

300618

3

UNIVERSIDAD LA SALLE, A. C.²⁹



ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

CRITERIOS TERMODINAMICOS
PARA SELECCION DE
PIGMENTOS EN
TERMOPLASTICOS
Y SU EVALUACION PRACTICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
FERNANDO HERNANDEZ ESPINOSA

DIRECTOR DE TESIS I.Q. GUILLERMO ALCAYDE L.

FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1988



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

CAPITULO I. INTRODUCCION	11
I.1 OBJETIVOS	18
CAPITULO II. GENERALIDADES	19
II.1 CONCEPTO DEL COLOR	20
II.2 METODOS PARA LA MEDICION DEL COLOR	26
II.2.1 EQUIPOS PARA LA MEDICION DEL COLOR	38
II.2.1.1 COLORIMETRO	38
II.2.1.2 ESPECTROFOTOMETRO	39
II.3 GENERALIDADES DE LOS TERMOPLASTICOS MAS UTILIZADOS.	40
II.3.1 CLORURO DE POLIVINILO (PVC)	41
II.3.2 POLIETILENO (PE)	42
II.3.3 POLIPROPILENO (PP).....	44
II.3.4 POLIESTIRENO (PS).....	45
II.4 TRANSFORMACION DE TERMOPLASTICOS	47
II.4.1 INYECCION	47
II.4.2 SOPLADO	50
II.4.3 EXTRUSION	52
II.4.4. CALANDRADO	52
II.5 GENERALIDADES DE LOS PIGMENTOS	55
II.5.1 CLASIFICACION	55
II.5.2 CARACTERISTICAS GENERALES	58

II.5.3 PROPIEDADES DE LOS PIGMENTOS UTILIZADOS PARA RE - SINAS TERMOPLASTICAS	62
II.6 PROCESOS DE PIGMENTACION	72
CAPITULO III. CRITERIOS TERMODINAMICOS PARA SELECCION DE PIGMENTOS EN TERMOPLASTICOS	
III.1 CRITERIOS DE EQUILIBRIO Y ESPONTANIEDAD	77
III.1.1 LA ENTROPIA Y LA ENERGIA INTERNA	78
III.1.2 LA ENERGIA LIBRE	83
III.1.3 OTROS CRITERIOS DE EQUILIBRIO	87
III.2 TEORIAS DE COMPATIBILIDAD	90
III.2.1 CONCEPTOS DE COMPATIBILIDAD	90
III.2.2 TERMODINAMICA	91
III.3 TEORIA DE HILDEBRAND Y SCATCHARD	94
III.4 PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE TERMOPLASTICOS Y PIG- MENTOS	99
III.5 EVALUACION PRACTICA	102
III.5.1 OBTENCION DE PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE HILDE- BRAND DE LOS TERMOPLASTICOS MAS UTILIZADOS	102
III.5.2 OBTENCION DE PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE HILDE- BRAND DE PIGMENTOS	105
III.5.3 CALCULO DE ΔH_b TOMANDO COMO PARAMETRO PRINCIPAL ($S_1 - S_2$) ¹	118

CAPITULO IV. PROBLEMAS EN LA PIGMENTACION DE TERMOPLAS -	
TICOS	124
IV.1 DISPERSION	125
IV.1.1 TAMAÑO DE PARTICULA	125
IV.1.2 DUREZA DEL PIGMENTO	125
IV.2 RESISTENCIA TERMICA	126
IV.2.1 PUNTOS DE FUSION (MATERIAL PLASTICO Y PIGMENTO) .	126
IV.2.2 MALA SELECCION	127
IV.3 TAMBOREO	127
IV.3.1 EQUIPOS	128
IV.3.2 VOLUMEN DEL TAMBOR	128
IV.3.3 TIEMPO DE TAMBOREO	129
IV.3.4 VELOCIDAD DE PIGMENTACION	129
IV.4 MIGRACION	129
IV.4.1 INCOMPATIBILIDAD QUIMICA	130
IV.4.2 EXCESO DE PLASTIFICANTES	130
IV.4.3 USO DE COLORANTES	130
IV.5 SOLIDEZ A LA LUZ Y A LA INTEMPERIE	131
IV.5.1. CONCENTRACION BAJA DE PIGMENTO	131
IV.5.2 MALA ESTABILIZACION DE LA RESINA TERMOPLASTICA ..	132
IV.6 PROBLEMAS DE EQUIPO	133
IV.6.1 VELOCIDAD	133
IV.6.1.1 VELOCIDAD DE HUSILLO	133
IV.6.1.2 VELOCIDAD DE INYECCION	134

IV.6.2 TEMPERATURA	134
IV.6.3 MOLDES	135
IV.6.4 ANTIGUEDAD DEL EQUIPO	135
IV.7 CONTAMINACION	136
CAPITULO V. TECNICAS ADECUADAS DE PIGMENTACION	137
V.1 SELECCION DE PIGMENTOS PARA CADA TERMOPLASTICO	138
V.2 MICRONIZACION DEL PIGMENTO	139
V.3 TEMPERATURAS APROPIADAS EN LOS PROCESOS DE TRANSFOR- MACION	140
V.4 TECNICAS DE PIGMENTACION	141
V.5 LIMPIEZA ADECUADA DE EQUIPOS EN CAMBIOS DE COLOR ...	146
V.6 PRESECADOS DE MATERIAL	147
V.7 GUIAS PAPA LA IGUALACION DEL COLOR	148
CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	151
CAPITULO VII. BIBLIOGRAFIA	157
APENDICES	162

CAPITULO I

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

Uno de los aspectos de mayor importancia durante el presente siglo, sobre todo en su segunda mitad, lo constituye el gran desarrollo tecnológico industrial, tanto a nivel internacional, como en su nivel nacional.

En el contexto nacional, constituye una de las principales fuentes que generan empleos, y se puede observar su desarrollo con la presencia de nuevas industrias y la consolidación de otras tantas. También se ha observado el aumento de manera considerable del volumen producido, y la gran diversificación en los productos, y el desarrollo que se realiza en todas las áreas de la industria.

Las diferentes empresas que constituyen a toda la industria, se especializan buscando la mejor incorporación de las nuevas tecnologías, para así satisfacer de manera más eficiente las necesidades del mundo actual.

En el desarrollo de la industria nacional, el sector petroquímico tiene vital importancia. Una de las industrias de mayor importancia en la actualidad y que pertenece al sector de la petroquímica secundaria, es la industria de resinas termoplásticas.

A partir de la década de los setentas, se ha observado un gran crecimiento en el consumo de materiales termoplásticos, que ha permitido su aplicación en diversos productos, por ejemplo: tubería, botellas, cables, perfiles, zapatos, automóviles, películas, cajas, juguetes, etc..

Los diversos consumidores de materiales termoplásticos, día con día requieren para su mejor desarrollo y participación, retroalimentarse de las nuevas investigaciones y aplicaciones; conocer las modificaciones efectuadas en materias primas y procesos, así como los avances relacionados con la mercadotecnia y también los aspectos involucrados para la distribución final de los productos.

La industria transformadora de materiales termoplásticos en la actualidad, no solo produce artículos de entretenimiento y de lujo, sin descuidar estos sectores, está presente hoy en día en áreas donde se requieren productos de primera necesidad, ya que participa directamente en la industria de la construcción, en embalajes, así como en mueblería y fabricación de diversos productos del hogar, entre otras de gran importancia.

Es necesario mencionar que gracias a las constantes investigaciones y a los desarrollos efectuados en las diferentes áreas relacionadas con la obtención de resinas termoplásticas, actualmente se puede contar con materiales de primerísima calidad y a precios muy competitivos en relación a los materiales que hoy en día está sustituyendo, como lo son: los metales, la madera, el vidrio, el papel, la cerámica, etc..

Teniendo presente todo lo anterior, la transformación de materiales termoplásticos representa un punto de mucho interés y de cuidado para las diversas industrias de transformación.

El proceso mediante el cual un termoplástico se modifica, de materia prima a artículo final ya definido es muy complejo y a la vez muy versátil.

Existen diversos métodos de transformación de materiales termoplásticos, los cuales van a ser utilizados dependiendo del tipo de artículo el cual se quiera fabricar, el tipo de máquina a utilizar y del tipo de material plástico del que se disponga.

Debido a los avances tecnológicos, actualmente se cuenta con un tipo especial de termoplástico para cada aplicación, ya que no es posible generalizar el uso de un material determinado. Por ello, existen dentro de un mismo tipo de plástico, diversos grados que se pueden utilizar en diversos procesos o para obtener diferentes productos.

Existen diversos procesos de transformación de materiales termoplásticos, siendo los más utilizados:

- Inyección
- Soplado
- Extrusión
- Calandrado

En todos estos procesos hay un factor vital para su posible consumo en el mercado, la estética. Una buena presentación, que cause grata impresión, para ello la industria plástica requiere de diversos aditivos:

Estabilizadores

Modificadores

Antioxidantes

Lubricantes

Pigmentos y colorantes

Lo anterior es utilizado con el objeto de obtener un producto confiable, presentable y funcional, sea cual sea el uso final al que se le destine. Se considera sumamente importante al pigmento, ya que es la sustancia que proporciona el color, pues se ha tomado al mismo como expresión de vida, belleza, alegría, además como se mencionó en líneas anteriores el atractivo que tenga un determinado producto es vital para su posible consumo.

Durante muchos años el hombre dispuso de escasos colorantes, que obtenía directamente de la naturaleza a un costo relativamente alto. Hoy en día, gracias a la síntesis de colorantes y pigmentos, la gama de tonos a nuestro alcance es más rica y económica que nunca.

La industria productora de colorantes y pigmentos, también ha tenido auge en los últimos años y se puede decir, que en nues-

tro país es una industria joven; se entiende por colorante a toda sustancia que proporciona color, de tal manera que existen colorantes y pigmentos cuya diferencia básica es la propiedad de los colorantes a ser solubles, mientras que los pigmentos son dispersables.

Los colorantes y los pigmentos son utilizados en diversas industrias, a continuación se enumeran aquellas donde el volumen de pigmento utilizado es mayor:

- A) Pinturas
- B) Tintas
- C) Plásticos
- D) Campos varios (papel, cosméticos, ceras para calzado, escolares, etc.)

El uso adecuado de materiales colorantes en cada una de estas industrias constituye toda una especialidad. La industria de los plásticos es la que tiene mayores problemas debido a la falta de una buena información; especialmente al aplicar los pigmentos, que se usan en poca cantidad, desde 0.001% hasta usar 1%. En casos excepcionales, como por ejemplo: pigmentar con tonos claros, materiales plásticos muy sucios, la concentración puede llegar hasta un 4%, sin embargo se presentan en dichas condiciones graves problemas de incorporación y de dispersión.

Por el contrario, en industrias como son la de pinturas y la de tintas, se utilizan concentraciones de pigmento mucho mayo-

res que van desde un 5% hasta un 20% en algunos casos, con todo -
ello, se puede comprender el porqué existe poca información.

Todos los factores anteriores, constituyen motivos suficien-
tes para considerarse como un tema de estudio y elaborar una tesis.

Los pasos a seguir para cumplir con el desarrollo de este trabajo,
son:

- a) Investigar en diversas industrias transformadoras de mate-
riales termoplásticos.
- b) Realizar entrevistas, así como efectuar visitas a los fa-
bricantes de pigmentos puros, lo mismo que con mezcladores
o igualadores de pigmentos para plásticos en México.
- c) Efectuar en laboratorios de transformación de termoplás-
ticos, principalmente en su proceso de pigmentación, di-
versos trabajos técnicos para su evaluación.
- d) Investigar y consultar información técnica relacionada -
con pigmentos puros y resinas termoplásticas.
- e) Consultar libros técnicos especializados para poder adap-
tar una teoría de solubilidad, a fin de verificar la com-
patibilidad de los materiales en cuestión.

I.1 OBJETIVOS.

Los objetivos fundamentales de este trabajo se enuncian a continuación:

1. Presentar aspectos generales de la teoría del color.
2. Mostrar las familias de pigmentos más utilizadas en el área de los termoplásticos.
3. Presentar con ayuda de la termodinámica, una teoría que muestre los parámetros que definan la factibilidad de formar una solución de pigmento o pigmentos en la matriz polimérica y corroborarlo mediante evaluaciones prácticas con los pigmentos más usuales.
4. Dar a conocer los criterios termodinámicos que sirvan para seleccionar pigmentos a ser utilizados en termoplásticos.
5. Calcular algunos parámetros de solubilidad para termoplásticos y pigmentos.
6. Definir en base a los parámetros de solubilidad obtenidos, aquellos pigmentos que tengan mejor compatibilidad con algunos termoplásticos específicos.

