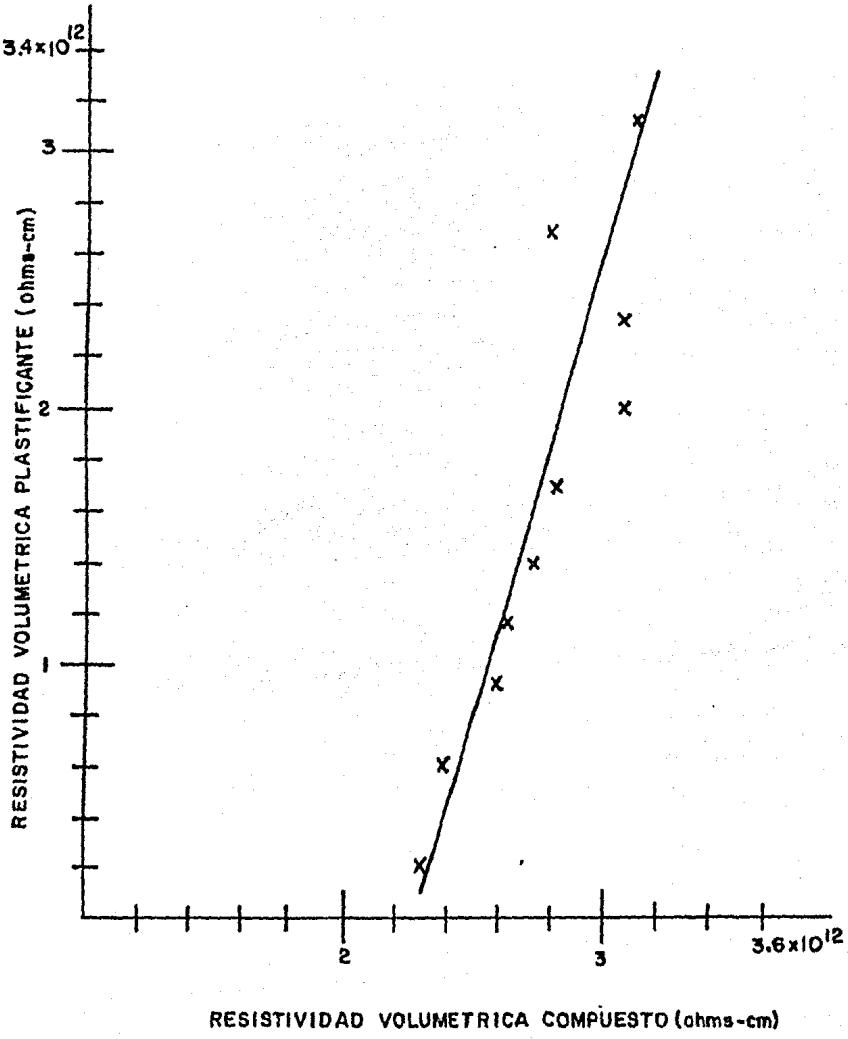
5.3.1 Usando Plastificante DOP

A continuación se presentan los valores de DOP de prueba y respectivamente los valores de RV del compuesto obtenido.

MUESTRA	D O P RV ohms-cm $\times 10^{12}$	COMPUESTO CON DOP RV ohms-cm $\times 10^{12}$
1	0.2	2.31
2	0.59	2.43
3	0.9	2.62
4	1.32	2.74
5	1.68	2.83
6	1.98	3.05
7	2.29	2.97
8	2.65	2.91
9	3.11	3.16
10	3.60	3.41

En la Gráfica 5.1 se puede observar representados los valores anteriores, los cuales en el intervalo estudiado, el comportamiento es prácticamente lineal y matemáticamente de los valores extremos encontramos que:

GRAFICA 5.1
RV PLASTIFICANTE - RV COMPUESTO
DOP



$$\frac{(3.60 \times 10^{12} - 0.2 \times 10^{12})}{(3.41 \times 10^{12} - 2.31 \times 10^{12})} = \frac{3.4 \times 10^{12}}{1.1 \times 10^{12}} = 3.09$$

Por cada 3.09 unidades de RV del plastificante se varía en 1 unidad la del compuesto.

5.3.2 Usando Plastificante DIDP

Para este caso los valores de RV del plastificante y del compuesto son los siguientes:

MUESTRA	D I D P RV ohms-cm $\times 10^{12}$	COMPUESTO CON DIDP RV ohms-cm $\times 10^{13}$
11	0.32	0.4
12	0.61	0.57
13	0.72	0.71
14	0.91	0.69
15	1.16	0.78
16	1.35	0.97
17	1.7	1.1
18	2.13	1.34
19	1.48	1.35
20	2.51	1.43

Estos valores se observan en la Gráfica 5.2, en donde el comportamiento general es similar al análisis del DOP.

Para determinar la relación de la RV del plastificante y del compuesto se procede a la misma forma que en el análisis del DOP, también se puede considerar que la relación es lineal por tanto tenemos que:

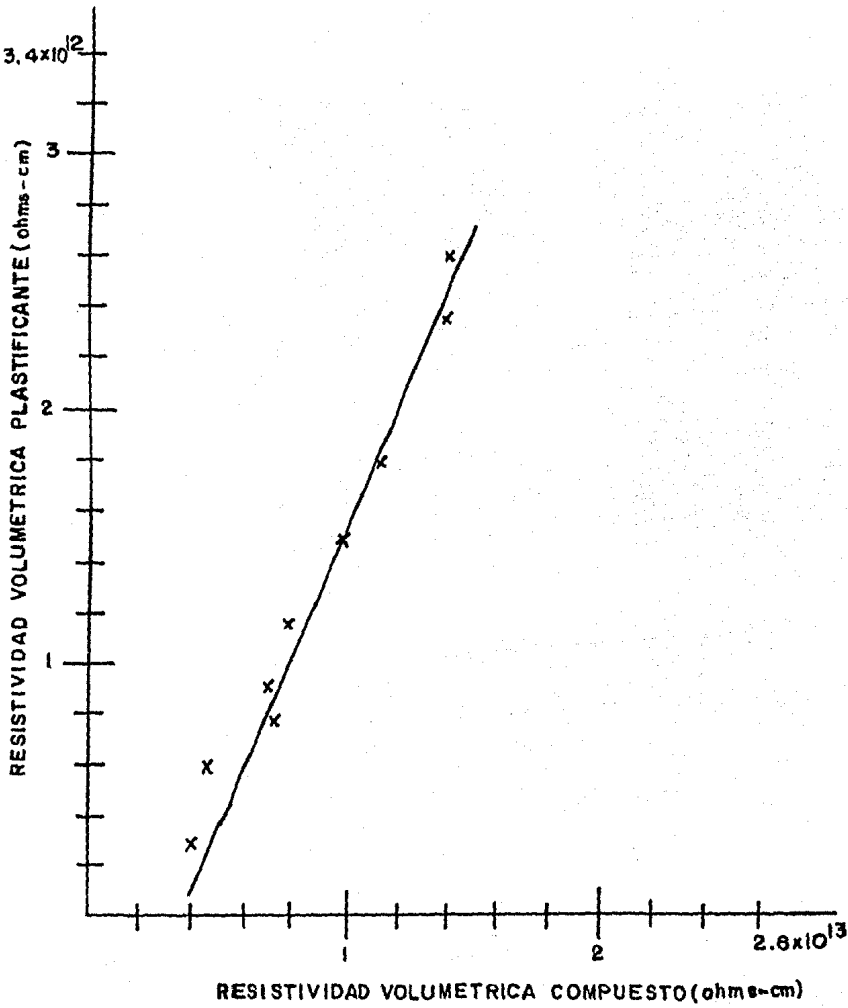
$$\frac{(2.51 \times 10^{12} - 0.32 \times 10^{12})}{(14.3 \times 10^{12} - 4 \times 10^{12})} = \frac{7.84 \times 10^{12}}{10.3 \times 10^{12}} = 0.76$$

Esto es que por cada 0.76 veces que se varía la RV del plastificante el compuesto se afecta en una unidad. Este análisis es válido únicamente en este rango de valores.

