



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

Facultad de Química

**T E S I S**

**Caracterización de Resinas de Policloruro de Vinilo  
(PVC) por Cromatografía de Permeación en el Gel  
(GPC) para Fabricar Películas Plásticas.**

**Miguel Angel Canseco Martínez**

**Q U I M I C O**

1983



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

CARACTERIZACION DE RESINAS DE POLICLORURO DE VINILO (PVC)  
 POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC)  
 PARA FABRICAR PELICULAS PLASTICAS.

CAPITULO I	
I N T R O D U C C I O N . . . . .	6
CAPITULO II	
G E N E R A L I D A D E S . . . . .	9
2.1 Resinas de Policloruro de Vinilo . . . . .	9
2.2 Caracterización por Cromatografía de Permeación en Gel. . . . .	21
2.3 Películas Plásticas . . . . .	22
CAPITULO III	
O B J E T I V O S . . . . .	26
CAPITULO IV	
M E T O D O L O G I A . . . . .	28
4.1 Caracterización de Resinas de Policloruro de Vinilo .	28
4.1.1 Viscosidad . . . . .	29
4.1.2 Metodo de Cromatografía de Permeación en Gel .	32
4.1.3 Correlación de Resultados de la Caracteriza- ción . . . . .	34
4.2 Diseño Experimental . . . . .	36
4.2.1 Formulación de Películas Plásticas . . . . .	39
4.2.2 Mezclado y Proceso de Fabricación . . . . .	43
4.2.3 Caracterización de Películas Plásticas . . . . .	45
4.2.3.1 Propiedades fisicoquímicas . . . . .	45
4.2.3.2 Propiedades mecánicas . . . . .	46

## CAPITULO V

R E S U L T A D O S . . . . .	48
5.1 Caracterización de la Resina . . . . .	48
5.1.1 Viscosidad . . . . .	48
5.1.2 Cromatografía de Permeación en Gel . . . . .	50
5.1.3 Correlación Viscosidad - Cromatografía de Permeación en gel . . . . .	52
5.2 Formulación de Películas Plásticas . . . . .	55
5.2.1 Resina - Plastificante a dos tiempos . . . . .	57
5.2.2 Resina-Plastificante-Lubricante a dos tiempos . . . . .	58
5.3 Caracterización de Películas Plásticas . . . . .	58
5.3.1 Propiedades fisico-químicas . . . . .	58
5.3.1.1 Resistencia a la Extracción por Solventes . . . . .	59
5.3.1.2 Resistencia Reactivos Químicos . . . . .	64
5.3.1.3 Absorción de agua . . . . .	72
5.3.2 Propiedades Mecánicas . . . . .	75
5.3.2.1 Modulo Elástico . . . . .	76
5.3.2.2 Punto de Ruptura . . . . .	80
5.3.2.3 Porciento de Elongación . . . . .	84

## CAPITULO VI

C O N C L U S I O N E S . . . . .	88
-----------------------------------	----

B I B L I O G R A F I A . . . . .	90
-----------------------------------	----

## I. INTRODUCCION

El Policloruro de Vinilo (PVC) es uno de los materiales plásticos más importantes en la actualidad en cuanto a consumo nacional, superado solo por el polietileno.

Actualmente, no se puede prescindir de los materiales plásticos. Los conocimientos acerca del PVC son importantes desde el punto de vista tecnológico y económico, puesto que aumentaron considerablemente en los últimos años su utilización y con ello, la demanda. El consumo nacional se ha incrementado de la manera siguiente: {1,2}

MERCADO (TONS)	1975	1976	1977	1978	1979	1980
Producción	49,620	67,203	65,558	97,634	106,791	122,541
Importación	2,717	7,538	1,591	1,623	2,450	4,893
Exportación	1,204	7,011	7,257	19,503	5,526	3
Consumo Aparente	41,133	67,730	59,892	79,754	109,715	127,431
Capacidad Instalada	101,000	101,000	116,000	125,000	136,300	136,300

El PVC es una de las resinas más versátiles de la familia de los termoplásticos.

Su perfil de distribución en el mercado es tan amplio, que se han generado un gran número de productos terminados como son:

- Tuberías
- Botellas
- Perfiles rígidos
- Discos

- Película rígida y flexible
- Zapatos
- Cable y alambre
- Perfil y manguera
- Juguetes
- Pisos
- Productos textiles
- y otros

Las expectativas para la demanda nacional son las siguientes: {3}

AÑO	TONELADAS	CRECIMIENTO %
1981	141,500	—
1982	141,500	—
1983	150,500	12
1984	185,400	17
1985	216,900	17
1986	253,800	17
1987	296,900	17
1988	347,500	17
1989	389,100	12
1990	445,300	17

El PVC presenta una serie de ventajas a las que deben apegarse para llevar a cabo un trabajo como el presente, ya que es una de las resinas sintéticas mas complejas y difíciles de formular y procesar. Requiriendo un -- gran número de componentes (plastificantes, lubricantes, estabilizadores, - etc.) y de un adecuado balance de ellos que permiten obtener un gran número de diferentes productos.{4}

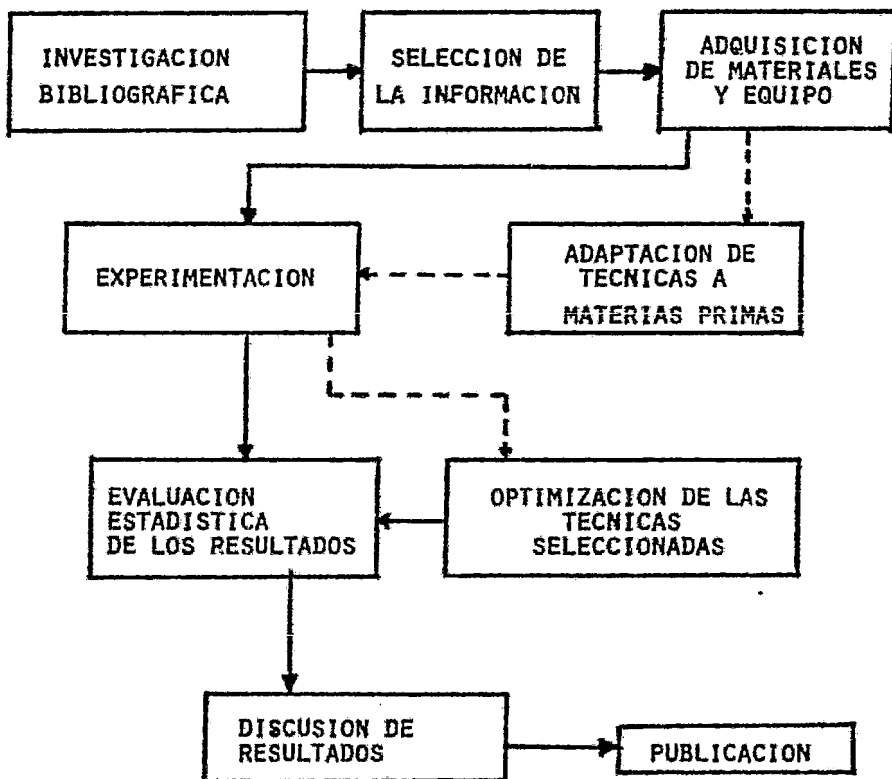
En este trabajo se caracterizaron diferentes resinas de PVC de manufac- tura nacional para fabricar películas plásticas, ésto por diferentes técni- cas como Viscosidad, Cromatografía de Permeación en Gel y Espectrofotometría de Infra-rojo.

Con estos resultados, se seleccionó la resina mas adecuada. Se prepararon posteriormente diferentes formulaciones utilizando materias primas autorizadas por la Food and Drug Administration (FDA).

Para la fabricación de las películas, se utilizaron las formulaciones que presentaron las mejores propiedades, comparando para esto dos diferentes plastificantes.

Las películas obtenidas fueron sometidas a pruebas fisico-mecánicas y fisico-químicas para determinar sus características generales.

Para la elaboración de un trabajo científico-experimental se requiere de un desarrollo experimental que nos dirija a los objetivos específicos, el utilizado se representa en el siguiente diagrama: {5}



## II. GENERALIDADES

El Policloruro de Vinilo (PVC) es uno de los materiales plásticos mas importantes en la actualidad, al menos en cuanto al número de toneladas de consumo, superado solo por el polietileno. Es una de las resinas mas versátiles de la familia de los termoplásticos, a partir de ella se pueden obtener productos rígidos y flexibles. Una gran ventaja es su bajo costo gracias a que es fácil de fabricar.

Debido a sus diferentes procesos de polimerización, se obtienen compuestos en forma de polvos o pellets para moldeo, soluciones y emulsiones a partir de las cuales se obtienen un sinnúmero de productos terminados.

El PVC es una de las resinas sintéticas mas complejas y difíciles de formular y procesar, puesto que requiere de un gran número de componentes y de un buen balance crítico de éstos para poder transformarlos al producto final deseado.

Una característica muy importante es que se degrada a las temperaturas normales de operación (180°C - 220°C), por lo cual es importante estabilizarlo. {6}

### 2.1 RESINAS DE PVC

Es muy interesante el que uno de los polímeros comerciales menos estables, ya que es altamente degradable con la temperatura, sea al mismo tiempo uno de los dos materiales plásticos mas importantes en la actualidad. Este es el caso del PVC, un material que tiene un gran éxito comercial debido en gran parte al descubrimiento de estabilizantes adecuados y de otros aditivos que han hecho posible la producción de infinidad de compuestos termoplásticos de utilidad.



El PVC es la resina que resulta de la polimerización del cloruro de vinilo (monómero) a cloruro de polivinilo. {7}

El primer método de síntesis del monómero fué descubierto por Renault en 1815, aunque es posible que Liebig lo prepara antes. Consistía en tratar el dicloruro de etileno (1,2 dicloro-etileno) con una solución alcohólica de hidróxido de potasio.

Por un método similar se obtuvo también el bromuro de vinilo utilizando el dicloruro de etileno (1,2 dibromo-etileno). En 1872 se preparó también el bromuro de vinilo haciendo reaccionar acetileno con ácido bromhídrico (bromuro de hidrógeno) reacción que fué descubierta por F. Klatte en 1912 y se convirtió en uno de los mejores métodos de preparación.

En 1872, Baumann descubrió la polimerización del cloruro y del bromuro de vinilo, en tubos cerrados y expuestos a la luz del sol. Posteriormente, en 1915 Ostromislensky en Moscú publicó un trabajo semejante.

El interés comercial por el PVC se tradujo en la aparición de cierto número de patentes en el año 1928. La gran mayoría de estas eran de copolímeros del cloruro de vinilo y acetato de vinilo, debido a que estos podían trabajarse a temperaturas relativamente bajas, en relación al homopolímero que se debía de trabajar a temperaturas en el que el grado de descomposición es elevado.

W. L. Semon consiguió un éxito que tuvo gran alcance comercial. Encontró que calentando el PVC a 150°C con fosfato de tritolilo se obtenían masas tipo caucho que permanecían homogéneas a temperatura ambiente, las mezclas de PVC con éste y otros líquidos similares no volátiles dan PVC plastificado y son en la actualidad de gran importancia en la industria de los plásticos.

El PVC experimentó un rápido desarrollo principalmente en los Estados Unidos y Alemania antes de la Segunda Guerra Mundial. Después en Inglaterra

y los Estados Unidos se desarrolló mucho el PVC plastificado.

La utilización de los copolímeros no creció a igual ritmo que las del homopolímero a pesar de la importancia que tuvieron, al grado que el copolímero se ha utilizado para usos especiales (recubrimientos de superficie por lo general).

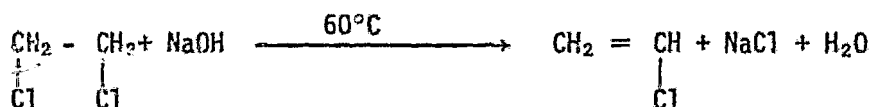
Los mayores avances obtenidos en los últimos años en el conocimiento y estudio del polímero no han radicado en la estructura molecular del mismo, sino en el campo de las partículas formadas durante la polimerización. Factores como forma, tamaño de partículas, distribución de tamaños y porosidad, afectan en forma importante la caracterización del producto terminado.

El PVC se produce actualmente en muchos países, Inglaterra, Estados Unidos, Italia, Francia, Alemania, etc., principalmente.

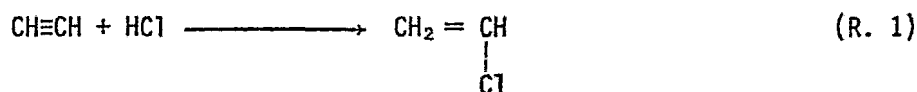
#### a). Obtención del Monómero.

Existen tres métodos generales de interés para la preparación del monómero (cloruro de vinilo) uno para la síntesis de laboratorio y los otros dos para la producción comercial.

El cloruro de vinilo (es un gas con punto de ebullición de 14°C) se prepara en el laboratorio añadiendo gota a gota dicloruro de etileno sobre una solución caliente de hidróxido de sodio o de potasio al 10% en una mezcla 1 : 1 de etanol-agua. Al principio este método tuvo interés comercial. Tiene el inconveniente de que la mitad del dicloruro de etileno se consume en la formación de cloruro de sodio o de potasio:

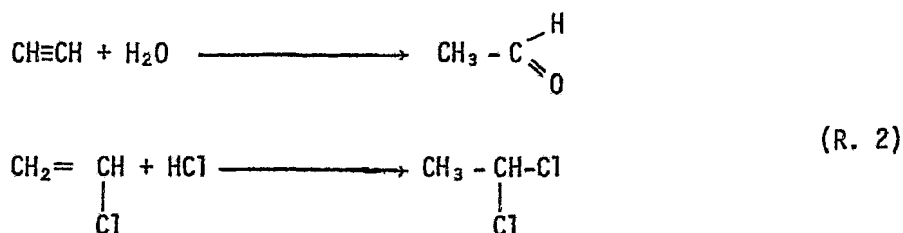


Durante muchos años, el mejor camino para la producción de cloruro de vinilo fué la adición de ácido clorhídrico al acetileno.



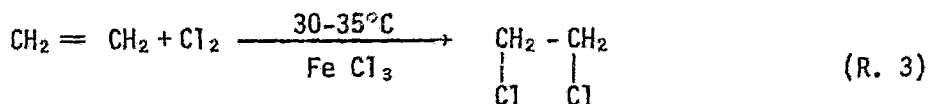
El ácido clorhídrico seco se introduce en un mezclador de gases para mezclarlo con acetileno seco en proporción equimolecular. Esta mezcla se lleva a reaccionar utilizando cloruro mercúrico como catalizador y carbón activado como soporte en un reactor multitubular.

Además de la reacción principal, existen otras, como por ejemplo:

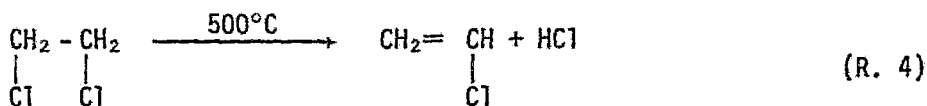


Una vez terminada la reacción se someten los gases a un lavado acuoso de hidróxido de sodio para separar el ácido clorhídrico que no reaccionó. Enseguida otro lavado con metanol y así separar el agua del lavado anterior. Mediante un fraccionamiento a baja temperatura, se separan los aldehídos y el dicloruro de etileno, procedentes de las reacciones secundarias. El cloruro de vinilo puro se almacena en tanques de acero inoxidable y bajo atmósfera de nitrógeno.

Durante los últimos años el etileno ha sustituido al acetileno en la formación de cloruro de vinilo. Se forma dicloruro de etileno usando etileno y cloro en fase líquida a 30-35°C usando como catalizador cloruro de fierro, la reacción se debe controlar ya que es exotérmica y a temperaturas elevadas se favorece la reacción de cloración y se forman tri y tetracloruro etanos.



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



Como ya se indicó, se puede preparar cloruro de vinilo via acetileno ó etileno, pero en los últimos años se ha ideado la forma de combinar ambos - métodos. Se han obtenido resultados muy favorables. Si se analiza la reacción (4), se produce HCl y este se puede utilizar como reactivo como lo muestra la reacción (1). Las ventajas de este método son muchas, ya que se pueden aprovechar todos los productos de las reacciones. {8}

#### b). Características Generales del PVC

##### CARACTERISTICAS GENERALES

{	Forma y tamaño de la partícula
	Porosidad de las partículas
	Peso molecular
	Peso (gravedad) específico(a)
	Estabilidad térmica

##### Forma y tamaño de la partícula

La forma de las partículas de PVC por lo general son esféricas y el tamaño varía según el método de polimerización. El proceso en masa forma - partículas de tamaño uniforme y porosas. En emulsión dan partículas finas y poco homogéneas; en solución se tienen partículas finas y homogéneas; y en suspensión el tamaño y la porosidad son poco variables. En general el ta-

maño puede variar desde 0.8 a 120 micras. Las mas comunmente utilizadas - son de 80-120 micras.

#### Porosidad de la partícula

La porosidad es característica de cada tipo de resina. A mayor porosidad, mayor facilidad de absorción del plastificante, acortando así el ciclo de mezclado y eliminando la posibilidad de que aparezcan "ojos de pescado" (fish-eyes) en el producto terminado.

Los llamados ojos de pescado son partículas de la resina poco porosas que no absorben plastificante.

#### Peso molecular

Este punto es muy importante, ya que conforme disminuye el peso molecular del polímero las temperaturas de procesamiento serán mas bajas, por lo que son mas facilmente procesables; en cambio, las propiedades físicas en el producto terminado son mas pobres (tensión, resistencia al razgado), el brillo y la capacidad de aceptar mas carga es mejor y la fragilidad a baja temperatura será menor.

#### Peso (gravedad) específico (a)

Los compuestos modifican su peso específico al adicionar cargas o --- plastificante. El plastificante reduce el peso específico en general del compuesto, mientras que la carga lo aumenta en función del tipo de carga de que se trate.