CAPITULO II

GENERALIDADES.

II.1 CONCEPTO DEL COLOR.

Para poder entender la pigmentación de resinas termoplásticas se tiene que hacer un análisis de lo que es el color, principal característica que proporciona un pigmento a las resinas termoplásticas. De tal manera, es necesario recurrir a ciertos conceptos físico-fisiológicos y químicos, para poder tener una mejor definición del color.

Una de las de las definiciones de color que más se ha utilizado es:

La impresión que causa en la retina del ojo la luz reflejada por los cuerpos.

A continuación se realizará un breve análisis donde se podrá entender, porque el color está relacionado con las ciencias anteriormente mencionadas.

1. Física del color.

La luz y el color son inseparables, el color es luz y esta es energía visible radiante, su espectro está situado en el intervalo de la banda espectral, entre el ultravioleta y el infrarrojo, está comprendido entre los 400 y 700 nanómetros.

Cada rayo de luz que llega en forma de luz blanca se descompone en una serie de colores con longitudes de onda diferentes (Fig. II.1). Cuando ese rayo de luz toca algún objeto parte de la radiación es reflejada, parte absorbida y también transmitida. De lo an-

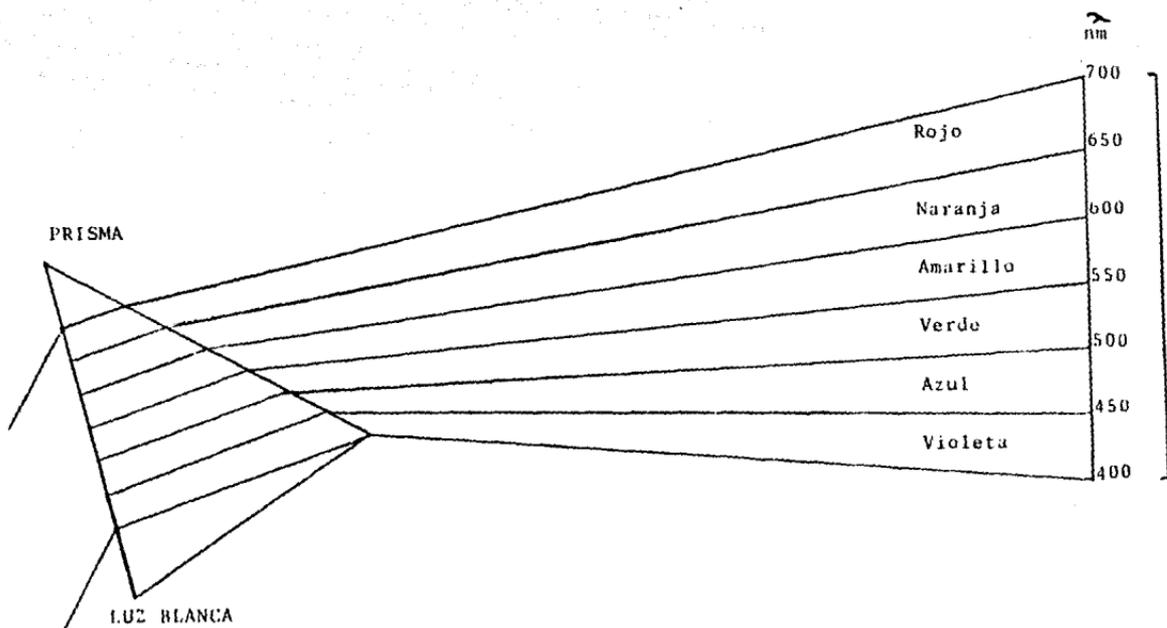


FIGURA II.1 DESCOMPOSICION DE UN RAYO DE LUZ BLANCA
AL PASAR A TRAVES DE UN PRISMA.

terior se entiende que los objetos no tienen color por sí mismos, si no que los visualizamos debido a que la luz reflejada por éstos, va hacia nuestros ojos (Tabla II.1).

La medida, forma y color de los objetos se determina por el mecanismo de la visión. El color reflejado por cualquier objeto depende tanto de la pigmentación de éste como de la naturaleza - del pigmento. La luz puede ser únicamente reflejada en aquellas - porciones del espectro que están presentes en la fuente luminosa.

2. Química del color.

El porcentaje de luz reflejada a diferente longitud de onda - en el espectro visible, depende de la composición química de la - superficie y no de la cantidad de luz incidente.

Los productos químicos orgánicos e inorgánicos que se usan co - mo pigmentos tienen una propiedad en común:

* ABSORBEN LA LUZ EN FORMA SELECTIVA *

Cuando los electrones vibran a frecuencias superiores a las de la luz visible se absorbe únicamente luz ultravioleta, cambios lige - ros en la estructura molecular ocasionan que las ondas luminosas - de baja frecuencia sean absorbidas y se producen otros colores. En el capítulo 3 de este estudio se podrá observar, como ligeros can - bios en la estructura provocan cambios de color.

TABLA II.1

	***** ***** ***** ***** ***** *****	ONDAS RADIO.TU. ETC.	
	***** ***** ***** ***** *****	ONDAS HERTZIANAS	
	***** ***** ***** ***** *****	INFRARROJAS	
750 nm.			RUBI
700 nm.		ROJO	CARMEI ESCARLATA
650 nm.			BERMELLON
600 nm.		NARANJA	CARNIO MAR. CARNIO CL. CIBONO
		AMARILLO	AM. VERDE VDE. AMARILLO
550 nm.		VERDE	ESMERALDA VDE. TURQUESA
500 nm.			TURQUESA CORALTO
		AZUL	CIANICO INDIGO ULTRAMAR
450 nm.			VIOLETA COB.
400 nm.		VIOLETA	PURPURA
	***** ***** ***** ***** ***** *****	ULTRAVIOLETA	
	***** ***** ***** ***** *****	RAYOS X	
	***** ***** ***** ***** *****	RAYOS GAMMA	
	***** ***** ***** ***** *****	RADIAC. COSMICAS	

BANDA ESPECTRAL VISIBLE CON LONGITUD DE ONDA EN NM. Y
RADIACIONES INVISIBLES PARA EL OJO HUMANO.

3. Fisiología del color.

El color es una sensación de tipo personal y es el resultado de la cantidad de estímulos producidos en el ojo por diferentes partes del espectro o por mezclas de éste.

El ojo solo capta la luz reflejada cuya longitud de onda cae dentro del intervalo de espectro visible.

El mecanismo de visión o de captación de luz se trata a continuación:

Se produce una imagen óptica en la retina del ojo, es decir la luz reflejada por un objeto, es impresa en un panel de células fotosensitivas que son parte de la retina. La córnea es un elemento primordial de enfoque en el ojo, pero la percepción de la imagen de un objeto se logra en el cristalino.

Después esa imagen óptica debe convertirse en un patrón de impulsos nerviosos, que se logra por conos y bastones (células fotosensitivas) localizadas en la parte posterior de la retina.

Las señales de color en la forma de rápidas sucesiones de impulsos nerviosos para estímulos fuertes y menos rápido para débiles, son mandadas de los conos a los centros nerviosos del cerebro.

Por último los impulsos nerviosos dejan al ojo por medio del nervio óptico. Los impulsos probablemente son formados dentro de un patrón en la corteza cerebral, el cual da la información del contenido de brillo y color de cada elemento de la imagen. (Fig. II.

2).

Durante la travesía,
algunas radiaciones son
deflectadas o absorbidas
por la materia.

Fuente incandescente de radiaciones
electromagnéticas.

Los objetos absorben algunas
radiaciones y reflejan otras.

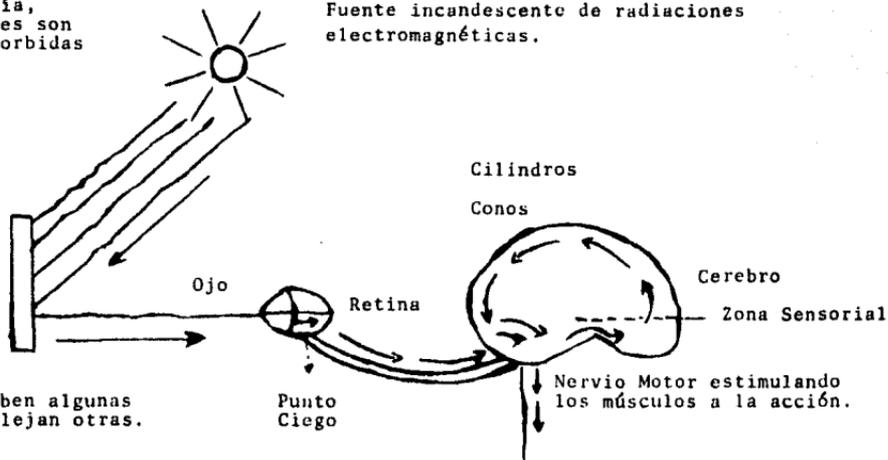


FIGURA II. 2 MECANISMOS DE LA VISION.

II.2 METODOS PARA LA MEDICION DEL COLOR.

El color está asociado con la longitud de onda, por lo tanto podrá medirse fácilmente mediante un espectrofotómetro que pueda obtener lecturas de reflectancia en una banda de longitudes de onda entre 400 y 700 nanómetros. Se pueden observar las curvas para cada determinado color en las figuras II.3 a II.9 .

COLOR	(LONG. DE ONDA)
	(nanómetros)
Violeta	380 - 450
Azul	450 - 495
Verde	495 - 570
Amarillo	570 - 590
Naranja	590 - 620
Rojo	620 - 750

1 nanómetro (nm) = 10^{-6} mm. = 10^{-5} cm.

Se utilizan algunos sistemas colorimétricos, los más importantes se describirán a continuación :

a) Munsell.

Se basa en la representación del espacio del color, en coordenadas cilíndricas. Consta aproximadamente de 1500 fichas de colores. Se agrupan en el "Munsell book of color", y a cada una se le asigna un número según su matiz, saturación e intensidad luminosa. Los cambios de color entre ficha y ficha son totalmente discontinuos, lo que origina que no sea posible realizar mediciones instrumentales de color.

b) Coordenadas modificadas de Adams.

Es un método actualmente muy utilizado por los aparatos de medición de color como los son los espectrofotómetros.

En este método se utilizan tres variables las cuales se representan en tres dimensiones:

L representa la blancura.

a y b representan cromacidad.

L = 100 blanco

L = 0 negro

a > 0 rojo

a < 0 verde

b > 0 amarillo

b < 0 azul

Con este método se pueden obtener medidas de color entre muestra y su estándar; así como sus diferencias en forma de ΔL , Δa y Δb , en un espectrofotómetro se obtiene la diferencia total de color como ΔE .

Su expresión matemática es:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

L, se mide en 100 unidades NBS, significa que una unidad de diferencia de color en cualquier sitio del espacio de color, es idéntica para el ojo humano promedio a una unidad de cualquier otro sitio espacio de color sin importar, si es a lo largo del eje L -L, a-a, o b-b (Figura II.10).