5.3.3 Usando Plastificante DTDP

Los valores obtenidos para la variación de RV del plastificante son:

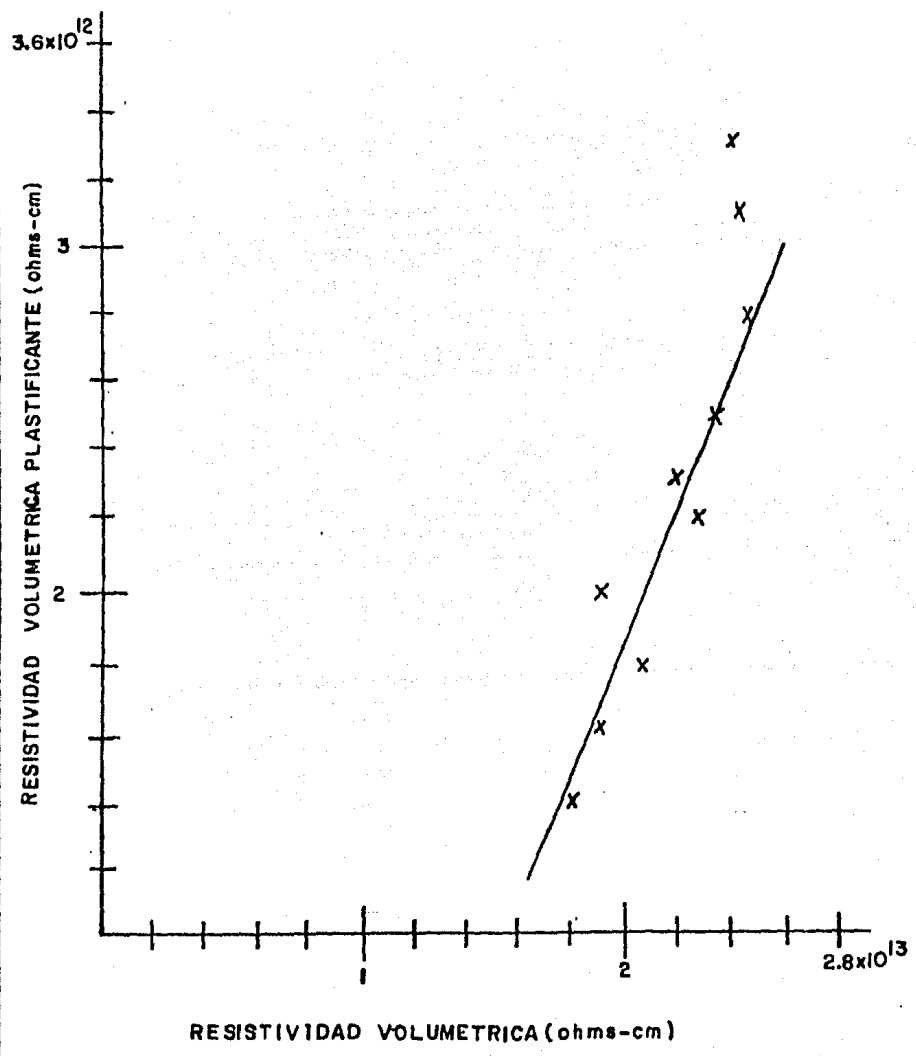
GRAFICA 5.2
RV PLASTIFICANTE VS RV COMPUESTO
DIDP



MUESTRA	DTDP RV ohm-cm $\times 10^{12}$	COMPUESTO CON DTDP RV ohm-cm $\times 10^{13}$
21	1.40	1.81
22	1.64	1.92
23	1.75	2.05
24	1.69	1.97
25	2.17	2.25
26	2.27	2.20
27	2.43	2.31
28	2.73	2.43
29	3.05	2.46
30	3.37	2.51

De la Gráfica 5.3 se observa que las relaciones de resistividad volumétrica no es lineal en todo el rango analizado, pero para fines de encontrar la relación, sólo se toman en cuenta los valores de la muestra 21 a 28 y haciendo una relación matemática similar a las anteriores, tenemos:

GRAFICA 5.3
RV PLASTIFICANTE VS RV COMPUESTO
D T D P



$$\frac{2.73 \times 10^{12} - 1.40 \times 10^{12}}{24.3 \times 10^{12} - 18.1 \times 10^{12}} = \frac{1.33 \times 10^{12}}{6.2 \times 10^{12}} = 0.21$$

En este caso la relación de variación de resistividad volumétrica entre plastificante y compuestos es pequeña ya que por cada 0.21 unidades de RV en el plastificante, se varía en una unidad la del compuesto.

Es importante hacer notar que las gráficas anteriores únicamente nos representan una idea general de la variación de la resistividad volumétrica de un compuesto, conforme se varía la resistividad volumétrica del plastificante y no es posible tratar de explorar este comportamiento para otras materias primas de la formulación estudiada y desde luego, menos posible, si se varían el tipo de ingredientes de la formulación.

Durante los análisis anteriores se observó que para un mismo valor de RV del plastificante se obtenían diversos valores de RV en el compuesto. La variación anterior se supuso que se debía a la variación en las condiciones de operación, principalmente por la variación en el tiempo que el ma-