#### Estabilidad térmica

A mayor peso molecular, se tiene mayor estabilidad térmica. Durante su procesamiento, la resina se degrada al recibir calor o trabajo. Esta degradación se presenta en forma de amarillamiento y empobrecimiento de las propiedades mecánicas del producto. Para evitar esto se le adicionan los estabilizadores. {9}

### c). Métodos de Polimerización.

#### Polimerización en Masa.

El monómero es polimerizado solo en presencia del iniciador de radicales libres (catalizador). El polímero resultante es insoluble en el monómero residual. Dentro de ciertos límites, para el peróxido de benzoilo a 50°C y desde  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$  Moles/moles de monómero, el peso molecular del polímero resultante es independiente de la concentración del iniciador; solo en altas concentraciones de éste, el peso molecular disminuye. El peso molecular promedio también es independiente del grado de conversión.

El peso molecular de un polímero preparado en masa alcanza su valor máximo a una temperatura dada (30°C), sin embargo, arriba de esta se producen también disminuciones en el peso molecular.

Debido a la ausencia de aditivos durante la polimerización las partículas del monómero son muy porosas y claras, la forma y tamaño de estas es uniforme. Con esto se obtiene una mejor fusión, mayor transparencia, resistencia al impacto, estabilidad al calor y a la luz, así como excelentes -- propiedades eléctricas.

Los iniciadores son del tipo peróxidos orgánicos (peróxido de benzoilo principalmente) por lo general, pero también son utilizados los llamados -- "Azo-catalizadores" ( $R-N=R$ )

#### Polimerización en emulsión

El cloruro de vinilo es emulsionado en agua por medio de un tensoactivo (agente surfactante). La polimerización se lleva a cabo en las pequeñas gotas formadas, o sea, que la polimerización es radial. Una de las -- principales ventajas de esta técnica es la posibilidad de obtener polímeros de alto peso molecular. Estos polímeros dan partículas finas y poco homogéneas.

Los tensoactivos mas utilizados son los sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcanos (detergentes) y ácidos grasos (jabones). Los iniciadores mas utilizados son por lo general el peróxido de hidrógeno y los persulfatos (de potasio, por ejemplo, es el mas común).

Las resinas preparadas por emulsión y debido al uso de agentes tensoactivos, por lo general reducen las características generales como transparencia, compatibilidad con los aditivos, resistencia eléctrica, absorción de agua y la resistencia a la intemperie del producto final.

#### Polimerización en solución.

Esta se realiza en un medio solvente para el monómero y el polímero, por medio de la temperatura y del iniciador que puede ser del tipo peróxido ó azo-catalizador, formándose una solución más y más viscosa conforme pasa el tiempo, el solvente actúa como retardador de la polimerización, -- por lo que se puede controlar muy bien el grado de ésta. Dentro de un -- cierto grado de conversión, el sistema se vuelve heterogéneo debido a la formación de una fase concentrada del polímero. Cuando la relación monómero/solvente es baja, entonces el peso molecular del polímero aumenta.

Las resinas que se obtienen son muy puras, están libres de impurezas, tienen o alcanzan pesos moleculares bajos debido a la actividad del solvente en la polimerización.

#### Polimerización en suspensión.

En la polimerización en suspensión el monómero es dispersado en agua por medio de una fuerte agitación, ésta provoca la formación de pequeñas gotas en el seno del agua y éstas debido a la acción del iniciador (peróxidos inorgánicos), inician la polimerización, que con la presencia de un agente estabilizador de la suspensión provoca una mejor polimerización.

El peso molecular del polímero obtenido de esta forma es independiente de la concentración del iniciador y se ve afectado por la temperatura de la polimerización, un aumento de ésta provoca una disminución en el peso molecular. Este proceso es el de mayor importancia industrialmente.

La acción de un agente estabilizador de la suspensión es muy importante en el peso molecular. Los agentes mas comunes son el alcohol polivinílico, gelatina y metilcelulosas, estos se utilizan en concentraciones de 0.25 a 0.5 partes/100 partes del monómero. La cantidad a utilizar es determinada por el peso molecular deseado, para pesos moleculares bajos se utilizan concentraciones alrededor de 0.005 partes/100 partes del monómero.

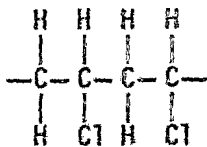
También la presencia de estos agentes provoca que el tamaño de partícula difiera, a concentraciones elevadas disminuye el tamaño de ésta.

El tamaño de la partícula obtenida por este tipo de polimerización es de 50 a 150 micras pero es variable. Se puede evitar el uso de agentes estabilizadores en la suspensión usando una fuerte agitación que provoca la polimerización y a su vez no permite que sedimenten los nucleos de resina ya formados, éstos se lavan y secan para poder utilizarlos o bien, almacenarlos. {10, 11, 12, 13}

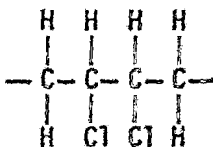
Este proceso es el mas frecuentemente utilizado en México, las resinas con las que se trabajó fueron preparadas por este camino.

d). Configuración en la Cadena de la Resina.

La reacción de polimerización de esta resina, es la unión de monómeros al azar, por lo que las cadenas de la resina presentan diferentes tipos de unión.

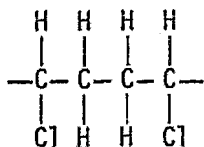


CABEZA-COLA



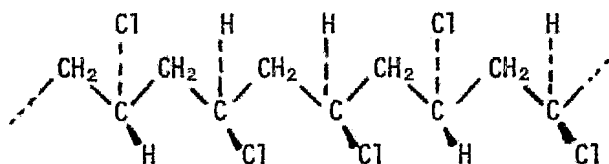
CABEZA-CABEZA



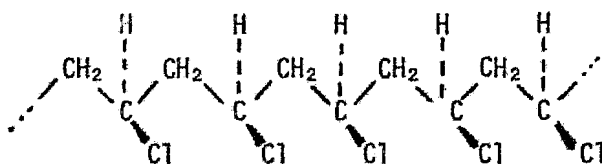


COLA - COLA

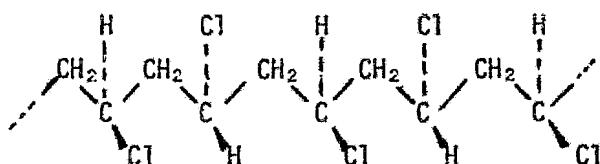
así como su configuración en el espacio. {14}



ATACTICO (DESORDEN)



ISOTACTICO (DIRIGIDO)



SINDIOTACTICO (ALTERNADO)

Para preparar la resina con una configuración atáctica (desorden), se emplea únicamente el catalizador polimerizante indicado.

Para las configuraciones isotáctica (dirigida) y sindiotáctica (alternada), se utiliza además del catalizador polimerizante, los llamados catalizadores orientantes, por ejemplo: el óxido de Hafnio y el óxido de Zirconio para el isotáctica y sindiotáctica respectivamente.

Todos ellos presentan diferentes propiedades, por ejemplo, los atácticos presentan los 3 tipos de uniones (cabeza-cola, cabeza-cabeza y cola-cola), lo cual le confiere a la cadena, una cierta flexibilidad (semiflexibles), o bien, cierta rigidez (semirígidos).

En el caso de los isotáctico se tienen únicamente uniones cabeza-cola, lo cual provoca una cierta deformación en la cadena en forma de espirales debido a los efectos estéricos del cloro, de aquí que sean muy elásticos y tengan alta resistencia al impacto y a la tensión. {15}

Los siondiotácticos presentan únicamente uniones cabeza-cola, pero ahora la cadena es rígida, son poco elásticos y tienen por lo tanto baja resistencia al impacto y a la tensión.

En la industria se preparan convencionalmente las resinas atácticas por los usos comunes que tienen.

#### e). Características de Procesabilidad.

La temperatura de fusión de la resina de suspensión del homopolímero es de 140°C, al hacer una formulación a partir de la resina, su temperatura -- aumenta hasta 160°C - 180°C. También el uso de cargas o plastificantes aumenta dicha temperatura, aunque algunos lo hacen con mayor efectividad que otros.

La formulación de la resina forma compuestos (polvo seco), que cuando se procesan, gradualmente se transforman en un líquido viscoso de características no-Newtonianas. Aquí también existe una temperatura óptima de fusión a la cual el líquido obtiene sus propiedades de flujo mas adecuadas para -- realizar la operación de transformación (160°- 180°C).

En lo que se refiere a las propiedades químicas, el PVC es soluble en tetrahidrofurano y en ciclohexanona. Puede copolimerizarse con acetato de vinilo y cloruro de vinilideno, reduciendo la temperatura de fusión. El PVC

resiste a humos y líquidos corrosivos, soluciones básicas y ácidas, soluciones salinas y otros solventes y productos químicos. Tienen buena estabilidad dimensional. Es termoplástico y termosellable. Solo arde en presencia de fuego, de otra manera no sostiene la flama y además presenta buena resistencia a los efectos del medio ambiente, principalmente a la acción del ozono. {16}

Las propiedades físico-mecánicas de productos terminados a base de materiales termoplásticos dependen fundamentalmente de la historia térmica a la que fueron sometidos durante su procesamiento, por lo que el control de las propiedades de los polímeros fundidos es muy importante para seleccionar su aplicación.

Los termoplásticos son susceptibles a degradarse por oxidación térmica. La mayoría de los polímeros poseen grupos activos en su cadena molecular, por lo que en presencia del oxígeno del aire reaccionan con éste y forman radicales libres particularmente cuando se encuentran sujetos a cambios de -- energía, ya sea térmica, mecánica, o bien fotoquímica. Estos radicales -- promueven la reacción, que por lo general es autocatalítica produciendo ruptu-- ras moleculares que al combinarse con el oxígeno forman un producto degrada-- do que da como resultado cambios de dureza, color, brillo, resistencia a la tensión, disminución en el peso molecular, agrietamiento que por lo general se manifiestan en fallas mecánicas.

La degradación térmica se efectúa en ausencia del oxígeno a diferencia de la termo-oxidativa que es muy común en la mayoría de los polímeros; la degradación térmica se presenta solo en algunos de ellos y es de gran importancia en el procesamiento de polímeros que son relativamente resistentes a la termo-oxidación ya que poseen baja estabilidad térmica. Por lo -- general en los materiales termoplásticos la velocidad de enfriamiento debe ser baja para no provocar fracturas o rompimiento de las cadenas molecula-- res, provocando defectos en el uso de estos productos. El templado de estos materiales ha tenido buenos resultados, evitando la fractura y los rom-- pimientos moleculares. Si el material termoplástico utilizado tiene o pre-

senta ramificaciones este es mas estable térmicamente que uno lineal, debido al grado de cristalinidad que presenta. {17}

## 2.2 CARACTERIZACION POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL.

Un polímero, para utilizarse adecuadamente debe de analizarse cuidadosamente, esto es, debe de caracterizarse. La caracterización de un polímero abarca diferentes determinaciones: distribución de pesos moleculares, dispersidad, grado de cristalización, densidad relativa, punto de fusión, etc.

Un polímero se puede separar en sus diferentes especies moleculares, o sea, fraccionarlo; cada fracción tiene moléculas que son idénticas. Un polímero puede presentar tres tipos de heterogeneidad, a saber: Pesos moleculares diferentes, configuraciones diferentes (moléculas ramificadas o lineales), composición química diferente (copolímeros). En su gran mayoría la configuración y composición química son iguales en todos

Para este estudio se caracterizaron resinas de PVC por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC).

La cromatografía de permeación en gel ha tenido un gran desarrollo en los últimos años tanto en el campo de los productos biológicos como en el de los polímeros sintéticos. La separación según el tamaño de las moléculas se basa en la diferencia de penetración dentro de los poros de un gel de polímero entrecruzado, (conocido comercialmente como  $\mu$  *Styragel*). Cuando el polímero en solución pasa por ellos, solo los inferiores a cierto tamaño pueden pasar dentro del poro y los demás se van a retener debido a que presentan mayor dificultad al paso. El tamaño de las moléculas es generalmente proporcional a su peso molecular y así, el fraccionamiento de las diferentes especies se hace durante el paso por la columna. {18,19}

Las fracciones tienen cierta variación estrecha de pesos moleculares.

Las columnas se llevan generalmente de un gel de poliestireno entrecruzado y caracterizado por el tamaño del poro (entre  $10$  y  $10^7$  Å). Cuando la solución del polímero pasa a través de la columna las moléculas pequeñas penetran en los poros, mientras que las mas grandes se van separando conforme el solvente las arrastra. A la salida de las columnas esta separación la detectamos por medio del cambio en el índice de refracción del solvente mas la fracción polimérica con respecto al solvente puro (refractómetro diferencial). {20}

El GPC no es un método absoluto para la determinación de pesos moleculares, por lo que se debe elaborar una tabla de calibración con polímero de peso molecular conocido por otro método (osmometría o dispersión de la luz), por lo general son de poliestireno. {21}

### 2.3 PELICULAS PLASTICAS

Película es un término opcional para llamar a las hojas (láminas) de espesor no mayores de 0.01 pulgadas (0.25 mm.)

El negocio de las películas plásticas crece rápidamente en las industrias del embalaje y fotográfica principalmente. {22}

El uso de películas como material de empaque involucra duración, control del tamaño del poro, resistencia a la tensión, al razgado, al impacto, al ataque de solventes, reactivos químicos y permeación.

Para preparar una película plástica es necesario, aparte de la resina, adicionar algunas materias primas que le impartirá a ésta ciertas propiedades, en esencia, podría decirse que es lo que se busca en la elaboración de este trabajo.

### Plastificantes

Se emplean por lo general para impartir flexibilidad. En el PVC, homopolímero por suspensión, se obtienen compuestos para la producción de materiales flexibles. Químicamente, los plastificantes son solventes de baja -- volatilidad, los cuales son incorporados en la formulación del PVC para impartirle propiedades elastoméricas de flexibilidad, elongación y elasticidad. Por lo general son líquidos, aunque muy ocasionalmente los hay sólidos.

Pueden ser ésteres dibásicos alifáticos o aromáticos, diésteres glicólicos derivados de ácidos monobásicos, poliésteres lineales, glicéridos -- epoxidados e hidrocarburos aromáticos de monoésteres, así como hidrocarburos alifáticos clorados.

Los plastificantes se clasifican en función de su eficiencia, permanencia, flexibilidad a baja temperatura, compatibilidad y poder de solvatación. Entre mayor sea la polaridad, (cromaticidad) o grado de ramificación, mayor será el poder de solvatación y compatibilidad del plastificante. Buenas características de flexibilidad a baja temperatura se obtienen con plastificantes que son inferiores en solvatación y compatibilidad.

El tipo de plastificantes a usar en este trabajo, son los no-tóxicos y además permitidos por la F.D.A. para estar en contacto con bebidas y alimentos. Por ejemplo: los adipatos y sebacatos, mejoran la flexibilidad a baja temperatura.

En este trabajo utilizamos Adipato de di-butilo y el Adipato de di-N-hexilo. Se prepararon en grado alimenticio según indican las normas de calidad del proveedor. El adipato de di-butilo y el de di-N-hexilo son plastificantes apropiados especialmente, para todos los tipos de envolturas -- para alimentos por carecer de toxicidad.

### Lubricantes.

Uno de los aspectos mas importantes en la tecnología del PVC es la lubricación, que nos proporciona las siguientes ventajas: evita que el ma-

terial se pegue al equipo, disminuir la fricción interna y consecuentemente, el calentamiento producido por el trabajo mecánico.

Existe la llamada lubricación interna, que contribuye a bajar las viscosidades de fusión y reducir la fricción entre las moléculas.

Se utilizan compuestos que tengan poca compatibilidad con los compuestos vinílicos como son el ácido esteárico, estearatos metálicos y ésteres de ácidos grasos, sales de ácidos grasos y aceites minerales.

La llamada lubricación externa, es cuando el lubricante funciona esencialmente emigrando hacia el exterior formando una capa finísima sobre la superficie del equipo de proceso, donde reduce la fricción del polímero fundido y las paredes metálicas, según sea el proceso de fabricación, esta propiedad también es empleada para impartir propiedades finales al producto como la anti-adherencia (antiblocking) ó la no pegajosidad (antitacking), se obtiene mediante el uso de aceites o ceras parafínicas y de polietileno de bajo peso molecular, utilizando este último. {23}

Además, para abaratar el producto, se pueden utilizar cargas. La adición de cargas a compuestos de PVC da como resultado una disminución en las propiedades generales, en realidad las cargas absorben al plastificante aumentando la dureza, mejorando la resistencia mecánica, sin embargo, a igual dureza, los compuestos cargados son menos resistentes. Se utilizan cargas tales como carbonato de calcio y caolín entre las no tóxicas.

Los únicos estabilizados aprobados por la F.D.A. no tóxicos son derivados del Ca y del Zn. Para el presente trabajo, evitamos el uso de estabilizadores que contengan algún ión metálico. {24}

Con el objeto de que el PVC pueda ser procesado, es indispensable la operación de mezclado, el orden común de adición al mezclador es: resina, plastificante, estabilizador y lubricante. Una vez que se ha mezclado el compuesto, se procede a la fabricación de la película.

La fabricación de películas plásticas en la industria se efectúa de dos maneras, el calandreo y la extrusión principalmente.

#### Calandreo.

A partir de este proceso se producen principalmente películas y láminas flexibles y rígidas, transparentes u opacas, con y sin carga, con y sin pigmento, en grandes volúmenes, empleando principalmente resinas de suspensión (homo y copolímeros). El proceso consiste en hacer pasar el compuesto de PVC por un juego de tres o más rodillos de gran tamaño, alimentándose el compuesto previamente molinado para que por rotación y compresión se forme la película o lámina según el espesor deseado.

#### Extrusión.

Consiste en un tornillo sinfín dentro de un barril, en cuyo extremo se encuentra un dado que da forma a un sinnúmero de perfiles rígidos y flexibles, como cintas, cordones, mangueras, tubos, etc. En este equipo se obtienen mediante un dado plano películas y láminas similares a las obtenidas por calandreo, aunque en dimensiones y volúmenes de producción menor. En este proceso se emplean exclusivamente resinas de suspensión (homo y copolímeros). {25}

El mercado de películas que consume PVC, sobre todo película flexible, está bien desarrollado y con un crecimiento sostenido. Un futuro mercado está en la industria del empaque en general. {26}



### III. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la preparación de películas plásticas de PVC, para utilizarlas en la industria alimentaria como material de empaque, para lo cual se consultó bibliografía y se evitó el uso de materias primas tóxicas no permitidas por la Food and Drug Administration (FDA).