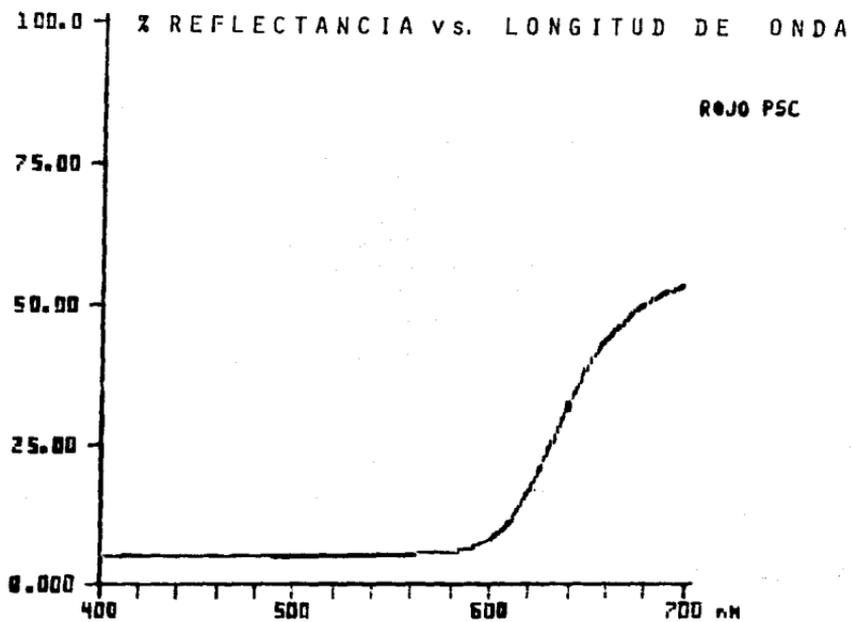


FIGURA II. 3

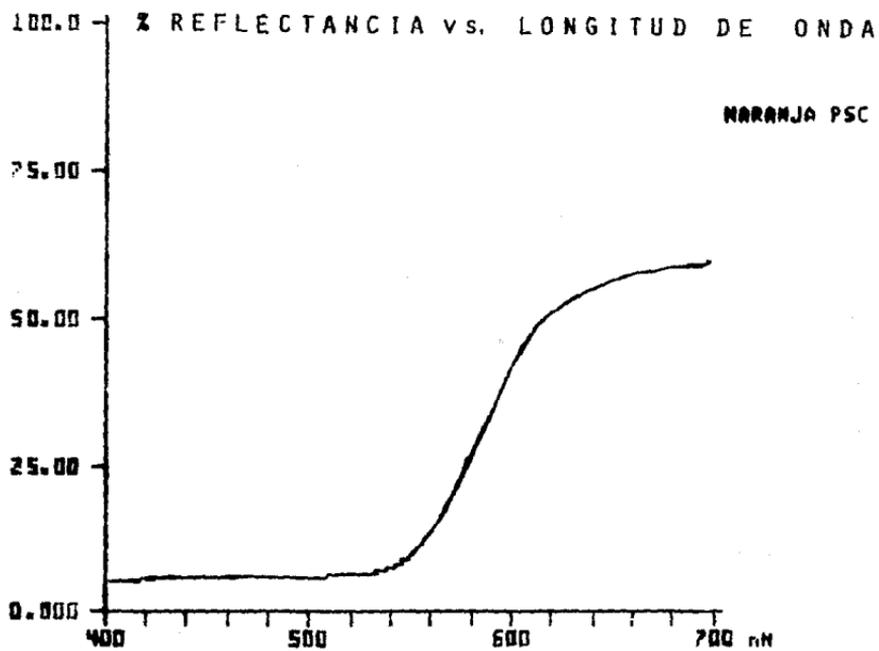


FIGURA II. 4

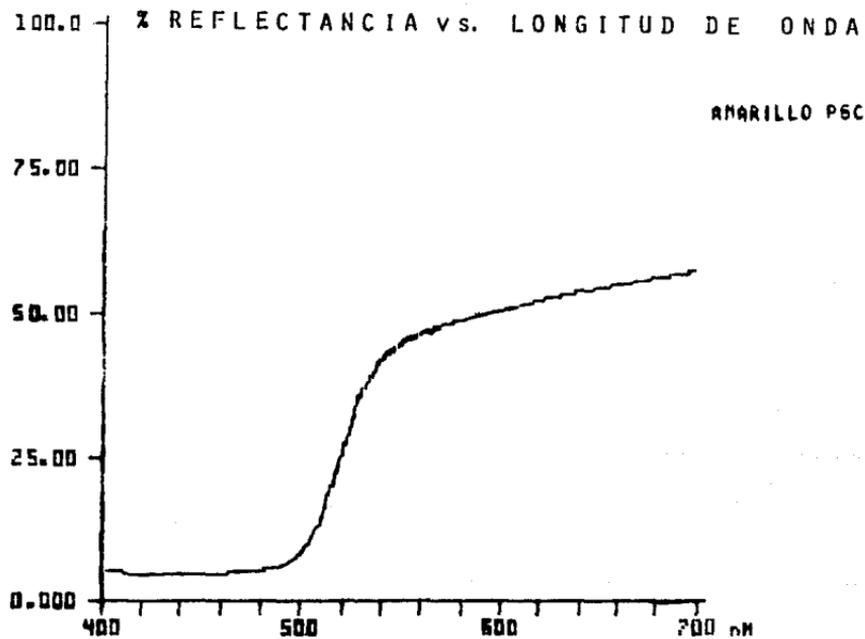


FIGURA II. 4b

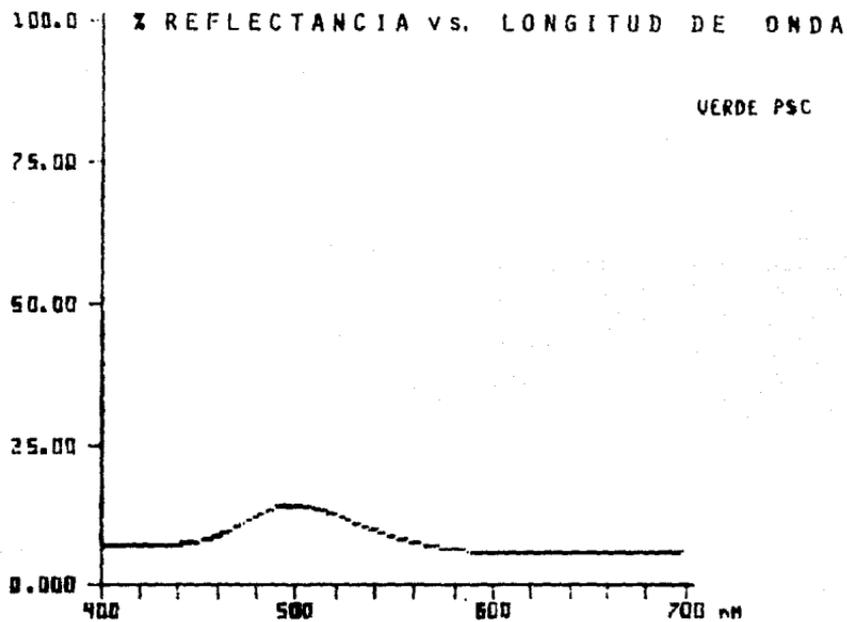


FIGURA 11. 5

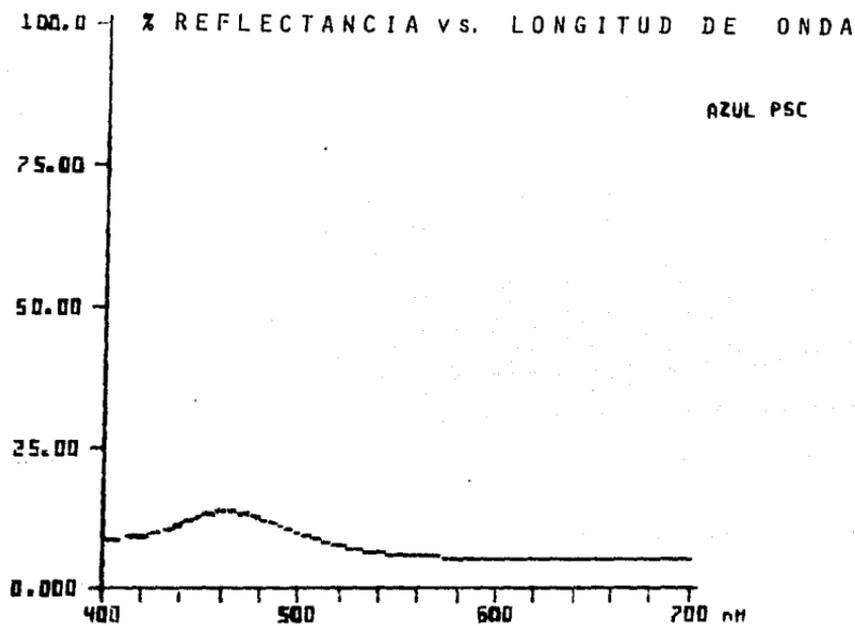


FIGURA II. 6

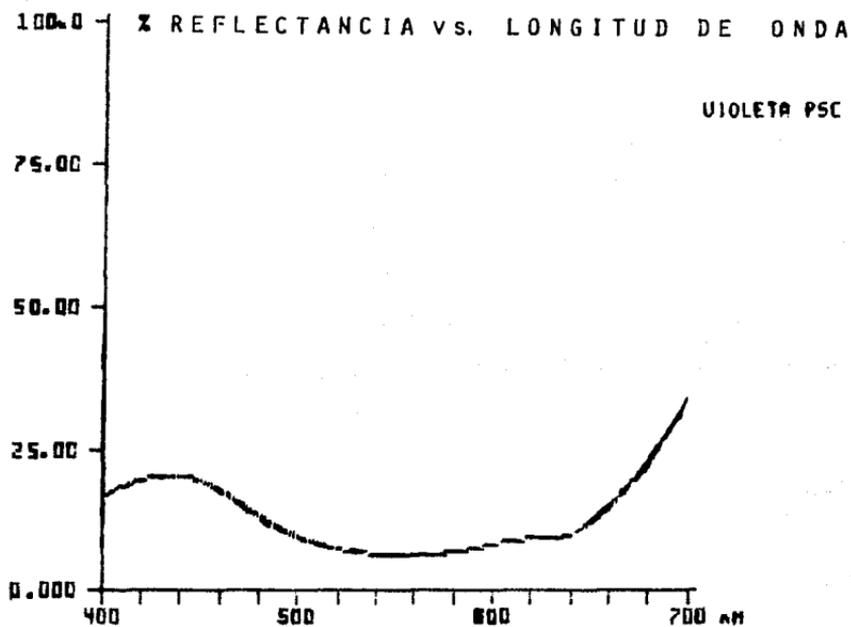


FIGURA II. 7

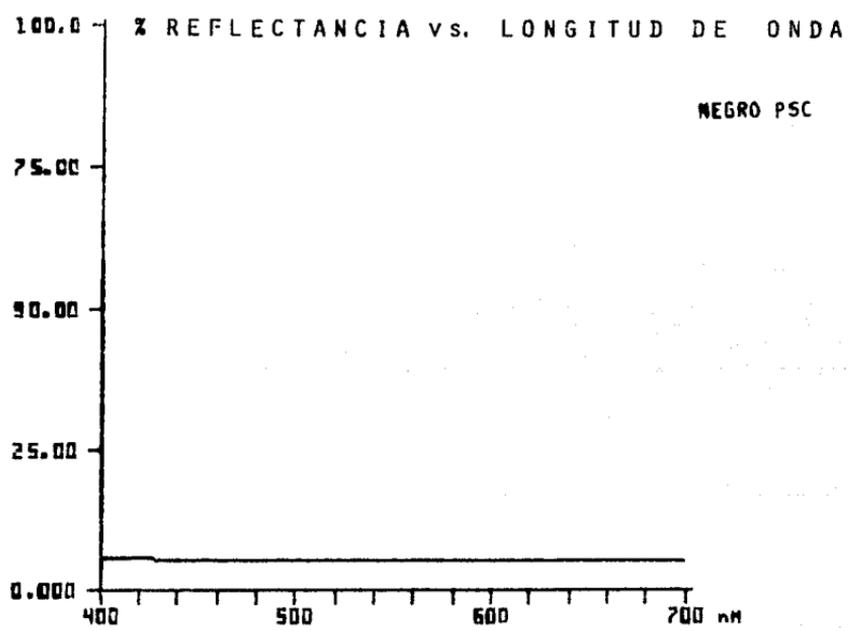


FIGURA II. 8

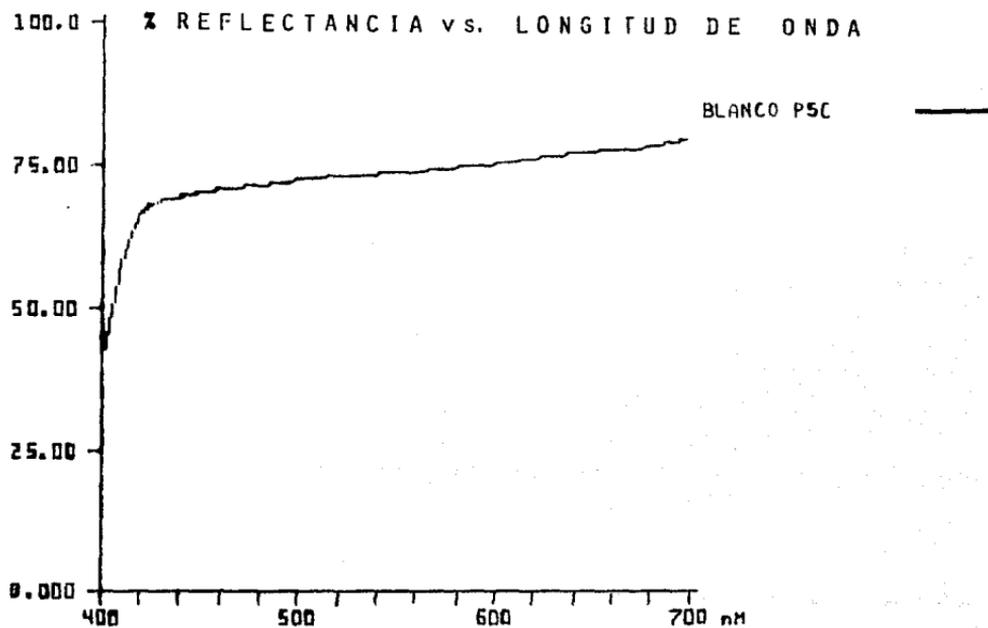


FIGURA II. 9

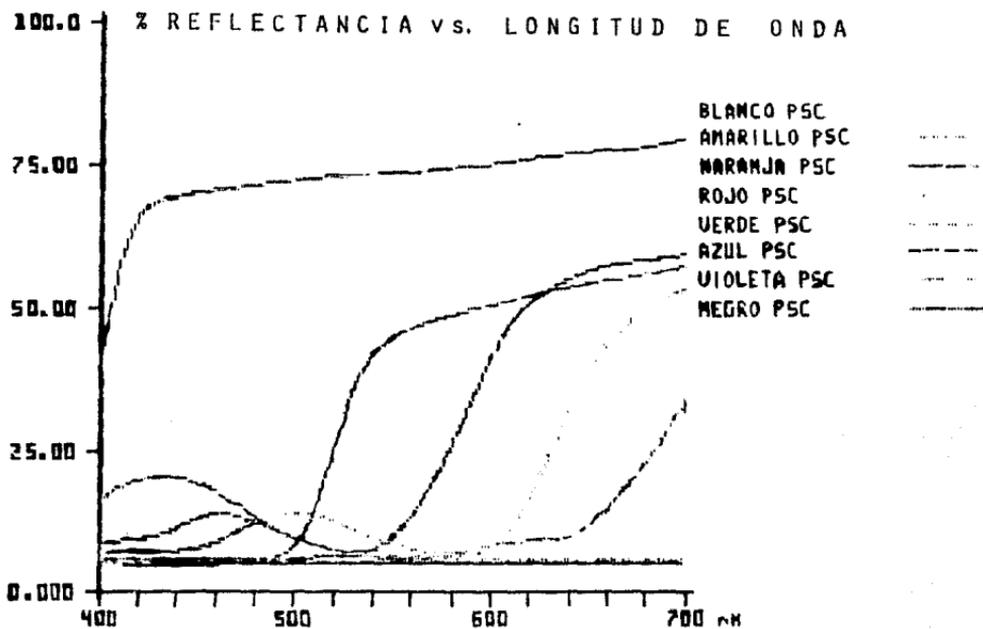


FIGURA II. 9b

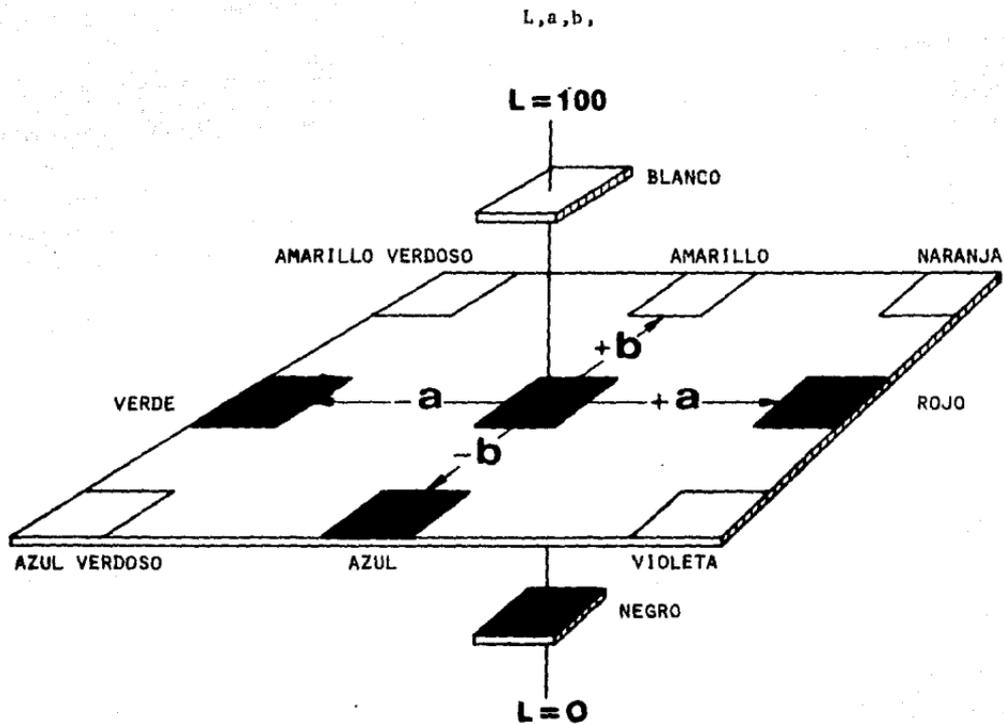


FIGURA. 11. 10

II.2.1 EQUIPOS PARA LA MEDICION DEL COLOR.

Todos los fotómetros y espectrofotómetros constan de los siguientes elementos.

1. Fuente de radiación (constante).
2. Sistema óptico (monocromadores, prismas, filtros, etc.)
3. Celdas para muestras.
4. Sistema detector.

II.2.1.1 COLORIMETRO .

Son los aparatos más sencillos y su distribución básica es:

Fuente de radiación ----> diafragma ----> filtro ----> celda ----> detector

El diafragma tiene la finalidad de controlar la intensidad luminosa, obteniendo un haz de luz paralela, la que se controla utilizando filtros o monocromadores.

Filtros: son sistemas absorbentes que tienen una transmisión apreciada en algún dominio del espectro emitido por la fuente de radiación.

Monocromadores: son sistemas dispersivos, por ejemplo: una red de difracción, al pasar un haz de luz a través de estrechas rendijas y espejos, consiguiendo un haz de luz con longitud de onda específica.

II.2.1.2. ESPECTROFOTOMETRO .

Su distribución es prácticamente la misma que el colorímetro, solo que en lugar de usar filtros, se utilizan prismas los cuales proporcionan una gama de haces de luz con longitud de onda bien de finidas.

Fuente de radiación ----> control de intensidad ---->prisma---->celda----> detector

Para los estudios de absorción se usa una fuente de radiación que emita un espectro continuo sobre un intervalo de longitudes de onda, tan grande como sea posible. De 350-1300 nm. se utilizan lámparas incandescentes con bulbo de vidrio. En la región ultravioleta se usan lámparas de hidrógeno con bulbo de cuarzo, en el infrarrojo se usan lámparas de mercurio o deuterio.

Las celdas son normalmente de vidrio, excepto en el ultravioleta donde son de cuarzo. Como detectores se utilizan celdas fotoeléctricas que operan transformando energía luminosa que reciben, en energía eléctrica variando la transformación de acuerdo con la luz recibida.

Como se mencionó con anterioridad los espectrofotómetros actualmente son muy utilizados en control de calidad para la fabricación de pinturas, tintas, textiles o artículos de plástico, proporcionando entre muestras y estándar la diferencia de color total ΔE y otorgando además la curva típica del color en coordenadas de reflectancia contra longitud de onda.

II.3 GENERALIDADES DE LOS TERMOPLASTICOS MAS UTILIZADOS

A pesar de la extensa variedad de productos plásticos, éstos se dividen en dos grandes grupos:

- 1) Plásticos termoplásticos.
- 2) Plásticos termofijos o termostables.

Los termoplásticos se constituyen por macromoléculas monodimensionales y filiformes, separadas entre sí.

Existen diversos métodos para trabajar y pigmentar los materiales termoplásticos y termofijos, siendo la temperatura de proceso uno de los factores que determina el método.

Los materiales termofijos son polímeros entrecruzados tridimensionalmente durante su fabricación. En su moldeo hay reacciones químicas ocasionadas por iniciadores o por la aplicación de temperatura y presión, dichas reacciones producen macromoléculas entrecruzadas. Algunas de sus ventajas son:

- a) Estabilidad térmica alta.
- b) Alta resistencia a la deformación.
- c) Alta rigidez y dureza.
- d) Propiedades eléctricas aislantes.
- e) Peso ligero.

La principal diferencia existente entre termoplásticos y termofijos es que los primeros se funden o reblandecen con el calor y son permanentemente infusibles, mientras que los termofijos una vez endurecidos por la acción del calor, la presión y la catálisis no es posible reblandecerlos aunque se apliquen altas temperaturas, así-