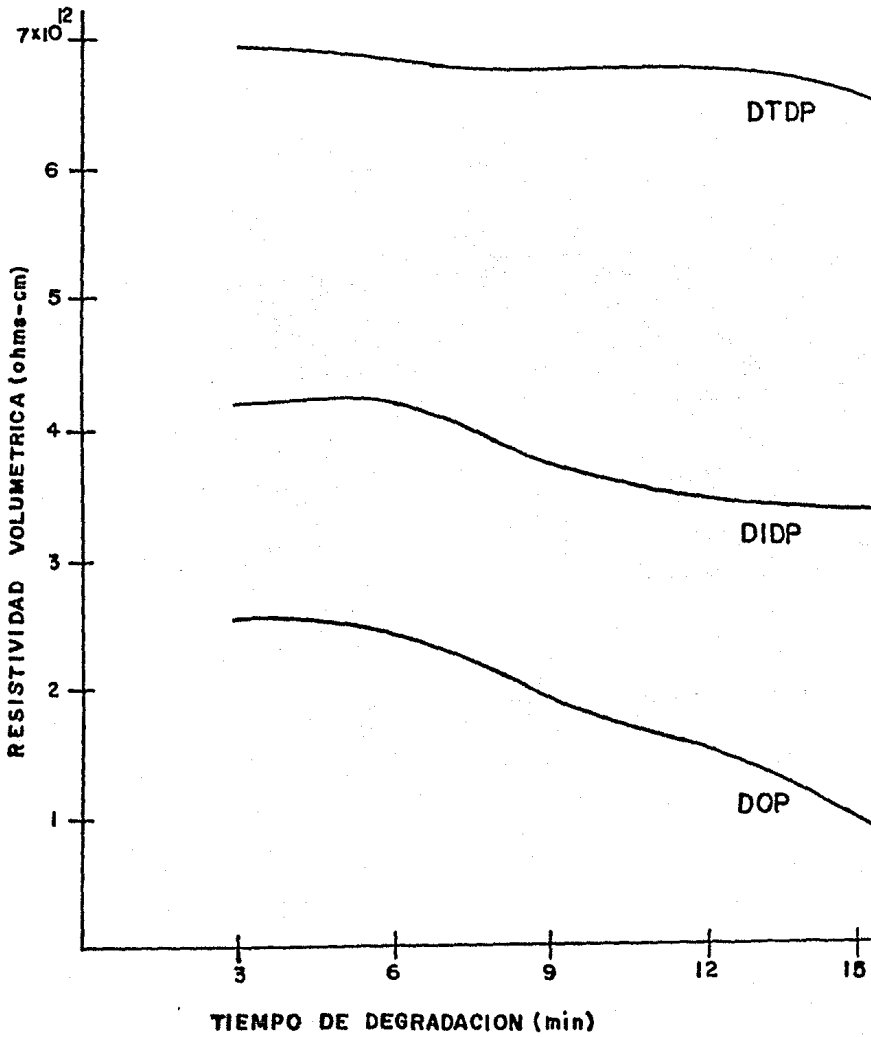
terial es calentado a una temperatura determinada. Para este fin se hicieron formulaciones patrón con DOP, DIDP y DTDP, - respectivamente y se varió el tiempo de amasado en los rodillos de 3 a 15 minutos. En la gráfica 5.4 podemos observar en los tres casos que a medida que el material se degrada la resistividad volumétrica del material disminuye. Finalmente se elaboraron 13 placas de la formulación patrón con DIDP como plastificante y se sometieron a 180°C de temperatura a diferentes tiempos cada ficha. En la gráfica 5.5 se confirma que a medida que aumenta la degradación la resistividad volumétrica disminuye. Observándose que el material es mucho más estable al calor estático, que cuando es amasado y calentado simultáneamente.

Por todo lo anterior, la resistividad volumétrica del - plastificante y el tiempo a que el material es sometido al - calor afectan la resistividad volumétrica del compuesto.

Debido a que el costo de los materiales cada día es mayor, es por tanto necesario el reprocesar los materiales de desperdicio y por consiguiente que los materiales tengan la mejor resistividad volumétrica posible, y para este fin en el capítulo siguiente se analizará la forma de mejorar la resistividad de los plastificantes.

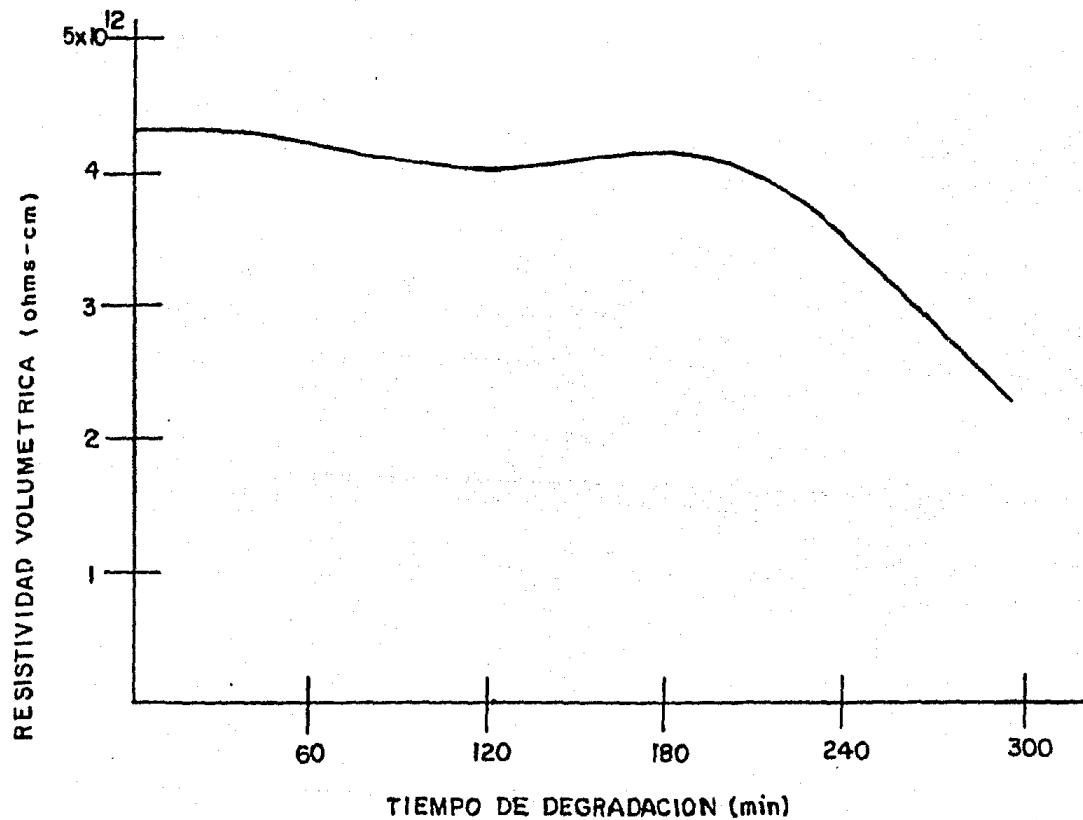
GRAFICA 5.4

RESISTIVIDAD VOLUMETRICA VS DEGRACION DINAMICA



GRAFICA 5.5

RESISTIVIDAD VOLUMETRICA VS DEGRADACION ESTATICA



CAPITULO 6

COMO MEJORAR LA RESISTIVIDAD VOLUMETRICA

En la actualidad el equipo para llevar a cabo la esterificación, aunque es muy sencillo, a la vez es muy caro por estar construido en acero inoxidable. Por la situación económica que se vive, no es posible en muchos casos contar con el equipo óptimamente implementado y por consecuencia el producto podrá estar fuera de especificación en alguna de sus propiedades. Otra situación que lleva al mismo resultado es la mala calidad en alguna materia prima o alguna condición de operación se salga de control.

Desde el punto de vista resistividad volumétrica esto no es problema, ya que si el material es producido fuera de esta especificación, el objetivo de este capítulo será presentar la forma de mejorar esta propiedad, para que el producto cumpla con las especificaciones que se requieren en el mercado. En el caso de fabricación de cables, éstos requieren ser fabricados con plastificante de grado eléctrico.