#### Objetivos Específicos

- 1º Caracterizar Resinas de PVC de fabricación nacional
- 2º Preparar películas para la Industria Alimentaria
- 3º Caracterización de películas

#### 1º CARACTERIZAR RESINAS DE PVC DE FABRICACION NACIONAL

Las resinas de PVC que se utilizaron fueron caracterizadas como primer paso para el desarrollo del trabajo. Esta caracterización se realizó por -- viscosimetría de soluciones diluidas del polímero y por cromatografía de -- permeación en gel (GPC).

#### 2º PREPARAR PELICULAS PARA LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

En el caso de embalaje para productos alimenticios existe en principio siempre la posibilidad de que cantidades muy pequeñas de componentes de la película migren hacia la superficie y hacia el alimento, penetrando así de forma directa o indirecta en el cuerpo humano.

De un envase para productos alimenticios pueden migrar hacia el medio circundante los siguientes componentes:

Monómeros, oligómeros, polímeros, aceleradores y catalizadores durante la producción de la resina y desmoldantes, lubricantes y plastificantes durante la transformación así como aditivos, antioxidantes, pigmentos, protectores contra la luz.

La discusión en la actualidad se centra en los monómeros a causa de su posible toxicidad.

Se comprobó, que el contenido en cloruro de vinilo de los productos alimenticios rara vez era superior al límite de medición de 0.2 ppm en productos alimenticios acuosos y de 0.5 ppm en aceites comestibles. En la mayor parte de las muestras no fué posible detectar cantidad alguna de cloruro de vinilo.

Los fabricantes de PVC lograron reducir drásticamente el contenido residual de cloruro de vinilo en la materia prima por medio de la desgasificación intensa, como consecuencia de ello los valores determinados del monómero en los productos alimenticios descendieron notablemente del límite de medición. {27}

Se seleccionó la resina que presentó las mejores propiedades para preparar las formulaciones.

### 3º CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS

Una vez fabricadas las películas se procede a su caracterización. El diseño experimental es muy importante para seguir paso a paso la forma en que se está comportando la formulación y ver la manera de optimizarla.

La caracterización de la formulación consiste en la determinación de pruebas fisicoquímicas y mecánicas sobre las películas elaboradas.

## IV. METODOLOGÍA

Las técnicas empleadas para la realización del presente trabajo son las frecuentemente utilizadas en la caracterización de polímeros.

### 4.1 CARACTERIZACION DE RESINAS DE PVC.

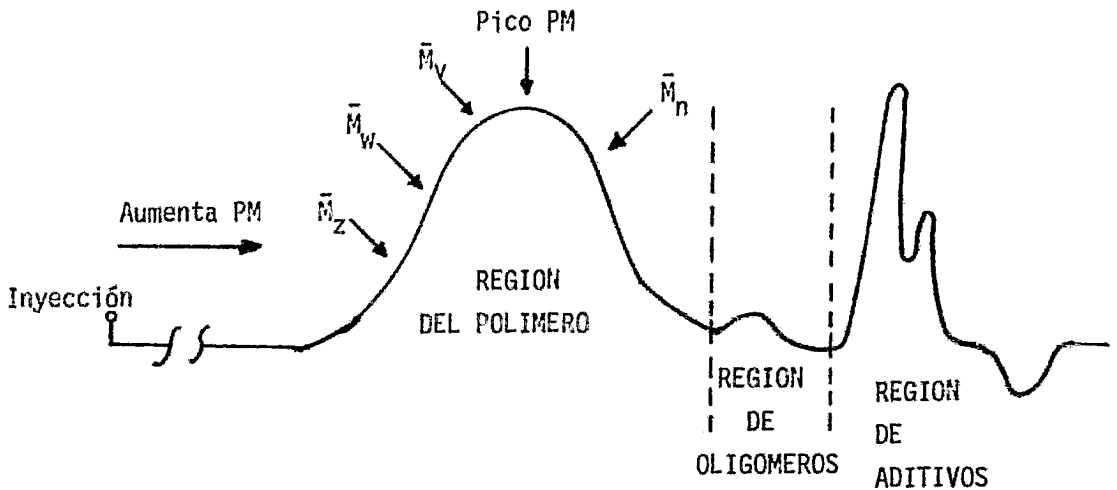
Existe en el mercado una gran variedad de resinas de PVC cuyas propiedades van cambiando conforme a su peso molecular. Este cambio de propiedades sigue una línea de conducta establecida, de tal forma que podemos enunciar en forma general que conforme el peso molecular va aumentando, las propiedades físicas como tensión, elongación, compresión, rozgado, etc., van mejorando; la resistencia química a los solventes, álcalis y ácidos va aumentando; la estabilidad térmica es mayor; el punto de fusión es superior; la resistencia al envejecimiento es menor y la absorción de plastificante a una dureza dada de la resina es mayor. {28}

Con esto se tiene que para la formulación de un compuesto para un producto determinado, es necesario escoger la resina conforme a los requerimientos en propiedades físicas finales, flexibilidad, procesabilidad y aplicación.

Es muy importante por tanto, caracterizar las resinas de PVC para tener una idea general de la forma en que se comportará el polímero al preparar la formulación y tener un producto final con buenas propiedades.

Para utilizar correctamente un polímero es necesario conocer su distribución de pesos moleculares y dispersidad.

Una distribución típica de la distribución de pesos moleculares en un polímero es la siguiente: {29}



Esta se puede determinar por medio de la cromatografía de permeación en gel. La dispersidad es la relación entre el peso molecular peso promedio - - ( $\bar{M}_w$ ) y el peso molecular número promedio ( $\bar{M}_n$ ).

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

El primer paso en la caracterización es la determinación de viscosidad del polímero y después la cromatografía de permeación en gel.

#### 4.1.1 Viscosidad

El método mas utilizado en la caracterización del peso molecular peso - promedio para PVC es la viscosimetría de soluciones diluidas del polímero, - pudiendose determinar indistintamente en tetrahydrofurano ó en ciclohexanona. Requiriendo de aparatos sencillos (viscosímetro, cronómetro, baño de agua a temperatura constante, etc.), hay un notable aumento en la viscosidad de sus soluciones con respecto al solvente puro, aún a concentraciones muy bajas. Experimentalmente se ha observado que este aumento en la viscosidad depende del peso molecular del polímero, estructura (lineal ó ramificada) y de las interacciones con el solvente.

En la actualidad, numerosas investigaciones han mostrado esta dependencia.

Este método no es absoluto por lo que requiere de una calibración, esto es, determinar una viscosidad relativa correspondiente a la relación entre la viscosidad de la solución del polímero con respecto al del solvente puro.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{T}{T_0}$$

Donde:

$\eta_{rel}$	=	Viscosidad relativa
$\eta$	=	Viscosidad de la solución
$\eta_0$	=	Viscosidad del solvente
$T$	=	Tiempo de flujo para la solución
$T_0$	=	Tiempo de flujo para el solvente

$T$  y  $T_0$  se pueden determinar fácilmente. Por lo que el método se reduce solo a tomar tiempos y preparar soluciones.

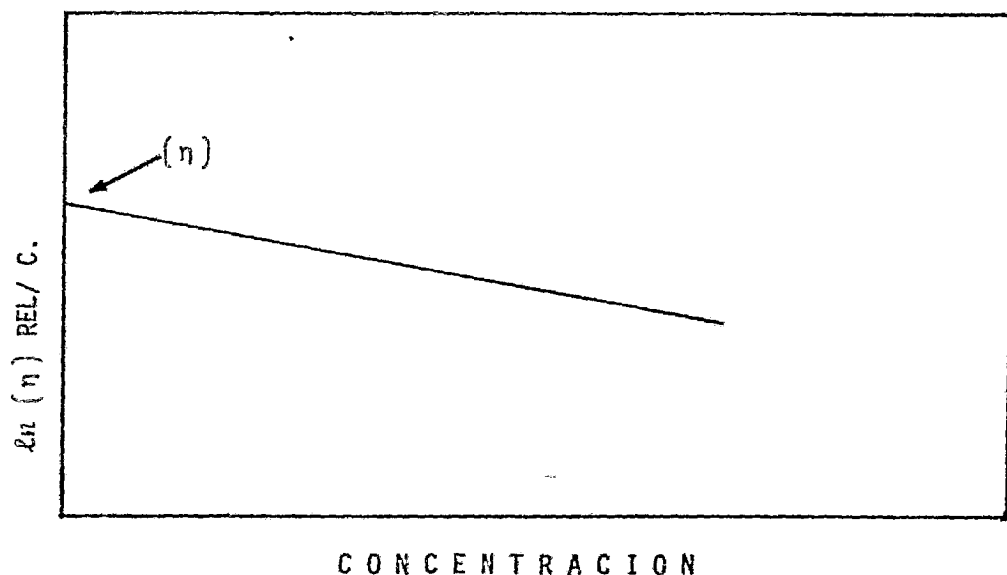
La medición de la viscosidad se hace por medio de un viscosímetro - - (CANNON-FENSKE SIZE 50). Existe un término que se define como viscosidad intrínseca que esta dada por:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

Donde:

$[\eta]$	=	Viscosidad intrínseca
$\frac{\ln \eta_{rel}}{c}$	=	Viscosidad inherente
$c$	=	Concentración. Dada en g de polímero/100ml. de solución.

Para determinar  $(\eta)$  de un polímero, es necesario calcular la viscosidad inherente de soluciones a diferentes concentraciones del polímero a - - determinar. Con estos resultados se traza una gráfica del tipo:



La interpolación para una concentración igual a cero nos marca la viscosidad intrínseca. {30,31,32}

La viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular del polímero por el modelo empírico de MARK-HOUWINK que establece:

$$(\eta) = K \bar{M}_v^\alpha$$

Donde:

- $(\eta)$  = Viscosidad intrínseca
- $\bar{M}_v$  = Peso molecular viscosimétrico promedio
- $K$  y  $\alpha$  = Constantes

Esta relación fue dada por W. Kuhn, Mark y luego Houwink,  $K$  y  $\alpha$  son coeficientes que dependen de la naturaleza del disolvente, del polímero y de la temperatura e independientes de la concentración y el peso molecular

del polímero. En esta ecuación los valores de  $\alpha$  están entre 0.5 y 1.0; los valores de  $\alpha$  entre 0.5 y 0.7 corresponden por lo general a polímeros lineales flexibles (como los derivados polivinílicos).

K y  $\alpha$  son determinadas para el sistema polímero solvente con las fracciones del polímero separadas y calculando los pesos moleculares por métodos absolutos. Estas constantes son seleccionadas con una temperatura dada y un solvente específico para determinado polímero. Éstas se indican en diferentes tablas.

En trabajo práctico, con PVC es necesario conocer  $(\eta)$  para calcular el peso molecular viscosimétrico.

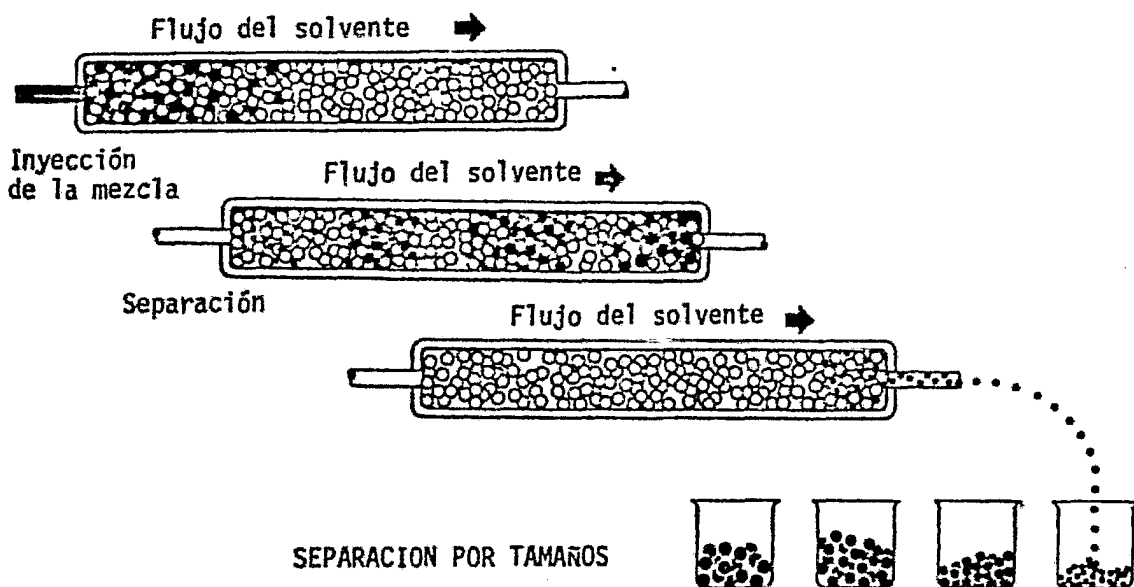
El viscosímetro es de gran importancia para poder calcular con precisión  $(\eta)$ , este debe de tener un tiempo de solvente entre 100 y 120 seg. {33}

#### 4.1.2 Método GPC.

La cromatografía de permeación en gel es un método analítico rápido, de alta resolución y buena reproducibilidad para medir la distribución y el tamaño molecular de polímeros; pero se puede extender a otras muchas aplicaciones, por ejemplo, ceras, aceites, lípidos, aceites grasos, series de polímeros oligoméricos, etc.

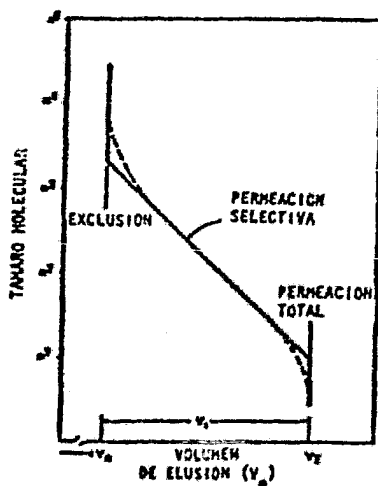
El método consiste en separar en moléculas simples iguales por diferencia de penetración en poros de un gel de polímero entrecruzado (Poliestireno) contenido en una columna, que actúa como fase estacionaria, la fase móvil corresponde al solvente de arrastre que debe de tener un flujo constante.

Esta separación es un fraccionamiento del polímero en sus diversas especies en el gel. Las especies de mayor tamaño no se absorben o se absorben menos que las especies de menor tamaño.



Cuando las diferentes especies del polímero ya fraccionado salen de la columna, se comunican con un detector diferencial (índice de refracción) que permite marcar la curva de distribución de pesos moleculares del polímero. [34].

La cromatografía de permeación en gel no es un método absoluto para la determinación de pesos moleculares, por lo que debe de hacerse una curva de calibración de las columnas con estandares de buena calidad y de peso molecular bien determinado. Al calibrar las columnas se presentan tres zonas de separación dependiendo del rango o tamaño de ellas, el tipo de curva que -- presentan es el siguiente:





El rango de uso de ellas nos lo marca la región de permeación selectiva. La región de no separación nos indica el uso de otra columna que -- trabaje con buena permeación selectiva en ese tamaño molecular.

Se preparó un banco de columnas de  $\mu$  *Styragel* ( $10^3$ -  $10^6$  Å) para tener una amplia separación de las diversas especies moleculares, lo cual nos da un gran margen de resolución. {35,36,37,38}

La calibración se lleva a cabo por lo general con polímeros de poliestireno de peso molecular conocido. Con ellos se prepara la curva de calibración. Los resultados obtenidos para análisis siempre se referirán a ella, de ahí que el método no sea absoluto.

La concentración de las muestras para calibración fué de 0.25% a 0.01% dependiendo del peso molecular del estandar y para el análisis durante toda la caracterización fué de 0.1% en peso usando como solvente tetrahidrofurano (THF), en el cromatógrafo inyectando muestras de 100  $\mu$ l. {39}

El equipo de Cromatografía tiene adaptado un módulo de datos que indica coeficientes de calibración de las columnas y además nos marca el coeficiente de correlación y el error estandar de estimación. En base a esta -- marca la curva de distribución de pesos moleculares de la resina, así como  $\bar{M}_v$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ ,  $\bar{M}_n$ , dispersidad y viscosidad intrínseca, esta última referida a poliestireno o bien, si le damos valores de K y de  $\alpha$  de Mark-Houwink nos dará la viscosidad intrínseca referida a la resina de PVC. {40}

#### 4.1.3 Correlación de Resultados de la Caracterización. (Modelo de Mark-Houwink).

La relación empírica viscosidad intrínseca-peso molecular, nos indica:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha$$

K y  $\alpha$  son constantes específicas para el sistema polímero-solvente-temperatura, en la literatura (Polymer Handbook de Immergut) se tienen tres valores diferentes de los pares de constantes, para PVC en tetrahidrofurano a 25°C, ¿Cuál utilizar?, la bibliografía en ella marcada nos indica condiciones específicas de trabajo. Por lo cual procedemos a correlacionar los datos de caracterización.