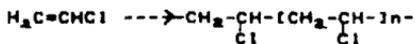
como tampoco se puede destruir su estructura molecular con algún solvente orgánico. Además los termoplásticos al sobrepasar la temperatura de la zona de reblandecimiento, pueden moldearse plásticamente volviendo a su estado sólido al enfriarse, es decir pueden ser reprocesados y aunque la teoría dice que esto se puede repetir infinidad de veces, la práctica lo limita ya que el esfuerzo térmico excesivo modifica fuertemente las propiedades originales del material.

Como conclusión se puede decir que un plástico en general es un polímero moldeable.

A continuación se hará mención a los termoplásticos de uso industrial importante como son: El polietileno, el polipropileno, el poliestireno y el cloruro de polivinilo.

II.3.1 CLORURO DE POLIVINILO (PVC) .

El material de partida para la obtención del cloruro de polivinilo es, el cloruro de vinilo monómero. Su polimerización se realiza de acuerdo con el siguiente esquema:



n: aprox. 1000 - 2100 unidades.

Su temperatura de proceso es de 140 - 190 °C normalmente.

El peso molecular medio de los tipos comerciales de PVC se encuentra entre 60000 y 130000 unidades. Los de bajo peso molecular, se caracterizan por su fácil transformabilidad y los de alto peso molecular poseen mejores propiedades mecánicas y no son difíciles -

de transformar.

El cloruro de polivinilo puede polimerizarse por los siguientes métodos:

1.) Polimerización en masa.

El monómero puro se polimeriza por la acción de catalizadores resultando un producto polímero sólido.

2.) Polimerización en solución.

Se polimeriza el monómero disuelto en disolvente (en dicho disolvente suelen ser solubles el monómero y el polímero).

3.) Polimerización en emulsión.

El monómero se mantiene finamente disperso en medio acuoso, mediante emulsionantes adecuados y posteriormente el polímero. Finalizada la reacción el polímero puede ser separado por varios métodos y prepararse en forma pulvulenta.

4.) Polimerización en suspensión.

Prácticamente es una polimerización en masa en pequeño. El monómero se polimeriza en dispersiones acuosas provistas de coloides protectores. El polímero se presenta en forma de gotas se sedimenta y se solidifica formando un granulado que fluye con facilidad.

Por último cabe mencionar que además de homopolímeros, hay también copolímeros (dos unidades monoméricas distintas), denominados frecuentemente cloruro de polivinilo de plastificación interna. La plastificación tanto interna como externa y la cantidad de plastificante empleada reduce la estabilidad dimensional al calor del cloruro de polivinilo.

II.3.2 POLIETILENO (PE).

Se obtienen básicamente dos tipos de polietileno:

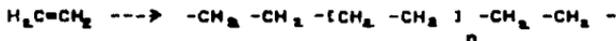
- 1) Polietileno de baja densidad (PEBD).
- 2) Polietileno de alta densidad (PEAD).

El polietileno de baja densidad (de alta presión) se obtiene polimerizando (según el procedimiento de ICI), etileno gaseoso en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno como catalizador a una presión de 2000 atmósferas y a una temperatura de 200 °C en fase gaseosa.

Las macromoléculas de este polietileno forman cadenas largas muy ramificadas, siendo las cadenas laterales, a su vez, también largas.

Por el contrario el polietileno de alta densidad, obtenido en el procedimiento de baja presión el etileno se polimeriza mediante catalizadores organometálicos que contienen titanio y aluminio. Estos sistemas de catalizadores permiten trabajar con poca o ninguna presión y a temperaturas moderadas en disolventes. Las macromoléculas del polietileno de alta densidad son lineales en alto grado y cristalinas. También se tiene el polietileno de mediana densidad que es una mezcla de los anteriores. En la polimerización de polietileno se requiere agregar absorbedores de luz ultravioleta, así como antioxidantes para su estabilización adecuada.

La polimerización del etileno la ilustra el siguiente esquema de reacción:



n: Desde 2000 - 40000 unidades.

El peso molecular del polietileno utilizable técnicamente está -
comprendido entre 50000 y más de 1000000.

Se puede procesar entre 170 a 250 °C los grados normales.