6.1 Teoría

Como ya se ha mencionado, la corriente eléctrica es transmitida por la presencia de iones y si nuestro objetivo es evitar que esto suceda, por lo tanto la estrategia será agregar

una sustancia capaz de atrapar los iones presentes en el plastificante.

Los compuestos químicos propuestos para este fin son los siguientes:

MATERIAL	FORMULA
Carbón Activado	C
Silicato de Potasio	K_2SiO_3
Silicato de Sodio	Na_2SiO_3
Oxido de Aluminio	Al_2O_3
Hidróxido de Sodio	NaOH
Carbonato de Calcio	$CaCO_3$

El carbón activado tiene propiedades absorbentes y el resto de los materiales están constituidos por enlaces de tipo iónico. Por esta característica esperamos que hagan la función de atrapadores de iones, para que por medio de filtrado sean separados del plastificante y se mejore la RV.

6.2 Parte Experimental

Como no se conoce el efecto en el plastificante de las --

sustancias propuestas, por tal motivo el presente estudio se llevó a cabo a nivel laboratorio.

Los puntos de que consta esta parte experimental son los siguientes:

- Elección de la sustancia química que mejore en mayor porcentaje la resistividad volumétrica del plastificante y que no afecte al resto de las propiedades.
- Determinación del porcentaje óptimo del agente modificador de la resistividad volumétrica.
- Encontrar la temperatura más conveniente.
- Evaluación del tiempo de agitación y
- Buscar el número conveniente de tratamientos.

Equipo experimental

Laboratorio

1. Vaso de precipitado de 1000 ml. (tanque)
2. Parrilla de calentamiento
3. Agitador magnético
4. Termómetro 20 a 150°C
5. Balanza analítica
6. Embudo y papel filtro
7. Bomba de vacío
8. Equipo para verificar resistividad volumétrica, acidez, color y humedad.

6.2.1 Selección de Tratamiento Químico

Para encontrar la sustancia química que importe mejores resultados, utilizaremos como punto de partida las condiciones que normalmente se tienen en la industria y que consta de los siguientes pasos:

1. Calentar el plastificante a 90°C
2. Agregar el 1% en peso de cada sustancia con respecto al plastificante.
3. Mantener la temperatura durante 30 minutos con agitación.
4. Filtrar
5. Determinar resistividad volumétrica, acidez, color y humedad.

Del tratamiento anterior los resultados son los siguientes:

MUESTRA	COLOR	ACIDEZ	HUMEDAD	RESISTIVIDAD VOLUMETRICA
Inicial	90	0.0073	0.060	1.08×10^{12} ohm-cm
a) Carbón Activado	65	0.0081	0.029	1.92 "
b) Silicato de Potasio	75	0.0067	0.067	1.38 "
c) Silicato de Sodio	65	0.0050	0.064	1.50 "
d) Oxido de Aluminio	65	0.0048	0.022	2.87 "
e) Hidróxido de Sodio	45	0.0032	0.070	0.18 "
f) Carbonato de Calcio	70	0.0040	0.022	0.80 "

De los resultados anteriores se deduce que:

- a) El carbón activado aumentó la resistividad volumétrica en baja proporción y presentó el problema de adherirse en las paredes del vaso dep. El color y la humedad disminuyeron.
- b) El silicato de potasio dió muy poco beneficio a la resistividad volumétrica y al igual que la anterior se adherió a las paredes del vaso dep. El color disminuyó un poco y la humedad aumentó
- c) El silicato de sodio aumentó poco las propiedades eléctricas del plastificante. El color, la humedad y la acidez se vieron beneficiadas.

- d) El óxido de aluminio aumentó 2.66 veces el valor de resistividad volumétrica y el color, la humedad y la acidez se beneficiaron.
- e) El hidróxido de sodio disminuye la resistividad volumétrica considerablemente, el color disminuyó a la mitad y la humedad aumentó. Presentó el problema de hidrolizar el plastificante.
- f) El carbonato de calcio disminuyó la resistividad volumétrica. El color, la humedad y la acidez se bajaron muy poco.

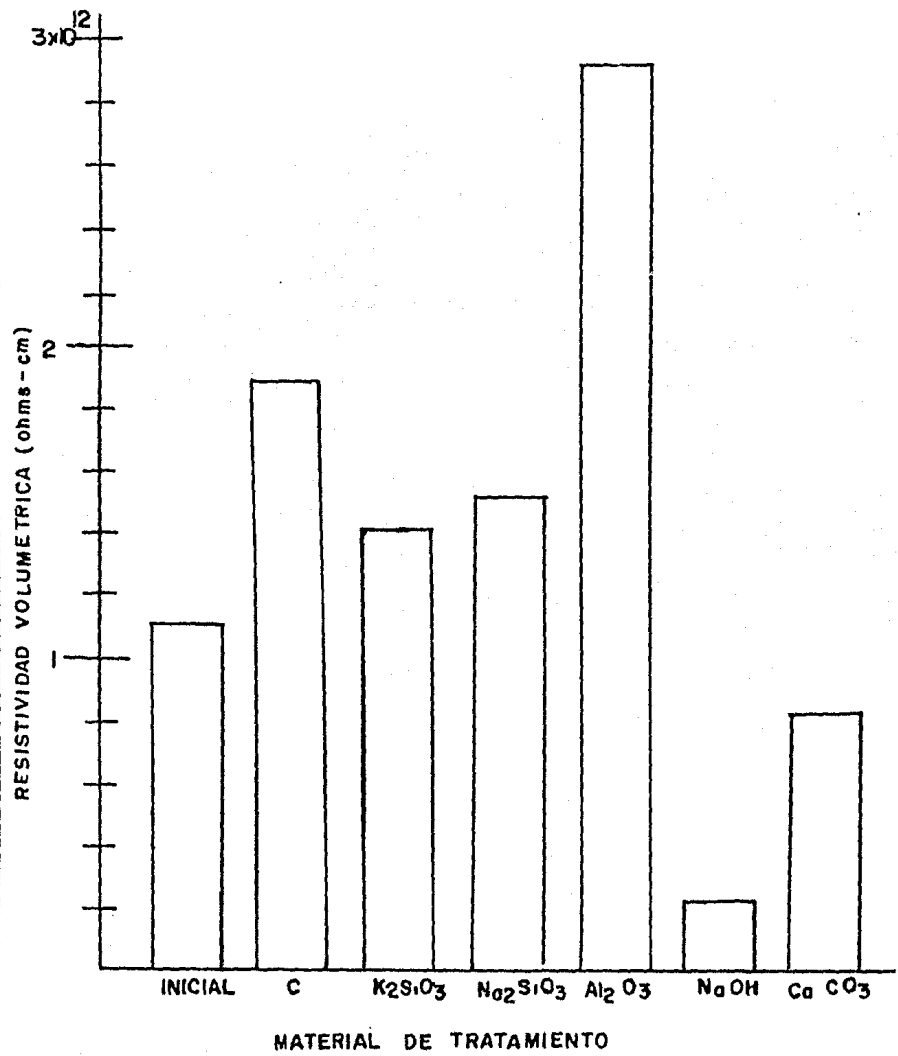
De acuerdo con lo anterior y a la Gráfica 6.1 se concluye que el óxido de aluminio es la que mejores propiedades eléctricas imparte al plastificante, por lo que de aquí en adelante el estudio experimental se continúa con el óxido de aluminio.