La ecuación de Mark-Houwink como se le conoce, se puede transformar en:

$$\ln (\eta) = \ln K + \alpha \ln \bar{M}_v$$

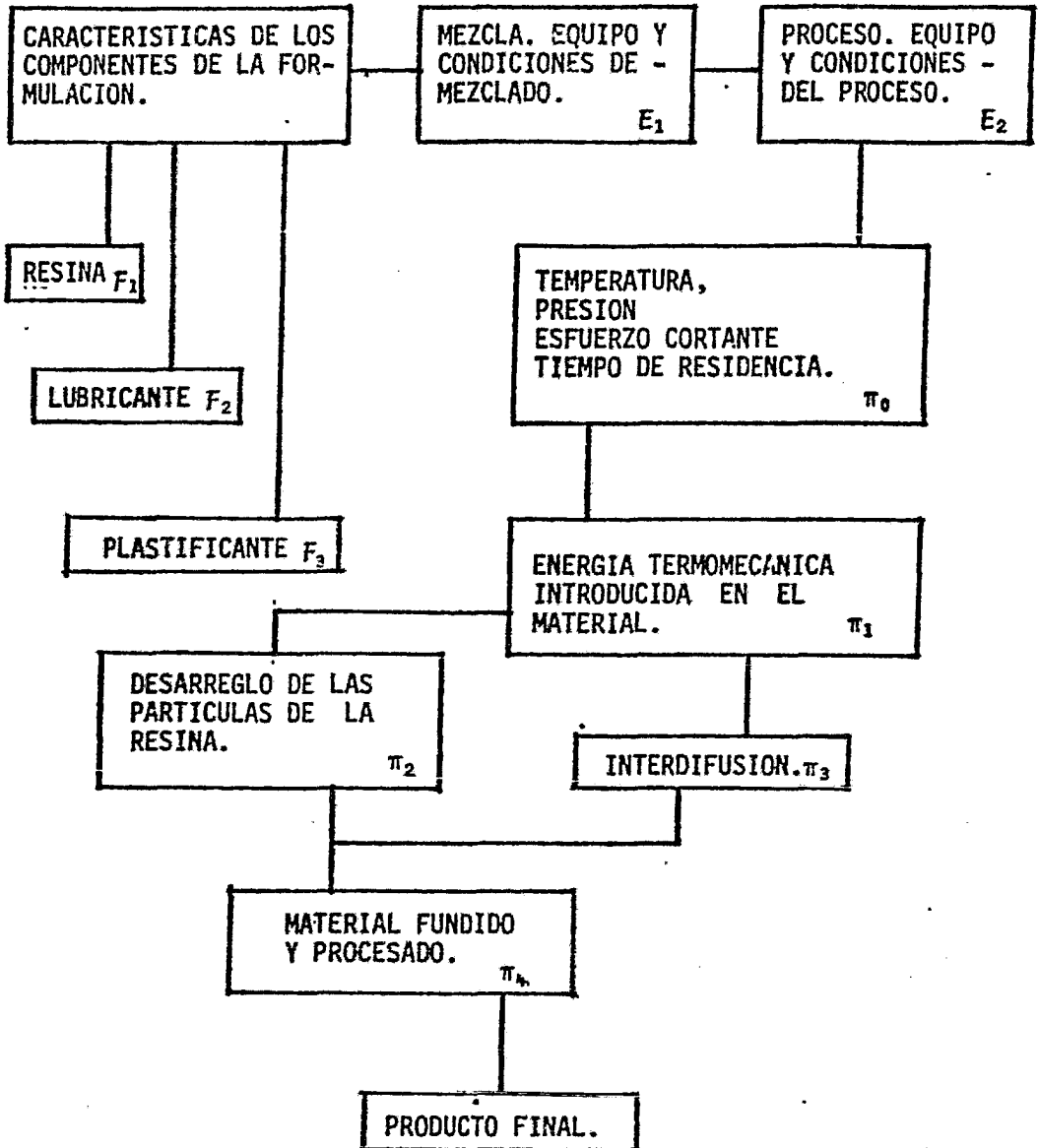
Que es la ecuación de una recta, en donde si conocemos la viscosidad intrínseca y el peso molecular viscosimétrico promedio estamos en condiciones de calcular las constantes del modelo. {41}

Como ya se indicó, el modulo de datos integrado al equipo de cromatografía es capaz de calcularnos automáticamente el peso molecular viscosimétrico promedio y la viscosidad intrínseca, lo que se hace ahora es calcularlos para cada una de las resinas, obteniendo así el valor de cada una de ellas para los tres diferentes pares de constantes. Con los resultados obtenidos para la viscosidad intrínseca y el peso molecular viscosimétrico promedio para cada una de las constantes de un total de seis resinas diferentes, se tiene un total de 105 resultados a correlacionar. Calculando así el valor de las constantes a las condiciones de trabajo. Obteniendo así un primer modelo.

Ahora, estableciendo las correcciones para tiempo recomendadas por la literatura y llevando a cabo una calibración basada en volumen hidrodinámico (calibración universal) se corrige el modelo anterior y se obtiene un nuevo modelo mas confiable. {42}

4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

INTRODUCCION AL DISEÑO EXPERIMENTAL {43}



El Diseño Experimental es una metodología que implica una serie de proposiciones que tienen como objeto el establecer cual variable y en qué medida influye en el experimento, este último es un procedimiento que se realiza para estudiar la influencia de variables sobre una propiedad objeto.

El diseño que permite encontrar las posibles interacciones entre las variables que se manejan en este trabajo es el diseño factorial.

### DISEÑO DEL EXPERIMENTO

	$\pi_0$		$\pi_1$		$\pi_2$		$\pi_3$		$\pi_4$	
	$E_1$	$E_2$	$E_1$	$E_2$	$E_1$	$E_2$	$E_1$	$E_2$	$E_1$	$E_2$
$F_1$										
$F_2$										
$F_3$										

### DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL

Este diseño se puede realizar para encontrar las posibles interacciones entre factores.

El diseño factorial presenta las siguientes características:

a). Condiciones Básicas

Se realizan pruebas a todas las condiciones de factores y niveles.

b). Ventajas

- 1º Utilización máxima de todos los resultados en que todas las determinaciones son utilizadas para evaluar cada factor.
- 2º Puede detectar y medir interacciones de factores
- 3º El error experimental tiende a ser menor que en otros diseños
- 4º Las conclusiones finales tienen mayor aplicabilidad debido al panorama de las pruebas experimentales.

c). Desventajas

- 1º El experimento puede ser tan grande cuando todas las combinaciones de factores son posibles.
- 2º El tamaño del experimento requiere una mayor cantidad de material homogéneo que otros diseños. {44}

#### 4.2.1 Formulación de películas plásticas.

La formulación de una película plástica abarca aspectos muy importantes, evitar el uso de materias primas tóxicas ó bien, no permitidas por Food and Drug Administration (FDA).

Se trata de formular una película lo mas sencillo posible; utilizar resina, plastificante y lubricante en primera instancia, a diferentes porcentajes y tiempos de residencia en los molinos.

El uso de un lubricante a nivel intramolecular es necesario ya que prácticamente evita que la película se adhiera a los rodillos del molino.

Trataremos de elaborar una formulación óptima de trabajo. Esto se lleva a cabo haciendo variantes durante el desarrollo del trabajo.

A). Relación Resina-Plastificante a igual cantidad de lubricante y Tiempo de Residencia ( $T_1$ ) 3 minutos.

% RESINA	% PLASTIFICANTE	
	A	B
30		68
40		58
50		48
60		38
70		28
80		18
90		8

2% de lubricantes. Tiempo de Residencia ( $T_1$ ) de 3 minutos. Tiempo de mezcla de 5 minutos. (A) Adipato de Di-butilo. (B) Adipato de di-n-hexilo.

B). Relación Resina-Plastificante a igual cantidad de lubricante y Tiempo de Residencia ( $T_2$ ) 5 minutos.

% RESINA	% PLASTIFICANTE	
	A	B
30	68	
40	58	
50	48	
60	38	
70	28	
80	18	
90	8	

2% de lubricantes. Tiempo de Residencia ( $T_2$ ) 5 minutos. Tiempo de mezclado de 5 minutos. (A) Adipato de Di-butilo. (B) Adipato de di-n-hexilo.

Hecho lo anterior, mejoramos la formulación de la siguiente forma:

C). Relación Resina-Plastificante a igual cantidad de lubricante y Tiempo de Residencia ( $T_1$ ) 3 minutos.

% RESINA	% PLASTIFICANTE	
	A	B
50	48	
55	43	
60	38	
65	33	

2% de lubricante. Tiempo de residencia ( $T_1$ ) 3 minutos. Tiempo de mezclado de 5 minutos. (A) Adipato de Di-butilo, (B) Adipato de di-n-hexilo.

D). Relación Resina-Plastificante a igual cantidad de lubricante y Tiempo de residencia ( $T_2$ ) 5 minutos.

% RESINA	% PLASTIFICANTE	
	A	B
50	48	
55	43	
60	38	
65	33	

2% de lubricantes. Tiempo de Residencia ( $T_2$ ) de 5 minutos, Tiempo de mezclado 5 minutos. (A) Adipato de di-butilo. (B) Adipato de di-n-hexilo.

E). Relación Resina-Plastificante constante y lubricante a un Tiempo de residencia ( $T_1$ ) 3 minutos.

% RESINA	% PLASTIFICANTE	
	A	B
48.5	46.5	
53.5	41.5	
58.5	36.5	
63.5	31.5	

5% de lubricante. Tiempo de residencia ( $T_1$ ) de 3 minutos, Tiempo de mezclado 5 minutos. (A) Adipato de di-butilo. (B) Adipato de di-n-hexilo.

F). Relación Resina-Plastificante constante y diferente cantidad de lubricante a un Tiempo de residencia ( $T_2$ ) 5 minutos.

% RESINA	% PLASTIFICANTE	
	A	B
48.5	46.5	
53.5	41.5	
58.5	36.5	
63.5	31.5	

5 % de lubricante. Tiempo de residencia ( $T_2$ ) de 5 minutos. Tiempo de mezclado 5 minutos. (A) Adipato de di-butilo. (B) Adipato de di-n-hexilo.

G). Relación Resina-Plastificante constante y diferente cantidad de lubricante a un Tiempo de residencia ( $T_1$ ) 3 minutos.

% RESINA	% PLASTIFICANTE	
	A	B
46	44	
51	39	
56	34	
61	29	



10% de lubricante. Tiempo de residencia ( $T_1$ ) 3 minutos. Tiempo de mezclado 5 minutos. (A) Adipato de di-butilo. (B) Adipato de di-n-hexilo.

H). Relación Resina-Plastificante constante y diferente cantidad de lubricante a un tiempo de residencia ( $T_2$ ) 5 minutos.

% RESINA	% PLASTIFICANTE	
	A	B
46	44	
51	39	
56	34	
61	29	

10% de lubricante. Tiempo de residencia ( $T_2$ ) 5 minutos. Tiempo de mezclado 5 minutos. (A) Adipato de di-butilo. (B) Adipato de di-n-hexilo.

#### 4.2.2 Mezclado y Proceso de Fabricación.

Las propiedades tanto en la transformación así como en la película plástica exigen de manera constante una mezcla perfectamente homogénea de todos los componentes que participan en ella.

Durante el proceso de transformación por el que atraviesa el material, presenta diferentes estados estructurales, a medida que aumenta la temperatura hasta 160° aproximadamente tiene lugar un deslizamiento de los granos del polvo entre sí que constituyen unidades de flujo. A partir de 160° aproximadamente se produce una rotura de los granos de la resina, formándose unidades de flujo constituidas por partículas primarias mas pequeñas. En esta etapa (llamada de plastificación) se reparten uniformemente los aditivos (lubricantes) sobre la superficie de las partículas primarias. Con un aumento en la temperatura ( $\pm 180^{\circ}\text{C}$ ) se inicia la fase de descomposición formándose pequeñas burbujas de HCl. La temperatura al principio de la descomposición depende mucho de la clase de estabilización. Cuando se trata de un PVC con estabilización defectuosa o con un tiempo de residencia demasiado grande pueden producirse fenómenos de descomposición incluso antes de la fusión de las partículas primarias. {45}

El mezclado de componentes de la formulación, se lleva a cabo en una mezcladora helicoidal a temperatura ambiente y a un determinado número de rpm. Durante el mezclado es importante adicionar los componentes de la formulación en un orden adecuado: resina, plastificante, carga (si se utiliza) y lubricante. En la fabricación de películas para este trabajo se mezclaron resina y plastificante durante 3 minutos y se adicionó luego el lubricante, completando el tiempo de mezclado a 5 minutos, manteniéndolo constante durante el transcurso del proceso de mezclado.

El proceso de molineado (calandreo) se lleva a cabo en un molino de rodillos (2) de prueba a  $170\pm 2^{\circ}\text{C}$  con calentamiento interno de vapor de agua y una apertura entre ambos de 0.5 mm. Este proceso da una película con ese espesor variando dentro de ciertos límites. El tiempo de residencia en el molino fue de 3 y 5 minutos, al salir la película no se tiene un enfriamiento controlado que es lo que se recomienda para tener un buen fraguado de ésta.

### 4.2.3 Caracterización de Películas Plásticas

Es importante en la realización de este trabajo la caracterización de las películas obtenidas, ya que debido al tipo de película que se está preparando, es fundamental optimizar la formulación.

Dentro de la caracterización, interesan fundamentalmente, las propiedades fisico-químicas y las mecánicas.

#### 4.2.3.1 Propiedades Fisico-químicas

Dentro de estas propiedades, son de fundamental interés la resistencia a la extracción por solventes (ASTM-D-1239-55) y la resistencia a reactivos químicos (ASTM-D-543-67). Estas pruebas piden una gran cantidad de solventes y reactivos químicos diferentes, por lo que trabajamos únicamente con los que tenían que ver con el uso específico de la película. Así como la absorción de agua (ASTM-D-570-63).

En lo referente a la resistencia a la extracción por solventes, se prepararon muestras circulares de 5 cm. de diámetro y se pesaron. Luego se sumergieron en el solvente deseado y se dejaron por 24 horas a condiciones normales de presión y temperatura ambiente, después de lo anterior se secan y se pesan nuevamente, calculando el por ciento en peso perdido por la muestra. Asimismo se verifica el espesor y el diámetro para ver su estabilidad dimensional. Los solventes utilizados fueron agua destilada, aceite de soya, aceite de oliva, aceite de cártamo, alcohol etílico 96%, acetona y acetato de etilo.

Para ver la resistencia a reactivos químicos se prepararon muestras circulares de 5 cm. de diámetro con una perforación en el centro de 6 mm. ( $\pm 1/4$  de pulgada) y se pesaron. Se prepararon soluciones de los reactivos que se utilizaron y se sumergieron durante siete días a condiciones normales de presión y temperatura ambiente, después de ese tiempo se secaron y se limpiaron perfectamente pesándolas nuevamente y calculando el por ciento

en peso perdido por las muestras. Verificando también el espesor y diámetro interno y externo de la muestra para observar su estabilidad dimensional. Los reactivos que se utilizaron para esta prueba fueron ácido acético al 5%, ácido cítrico al 10%, alcohol etílico al 50% y cloruro de sodio al 10 y 60%.

Con respecto a la absorción de agua lo que se hace es preparar muestras circulares de 5 cm. de diámetro que se pesan, se colocan en el interior de un frasco con agua y se dejan ahí 24 horas a presión y temperatura ambiente. - después de ese tiempo se secan y pesan para calcular el por ciento en peso - absorbido por la muestra.

#### 4.2.3.2 Propiedades Mecánicas

Los instrumentos de pruebas Instron Universal, son sistemas de alta -- precisión y confianza, para evaluar propiedades mecánicas de diversos materiales.

Este aparato tiene accesorios versátiles y precisos que por sus adaptaciones aportan gran ayuda para las investigaciones y requerimientos del desarrollo tecnológico y a las pruebas aplicadas para el control de calidad en la producción.

Cada aparato incluye un cuadro de carga y una consola de control separada, de fácil adaptación y manejo.

Estos aparatos dependiendo del tipo de prueba a realizar, tienen diferentes aditamentos y accesorios que permiten gran reproducibilidad de los resultados en las pruebas realizadas.

Tienen incluido por ejemplo, accesorios para hacer pruebas de tensión, flexión, fricción, impacto, etc. además un reómetro capilar vertical que permite estudiar propiedades viscoelásticas de polímeros fundidos. {46}

Para estas pruebas nos interesa observar el comportamiento de las películas en cuanto a su resistencia a la tensión, elongación y carga de ruptura, estas pruebas se llevaron a cabo en una máquina de pruebas Instron 1125. La manera de efectuar la prueba de resistencia a la tensión es según la norma ASTM-D-882 que indica preparar muestras rectangulares de 6.5 cm. de largo por 7.5 mm. de ancho, en forma paralela y perpendicular a la forma de salida de la película del molino (calandreo). La velocidad de prueba fué de 25 mm/min. Las pruebas se llevaron a cabo a dos diferentes temperaturas 20 y 5°C para establecer diferencias y comportamientos.

Con los resultados de esta prueba tenemos acceso a la elongación y carga de ruptura.

El comportamiento de las pruebas mecánicas esperado dependerá fundamentalmente de los cambios en la relación resina-plastificante y lubrificante.

## V. RESULTADOS

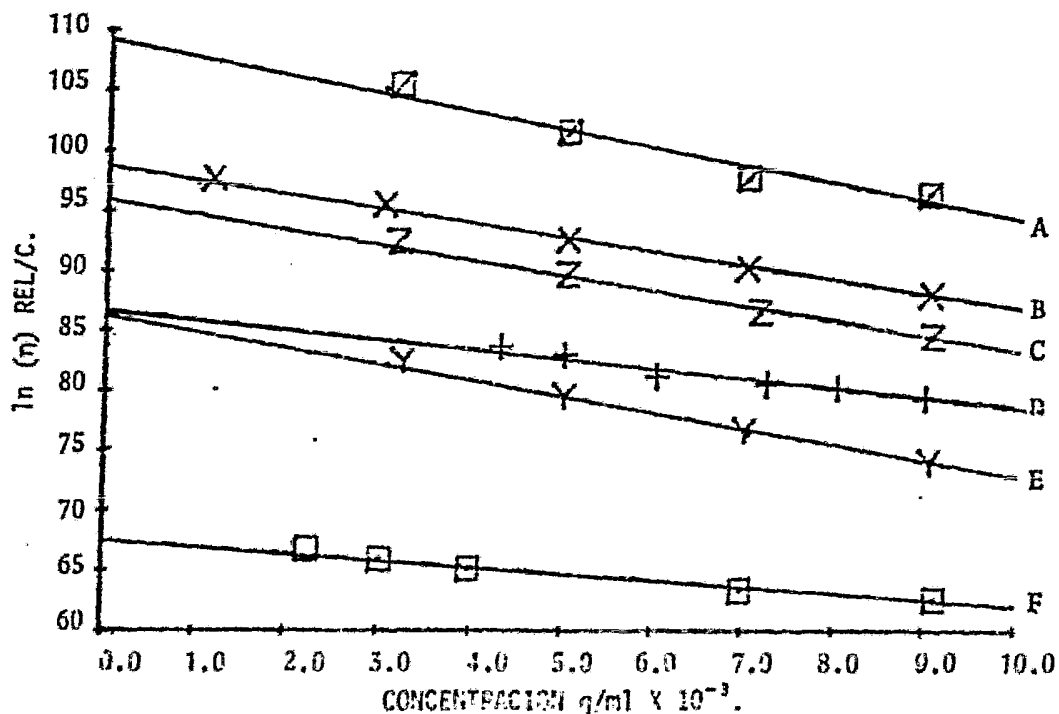
### 5.1 Caracterización de la Resina

La norma ASTM-D-1755-66 Vol. 26 nos marca una serie de pruebas que la resina de PVC debe cumplir, por ejemplo: peso específico, pérdidas por calentamiento, densidad aparente, tamaño de partícula, viscosidad inherente. De estas pruebas, las que nos interesan fundamentalmente son la viscosidad inherente y el peso molecular de la resina.