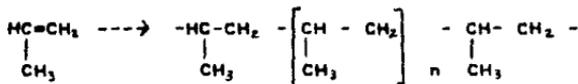
Es importante mencionar que existen otras variables que proporcio-
nan características específicas para un cierto uso y que son:

Tamaño y distribución del peso molecular, fluidez, resistencia al
flujo.

II.3.3 POLIPROPILENO (PP) .

Al igual que el polietileno el polipropileno es una poliolefi-
na de gran utilidad en la actualidad. Es un polímero cristalino -
que se procesa entre 180 y 300 °C aprox.. Dependiendo si es homo,
copolímero o reforzado.

Paralelamente a la polimerización del etileno puede representarse
la del propileno:



n: 7500 - 18000 unidades aprox.

Los pesos moleculares medios oscilan entre 300000 y 750000.

Como se observa todos los grupos metilos se sitúan de un mismo la-
do de la cadena principal, por lo que es un polímero isotáctico.

Los polímeros pueden ser:

- a) Isotácticos: todos los grupos de un mismo lado.
- b) Sindiotáctico: los grupos alternados de un lado a otro.
- c) Atáctico: los grupos están desordenados.

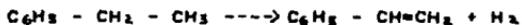
II.3.4 POLIESTIRENO (PS) .

El estireno es un hidrocarburo aromático líquido e incoloro - que muestra una tendencia a polimerizarse. El proceso comercial de obtención del estireno más usado hoy en día se basa en dos reacciones:

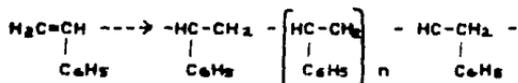
En la primera se forma etilbenceno por alquilación del benceno con etileno:



En la segunda reacción se obtiene el estireno por deshidrogenación catalítica del etilbenceno:



La polimerización se obtiene como sigue:



n: 1500 - 2500 aprox.

El peso molecular medio es de 150000 - 250000 .

La temperatura de proceso varía entre 175 y 300 °C .

La polimerización es relativamente fácil utilizando calor y dependiendo del proceso un catalizador, generalmente algún peróxido orgánico. Los procesos de obtención de los polímeros de obtención de polímeros de estireno son los siguientes:

- a) En masa.
- b) En solución.
- c) En suspensión.
- d) En emulsión.

Los polímeros de estireno que se fabrican y aplican en escala industrial en la actualidad son los siguientes:

1.) Poliestireno de uso general (PS) o (PSC).

Homopolímero, posee rigidez y estabilidad dimensional, transparencia, facilidad de moldeo y buenas propiedades dieléctricas.

2.) Poliestireno expansible (EPS).

Utilizado como aislante térmico por tener bajo factor de conductividad térmica, también usado como material de empaque.

3.) Copolímero estireno-butadieno (SB).

(Medio o alto impacto), tienen resistencia al impacto, brillo y un color blanco que permite una gran variedad de coloraciones.

4.) Copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN).

Gracias al acrilonitrilo se produce gran cohesión por lo que las propiedades mecánicas y térmicas son mejores que el del uso general. También posee mejor resistencia química.

5.) Terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

Posee alta rigidez, resistencia al impacto y estabilidad a los cambios de temperatura.

II.4 TRANSFORMACION DE TERMOPLASTICOS.

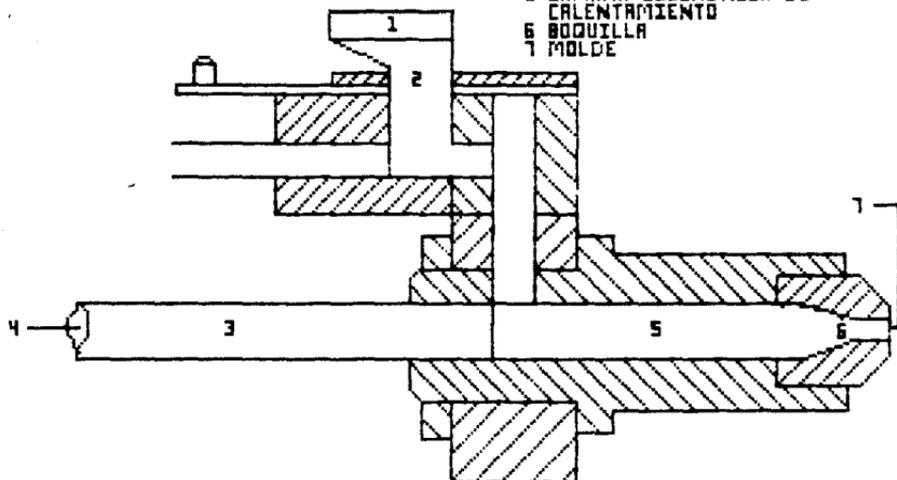
Los termoplásticos obtenidos por polimerización suelen encontrarse en estado de polvo o de masa fundida. Su elaboración posterior se realiza después de haber incorporado productos auxiliares de transformación, estabilizadores, colorantes, pigmentos y otros aditivos. La distribución homogénea de estos componentes se realiza en mezcladores rápidos, o cuando la mezcla deba tener lugar por encima de la temperatura de reblandecimiento del plástico, mediante cilindros mezcladores, extrusionadores, amasadores, etc.. A continuación se hará mención a aquellos procesos de transformación de termoplásticos más utilizados.

II.4.1 INYECCION .

La inyección es uno de los procedimientos más importantes de transformación de plásticos, tanto de termoplásticos como de termoestables, en este caso a partir de la década de los 70 . Aproximadamente un 40 % de todos los termoplásticos se transforman por este procedimiento, que ofrece la ventaja de permitir la fabricación rentable de una cantidad ilimitada de piezas, con un acabado pequeño o casi nulo.

En la inyección, el granulado se introduce en un cilindro caliente, donde funde y seguidamente se inyecta, mediante un émbolo (inyectora a pistón) como se representa en la fig.II.11 o tornillo sinfín que simultáneamente actúe de émbolo (inyectora de husillo-pistón), el cual se muestra en la figura II.12 en un molde situado a la salida del cilindro.

- 1 TOLVA DE ALIMENTACION
- 2 DEPOSITO DE RESINA
- 3 CILINDRO HIDRAULICO (PISTON)
- 4 PRESION HIDRAULICA
- 5 CAMARA CILINDRICA DE CALENTAMIENTO
- 6 BOQUILLA
- 7 MOLDE

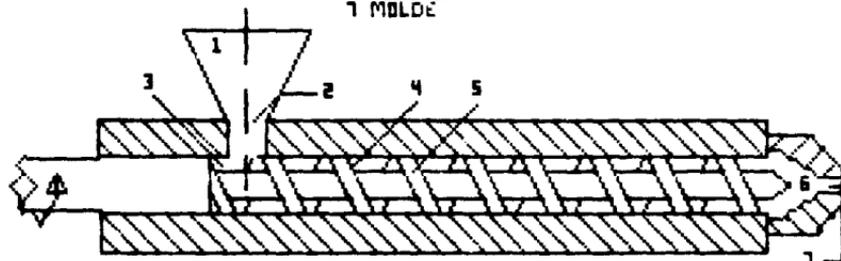


UNIVERSIDAD LA SALLE	FERNANDO HERNANDEZ E.
----------------------	-----------------------

TESIS PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA

FIG. 11.11 INYECTOR A PISTON.

- 1 TOLVA DE ALIMENTACION
- 2 DEPOSITO DE RESINA
- 3 ZONA DE CALENTAMIENTO Y COMPRESION
- 4 ZONA DE PLASTIFICACION
- 5 HUSILLO O TORNILLO SINFIN
- 6 BOQUILLA
- 7 MOLDE



UNIVERSIDAD LA SALLE	FERNANDO HERNANDEZ E.
----------------------	-----------------------

TESIS PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA

FIG. 11.12 INYECTORA A HUSILLO-PISTON.
--

Las presiones aplicadas al émbolo pueden ir de 10000 a 30000 psi. Ciclos de 10 - 30 segundos son comunes para obtención de piezas - moldeadas. Actualmente aproximadamente el 80% de las máquinas de moldeo por inyección, son máquinas de tornillo alternativas en las que el plástico de alimentación es plastificado (reblandecido por calentamiento y mezcla), mediante el husillo.

II.4.2 SOPLADO .

El soplado es un procedimiento que se aplica principalmente - en la fabricación de artículos de envasado y cuerpos huecos técnicos, que han adquirido gran importancia económica, debido a las amplias posibilidades de utilización del polietileno, polipropileno y del cloruro de polivinilo (Fig. II.12 b).

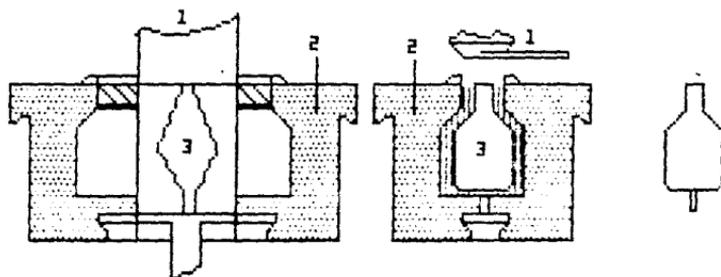
Existen básicamente dos métodos para el soplado.

1) Por extrusión: Consiste en extruir (producir longitudes continuas de material moldeado) el material en forma de tubo, éste se coloca en un molde frío y se le introduce aire a presión, para que tome la forma del molde.

2) Por inyección: Es un proceso similar al anterior con la diferencia de que se fabrica la pre-forma en un molde de inyección, se enfría hasta una temperatura dada y por último se sopla en un molde de formada; en este caso solo se pueden producir piezas pequeñas - ocasionado por lo difícil que resulta inyectar - preformas largas y delgadas para botellas.

PARISON EXTRUIDO MOLDE ABIERTO

MOLDE CERRADO

BOTELLA ACABADA,
SACADA DEL MOLDE

1 EXTRUSOR
2 MOLDE
3 PLASTICO

UNIVERSIDAD LA CALLE FERNANDO FERNANDEZ F.

TESIS PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA

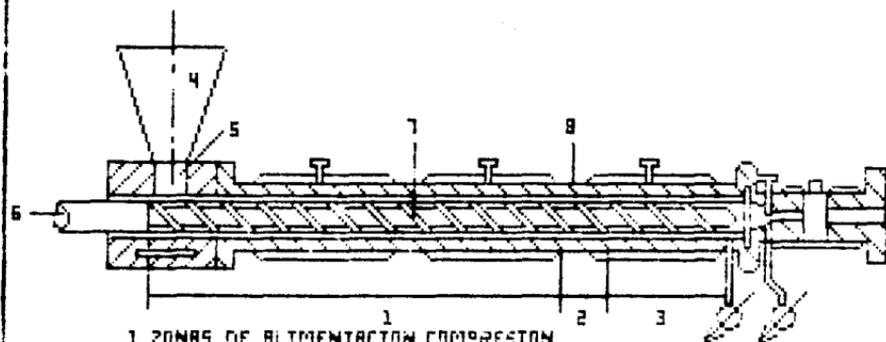
FIG. II.12b PROCESO DE MOLDEO POR SOPLADO.

II.4.3 EXTRUSION .

La extrusión es un proceso sumamente versátil, se realiza como su nombre lo indica en una extrusora de uno o varios husillos (Fig. II.13), en cuyo cilindro de plastificación se encuentra montada la matriz correspondiente al artículo que se desea obtener. En la extrusión, el granulado se funde en el cilindro y se transporta hacia la matriz donde se conforma. Entre los artículos más comunes que se obtienen por extrusión cabe mencionar: tubos, perfiles, láminas planas y tubulares, planchas, revestimientos para cables, recubrimientos, monofilamentos, placas onduladas, mallas y artículos acabados como cuerpos huecos soplados.

II.4.4 CALANDRADO.

La figura II.14. muestra un esquema de transformación típica del cloruro de polivinilo, en el que el material se homogeniza en mezcladoras de rodillos calientes, después de haber añadido los plastificantes y demás aditivos, pasando a continuación por una calandria de la que sale en forma de lámina. Por este método también se puede laminar hule. Por este método se pueden laminar otros materiales en estado sólido o como polvos.