6.2.2 Determinación del Porcentaje Optimo de Tratamiento

Esta parte es muy importante, ya que los costos de las materias primas se han incrementado notablemente y no es conveniente sobrepasar demasiado la especificación de resistividad volumétrica, pues únicamente encarecemos el material.

GRAFICA 6.1

RESISTIVIDAD VOLUMETRICA-TIPO DE TRATAMIENTO
D T D P



Las condiciones experimentales son:

1. Calentar el plastificante a 90°C.
2. Variar la concentración de óxido de aluminio en cada prueba, esto es: 0%, 0.5%, 1%, 2% y 3% con respecto a la masa de plastificante.
3. Mantener la temperatura durante 30 minutos en agitación.
4. Filtrar.
5. Determinar la resistividad volumétrica.

Los resultados de esta evaluación, a continuación se detallan:

CONCENTRACIÓN	RESISTIVIDAD VOLUMETRICA
0.0 %	1.04×10^{12} ohm-cm a 500 volts
0.1 %	2.10×10^{12} "
0.5 %	3.05×10^{12} "
1.0 %	3.67×10^{12} "
2.0 %	4.64×10^{12} "
3.0 %	6.90×10^{12} "

De los valores anteriores y de la Gráfica 6.2, se observa que a partir de 0.5% se cumple con la especificación de RV. En lo sucesivo se trabajará con una concentración de 1%, para tener mayor margen de seguridad.

6.2.3 Temperatura de Operación

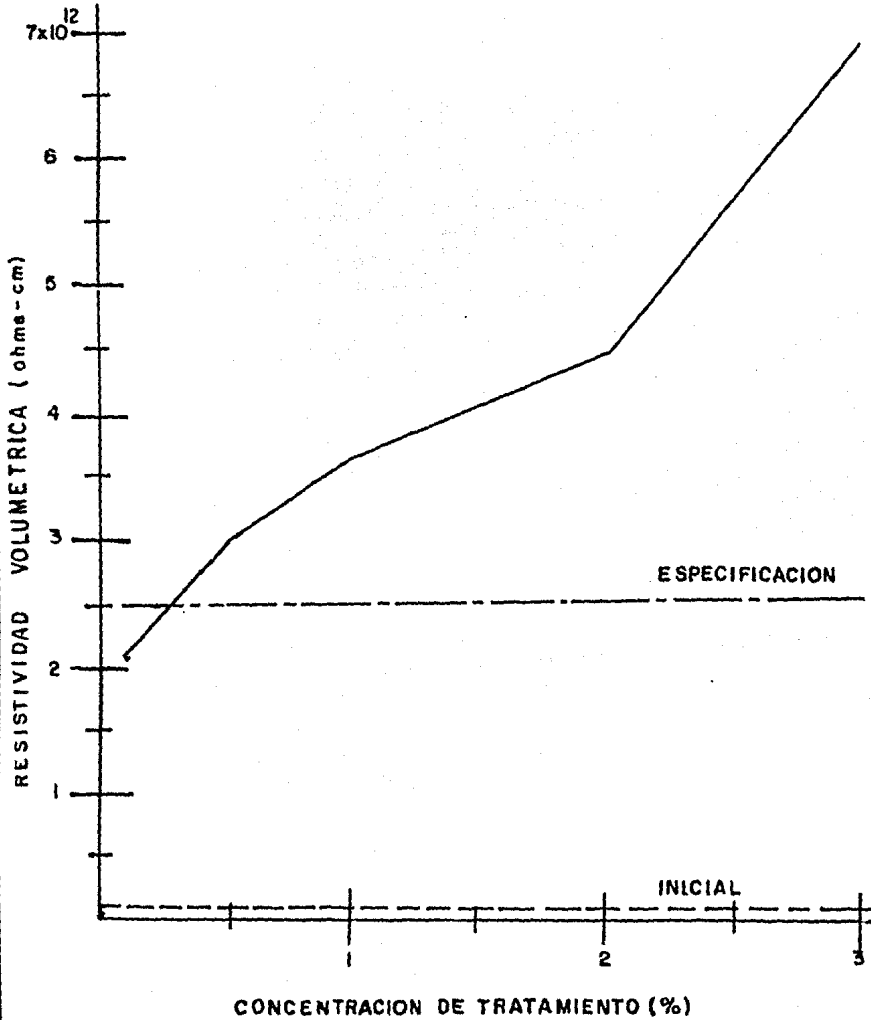
Para encontrar la temperatura óptima de tratamiento, se realizaron 6 pruebas bajo las siguientes condiciones:

1. Calentar el plastificante a T°C (80, 90, 100, 105, 110 y 115)°C.
2. Agregar 1% en peso de óxido de aluminio con respecto al plastificante a tratar.
3. Mantener la temperatura T°C, durante 30 minutos.
4. Filtrar.
5. Determinar la resistividad volumétrica.

Se tomo como base 80°C para iniciar el tratamiento, con una temperatura menor la filtración se vuelve demasiado lenta y operacionalmente esto no funciona.

La temperatura tope es de 115°C, después de este punto

GRAFICA 6.2

RESISTIVIDAD VOLUMETRICA VS CONCENTRACION DE TRATAMIENTO
DTDP

se empieza a elevar el color del plastificante, y esto es ocasionado porque el tanque de tratamiento es acero al carbón, los resultados obtenidos son los siguientes:

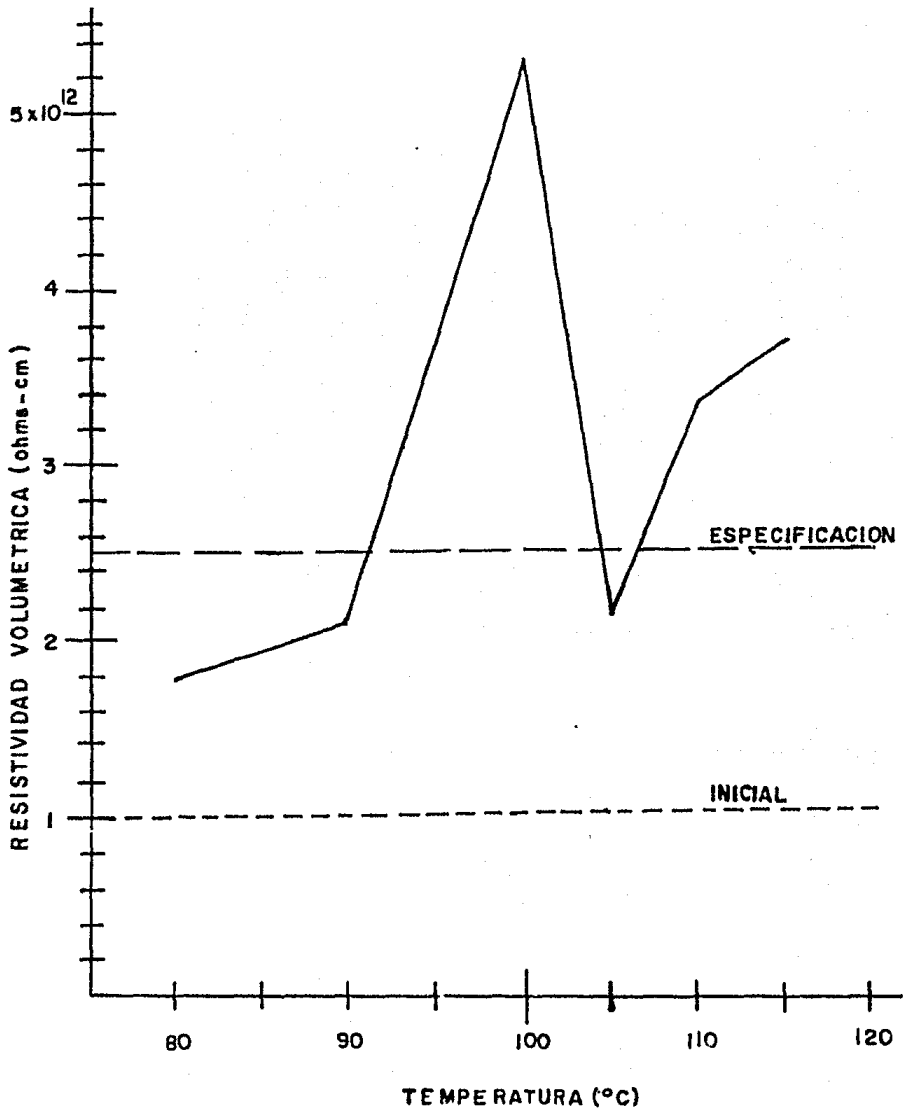
TEMPERATURA	RESISTIVIDAD VOLUMETRICA
80 °C	1.8 X10 ¹² ohms-cm a 500 volts
90 °C	2.13X10 ¹² "
100 °C	5.35X10 ¹² "
105 °C	2.18X10 ¹² "
110 °C	3.39X10 ¹² "
115 °C	3.74X10 ¹² "
Inicial	1.4 X10 ¹² "

En la Gráfica 6.3 se observa que hay un valor máximo de resistividad volumétrica a los 100°C. Esta es una muy buena temperatura de trabajo, ya que no se corre el peligro de amarillamiento.

6.2.4 Evaluación del Tiempo de Agitación

Este punto es muy importante por las siguientes razones:

GRAFICA 6.3

RESISTIVIDAD VOLUMETRICA VS TEMPERATURA DE TRATAMIENTO
DTDP

- a) Normalmente en la industria se cuenta con el equipo justo de operación y dado que no se pueden mezclar productos, por tal razón esta etapa se tiene que llevar a cabo en el menor tiempo posible y con el mejor resultado.
- b) Mantener la agitación más del tiempo necesario incrementa los costos de valor de calentamiento y energía eléctrica.

Para evaluar el tiempo de operación se llevó a cabo el estudio bajo las siguientes condiciones:

1. Calentar el plastificante a 100°C.
2. Agrerar 0.5% de peso óxido de aluminio con respecto al peso de plastificante.
3. Mantener la temperatura de 100°C durante 15, 30, 45 y 60 minutos en cada prueba.
5. Determinar resistividad volumétrica.

Los resultados obtenidos fueron:

TIEMPO MINUTOS	RESISTIVIDAD VOLUMETRICA
00	1.04×10^{12} ohms-cm a 500 volts
15	1.71×10^{12} "
30	1.93×10^{12} "
45	2.32×10^{12} "
60	3.70×10^{12} "

Los valores anteriores representados en la Gráfica 6.4, muestran que la RV se mejora a medida que aumenta el tiempo de tratamiento.

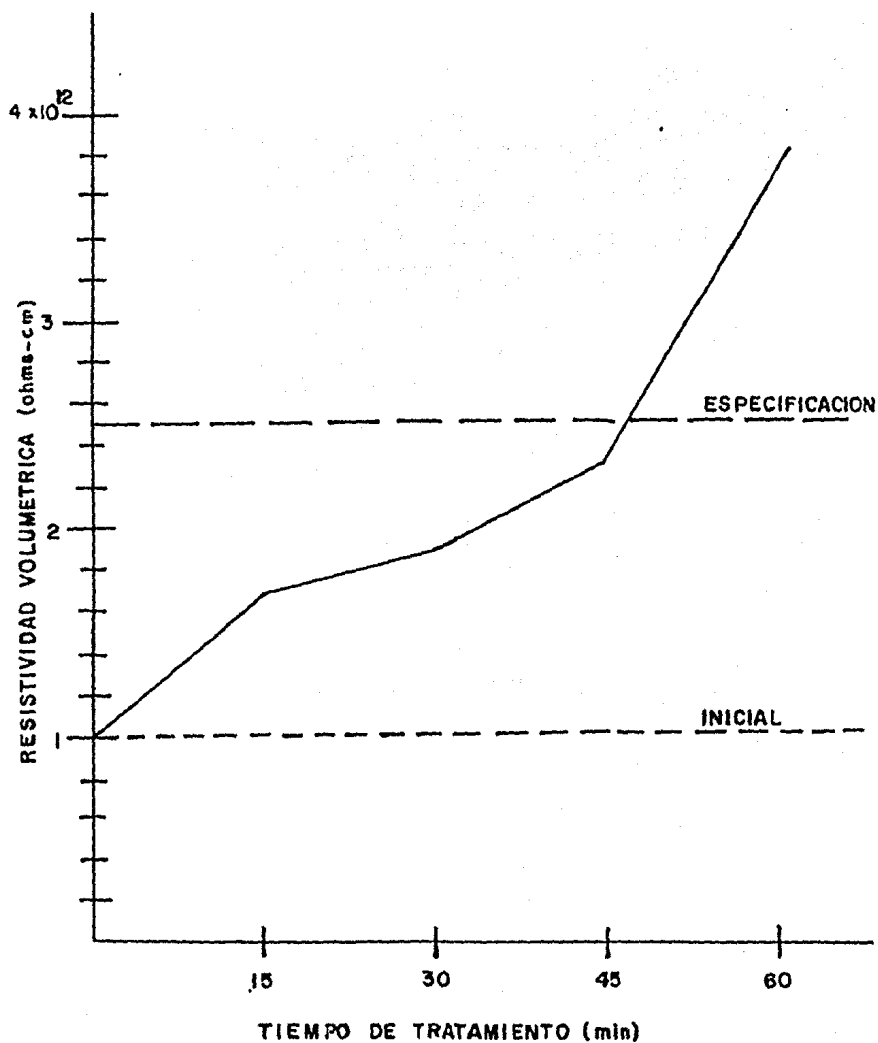
6.2.5 Número de Tratamientos

En este punto se busca el efecto de re-tratar el material para evaluar el resultado de repetir la operación.