#### 5.1.1 Viscosidad

La norma ASTM-D-1243-66 nos indica como hacer viscosidades de soluciones diluidas de PVC, para calcular lo que se conoce como viscosidad inherente (viscosidad intrínseca).

Relacionamos este valor por medio del modelo de Mark-Houwink para calcular un peso molecular promedio viscosimétrico ( $M_v$ ). Obteniendo los siguientes resultados:



Esto en cuanto a la viscosidad intrínseca.

El modelo de Mark-Houwink establece:

$$(\eta) = K \bar{M}_V^\alpha$$

despejando  $\bar{M}_V$  se tiene:

$$\bar{M}_V = \left[ \frac{(\eta)}{K} \right]^{1/\alpha}$$

sustituyendo ahora los valores de  $(\eta)$  para cada una de las resinas se tienen los siguientes resultados:

TABLA DE PESOS MOLECULARES VISCOSIMETRICOS  
CALCULADOS POR MEDIO DE LA ECUACION DE MARK-HOUWINK

RESINA	( $\eta$ )	$M_1$	$M_2$	$M_3$
A	109.240	103,742	98,877	69,555
B	98.701	90,936	86,611	60,045
C	95.930	87,634	83,451	57,617
D	86.689	76,833	73,115	49,751
E	86.272	76,353	72,655	49,404
F	67.529	55,548	52,770	34,640

#### CONSTANTES

$$M_1 \text{ — } K=0.0150 \text{ y } \alpha = 0.770$$

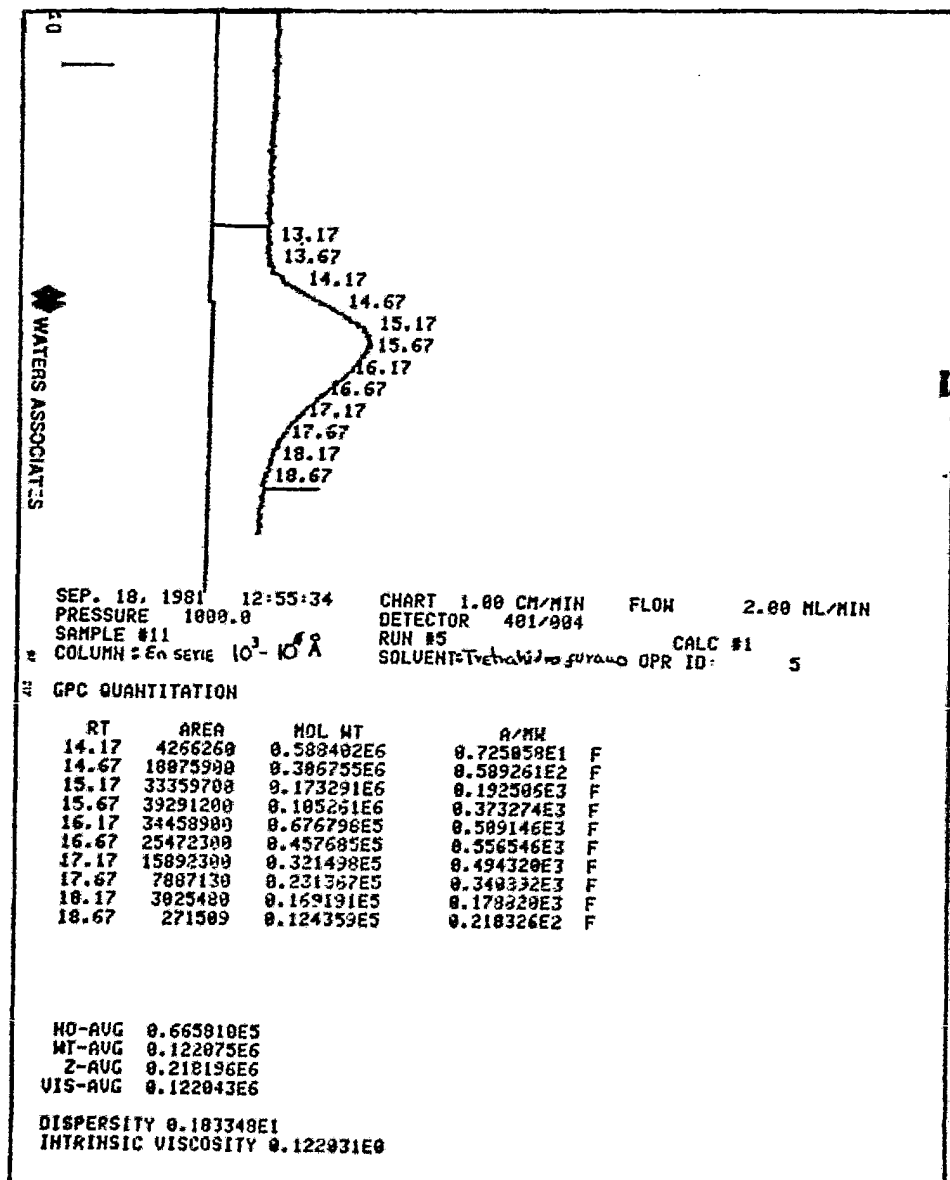
$$M_2 \text{ — } K=0.0163 \text{ y } \alpha = 0.766$$

$$M_3 \text{ — } K=0.0498 \text{ y } \alpha = 0.690$$



### 5.1.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Una vez conocido el  $\bar{M}_v$  tenemos opción de preparar un banco de columnas adecuado para el trabajo de cromatografía. Los resultados de ésta presentan el siguiente formato:



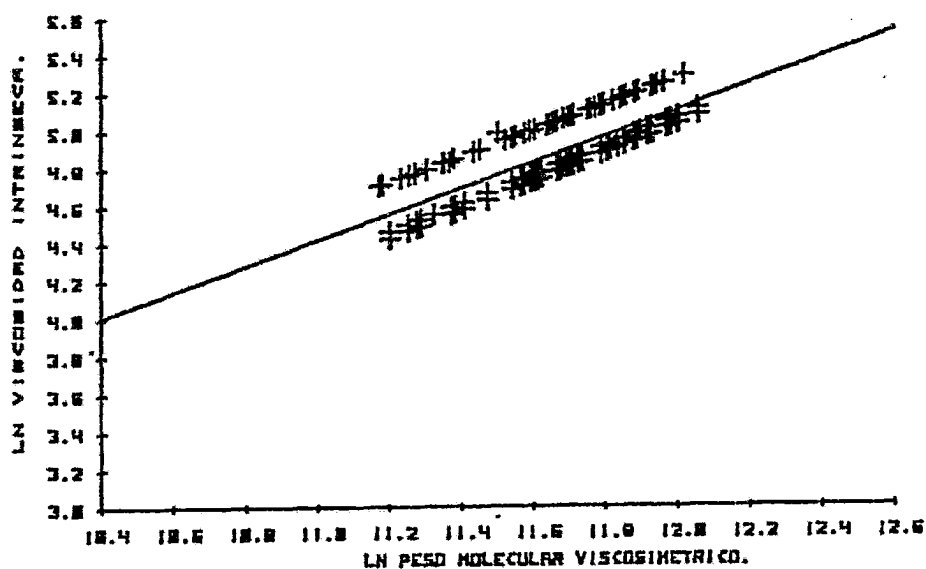
### RESULTADOS PARA LAS RESINAS

RESINA	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	$\bar{M}_v$	$\bar{M}_{GPC}$	( n )	D
A	75,657	181,938	559,275	159,778	111,888	167.403	2.400
B	73,269	172,753	452,725	153,017	124,892	162.579	2.360
C	65,073	123,646	215,843	114,121	121,679	130.977	1.900
D	50,808	151,624	464,191	135,394	121,522	126.745	2.580
E	63,336	116,411	205,667	107,575	106,622	125.397	1.840
F	49,448	96,953	206,862	88,207	82,447	108.308	1.960

\* Promedios obtenidos de los resultados de cada una de las diferentes corridas (por resina) calculados estadísticamente por el Módulo de Datos.

### 5.1.3 Correlación Viscosidad - G.P.C.

Debido a que se tienen 3 valores diferentes para resolver en cuanto al peso molecular, tenemos la opción de relacionar los resultados de la viscosidad intrínseca, con los resultados del GPC, calculando así  $\alpha$  y  $K$  a nuestras condiciones de trabajo; así como para resinas de PVC de fabricación nacional. Obteniendo los resultados representados en la siguiente gráfica.



Teniendo los siguientes resultados para la pendiente y la ordenada al origen

$$\alpha = 0.864$$

$$K = e^{-5.19216}$$

la ecuación de la recta es la siguiente:

$$\ln(\eta) = \ln(e^{-5.19216}) + 0.864 \ln \bar{M}_v$$

Obteniendo:

$$[\eta] = 5.56 \times 10^{-3} (\bar{M}_v)^{0.864}$$

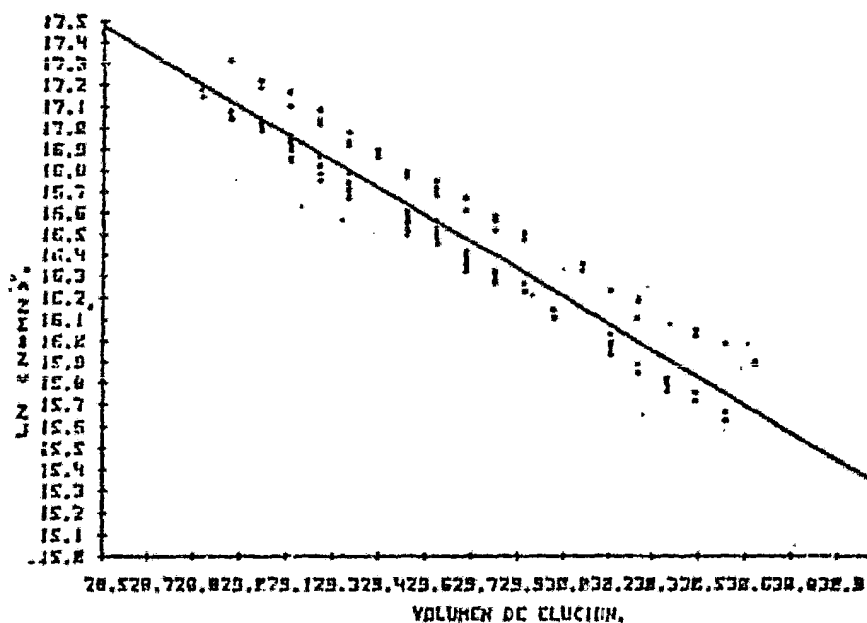
Modelo Propuesto

Calculando con estos nuevos valores, se tienen los siguientes resultados:

RESINA	VISCOSIDAD INTRINSECA ( $\eta$ )	PESO MOLECULAR $M_v$
A	109.240	93,181
B	98.701	82,857
C	95.930	80,170
D	86.689	71,301
E	86.272	70,904
F	67.529	53,399

$M_v$  : Modelo Propuesto.  $K = 0.00556$  y  $\alpha = 0.864$

Si establecemos las correlaciones por tiempo y la calibración basada en volúmen hidrodinámico tenemos:



Y calculando la pendiente obtenemos una nueva  $\alpha$  y ordenada al origen, teniendo así acceso a un modelo mas confiable:

$$\alpha = 0.848$$

$$K = 6.65 \times 10^{-3}$$

$$[\eta] = 6.65 \times 10^{-3} (\bar{M}_V)^{0.848}$$

Modelo Corregido

Obteniendo así los siguientes resultados para el peso molecular viscosimétrico promedio:

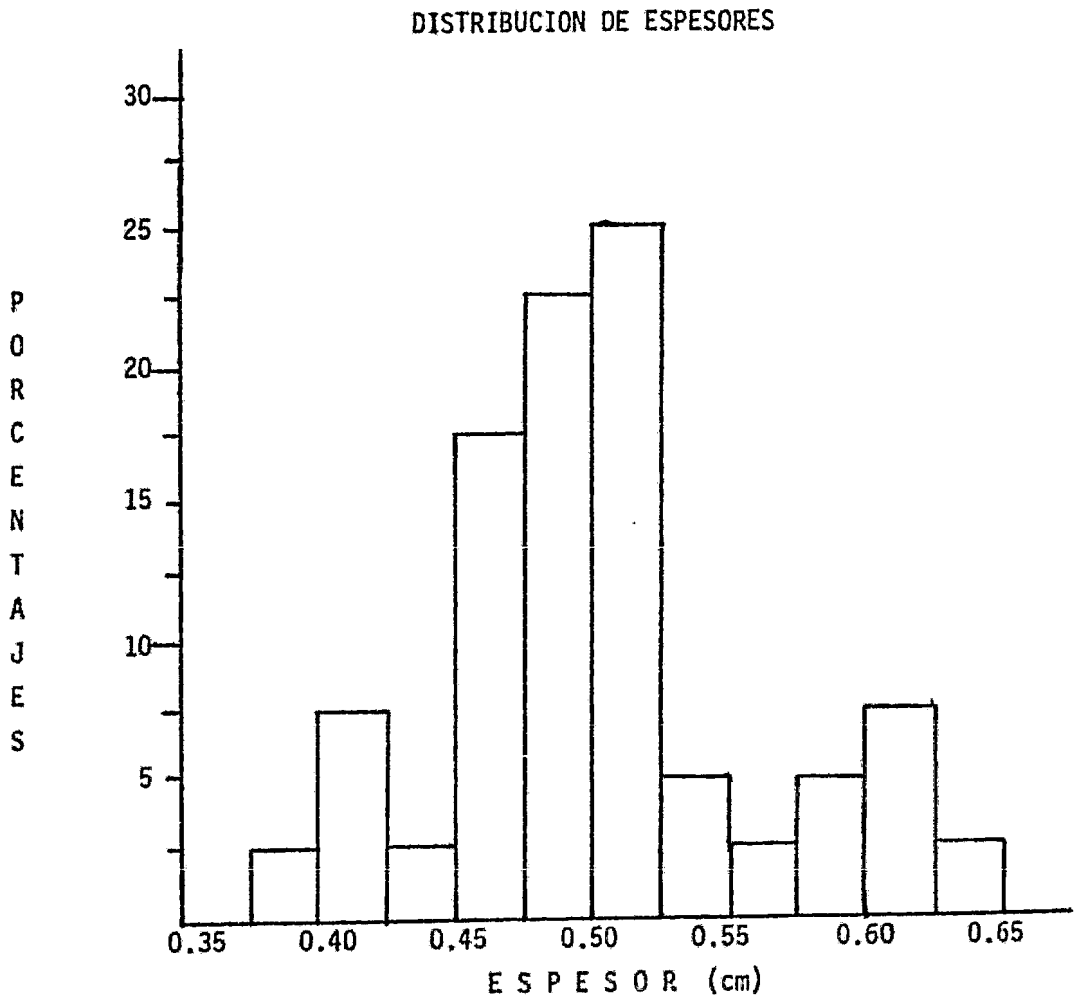
RESINA	VISCOSIDAD INTRINSECA ( $\eta$ )	PESO MOLECULAR $M_s$
A	109.240	93,579
B	98.701	83,027
C	95.930	80,286
D	86.689	71,246
E	86.272	70,842
F	67.529	53,070

$M_s$  = Modelo Corregido.  $K = 0.00665$  y  $\alpha = 0.848$

Teniendo así las constantes del modelo para nuestro sistema polímero-solvente-temperatura.

## 5.2 Formulación de Películas Plásticas.

Para no trabajar con tantas variables durante el desarrollo del trabajo mantenemos constantes varias de ellas, siendo éstas: Tiempo de mezclado 5 min. a temperatura ambiente, durante el mlineado (calandreo) se tienen  $170^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  y con una apertura entre los rodillos que nos da un espesor mas o menos constante de 0.5 mm. Se tiene la siguiente distribución y resultados.



DISTRIBUCION

INTERVALO	No. de MUESTRAS	PORCENTAJE
0.350-0.375	0	0.0%
0.376-0.400	2	2.5%
0.401-0.425	6	7.5%
0.426-0.450	2	2.5%
0.451-0.475	14	17.5%
0.476-0.500	18	22.5%
0.501-0.525	20	25.0%
0.526-0.550	4	5.0%
0.551-0.575	2	2.5%
0.576-0.600	4	5.0%
0.601-0.625	6	7.5%
0.626-0.650	2	2.5%
0.651-0.675	0	0.0%

Total de muestras

$n = 80$

Espesor promedio

$\bar{x} = 0.5030$

Desviación Estandar

$\sigma_n = 0.0577$

Error Estandar

$\sigma_{n-1} = 0.0503$

En donde el espesor mínimo es de 0.390 mm. y el máximo 0.637 mm. además el enfriamiento desde los 170°C a temperatura ambiente es dejar que baje la temperatura sin ningún control.