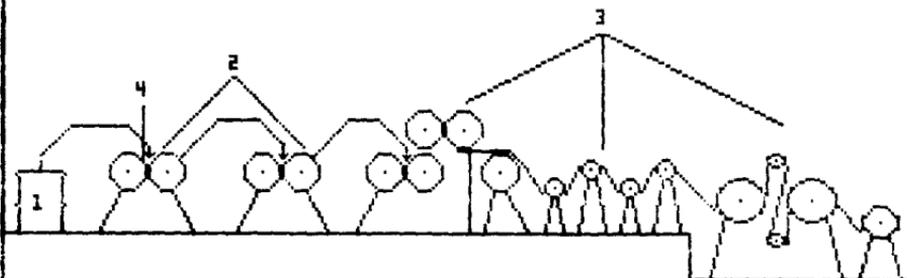
- 1 ZONAS DE ALIMENTACION, COMPRESION Y PLASTIFICACION
- 2 ZONA DE FONTO ESCALONADO
- 3 ZONA DE FONTO
- 4 TOLVA DE ALIMENTACION
- 5 DEPOSITO MATERIAL PLASTICO
- 6 EJE IMPULSOR
- 7 TORNILLO
- 8 CALENTADORES

UNIVERSIDAD LA SALLE FERNANDEZ GONZALEZ E.

TESIS PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA

FIG. 11.10 EXTRUSOR DE UN BRASILLO.

- 1 DEPÓSITO DE MATERIAL PLÁSTICO
- 2 RODILLOS PARA HOMOGENEIZAR Y CALENTAR
- 3 CALANCRIMS DE ORIENTACIÓN Y LAMINADO
- 4 MASA DE PLÁSTICO



UNIVERSIDAD LA SALLE FERNANDO FERNÁNDEZ E.

TESIS PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

FIG. 11.14 SISTEMA DE CALANCRADO PARA P.V.C.

II.5 GENERALIDADES DE LOS PIGMENTOS.

Los pigmentos son sólidos finamente divididos, de diversos colores utilizados para proporcionar poder cubriente, brillo, color y otras características que dependen del uso final del producto y por consecuencia del tipo de material utilizado.

II.5.1 CLASIFICACION .

La cantidad de pigmentos manejados hoy en día es muy amplia, por lo que, para facilitar su clasificación se ha realizado el siguiente tratamiento, dividiéndose en dos grandes grupos:

I. PIGMENTOS BLANCOS : Pueden ser de alto o de bajo índice de refracción.

II. PIGMENTOS DE COLOR : Pueden ser orgánicos e inorgánicos.

En el caso de los pigmentos blancos el alto o bajo índice de refracción es con relación al índice de refracción del aceite de linaza.

Un desglose más completo es el que se presenta en la siguiente página.

I. B L A N	A) Alto índice, de refracción (opacificantes)	}	1. Dióxido de titanio.	} Anastásico Rutílico
			2. Carbonato de plomo.	
			3. Óxido de zinc.	
			4. Mezcla de BaSO ₄ y ZnS.	
			5. Óxido de antimonio.	
O B	B) Bajo índice, de refracción (cargas o ampliadores)	}	1. Baritas.	
			2. Carbonatos de calcio.	
			3. Silicatos de magnesio.	
			4. Carbonatos de magnesio.	
			5. Silicatos y tierras diatomáceas.	
			6. Sulfatos de calcio.	

De los pigmentos anteriormente mencionados los más utilizados en el área de los termoplásticos son:

Como pigmento blanco: Dióxido de titanio rutílico.

Como carga : Carbonato de calcio.

A continuación se presenta un cuadro para pigmentos de color.

II. COLORES

A) INORGANICOS

1. Cromos { Amarillos*
Naranjas
Verdes
2. Molibdatos { Naranjas*
Rojos
3. Oxidos de Hierro { Amarillos
Rojos
Negros
4. Cadmios { Amarillos*
Naranjas*
Rojos*
5. Azules de Cobalto
6. Ferrocianuros { Azul de Fierro
ó Azul Milori
7. Pigmentos Negros de Humo*
8. Pigmentos Metálicos*

9. Azul Ultramar*

I) AZOICOS

- a) Monoazoicos { 1. Toluidina { Amarillos Hansa
Rojos Hansa
2. Derivado Nafthol { Rojos
Amarillo*
3. Naranjas Dinitroanilinas
4. Bon
5. Rojos para
6. Rojos Paraclorados
- b) Diazoicos { 1. Amarillos Bencidinas*
2. Naranjas Bencidinas*
3. Pirazolona
- c) Azoicos Precipitados { 1. Rojo Laca C*
2. Rojo Rubí Lithol*
3. Rojo Fuego*
4. Rojo Lithol*

B) ORGANICOS

II) POLICICLICOS

1. Pigmentos Antraquinona { Rojo Tioindigo*
Marrón Tiondigo*
2. Pigmentos Quinacridona*
3. Carbazoles ó Dioxazin*
4. Ftalocianina { Azul Rojizo*
Azul Verdoso*
Verde*
Amarillos
Naranjas
Rojos*
5. A la Cuba { Amarillos
Naranjas
Rojos*
6. Derivados del ac. tetracarboxilico de perileno (Rojo*)
7. Derivados del indantreno

III) OTROS

1. Azules { Victoria
Alcali
2. Violetas de Metilo
3. Negros de Anilina

El asterisco(*) muestra a aquellos pigmentos de color que pueden ser utilizados en resinas termoplásticas. Para fortalecer lo anteriormente expuesto, se realizará un análisis de los pigmentos funcionales en resinas termoplásticas, no sin antes ser mencionadas las principales características de los pigmentos en general.

II.5.2. CARACTERISTICAS GENERALES .

a)Color: Depende del tipo de colorante o pigmento que se utilice. Para el ojo humano es una expresión de múltiples situaciones. Además debe definir otras características como son:

b)Brillo: Propiedad que proporcionan los pigmentos de reflejar la luz al incidir ésta sobre un cuerpo, también se le conoce con el nombre de resplandor.

c)Facilidad de dispersión: La dispersión es el contacto entre las partículas de un sistema pigmento-resina (que depende de la aplicación, tinta, pintura, plástico, etc.) que se obtiene mediante el rompimiento de las uniones entre las partículas que pueden formar aglomerados.

d)Poder colorante o tintóreo: Corresponde al grado de color que un cierto pigmento de color imparte a un color blanco.

e)Poder cubriente: Es el grado de opacidad que un pigmento proporciona al vehículo que está en contacto con él.

f) **Saturación:** Es el máximo grado de color que alcanza un pigmento.

g) **Resistencia al medio ambiente y a la luz:**

La estabilidad relativa del color al ser expuesto a las condiciones ambientales y a la luz, la cual varía dependiendo de la zona en la que se realice la exposición.

h) **Resistencia Térmica:** La estabilidad relativa del pigmento a los cambios causados por la acción de altas temperaturas es función de los siguientes factores.

- 1.) Tiempo de permanencia o de exposición.
- 2.) Temperatura de proceso.
- 3.) Tipo y concentración del pigmento.
- 4.) Equipo de proceso y sus condiciones.
- 5.) Resina termoplástica utilizada.

i) **Resistencia a la migración:** La migración comprende a la eflorescencia o sangrado que consiste en la difusión del pigmento o sustancia colorante dentro del material plástico. Lo anterior depende de la concentración y del tipo del pigmento, del tipo de termoplástico y también de los parámetros de solubilidad polímero-pigmento. En la pigmentación de resinas plásticas se han observado cuatro tipos de migración.

1.) Migración del pigmento a un material en contacto con el termoplástico. Se conoce como sangrado.

2.) Migración del color a la superficie del material. Se denomina: Empanado.

3.) Junto al empanado en ocasiones se produce un efecto metálico en la superficie del material conocido como bronceado.

4.) Migración del pigmento a través del material hacia el equipo de proceso, esto se conoce como depósito de sólidos. Normalmente sucede en calandrado y se origina por solubilidad de algún plastificante del polímero con el pigmento.

j) Resistencia química: Propiedad conjunta del sistema polímero-pigmento de resistir el ataque de ácidos o álcalis. También contempla la resistencia a disolventes en general.

k) Absorción de aceite: La cantidad de aceite requerida para un proceso determinado de pigmento para llenar los intersticios entre sus partículas. Las unidades de medida son: gramos de aceite por cada 100 grs. de pigmento. Es una propiedad de gran importancia en las áreas de pinturas y tintas, sin embargo en el área plástica es funcional en la formulación de concentrados conocidos como "master batch".

l) Otras: Propiedades como densidad aparente, textura y tamaño de partícula (relacionado con dispersión), propiedades dieléctricas, son importantes y normalmente es muy difícil de conjuntar buenas

propiedades para un mismo pigmento, pues como ya se ha mencionado va a depender directamente hacia que campo de aplicación se destinará.

Por último se debe mencionar que la clasificación aceptada universalmente para la identificación de pigmentos es el "Colour Index" que consta de un nombre y de un número de cinco dígitos. El nombre indica el color y el número la clase y estructura química del mismo.

II.5.3. PROPIEDADES DE LOS PIGMENTOS UTILIZADOS PARA RESINAS TERMOPLASTICAS .

En esta sección se hace un análisis, sobre cuales son los pigmentos que se deben utilizar en PVC, PEAD, PEBD, PP y los diferentes PS., así como también se mencionan sus principales características específicas.

Para poder simplificar su comprensión se ha realizado una tabla que contiene los datos ya mencionados, dicha tabla contiene unas abreviaturas que a continuación se describen:

E= excelente.

B= bueno.

R= regular.

P= pésimo.

PT= poder tintóreo.

PC= poder cubriente.

RLI= resistencia a la luz e intemperie.

RM= resistencia a la migración.

RT= resistencia térmica (#).

T= Transparencia.

R.FUNC.= resinas termoplásticas donde se utiliza.

D= dispersión.

FAM.QUIM.= familia química.

C.I.= colour index.

RAC y RAL =resistencia a los ácidos y a los álcalis respectivamente.

(#) Los parámetros de RT son :
 E: Superior a 280 °C.
 B: 220-260 °C.
 R: 160-210 °C.
 P: Menor a 150 °C.

Además se han realizado dos tablas una para pigmentos de tipo inorgánico y otra para los orgánicos.

A) PIGMENTOS INORGANICOS .

Los pigmentos inorgánicos normalmente tienen poco poder tintóreo, tamaño grande de partícula, buena resistencia al calor, bajo precio, poca tendencia a la migración así como una baja absorción de aceite.

1.) Dióxido de titanio (rutílico).

Representa al pigmento blanco por excelencia, buenas cualidades y además es un pigmento barato.

2.) Carbonato de calcio.

Se utiliza como carga básicamente.

3.) Negro de humo.

Requiere de una buena micronización para poder ser dispersado. Barato. Cubre a los objetos de la acción de los rayos ultravioleta.

4.) Amarillos cromo.

Son tóxicos ya que poseen alto contenido de plomo, son baratos, - pueden producir abrasión en los equipos de transformación de plásticos. Tonalidad desde el amarillo verdoso hasta el rojizo.

5.) Naranjas molibdato.

Prácticamente poseen las mismas características que los amarillos cromo.

6.) Cadmio.

a) Amarillos: Excelentes materiales, son un poco tóxicos. Tonos desde el verdoso hasta el rojizo. Su uso se ha extendido en casi todas las resinas termoplásticas.

b) Naranjas: Mismas características que el amarillo, su variación en la tonalidad va desde el naranja amarillento hasta el rojizo.

c) Rojos: Desde el rojo naranja, hasta el rojo azulado, al igual que los otros cadmios posee excelente resistencia a la temperatura, - son más caros que los cromos y molibdatos pero más baratos que los pigmentos orgánicos.

7.) Azul de hierro.

Por ser abrasivos y por su baja resistencia térmica, prácticamente en la actualidad no se utilizan en termoplásticos.

8.) Azul ultramarino.

De bajo costo, posee excelentes propiedades, se utiliza mucho en materiales termoplásticos de todo tipo, por lo que en ciertas aplicaciones especiales ha sustituido con éxito a las ftalocianinas (pigmentos azules y verdes orgánicos policíclicos).

9.) Metálicos.

Aluminio: Para dar el acabado metálico a los colores se requiere su uso, al igual que los pigmentos de bronce y apertados no deben tener trabajo excesivo en los equipos, porque si no se pierde el efecto metálico.

TABLA 2.1. PROPIEDADES DE PIGMENTOS INORGANICOS EN RESINAS TERMOPLASTICAS.