Las condiciones de prueba fueron las siguientes:

1. Calentar a 100°C el plastificante.
2. Agregar 0.5% en peso de óxido de aluminio
3. Mantener la temperatura de 100°C durante 45 minutos -

GRAFICA 6.4
RESISTIVIDAD VOLUMETRICA VS TIEMPO DE TRATAMIENTO
DTDP



con agitación.

4. Filtrar.
5. Determinar resistividad volumétrica.
6. Repetir la operación hasta un total de 3 veces.

Como resultado se obtuvo:

NUMERO DE TRATAMIENTO	RESISTIVIDAD VOLUMETRICA
0	1.04×10^{12} ohms-cm a 500 volts
1	5.58×10^{12} "
2	6.18×10^{12} "
3	5.94×10^{12} "

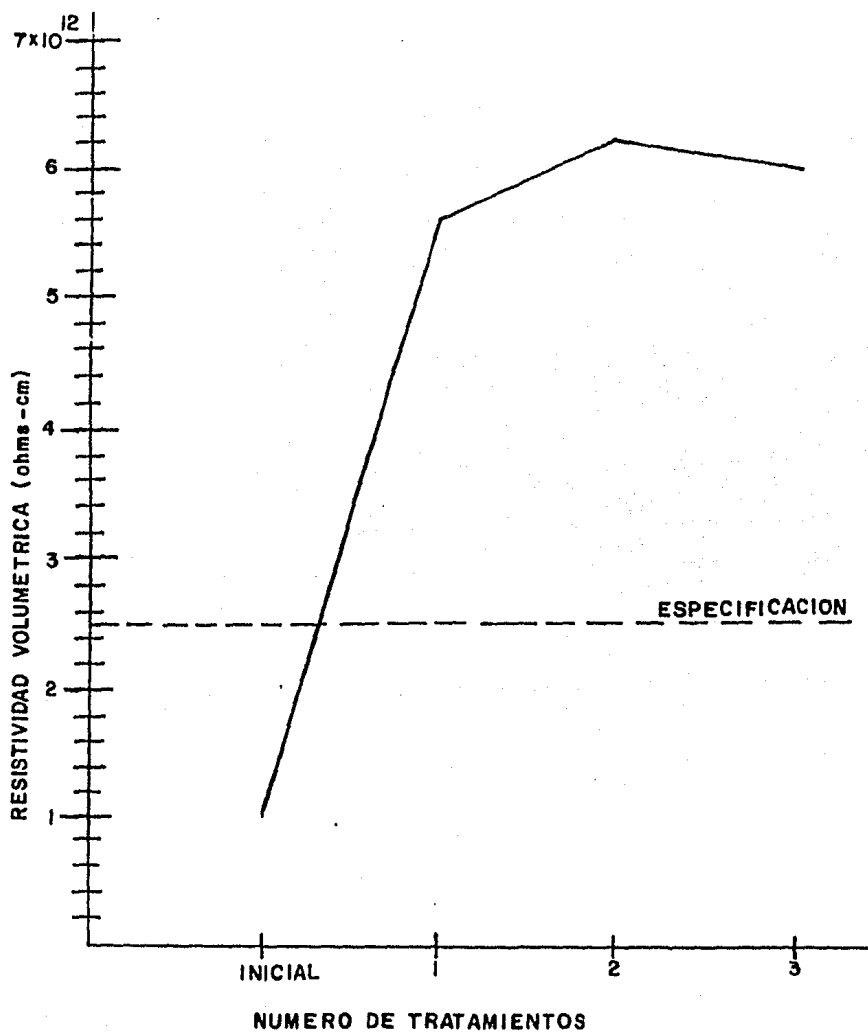
De la Gráfica 6.5 se deduce que el re-tratar el material no es muy conveniente.

6.3 Efecto de Tratamiento sobre DOP, DIDP y DTDP.

Para completar el estudio a la mejora de resistividad volumétrica en plastificantes, se evaluó el dioctil ftalato y diisododecil ftalato en base a las siguientes condiciones de operación:

1. Calentarlos a 100 °C.
2. Agregar 0.5% de óxido de aluminio.
3. Agitar durante 45 minutos.

GRAFICA 6.5
RESISTIVIDAD VOLUMETRICA NUMERO DE TRATAMIENTOS
D T D P



4. Filtrar.
5. Determinar resistividad volumétrica.

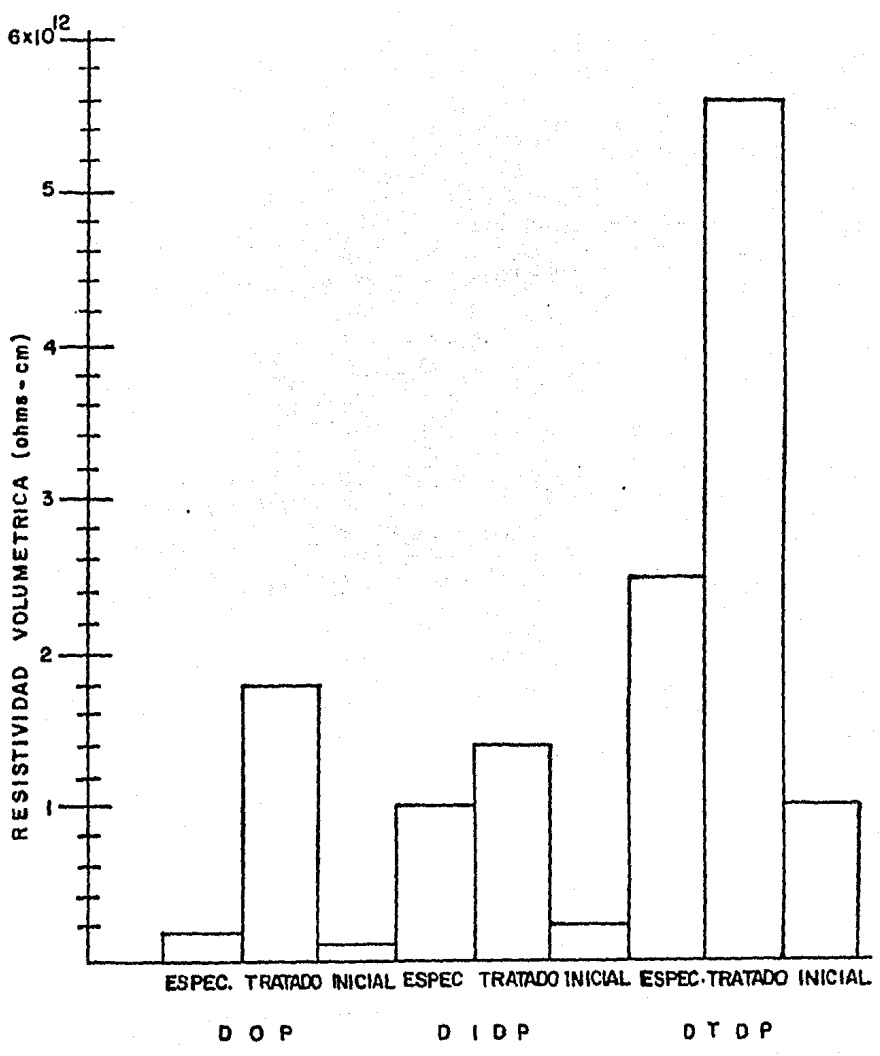
Se obtuvieron los siguientes resultados:

PLASTIFICANTE	RV INICIAL	RV FINAL	RESPECIFICACION	%MEJORA
	ohm-cm a 500 volts			
DOD	0.149×10^{12}	1.84×10^{12}	0.185×10^{12}	1235
DIDP	0.204×10^{12}	1.28×10^{12}	1.0×10^{12}	627
DTDP	1.04×10^{12}	5.58×10^{12}	2.5×10^{12}	536

Para el DOP se obtuvo una mejora considerable, lo cual se explica, ya que este plastificante es el de menor viscosidad, y al llevar a cabo el tratamiento, éste presentaba mayor turbulencia, lo cual hace más probable que el óxido de aluminio atrape los iones presentes en plastificante. El DIDP es también de viscosidad menor que el DTDP.