5.2.1 Resina-Plastificante a 2 tiempos. (Tablas A y B del punto 3.3)

RESINA-PLASTIFICANTE A 2 TIEMPOS (A y B)

% Resina	PLASTIFICANTE		TIEMPO		% Lubricante
	%A	%B	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	
30	68	68	3	5	2
40	58	58	3	5	2
50	48	48	3	5	2
60	38	38	3	5	2
70	28	28	3	5	2
80	18	18	3	5	2
90	08	08	3	5	2

Se observó que a 30 y 40% de resina no hay buena incorporación de los dos plastificantes durante el mezclado, a 50, 60, 70, 80 y 90% de resina, se tiene buena incorporación del plastificante durante el mezclado, para ambos plastificantes. Al efectuar el molineado (calandreo) se nota que la rigidez de las películas va en aumento con respecto a la degradación pero las películas con 80 y 90% de resina ya están muy degradadas (se amarillean y se rompen al doblarlas).

De ahí que se mejoró la formulación. (Tablas C y D del punto 3.3).

RESINA-PLASTIFICANTE OPTIMIZADA A 2 TIEMPOS (C y D)

Resina	PLASTIFICANTE		TIEMPO		% Lubricante
	%A	%B	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	
50	48	48	3	5	2
55	43	43	3	5	2
60	38	38	3	5	2
65	33	33	3	5	2



Notamos ahora que las películas que tienen un tiempo de residencia de 5 minutos son las que presentan mejores propiedades en cuanto a flexibilidad, mejor transparencia y muy poca degradación (no apreciable). Estas son las que utilizamos para llevar a cabo este estudio.

#### 5.2.2 Resina-Plastificante-Lubricante a 2 tiempos.

Intentando mejorar la formulación se hicieron las películas mencionadas en los cuadros números E, F, G y H del punto 3.3. Teniendo buenos resultados en cuanto a la flexibilidad, transparencia y poca degradación, pero con el inconveniente de que por la gran cantidad de lubricante (5 y 10%), éste migra hacia la superficie de la película y no se adhieren entre sí, por lo que no satisface la prueba de sellado y no son utilizadas.

### 5.3 Caracterización de Películas Plásticas.

A las películas que dieron resultados satisfactorios se les caracterizaron por medio de la evaluación de sus propiedades fisico-químicas y mecánicas.

#### 5.3.1 Propiedades Fisico-químicas.

5.3.1.1 Resistencia a la Extracción por Solventes y Estabilidad Dimensional.

5.3.1.2 Resistencia a Reactivos Químicos y Estabilidad Dimensional

5.3.1.3 Absorción de Agua y Estabilidad Dimensional.

5.3.1.1 RESISTENCIA A LA EXTRACCION POR SOLVENTES

TABLA I

S O L V E N T E	R E S U L T A D O S							
	P L A S T I F I C A N T E " A "				P L A S T I F I C A N T E " B "			
	63%	58%	53%	48%	63%	58%	53%	48%
AGUA DESTILADA	96.70	96.66	96.44	96.86	96.76	96.94	96.94	99.07
ACEITE DE SOYA	99.97	99.95	99.97	99.98	99.95	99.96	99.95	99.97
ACEITE DE OLIVA	99.95	99.96	99.98	99.96	99.93	99.94	99.95	99.97
ACEITE DE CARTAMO	99.95	99.95	99.97	99.93	99.95	99.96	99.95	99.94
ALCOHOL ETILICO 96%	97.40	97.74	97.14	97.50	96.81	96.73	97.03	96.80
ACETONA	93.74	93.76	99.23	94.06	92.84	93.79	99.55	93.51
ACETATO DE ETILO	91.76	92.33	91.42	91.57	92.37	91.80	92.26	92.84

NOTA. Muestras de 5 cm. de diámetro sumergidas en el solvente adecuado durante 24 horas a condiciones normales de presión y temperatura ambiente.

ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA II

SOLVENTE		RESULTADOS PARA EL DIAMETRO							
		PLASTIFICANTE " A "							
		63%		58%		53%		48%	
		A	D	A	D	A	D	A	D
AGUA DESTILADA		50.48	50.52	50.18	50.22	50.10	50.15	52.39	52.38
		52.45	52.50	51.12	51.15	49.28	49.31	48.98	49.00
ACEITE DE SOYA		50.18	50.18	50.49	50.51	50.82	50.85	50.43	50.50
		48.18	48.22	49.92	49.98	51.18	51.21	48.92	48.96
ACEITE DE OLIVA		48.29	48.32	50.46	50.50	50.89	50.91	49.82	49.86
		49.98	49.98	52.18	52.18	49.43	49.50	50.29	50.23
ACEITE DE CARTAMO		50.28	50.31	50.84	50.87	49.46	49.47	50.03	50.06
		51.14	51.16	51.19	51.21	50.19	50.21	51.19	51.22
ALCOHOL ETILICO 96%		51.49	51.52	50.18	50.21	50.08	50.10	50.48	50.48
		50.40	50.52	50.49	50.52	50.14	50.18	51.18	51.22
ACETONA		50.17	50.21	50.39	50.41	49.84	49.86	48.94	48.96
		49.84	49.86	50.84	50.86	50.02	50.04	49.09	49.11
ACETATO DE ETILO		50.02	52.15	50.19	52.19	50.48	52.93	50.19	53.02
		51.49	53.61	51.14	53.42	49.98	52.08	49.14	51.98

NOTA: A=antes , D=después de la prueba.

## ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA III

SOLVENTE	RESULTADOS PARA EL DIAMETRO							
	PLASTIFICANTE "B"							
	63%		58%		53%		48%	
	A	D	A	D	A	D	A	D
AGUA DESTILADA	50.48	50.48	50.19	50.21	50.18	50.21	49.58	49.60
	52.19	52.21	48.42	48.52	50.19	50.24	50.14	50.16
ACÉITE DE SOYA	51.49	51.50	50.18	50.21	48.85	48.86	50.49	50.50
	49.86	49.90	50.49	50.50	50.18	50.21	51.18	51.21
ACEITE DE OLIVA	49.84	49.86	50.49	50.51	50.85	50.86	50.18	50.21
	50.02	50.06	51.19	51.22	49.94	49.98	51.49	51.50
ACEITE DE CARTAMO	51.49	51.52	50.19	50.22	50.84	50.88	51.49	51.52
	50.08	50.10	51.14	51.16	51.14	51.19	50.18	50.21
ALCOHOL ETILICO 96%	50.08	50.08	50.19	50.22	50.14	50.16	51.32	51.34
	50.52	50.53	49.87	49.89	51.28	51.31	51.38	51.40
ACETONA	50.84	50.86	50.89	50.90	49.18	49.21	50.89	50.91
	50.02	50.04	50.14	50.16	50.49	50.50	50.16	50.16
ACETATO DE ETILO	49.19	51.18	47.89	50.18	50.84	52.19	50.89	53.49
	50.19	52.49	50.19	53.08	48.19	49.68	49.82	52.22

NOTA: A=antes , D=después de la prueba.

ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA IV

SOLVENTE		RESULTADOS PARA EL ESPESOR							
		PLASTIFICANTE "A"							
		63%		58%		53%		48%	
		A	D	A	D	A	D	A	D
AGUA DESTILADA		0.490	0.492	0.483	0.485	0.507	0.508	0.543	0.548
		0.500	0.503	0.473	0.476	0.500	0.501	0.500	0.502
ACEITE DE SOYA		0.502	0.504	0.517	0.519	0.492	0.496	0.506	0.510
		0.500	0.501	0.512	0.515	0.502	0.504	0.498	0.501
ACEITE DE OLIVA		0.437	0.438	0.433	0.435	0.467	0.469	0.507	0.510
		0.466	0.468	0.459	0.460	0.490	0.494	0.500	0.502
ACEITE DE CARTAMO		0.407	0.409	0.433	0.436	0.467	0.468	0.507	0.510
		0.458	0.460	0.430	0.432	0.501	0.502	0.488	0.491
ALCOHOL ETILICO 96%		0.507	0.510	0.510	0.512	0.503	0.506	0.503	0.505
		0.518	0.519	0.525	0.530	0.519	0.522	0.509	0.512
ACETONA		0.505	0.507	0.550	0.551	0.498	0.500	0.580	0.581
		0.480	0.482	0.495	0.498	0.486	0.487	0.572	0.574
ACETATO DE ETILO		0.453	0.474	0.493	0.512	0.500	0.528	0.493	0.519
		0.488	0.512	0.508	0.529	0.502	0.532	0.487	0.509

NOTA: A=antes , D=después de la prueba.

ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA V

SOLVENTE	RESULTADOS PARA EL ESPESOR							
	PLASTIFICANTE " B "							
	63%		50%		53%		48%	
	A	D	A	D	A	D	A	D
AGUA DESTILADA	0.457	0.459	0.490	0.494	0.486	0.488	0.488	0.488
	0.517	0.520	0.500	0.502	0.490	0.494	0.501	0.503
ACEITE DE SOYA	0.490	0.492	0.496	0.498	0.456	0.460	0.420	0.421
	0.498	0.490	0.502	0.506	0.478	0.484	0.451	0.452
ACEITE DE OLIVA	0.537	0.539	0.603	0.606	0.587	0.587	0.623	0.626
	0.528	0.531	0.588	0.590	0.580	0.582	0.580	0.582
ACEITE DE CARTAMO	0.537	0.538	0.608	0.612	0.597	0.601	0.573	0.576
	0.509	0.512	0.586	0.590	0.552	0.556	0.548	0.551
ALCOHOL ETILICO 96%	0.510	0.512	0.527	0.528	0.590	0.592	0.470	0.472
	0.508	0.510	0.531	0.533	0.552	0.556	0.486	0.489
ACETONA	0.503	0.505	0.527	0.527	0.395	0.396	0.503	0.506
	0.510	0.510	0.540	0.542	0.408	0.410	0.515	0.518
ACETATO DE ETILO	0.467	0.489	0.503	0.530	0.412	0.432	0.410	0.436
	0.488	0.510	0.508	0.533	0.448	0.468	0.422	0.447

NOTA: A=antes , D=después de la prueba.

5.3.1.2 RESISTENCIA A REACTIVOS QUIMICOS

TABLA I

REACTIVO	R E S U L T A D O S							
	PLASTIFICANTE "A"				PLASTIFICANTE "B"			
	63%	58%	53%	48%	63%	58%	53%	48%
ACIDO ACETICO 5%	98.36	98.01	98.11	97.96	98.54	97.94	98.00	97.43
ACIDO CITRICO 10%	99.86	99.95	99.93	99.95	99.97	99.94	99.93	99.92
ALCOHOL ETILICO 50%	99.97	99.96	99.98	99.95	99.97	99.96	99.93	99.93
COLORURO DE SODIO 10%	98.62	98.60	98.88	99.12	99.14	98.52	98.39	98.33
COLORURO DE SODIO 60%	98.75	98.75	98.77	98.68	99.02	99.02	98.86	98.83

NOTA: Muestras de 5 cm. de diámetro con una perforación en el centro de 6 mm. (1/4 pulgada) sumergidas en el reactivo durante 7 días a -- condiciones normales de presión y temperatura ambiente.

ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA II

REACTIVO		RESULTADOS PARA EL DIAMETRO EXTERNO							
		PLASTIFICANTE "A"							
		63%		58%		53%		48%	
		A	D	A	D	A	D	A	D
ACIDO ACETICO 5%		50.03	50.06	50.21	50.24	50.49	50.51	50.21	50.23
		51.52	51.55	51.16	51.20	49.99	50.00	49.16	49.18
ACIDO CITRICO 10%		50.00	50.02	50.10	50.12	50.84	50.86	50.21	50.24
		51.48	51.50	51.24	51.26	49.89	49.89	49.41	49.44
ALCOHOL ETILICO 50%		50.85	50.86	49.82	49.88	51.18	51.22	49.50	49.52
		50.49	50.49	50.49	50.51	51.24	51.26	51.22	51.24
CLORURO DE SODIO 10%		49.39	49.41	48.98	48.99	49.82	49.84	50.84	50.86
		50.38	50.40	49.50	49.50	50.19	50.21	51.22	51.26
CLORURO DE SODIO 50%		50.38	50.41	51.18	51.19	50.19	50.20	51.18	51.21
		50.24	50.28	50.26	50.27	50.49	50.50	50.46	50.48

NOTA: A=antes, D=después de la prueba.



ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA III

REACTIVO	RESULTADOS PARA EL DIAMETRO EXTERNO							
	P L A S T I F I C A N T E "B"							
	63%		58%		53%		48%	
	A	D	A	D	A	D	A	D
ACIDO ACETICO 5%	49.20	49.22	48.92	48.94	50.86	50.88	50.90	50.91
	50.22	50.26	50.20	50.24	48.21	48.23	48.86	48.88
ACIDO CITRICO 10%	49.28	49.31	48.34	48.38	51.18	51.21	52.15	52.18
	50.31	50.33	50.39	50.44	49.84	49.88	49.82	49.86
ALCOHOL ETILICO 50%	50.52	50.54	52.00	52.04	50.21	50.23	51.28	51.30
	51.49	51.50	52.18	52.21	48.27	48.28	50.16	50.18
CLORURO DE SODIO 10%	50.18	50.22	50.98	51.02	50.28	50.30	49.28	49.30
	51.24	51.26	50.34	50.36	50.39	50.39	49.32	49.34
CLORURO DE SODIO 60%	51.16	51.18	52.18	52.21	50.16	50.21	49.89	49.89
	51.14	51.18	50.84	50.84	51.18	51.22	50.49	50.50

NOTA: A=antes, D=después de la prueba.

## ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA IV

REACTIVO		RESULTADOS PARA EL DIAMETRO INTERNO							
		PLASTIFICANTE " A "							
		63%		58%		53%		48%	
		A	D	A	D	A	D	A	D
ACIDO ACETICO 5%		6.20	6.20	6.30	6.30	6.25	6.25	6.30	6.30
		6.25	6.25	6.30	6.30	6.20	6.20	6.20	6.20
ACIDO CITRICO 10%		6.20	6.20	6.20	6.20	6.25	6.25	6.20	6.20
		6.20	6.20	6.20	6.20	6.20	6.20	6.30	6.30
ALCOHOL ETILICO 50%		6.20	6.20	6.20	6.20	6.30	6.30	6.20	6.20
		6.20	6.20	6.30	6.30	6.30	6.30	6.25	6.25
CLORURO DE SODIO 10%		6.25	6.25	6.25	6.25	6.20	6.20	6.30	6.30
		6.25	6.25	6.20	6.20	6.25	6.25	6.25	6.25
CLORURO DE SODIO 60%		6.30	6.30	6.30	6.30	6.20	6.20	6.25	6.25
		6.25	6.25	6.30	6.30	6.30	6.30	6.20	6.20

NOTA: A=antes , D=después de la prueba.

ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA V

REACTIVO		RESULTADOS PARA EL DIAMETRO INTERNO							
		PLASTIFICANTE "B"							
		63%		58%		53%		48%	
		A	D	A	D	A	D	A	D
ACIDO ACETICO 5%		6.25	6.25	6.30	6.30	6.25	6.25	6.30	6.30
		6.20	6.20	6.20	6.20	6.30	6.30	6.25	6.25
ACIDO CITRICO 10%		6.20	6.20	6.20	6.20	6.30	6.30	6.20	6.20
		6.20	6.20	6.30	6.30	6.30	6.30	6.25	6.25
ALCOHOL ETILICO 50%		6.25	6.25	6.20	6.20	6.25	6.25	6.25	6.25
		6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.30	6.30
CLORURO DE SODIO 10%		6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
		6.20	6.20	6.25	6.25	6.30	6.30	6.25	6.25
CLORURO DE SODIO 60%		6.20	6.20	6.25	6.25	6.30	6.30	6.30	6.30
		6.25	6.25	6.20	6.20	6.20	6.20	6.25	6.25

NOTA: A=antes, D=después de la prueba.

ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA VI

REACTIVO		RESULTADOS PARA EL ESPESOR							
		PLASTIFICANTE "A"							
		63%		58%		53%		48%	
		A	D	A	D	A	D	A	D
ACIDO ACETICO 5%		0.456	0.458	0.494	0.496	0.500	0.500	0.496	0.498
		0.489	0.489	0.520	0.522	0.503	0.503	0.487	0.489
ACIDO CITRICO .10%		0.453	0.455	0.493	0.493	0.500	0.502	0.493	0.498
		0.488	0.490	0.508	0.509	0.502	0.505	0.487	0.492
ALCOHOL ETILICO 50%		0.585	0.587	0.498	0.501	0.522	0.528	0.510	0.516
		0.570	0.574	0.510	0.514	0.500	0.506	0.540	0.544
CLORURO DE SODIO 10%		0.510	0.515	0.545	0.546	0.498	0.500	0.532	0.535
		0.522	0.529	0.540	0.542	0.500	0.502	0.532	0.535
CLORURO DE SODIO 60%		0.508	0.510	0.518	0.521	0.494	0.498	0.502	0.510
		0.521	0.524	0.524	0.526	0.486	0.491	0.506	0.512

NOTA: A=antes, D=después de la prueba.

## ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA VII

RESULTADOS PARA EL ESPESOR								
PLASTIFICANTE " B "								
REACTIVO	63%		58%		53%		48%	
	A	D	A	D	A	D	A	D
ACIDO ACETICO 5%	0.469	0.469	0.505	0.508	0.414	0.416	0.412	0.416
	0.490	0.490	0.510	0.510	0.452	0.454	0.422	0.428
ACIDO CITRICO 10%	0.467	0.471	0.503	0.508	0.412	0.414	0.410	0.412
	0.488	0.492	0.508	0.510	0.448	0.450	0.422	0.424
ALCOHOL ETILICO 50%	0.528	0.528	0.488	0.489	0.501	0.503	0.515	0.516
	0.532	0.532	0.496	0.498	0.488	0.489	0.505	0.506
CLORURO DE SODIO 10%	0.580	0.588	0.468	0.474	0.500	0.508	0.498	0.499
	0.588	0.592	0.450	0.456	0.508	0.514	0.518	0.520
CLORURO DE SODIO 60%	0.515	0.518	0.524	0.527	0.528	0.529	0.526	0.528
	0.518	0.521	0.532	0.536	0.534	0.536	0.524	0.526

NOTA: A=antes, D=después de la prueba.