PIGMENTO	C. I.	FAM. QUIM.	P	T	P	C	RLI	R	M	R	T	RAC	RAL	D	T	R. FUNC.
BioxTitanio	Blanco 6	TiO ₂	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	P	Todas
Carb.Calcio	Carga	CaCO ₃	P	P	P	P	E	R	P	R	R	R	R	R	R	Todas
Negro Humo	Negro 7	Carbón	E	E	E	E	E	E	E	B	E	B	R	R	R	Todas
Ama. Cromo	Ama. 34	PbCrO ₄	R	E	R	E	R	R	R	R	R	R	R	R	P	PVC,PE,PP
Nar.Molibdato	Rojo 104	PbCrO ₄ (SO ₄ ,HOO ₄)	R	E	R	E	R	R	R	R	R	R	R	R	P	PVC,PE,PP
Ama.Cadmio	Ama. 37	CdS,ZnS	B	B	E	E	E	E	E	E	E	E	R	R	R	Todas
Nar.Cadmio	Nar. 20	CdS	B	B	E	E	E	E	B	E	E	R	R	R	R	Todas
Rojo Cadmio	Rojo 108	CdS,CdSe	B	B	E	E	E	E	E	E	E	R	R	R	R	Todas
Azul de Fe.	Azul 27	Ferrocianuro	P	E	R	E	R	B	R	P	P	Ninguna*				
Azul Ultra-mar.	Azul 29	Aluminosilicato	R	R	B	E	E	B	B	B	B	Todas				
Violeta Ultra-mar.	Viol.15	Aluminosilicato	R	R	B	E	E	B	B	B	B	Todas				
Aluminio	Metálico 1	Aluminio	R	E	E	E	B	P	P	B	P	PVC,PE,PP				

Los pigmentos inorgánicos poseen mejor resistencia térmica que los de origen orgánico, en especial los pigmentos de Cadmio, cuya resistencia es muy superior a los demás inorgánicos en todo sentido. Es importante mencionar que la tabla anterior presenta comparaciones entre los pigmentos inorgánicos, pero también se puede comparar contra la que hace referencia a las propiedades de pigmentos orgánicos, sin olvidar que las resistencias son con relación a los mismos orgánicos.

TABLA 2.1b. Tonalidad de pigmentos inorgánicos.

PIGMENTO	C. I.	TONO
Bióxido Titanio	P.Blanco 6	Blanco
Carb. calcio	Carga	Gris (carga)
Negro Humo	P.Negro 7	Negro
Ama. Cromo	P.Amarillo 34	Gama amarillos (Verdoso-rojizo)
Nar.Molibdato	P.Rojo 104	Naranja amarillo a rojizo.
Ama. Cadmio	P. Amarillo 37	Amarillo Verdoso rojizo.
Nar. Cadmio	P.Nar. 20	Naranja amarillo a rojizo.
Rojo Cadmio	P. Rojo 108	Gama de rojos.
Azul de Fe.	P. Azul 27	Azul rojizo sucio.
Azul Ultramar	P. Azul 29	Azul rey rojizo y Verdoso.
Violeta Ultramar	P.Violeta 15	Violeta rojizo
Aluminio	P.Metálico 1	Plata

Es importante mencionar que existen otros tonos de pigmentos, pero que no son funcionales en resinas termoplásticas.

TABLA 2.2b. Tonalidad de Pigmentos orgánicos.

PIGMENTO	C. I.	TONO
Ama.Naftol	P.Amarillo 83	Amarillo rojizo
Rojo Naftol	P.Rojo 170	Rojo amarillento a lig. azulosos.
Ama.Diarilida	P.Ama.12,13,17	Gama amarillos
Nar. Pirazolona	P.Naranja 13	Naranja medio.
Rojo litol.	P.Pojo 48 (:2,:4)	Gama de rojos.
Rojo Laca C	P.Rojo 53	Rojo naranja.
Rojo TioIndigo	P.Rojo 88	Rojo azuloso.

TABLA 2.2b Tonalidad de Pigmentos orgánicos (Continuación)

PIGMENTO	C. I.	TONO
Rojo Quinacridona	P.Rojo 122	Magenta ó carmín rojo azulado.
Violeta Quinacridona.	P.Viol. 19	Rosa intenso lig. azulado.
Violeta Dioxazina	P.Viol. 23	Violeta morado.
Azul Ftaloc. R.	P.Azul 15:1	Azul rojizo.
Azul Ftaloc. V.	P.Azul 15:3	Azul verdoso.
Verde Ftalocianina	P. Verde 7	Verde intenso.
Rojo Cuba	Rojo la Cuba 1	Rosa brillante.
Rojo Perileno	P. Rojo 149	Rojo amarillento.
Naranja Perinona	P. Naranja 43	Naranja medio intenso.

Estas tablas tienen el objetivo fundamental de orientar a la posible igualación de colores en resinas termoplásticas así como para mostrar la variedad de tonos disponibles y funcionales.

TABLA 2.2. PROPIEDADES DE PIGMENTOS ORGANICOS EN RESINAS PLASTICAS.

PIGMENTO	C. I.	FAM. QUIM.	P T	P C	RLI	R M	R T	RAC	RAL	D	T	R.FUNC.
Ama.Naftol	Ama. 83	Monoazoico	E	R	B	E	B	E	E	B	E	Todas
Rojo Naftol	Rojo 170	Monoazoico	E	R	B	R	B	B	E	B	E	PEAD,PS
Ama.Bencidina Diarilida	Ama.12, 13,17	Diazoico	E	P	R	B	R	R	R	B	E	PVC,PE,PP
Nar.Pirazolo- Nar.	Nar. 13	Diazoico	E	P	P	R	R	R	E	B	E	PEAD
Rojo Litol	Rojo 48	Azoico Precip.	E	B	R	B	B	B	R	R	E	PS,PEAD
Rojo Laca C	Rojo 53	Azoico Precip.	E	R	R	B	R	R	R	B	E	PEAD,BD
Rojo Tioindi- go.	Rojo 88	Der. Tioindigo	E	R	B	E	B	E	R	B	E	Todas
Rojo Quinacri- dona.	Rojo 122	Quinacridona	E	R	E	E	E	E	E	E	E	Todas
Viol.Quinacri- dona.	Viol. 19	Quinacridona	E	R	B	E	B	E	E	E	E	Todas me: ABS
Viol.Dioxazi- na.	Viol. 23	Carbazol Dioxazina.	E	R	B	E	B	B	E	E	E	PVC,PP,PI
Azul Ftaloc.R	Azul.15:1	Ftalocianina	E	R	B	E	B	B	E	R	E	Todas
Azul Ftaloc.V	Azul 15:3	Ftalocianina	E	R	B	E	B	B	E	R	E	Todas
Verde Ftaloc.	Verde 7	Ftalocianina	E	R	B	E	E	B	E	R	E	Todas
Rojo Cuba	Cuba 1 R.	Cuba	E	P	B	B	B	B	B	B	E	PS
Rojo Perileno	Rojo 149	Der.Perileno	E	R	E	E	E	E	B	E	E	Todas
Naranja Peri- nona.	Nar.43	Perinona	E	R	E	E	E	E	E	E	E	Todas

Se adicionan dos tablas más, donde se presentan las tonalidades de los pigmentos aquí mencionados TABLAS 2.1b y 2.2b.

B. PIGMENTOS ORGANICOS .

Por el contrario con los pigmentos inorgánicos, los orgánicos tienden a migrar en presencia de solventes. Tienen pequeño tamaño de partícula, poca resistencia a la temperatura y a la luz, poder cubriente bajo ya que son transparentes y brillantes, poseen alto poder tintóreo, alta absorción de aceite y su precio es mayor que el de los inorgánicos.

I. Pigmentos azoicos.

1.) Derivados del naftol.

Pigmentos medianamente caros, poseen propiedades mejores en todos sentidos comparados con los diazoicos. No son tóxicos, razón por la que en aplicaciones donde el factor precio no es determinante han sustituido a los amarillos cromos y a los cadmios.

2.) Diazoicos.

Las bencidinas son transparentes, proporcionan buen brillo y sus tonos amarillos son ligeramente verdosos, su uso se limita más que los naftoles en resinas termoplásticas con temperaturas de proceso mayores a 175 °C .

3.) Azoicos precipitados.

Rojo lithol: Al igual que el rojo laca, representan a los pigmentos precipitados por una sal metálica, la cual puede ser de Ba, Ca (pig. Rojo 53) o de Ca, Ba, Mn (P. Rojo 48). Su limitación radica en aplicaciones para exteriores y en resinas cuya temperatura de proceso sea superior a 180 °C por períodos largos de tiempo.

III. Policíclicos.

1.) Antraquinonas.

Contienen en su estructura una quinona. Las más importantes son: flavantrona, pirimidina, antranona, pirantrona y la indantrona. Sus tonos van desde el amarillo verdoso, pasan por rojos y llegan al azul. No se pueden utilizar en resinas donde la temperatura de proceso sea mayor a 190 °C.

2.) Tioíndigo.

En ocasiones los han clasificado dentro de las antraquinonas. Tono rojos azulosos, se recomiendan en aplicaciones para temperaturas menores a 100 °C.

3.) Quinacridonas.

Poseen excelentes propiedades, tienen gran limpieza en los tonos, se usan para matizar otros pigmentos. El inconveniente que posee es el precio, sin embargo por su gran poder tintoreo dicha situación se aminora considerablemente. Está constituido junto con el perileno como los mejores pigmentos rojos para plástico.

4.) Dioxazina.

Corresponde al tono violeta clásico (morado). Tiene ligeros problemas para dispersar y en poliestirenos se empieza a degradar a temperaturas mayores de 200°C y si se somete a largos períodos de proceso.

5.) Ftalocianinas.

Son de los pigmentos orgánicos más utilizados en plásticos. Su principal problema es la dispersión, así como la estabilidad dimen

signal que producen en poliolefinas. La resistencia térmica de los azules es inferior al verde.

6.) A la cuba.

Tienen cierta tendencia fluorescente pero con buena resistencia a la temperatura. Tiende a migrar en presencia de solventes. Se utilizan mucho en la limpieza de colores rosas en poliestireno y ABS.

7.) Perileno.

Su resistencia térmica es excelente, así como su estabilidad a la luz, a pesar de su precio es recomendable tenerlo presente en formulaciones que busquen obtener tonos vivos, limpios y resistentes.

8.) Perinona.

Es el pigmento orgánico naranja, con mejores propiedades para ser utilizado en resinas plásticas.

También existen colorantes solubles al aceite que prácticamente sirven para pigmentar poliestireno cristal, el cual no contiene plastificantes y solventes. Estos colorantes se conocen con el nombre de anilinas y sus principales características son:

- a) Buena resistencia térmica entre 160 - 190 °C.
- b) Regular solidez a la luz (cerca de ser mala).
- c) Excelente brillo y transparencia.
- d) Por ser solubles migran en presencia de solventes.
- e) Resistencia química regular.

Por último se hará mención a un tipo especial de materiales:

Fluorescentes: Son colorantes de diversos colores con una resistencia a la luz y a la temperatura pésimas. Su poder tintóreo y cubriente es muy bajo por lo que en este estudio no se hace referencia a ellos ya que su uso es muy limitado.

II.6 PROCESOS DE PIGMENTACION.

Básicamente existen cuatro formas de pigmentar resinas plásticas sean estas termoplásticas o termofijas, sin embargo como se ha realizado en este estudio se hará el enfoque a resinas termoplásticas.

a) Pigmentación en polvo.

En este método se mezcla el material termoplástico y el pigmento en un tambor rotatorio, después del tiempo de mezclado (varía de 15 a 45 min. dependiendo del material) se pasa al aparato, sea de moldeo, calandreo o extrusión.

Ventajas:

- 1.) Puede usar varios colores.
- 2.) No hay mucho desperdicio de material.
- 3.) Requiere poco espacio de almacén.
- 4.) Mejor control del color.

Desventajas:

- 1.) En ocasiones la dispersión no es muy buena.
- 2.) Hay contaminación por lo volátil del polvo.

3.) La limpieza del equipo es tardada.

4.) Requiere de mayor cuidado en la dosificación y en su almacenamiento.

b) Pigmentación con concentrados de color (masterbatch).

Concentrado de color es aquello que tiene una concentración de pigmento a resina aproximadamente 10 veces mayor de la necesaria. Es una dispersión de pigmento en un material termoplástico, aunque el más usual es en PEED.

Para su fabricación se requiere una mezcla de resina con pigmento en una proporción mayor que en otros casos, por lo que se le da una intensa molienda generalmente en molino de dos rodillos y después pasa a un extrusor para ser extruido y posteriormente ser pelletizado. La concentración del master depende tanto del plástico como del pigmento.

La incorporación final es igual que la pigmentación en polvo solo que tiene las siguientes:

Ventajas:

- 1.) Menor tiempo en el tamboreo.
- 2.) Produce menos ensuciamiento.
- 3.) Pueden usarse dosificadores automáticos.