Este trabajo presentó un pequeño paso hacia la mejora de la resistividad volumétrica de los plastificantes, ya que es necesario continuar con la experimentación de otras posibles sustancias que mejoran la RV, así como el determinar los efectos de variar las condiciones de operación, para los diversos plastificantes usados en las formulaciones de compuestos diseñados para el aislamiento de la energía eléctrica.

GRAFICA 6.6
PLASTIFICANTES TRATADOS



CONCLUSIONES

El tema presentado en este trabajo, ha sido de controversia en el campo de la fabricación de aislamiento de PVC para cable, debido fundamentalmente a la sensibilidad con que varía la resistividad volumétrica en un plastificante y a la multitud de variables que afectan esta propiedad, durante la elaboración del producto final.

En el capítulo No. 5, se analizó el efecto de la resistividad volumétrica del compuesto, manteniendo fijos los valores de RV de los ingredientes y las condiciones de operación del proceso. Se encontró que existe una relación directa de la RV -- del plastificante en el compuesto de PVC y que esta influencia es específica para cada tipo de plastificante. En los rangos estudiados y en la base a la fórmula experimental, para el DOP, por cada 3.09 unidades de RV, afecta en una unidad al compuesto, para el DIDP la relación es de 0.76 y para el DTDP en 0.21 unidades.

A medida que un plastificante es de mayor peso y volumen molecular, aumenta la resistencia a la movilidad de los iones dentro del mismo, es por esta razón, que para un mismo contenido de iones en un volumen determinado de plastificante, la RV obtenida es más alta, cuando el plastificante es de peso molecular mayor. De lo anterior se puede deducir que para un mismo valor de RV de los plastificantes analizados, el contenido de

iones es mayor en el DTDP, posteriormente en el DIDP y finalmente en el DOP. De este razonamiento se explica el porque al mezclar el plastificante de tipo iónico, en la formulación propuesta, el plastificante DTDP, es el que afecta en mayor medida la RV del producto final.

Se observó la forma en que la degradación afecta la resistividad volumétrica del compuesto experimental, encontrándose que el plastificante químicamente más estable es el DTDP, siguiendo el DIDP y posteriormente DOP.

Del análisis de las sustancias químicas que podrían mejorar la RV, se llegó a la conclusión que el óxido de aluminio, es el que eleva esta propiedad en mayor porcentaje y que además beneficia el resto de sus propiedades como son color, acidez y humedad.

Se investigó que las condiciones óptimas de tratamiento es el agregar 0.5% en peso de óxido de aluminio, calentar a 100°C, agitar durante 45 minutos y posteriormente llevar a cabo el filtrado. Una razón por la cual el óxido de aluminio mejora las propiedades del plastificante, es su tamaño de partícula muy pequeño, el cual retiene en la filtración cualquier

impureza. Bajo las condiciones anteriormente mencionadas, se obtuvieron mejoras de aproximadamente 12 veces el valor de RV inicial del DOP sin tratamiento, 6 veces en el DIDP y 5 veces en el DTDP.

Se espera que este trabajo de pauta a continuar investigando la influencia de la resistividad volumétrica del plastificante en diferentes formulaciones, para compuestos destinados al aislamiento de la energía eléctrica, así como la investigación de otros tratamientos y la forma de aplicarlos. Desde el punto de vista seguridad, es importante el estudio de la pérdida en el poder de aislamiento o disminución de la resistividad volumétrica, en la medida que el aislamiento de PVC se envejece. En el capítulo No. 2 se presentó el diagrama eléctrico básico, para la fabricación de un potenciómetro que podría ser fabricado en nuestro país.

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

- 1.- ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA.
Kirk, Othomer.
Unión Tipografica, Editorial Hispano-Americana.
- 2.- U.S. PATENTE No. 1721034.
Ostromislensky
16 Julio 1929 U.S.A.
- 3.- ANUARIO ANIQ 1983 MEXICO.
- 4.- FUNDAMENTOS DE FISICA.
David Halliday y Robert Resnick
Compañía Editorial Continental, S.A.
- 5.- D.C. RESISTANCE OR CONDUCTANCE OF INSULATING MATERIALS.
American National Standard D 257 - 76 U.S.A.
- 6.- ENCICLOPEDIA DE PVC.
Nass Leonard
Editorial Marcel Dekke 1976.
- 7.- THE TECHNOLOGY OF PLASTICIZERS.
Kern, Sears, R. Derby Joseph.
Wiley Interscience Publication. 1982.

- 8.- PVC TECHNOLOGY.
W.S. Penn.
Applied Science Publishers Limited. London. 1971.
- 9.- PLASTICS CHEMISTRY AND TECHNOLOGY.
Driver E. Walter
Jan Nostrand Reinhold 1979 U.S.A.
- 10.- CHEMICAL ENGINEERING TECHNOLOGY.
J. Krekel.
1966 Vol. 38 pag. 229 a 234 U.S.A.
- 11.- TEST METHODS FOR PLASTICIZED PVC.
Boletín Técnico Exxon Chemical Company U.S.A.
- 12.- PLASTICIZER FROM ENJAY OXO ALCOHOLS.
Boletín Técnico Exxon Chemical Company U.S.A.
- 13.- MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA
Mc. Graw Hill Inc. 1979 - 1980 U.S.A.
- 14.- METODOS EN LA PRODUCCION DE COMPUESTOS DE PVC Y FACTORES
ECONOMICOS.
G.W. Eighny, E.H. Drab.
Science and Technology
Hobo Ken, New Jersey U.S.A.

15.- ADDITIVES 1976.

Lawrence R. Brecker.

Argus Chemical Corporation Brooklyn N.J. U.S.A.

16.- ADDITIVES 1981.

Plastics Engineering. Mayo 1981 U.S.A.

17.- CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK.

John H. Perry

Mc. Graw Hill Book Company Inc. U.S.A.

18.- ORGANIC CHEMISTRY.

Robert Thornton Morrison and Robert Neilson Boyd.

Allid and Bacon Inc. 1978. U.S.A.

19.- PLASTICIZERS

Rohm & Hass Company

Philadelphia, Pa. 1960