#### 5.3.1.3 ABSORCION DE AGUA

ABSORCION DE AGUA

TABLA I

RESULTADOS. AGUA DESTILADA							
PLASTIFICANTE "A"				PLASTIFICANTE "B"			
63%	58%	53%	48%	63%	58%	53%	48%
96.88	96.27	96.34	96.62	96.78	97.17	97.09	97.40
96.55	96.21	96.56	96.50	96.59	96.96	97.13	97.10

NOTA. Muestras de 5 cm. de diámetro sumergidas en agua destilada durante 24 horas a condiciones normales de presión y temperatura ambiente.

ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA II

RESULTADOS PARA EL DIAMETRO							
P L A S T I F I C A N T E " A "							
63%		58%		53%		48%	
A	D	A	D	A	D	A	D
50.30	50.32	48.39	48.40	52.49	52.50	52.21	52.23
50.28	50.30	49.84	49.85	48.25	48.28	49.32	49.35
50.49	50.50	50.00	50.03	50.14	50.16	54.19	54.21
51.18	51.21	50.04	50.06	48.25	48.28	51.52	51.54

NOTA: A=antes, D=después de la prueba.

ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA III

RESULTADOS PARA EL DIAMETRO							
P L A S T I F I C A N T E " B "							
63%		58%		53%		48%	
A	D	A	D	A	D	A	D
50.41	50.44	53.18	53.20	52.16	52.16	50.13	50.15
50.21	50.23	50.02	50.06	52.20	52.21	50.10	50.12
52.29	52.30	50.29	50.30	49.39	49.41	52.40	52.42
51.18	51.21	50.02	50.03	48.17	48.19	52.10	52.12

Nota: A=antes, D=después de la prueba.



ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA IV

RESULTADOS PARA EL ESPESOR							
PLASTIFICANTE "A"							
63%		58%		53%		48%	
A	D	A	D	A	D	A	D
0.498	0.500	0.479	0.483	0.500	0.502	0.528	0.531
0.504	0.507	0.480	0.483	0.504	0.507	0.510	0.512
0.500	0.502	0.479	0.482	0.517	0.520	0.503	0.504
0.489	0.491	0.488	0.490	0.503	0.505	0.515	0.517

NOTA: A=antes, D=después de la prueba.

ESTABILIDAD DIMENSIONAL

TABLA V

RESULTADOS PARA EL ESPESOR							
PLASTIFICANTE "B"							
63%		58%		53%		48%	
A	D	A	D	A	D	A	D
0.480	0.481	0.504	0.506	0.514	0.515	0.492	0.494
0.487	0.489	0.510	0.512	0.480	0.482	0.500	0.502
0.492	0.494	0.512	0.513	0.509	0.511	0.501	0.503
0.475	0.478	0.530	0.532	0.524	0.526	0.500	0.503

NOTA: A=antes, D=después de la prueba.

### 5.3.2 Propiedades Mecánicas

Las pruebas mecánicas se llevaron a cabo en una máquina de pruebas Instron 1125. Según las normas ASTM señaladas.

La prueba de Resistencia a la Tensión se lleva a cabo a dos diferentes temperaturas, 20°C y 5°C para poder predecir el comportamiento de las películas a baja temperatura principalmente. Se hacen diez pruebas por película (5 paralelas y 5 horizontales con respecto al calandreado, según indica la norma.

Para cada una de las películas se varía el modulo elástico, que es lo que se mide, así como el punto de ruptura y la elongación.

Presentando los siguientes resultados:

5.3.2.1 Modulo Elástico

5.3.2.2 Punto de Ruptura

5.3.2.3 Porcentaje de Elongación

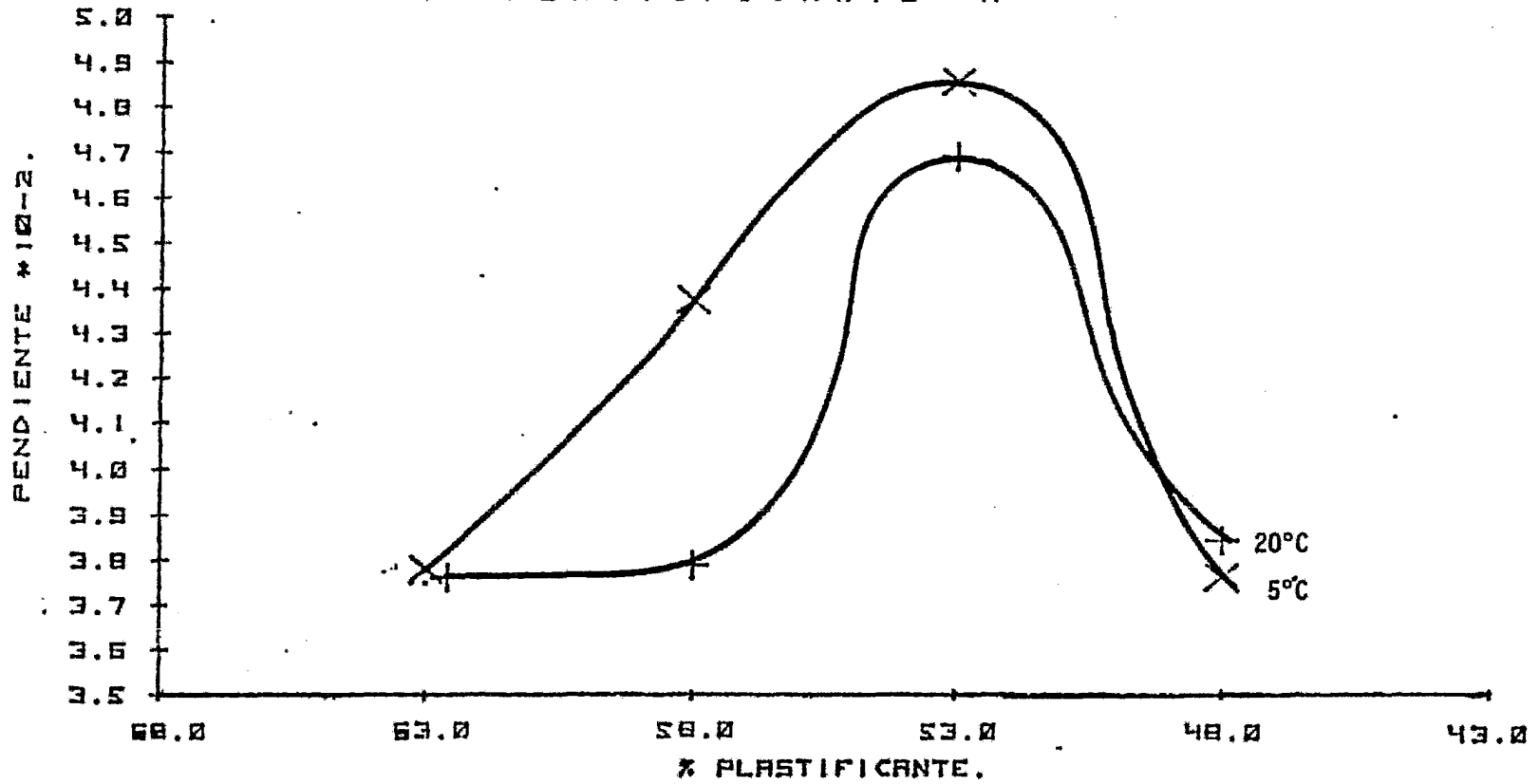
#### 5.3.2.1 MODULO ELASTICO

MODULO ELASTICO A 20°C							
PLASTIFICANTE "A"				PLASTIFICANTE "B"			
63%	58%	53%	48%	63%	58%	53%	48%
3.7494	3.7894	4.6901	3.8432	3.3417	3.8994	3.9861	3.5444

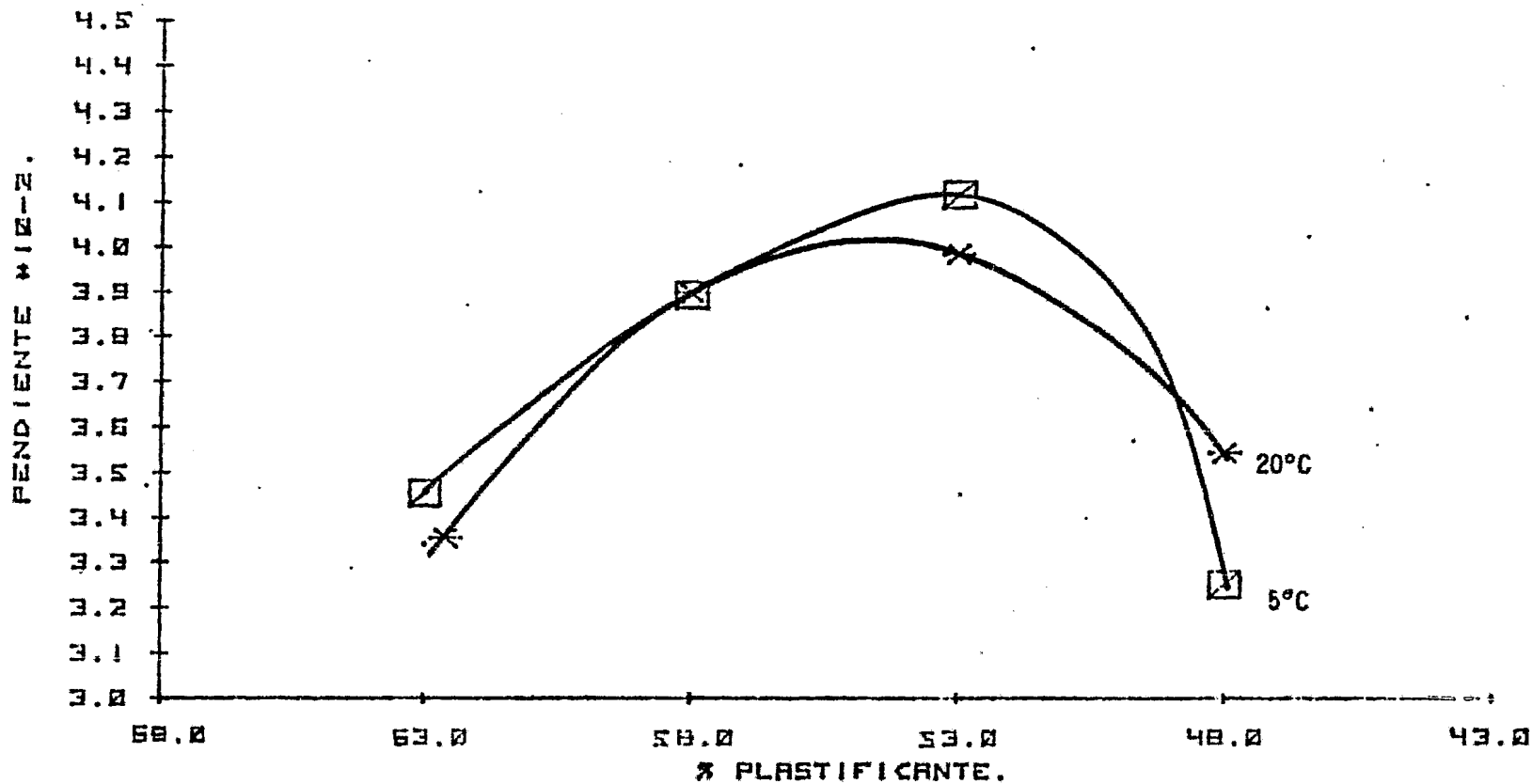
MODULO ELASTICO A 5°C							
PLASTIFICANTE "A"				PLASTIFICANTE "B"			
63%	58%	53%	48%	63%	58%	53%	48%
3.7803	4.3748	4.8557	3.7611	3.4546	3.8939	4.1170	3.2524

MODULO ELASTICO

PLASTIFICANTE "A"



# MODULO ELASTICO PLASTIFICANTE "B"



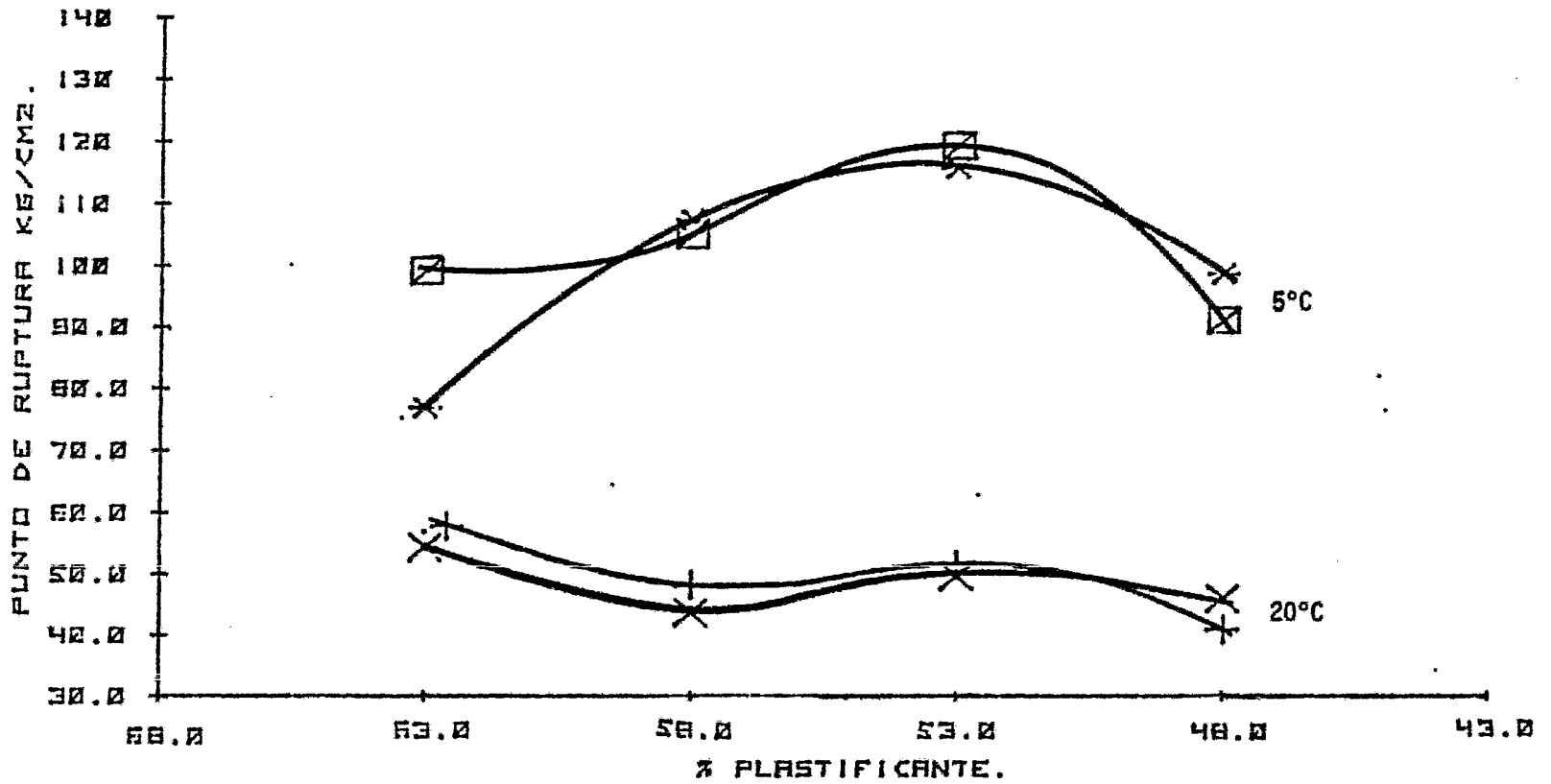
#### 5.3.2.2 PUNTO DE RUPTURA

PUNTO DE RUPTURA A 20°C							
P L A S T I F I C A N T E "A"				P L A S T I F I C A N T E "B"			
63%	58%	53%	48%	63%	58%	53%	48%
56.16	46.11	50.98	41.13	56.89	48.17	51.55	40.94
56.16	45.36	50.37	45.42	54.35	43.67	49.65	46.03

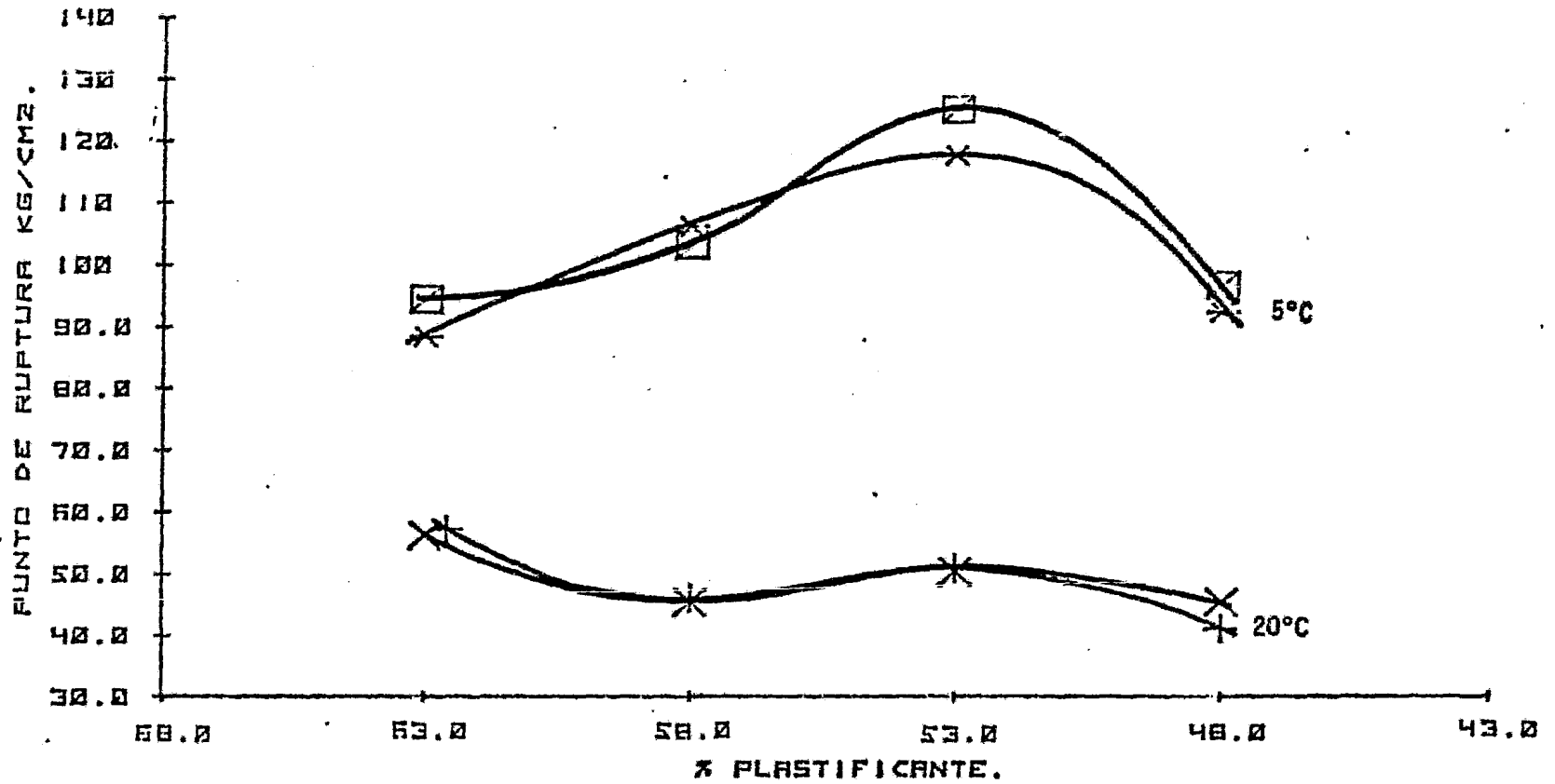
PUNTO DE RUPTURA A 5°C							
P L A S T I F I C A N T E "A"				P L A S T I F I C A N T E "B"			
63%	58%	53%	48%	63%	58%	53%	48%
88.35	106.11	117.66	92.49	76.81	107.34	115.72	98.73
94.48	103.18	125.14	96.79	99.14	104.95	119.26	91.15



PUNTO DE RUPTURA  
PLASTIFICANTE "A"



PUNTO DE RUPTURA  
PLASTIFICANTE "B"

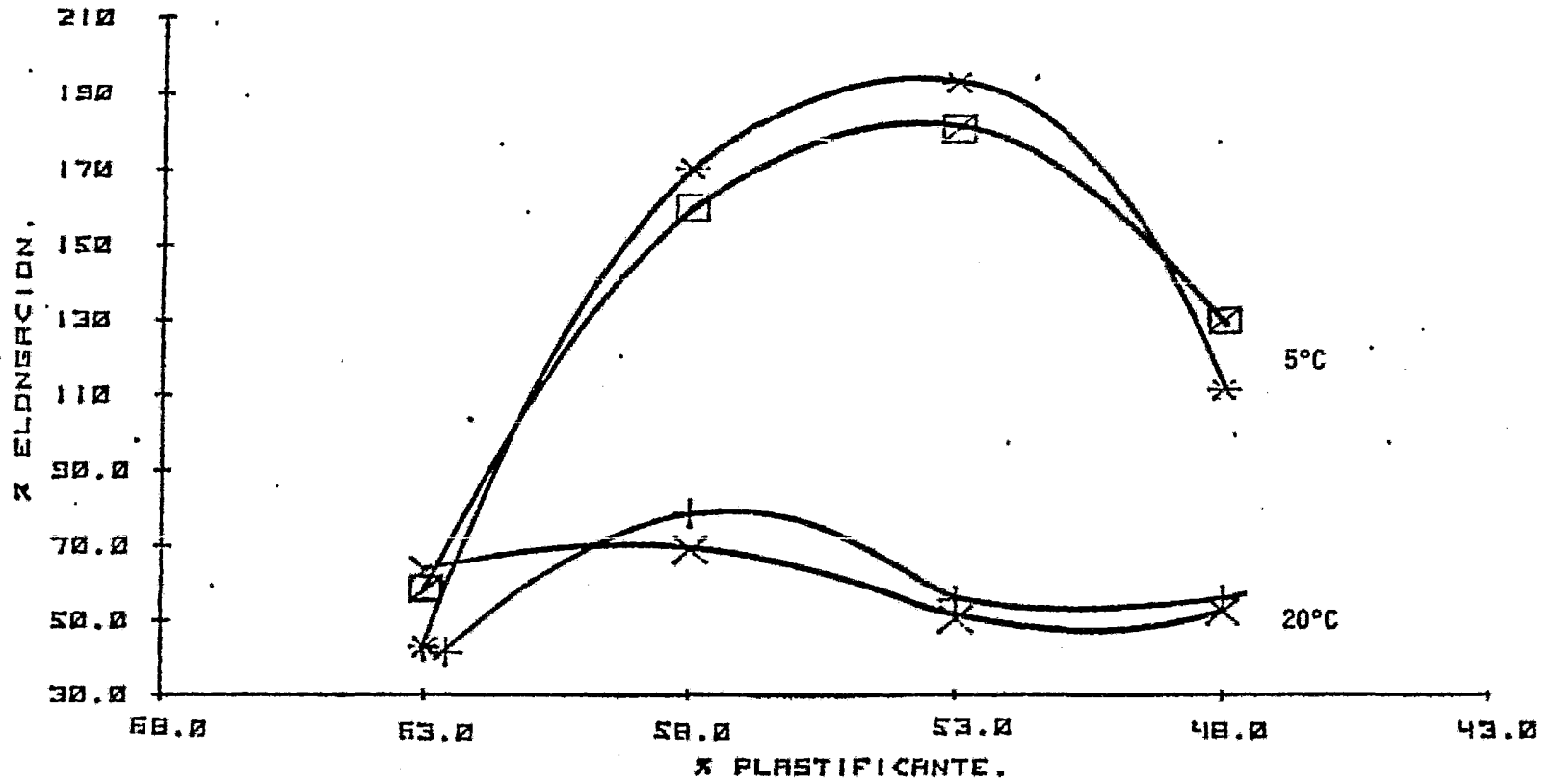


#### 5.3.2.3 PORCIENTO DE ELONGACION

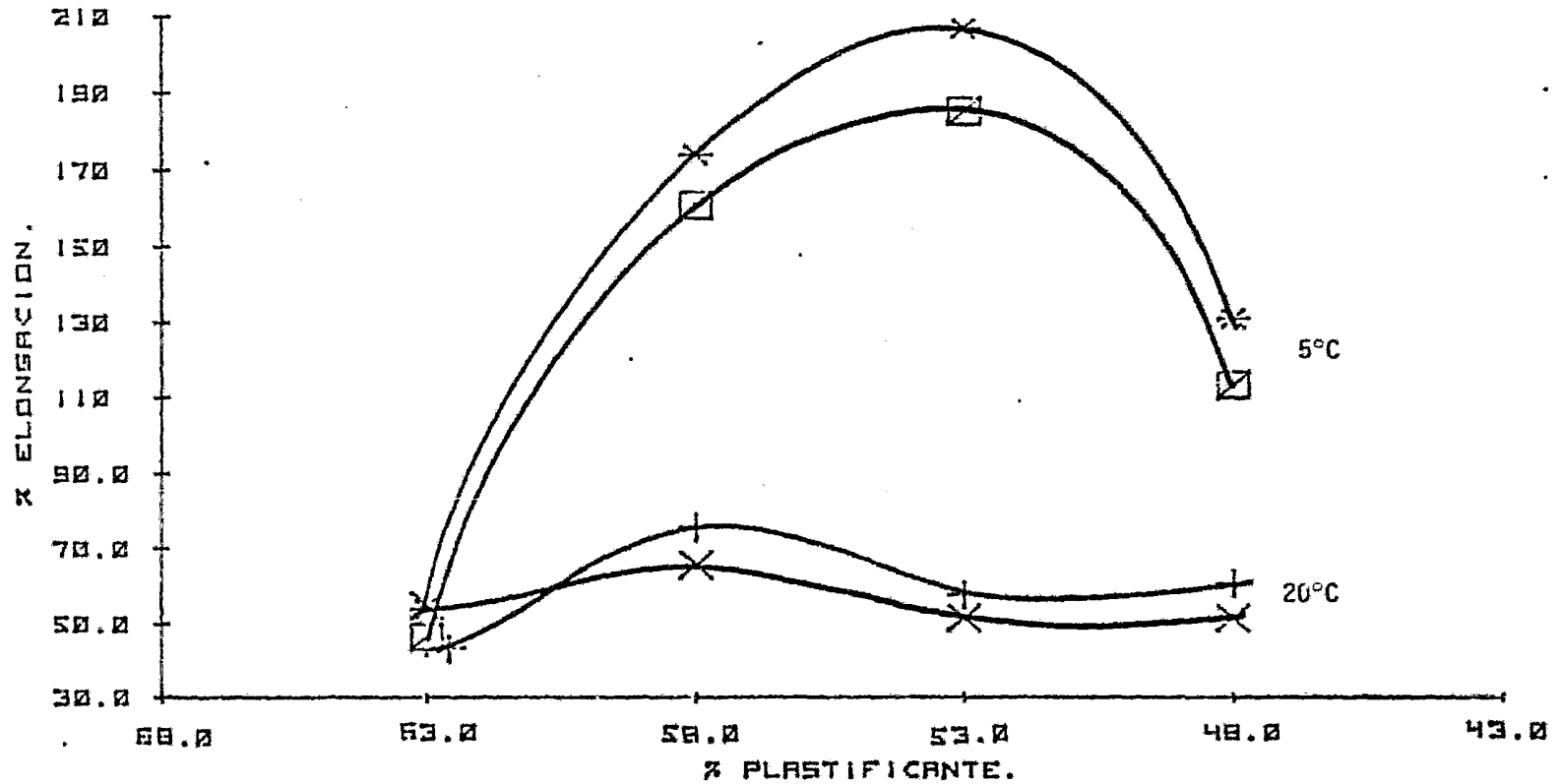
POR CIENTO DE ELONGACION A 20°C							
PLASTIFICANTE "A"				PLASTIFICANTE "B"			
63%	58%	53%	48%	63%	58%	53%	48%
39.82	78.49	55.57	55.83	41.80	75.76	57.75	60.64
63.35	68.88	50.43	52.65	54.93	65.61	51.50	51.37

POR CIENTO DE ELONGACION A 5°C							
PLASTIFICANTE "A"				PLASTIFICANTE "B"			
63%	58%	53%	48%	63%	58%	53%	48%
42.80	170.22	192.99	111.48	53.93	173.77	206.50	130.81
58.52	159.84	180.80	129.97	46.50	160.72	184.84	112.85

POR CIENTO DE ELONGACION  
PLASTIFICANTE "A"



POR CIENTO DE ELONGACION  
PLASTIFICANTE "B"



## VI. CONCLUSIONES

### 1. Caracterización

Se encontró durante el desarrollo del presente trabajo respecto a la caracterización de las resinas que se fabrican en México, por el método de polimerización en suspensión que existe una variación respecto al peso molecular de estas resinas, según sea el fabricante, incluso existe cierta variación dentro de un mismo fabricante en sus diferentes lotes. La norma que se utiliza a nivel industrial para determinación de pesos moleculares es confusa y no representa un parámetro aceptable y confiable para el control de calidad adecuado de la resina, debido a esta variación el consumidor deberá modificar su proceso productivo ó de transformación para mantener un nivel de calidad aceptable. En la realidad esto generalmente no sucede, puesto que en contadas ocasiones el fabricante y/o transformador - llevan un control de calidad adecuado.

Se hace la propuesta de un modelo para conocer pesos moleculares de las diversas resinas, siendo éste una variación del modelo de Mark-Houwink. El modelo se fundamenta en la correlación del peso molecular de diferentes resinas determinando experimentalmente viscosimetría y cromatografía de permeación en gel (Tablas Sección 5.1.3 Modelo Propuesto). Asimismo, se establece una corrección del mismo respecto al volumen hidrodinámico y -- tiempo (Tablas Sección 5.1.3 Modelo Corregido). Las bondades del modelo son:

- No toma en cuenta la dispersidad de la resina
- Alta confiabilidad del modelo 95%
- No es necesario confrontar con determinaciones de peso molecular - por otros medios, debido a la alta confiabilidad del modelo.
- No se requiere fraccionar las muestras

- El tiempo de análisis es el acostumbrado en una prueba rutinaria de control de acuerdo con normas oficiales.

## 2. Fabricación de la película.

Se realizó un plan de trabajo experimental con el objeto de establecer una formulación propia para la utilización de la película dentro de la industria alimentaria, utilizando plastificantes y lubricantes permitidos por la F. D. A., permitiendo llegar a una formulación óptima respecto a propiedades fisico-químicas y mecánicas en función de variables de proceso y variables de operación (Tablas y gráficas sección 5.3.1 y 5.3.2)

Se estudió la diferencia entre dos plastificantes respecto a propiedades mecánicas de la película reportando los resultados en las tablas números 5.3.2.1 , 5.3.2.2 y 5.3.2.3 , así como el comportamiento mecánico de las películas a diferentes temperaturas (0° y 20°C) manteniendo constante la relación resina-plastificante-lubricante dentro de la formulación (Tablas y gráficas sección 5.3.2).

## 3. Proyecciones a futuro

Con los resultados obtenidos experimentalmente es posible llegar a establecer modelos que predigan comportamientos fisico-mecánicos en base exclusivamente a la determinación de propiedades específicas de la mezcla.

Con el diseño experimental propuesto es posible obtener información bastante completa respecto al comportamiento en particular y globalmente de los factores que intervienen en la fabricación de las películas.



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

1. Leimgruber, R.A. Sobre la Toxicidad de los Materiales Plásticos. *Plásticos Universales* 3, p.117 (1980)
2. S.P.P. Dirección General de Estadística. Investigación directa
3. Alarcón, D., Canseco, M.A., García, A. Correlación de Datos Experimentales Viscosimétricos para Resinas de PVC de Fabricación Nacional. Determinación de las constantes de Mark-Houwink (I) Memorias del XV Congreso Latinoamericano de Química p.161 (1982)
4. Delgadillo, G.D.A. Normalización de la Resina de PVC y Determinación de las Variantes de Operación en el Proceso de Manufactura. Tesis (Lic.) Facultad de Química. UNAM (1979)
5. Alarcón, D. IIM-UNAM. Comunicación Personal (1982)
6. Söruik, E.M. The Nordforsk PVC Polymer Characterization. Project. *J. Appl. Polymer. Sci.* 21, pgs. 2769-90 (1977)
7. Uribe, V. M. e Ives, P.M. Los Polímeros, Síntesis y Caracterización. I.P.N. (1980)
8. Anónimo. Reporte Cia. Policyd (1980)
9. Gostin, H. I. and Min, K. W. Process Technology Polyvinyl Chloride (PVC) pgs. 13-21 (1980)
10. Terán, Z. J. Curso de Plásticos y Silicones II. Facultad de Química. UNAM pgs. 45-50 (1979)
11. Nass, L.I. *Encyclopedia of PVC* I pgs. 75-91 M. Dekker, Inc. U.S.A. (1979)
12. RangeI, N. C. IIM-UNAM. Comunicación Personal (1982)
13. *Ibid* 10 pgs. 51-62
14. *Ibid* 9 p.69
15. *Ibid* 10 pgs. 63-64
16. *Ibid* 8

17. Haslam, W.S. Identification and Analysis of Plastics 2nd. Edition ILIFFE Books London pgs. 142-152 (1972)
18. Ibid 7
19. Waters Associates Inc. Liquid Chromatography Packins, Packed Columns and Chemical. Milford, Ma. U.S.A. (1977)
20. Bellido, V. J. Macromoléculas Cuadernos del Instituto de Investigaciones en Materiales 2 UNAM pgs. 62-66
21. Ibid 20 pgs. 62-66
22. American Society for Testing and Materials. Book of ASTM Standars 26
23. Ibid 4
24. Anónimo. Packaging: Films pace new gains in food sector. Modern Plastics International. pgs. 44-45 Enero (1978)
25. Ibid 8
26. Ibid 2
27. Anónimo. Los Envases de PVC para Productos Alimenticios. Plasti-Noticias. pgs. 10-42 Diciembre (1980)
28. Idem 11 pgs. 177-182
29. Waters Associates Inc. Data Module. Preliminary Instruction Manual Milford, Ma. U.S.A. (1979)
30. Ibid 7
31. Bellido, V. J. IIM-UNAM. Comunicación Personal (1982)
32. Ibid 11 pgs. 182-185
33. Ibid 31
34. Waters Associate, Inc.  $\mu$ Styragel. Gel Permeation Chromatography Column. Care & Use Manual. (1980)
35. Billingham, N.C. Molar Mass Measurements in Polymer Science. pgs. 199-233 J. Wiley G.B. (1977)
36. Yau, W.W., Stoklosa, H. J. and Bly, D.A. Calibration and Molecular Weight Calculations in GPC Using a New Practical Method for Dispersion Correction - GPC V2. J. Appl. Polym. Sci. 21 pgs. 1911-1920 (1977)
37. Ogawa, T. and Inaba, T. Comments on Data Treatment in Gel Permeation Chromatography. J. Appl. Polym. Sci. 30 pgs. 2101-10 (1976)

...

38. Cazes, J. XXIX. Gel Permeation Chromatography. J. Chem. Ed. 43  
7-8 (Julio-Agosto) 498-507 (1966)
39. Ibid 19
40. Ibid 29
41. Ibid 5
42. Ibid 20
43. Collins, E.A. Principles of Melt Rheology and Polymer Processing  
with applications to PVC. 52-53 (1981)
44. Ibid 5
45. Menges, G., Berndtsen, N. and Opfermann, J. Policloruro de Vinilo -  
Estructura y Propiedades. Plasticos Universales 2 pgs. 70-74 (1980)
46. Alvarez, G.C. IIM-UNAM Comunicación Personal. (1982)
47. Tecla, J. A. y Garza R.O.A. Teoría, Métodos y Técnicas en la Inves-  
tigación Social. Ediciones del Taller Abierto (1982)