Desventajas:

- 1.) En ocasiones la dispersión no es la adecuada por haber incompatibilidad entre material termoplástico y el concentrado.
- 2.) Hay un proceso térmico adicional en el pigmento.
- 3.) Puede modificar las propiedades mecánicas del producto final.

4.) El control del color no es tan bueno como en el caso anterior.

5.) La constante variación en la tonalidad y calidad de resinas termoplásticas ocasionan diversos cambios de color en el masterbatch de lote a lote.

6.) Las cantidades que se venden de masterbatch son grandes, por lo que el consumidor se ve obligado a tener un inventario alto.

c) Pigmentación con resina pigmentada (por extrusión) .

Se considera como una etapa intermedia que ayuda a lograr una mejor dispersión y uniformidad del color.

El pigmento se mezcla en seco, siguiendo el método descrito con anterioridad. Dicha mezcla se carga al extrusor y conforme pasa por el cuerpo caliente el husillo lo incorpora a la resina. El material extruido se enfría y se pelletiza.

Los colores extruidos son fabricados por los productores de materias plásticas, siendo muy usados PS, PVC y también poliolefinas.

Ventajas: La dispersión es mucha mejor y la incorporación es directa.

Desventajas: Prácticamente las mismas que presenta el masterbatch.

d) Pastas concentradas.

Generalmente se usan para pigmentar resinas termofijas, ya que de los termoplásticos solo realizan pastas para cloruro de polivinilo. Se fabrican en molinos de tres rodillos y ocasionalmente se usan molinos de bolas.

Para PVC normalmente se usa DOP (dioctilftalato) como dispersante.

Ventajas:

- 1.) La dispersión es excelente.
- 2.) Se reduce el tiempo de mezcla.

Desventajas:

- 1.) Se requiere equipo especial, para el desarrollo de colores, así como para su dosificación.
- 2.) Cuando el porcentaje de vehículo líquido es alto y la resina tiene bajo poder de absorción de aceite, hay problema de transporte de material dentro de la máquina.

A continuación se presenta un cuadro donde se muestran los métodos de pigmentación y las resinas plásticas en donde se utilizan.

METODO DE PIGMENTACION	RESINAS PLASTICAS				
	PE	PP	PS	PVC	TERMOFIJOS
EN POLVO	U	U	U	U	U
CONCENTRADOS GRANULADOS	U	U	U	U	NU
RESINA PIGMENTADA	U	U	U	U	U
PASTAS CONCENTRADAS	NU	NU	NU	U	U

Donde U= utilizado y NU= no utilizado.

CAPITULO III

CRITERIOS TERMODINAMICOS PARA SELECCION DE PIGMENTOS EN TERMOPLASTICOS.

III.1 CRITERIOS DE EQUILIBRIO Y ESPONTANIEDAD.

Para el estudio de selección de pigmentos en materiales termoplásticos se ha planteado el siguiente análisis:

El pigmento y el termoplástico deben de estar en equilibrio. Se puede considerar que en procesos de transformación de termoplásticos la mezcla entre éste y el pigmento se lleva a cabo cuando se funden, de tal manera que del estado sólido pasa al estado líquido por un aumento de temperatura y de presión, para después por medio de enfriamiento natural o forzado pasen al estado sólido.

Si se considera que para cada termoplástico, se tiene una temperatura X de proceso y una presión Y determinada, se puede realizar el análisis siguiente:

Especies existentes independientes: (C) dos ; (pigmento y termoplástico).

Fases presentes: (P) dos ; (sólido y líquido).

La regla de las Fases de Gibbs se enuncia:

$$F = C - P + 2 \quad (\text{Ec. 3.0})$$

Donde F representa los grados de libertad del sistema.

Para este caso en particular:

$$F = 2 - 2 + 2$$

$$F = 2$$

Por lo tanto al fijarse la temperatura y la presión del sistema, el mismo está en equilibrio, ya que requiere que se fijen dos grados de libertad.

A continuación se presentan los criterios de equilibrio y espontaneidad para definir el sistema formado por un material termoplástico y un pigmento.

III.1.1 LA ENTROPIA Y LA ENERGIA INTERNA.

Todos los sistemas tienden de manera espontánea a alcanzar el equilibrio siguiendo caminos que siempre son irreversibles.

Para ello requiere auxiliarse con la termodinámica. La primera ley dice: " Si un sistema está bien aislado y dos cuerpos están en contacto, el calor desprendido por uno de ellos, será absorbido por el otro y la energía de dicho sistema se conservará". Se expresa matemáticamente como sigue:

$$\Delta E = q - W$$

Diferenciando la ecuación anterior:

$$dE = dq - dW \quad (\text{Ec. 3.1})$$

En donde: ΔE = cambio de energía interna.

q = calor.

W = trabajo.

Sin embargo se sabe que la energía se conservaría cuando la temperatura permaneciera uniforme, y hubiera una transferencia de energía calentándose uno y enfriándose el otro cuerpo.

Se requiere predecir la dirección de las reacciones:

Generalmente en procesos físicos el calor fluye de cuerpos calientes a fríos de manera espontánea y la materia fluye sin ayuda de sitios de presión mayor hacia los sitios de menor presión.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

La segunda ley de la termodinámica se enuncia a continuación:

" Cuando un sistema no está en equilibrio y no se le contiene en alguna forma pasará espontáneamente a un estado de equilibrio, por medio de algun proceso de tipo irreversible, durante el cual, la entropía total, aumenta hasta alcanzar un valor máximo en el equilibrio. Una vez alcanzado éste la entropía total permanece constante ".

En resumen la segunda ley se refiere a la tendencia de los sistemas hacia el equilibrio y establece que existe una función de estado llamada entropía, de modo que su valor es independiente de la historia pasada del sistema y la variación de la entropía, para un cambio de estado determinado es independiente del camino seguido.

La entropía es una cantidad termodinámica extensiva designada por medio de una " S ". Sus propiedades son :

$$\text{Se define matemáticamente: } dS = \frac{dq \text{ rev.}}{T} \quad (\text{Ec.3.2})$$

Ya que la segunda ley establece que en procesos reversibles, la entropía total permanece constante.

Entropía Total = entropía del sistema + entropía de los alrededores.

dS = cambio infinitesimal de entropía.

$dq \text{ rev.}$ = cantidad infinitesimal de calor transferido en un proceso reversible.

Como la entropía es una propiedad de estado la definición se aplica a cualquier tipo de proceso. Si se desea calcular el cambio de entropía en un proceso irreversible se requiere considerar un camino por medio del cual el proceso puede efectuarse en una serie de pasos reversibles, para llevar el sistema del estado inicial al estado final y calcular ΔS , integrando la ecuación (3.2). Lo anterior se debe efectuar porque si un sistema pasa de un estado a otro el calor transferido en un camino reversible siempre es mayor que si el camino es irreversible.

De tal manera:

$$dq \text{ rev.} > dq \text{ irrev.}, \text{ y como } dS = \frac{dq \text{ rev.}}{T} \text{ se deduce que:}$$

$$dS > \frac{dq \text{ irrev.}}{T} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Combinando (Ec.3.2) con (Ec.3.3)

$$dS > \frac{dq}{T} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

De la ecuación 3.4 el signo de igualdad se refiere al camino reversible y el signo de desigualdad, al irreversible; lo que es lo mismo:

$$\text{En un proceso infinitesimal reversible: } dS = \frac{dq}{T}$$

$$\text{En un proceso infinitesimal irreversible: } dS > \frac{dq}{T}$$

La segunda ley también dice que en los procesos reversibles, la entropía total del sistema debe permanecer constante:

$$dS \text{ total} = 0 \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Puesto que $S \text{ total}$ es = $S \text{ sistema} + S \text{ alrededores}$, para procesos reversibles:

$$dS_{\text{sistema}} = - dS_{\text{alrededores}} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

y el cambio de entropía del sistema corresponde exactamente en su valor absoluto al cambio de entropía de los alrededores.

Si el proceso es irreversible la segunda ley dice que la entropía total aumenta, por lo tanto:

$$ds_{\text{total}} > 0$$

La entropía puede usarse como criterio de equilibrio en cualquier tipo de proceso. Si el cambio de entropía resulta positivo indica que el proceso es espontáneo y en procesos de mezclado como el que se trata en este estudio siempre ΔS_{mezcla} será positivo. Lo anterior es válido para mezcla de gases ideales, también para una mezcla ideal de líquidos o a una disolución sólida ideal.

También es importante el considerar el significado que tiene la entropía como criterio de desorden.

El concepto de entropía como una medida del desorden o viceversa es de gran valor en muchos casos. Con ello es posible estimar si un proceso dado va acompañado por un aumento o disminución de entropía a partir de la consideración del grado del desorden en los estados iniciales.

$$\text{Ademas } S_{\text{gas}} > S_{\text{lq.}} > S_{\text{sol.}}$$

Así mismo un conocimiento del cambio de entropía suministra frecuentemente información relativa a cambios estructurales que acompañan a un proceso dado.

En la pigmentación de materiales termoplásticos, cuando se funden e incorporan ambas partes pasan de un estado de menor a mayor desorden y por lo tanto, es de esperar un incremento de la entropía y dicho proceso tiende a tener lugar en forma espontánea.

III.1.2. LA ENERGIA LIBRE.

La introducción de las funciones termodinámicas se completan con la entropía, pero es conveniente presentar otras funciones más como pueden ser:

G: Energía libre de Gibbs.

A: Energía libre de Helmholtz.

μ : Potencial químico.

La entropía proporciona un criterio que permite determinar los estados de equilibrio en un sistema aislado, pero quien proporciona un criterio para interpretar los estados de equilibrio a temperatura y presión constantes es la energía libre de Gibbs (G).

La energía libre de Helmholtz (A) proporciona un criterio para determinar los estados de equilibrio a temperatura y volumen constantes.

Por último quien determina la dirección del cambio físico o químico es una propiedad intensiva conocida como el potencial químico (μ).

La energía libre de Helmholtz se define como:

$$A = E - TS \quad (\text{Ec. 3.7})$$

y la energía libre de Gibbs se define por medio de las otras funciones termodinámicas por :

$$G = H - TS = E + PV - TS \quad (\text{Ec. 3.8})$$

El cambio de la energía libre de Gibbs al pasar del estado 1 al estado 2 es :

$$G_2 - G_1 = (E_2 - E_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

que representa la ecuación: (Ec. 3.9)

$$\Delta G = \Delta E + \Delta(PV) - \Delta(TS) = \Delta H - \Delta(TS)$$

Ecuación: (Ec. 3.10)

A presión y temperatura constante

$$\Delta G = \Delta E + P \Delta V - T \Delta S \quad (\text{Ec. 3.11})$$

Sustituyendo la ecuación (3.1) en la ecuación (3.11):

$$\Delta G = q - W + P \Delta V - T \Delta S \quad (\text{Ec. 3.12})$$

Si se efectúa un cambio a causa de un proceso reversible y hay una transferencia de calor q de un recipiente a la misma temperatura T que el sistema $T \Delta S = q$ y $W = W_{rev}$.

Para este caso la ecuación (3.12) queda como:

$$-\Delta G = W_{rev} - P \Delta V \quad (\text{Ec. 3.13})$$

Esto es, cuando un cambio se efectúa de manera reversible con una presión y temperatura constante, el descenso de ΔG es igual al trabajo máximo (W_{rev}) que puede obtenerse en exceso del trabajo de presión-volumen ($P \Delta V$).

Ahora bien si hay cambio en un proceso reversible y (q) se transmite desde un recipiente a la misma temperatura T que el sistema entonces $T \Delta S > q$.

La sustitución dentro de la ecuación (3.12) muestra que:

$$-\Delta G > W_{rev} - P \Delta V \quad (\text{Ec. 3.14})$$

Por lo tanto, para un proceso irreversible a presión y temperatura constante, el descenso en la energía libre de Gibbs es mayor que -

el trabajo máximo que pueda efectuarse en exceso del trabajo de presión-volumen.

La función de Trabajo o energía libre de Helmholtz A se define utilizando otras funciones termodinámicas por medio de :

$$A = E - TS \quad \text{o} \quad \Delta A = \Delta E - \Delta TS$$

a T = Constante y combinando con la primera ley de la termodinámica.

$$-\Delta A = w_{rev.}$$

Así pues el descenso en la energía libre de Helmholtz es igual a la cantidad máxima de trabajo aprovechable en un proceso isotérmico.

Hay un cambio definido en la función de trabajo A para cualquier cambio, ya sea que se efectúe reversible o irreversiblemente. Sin embargo para determinar la disminución en la función de trabajo para un cambio determinado es necesario medir el trabajo efectuado cuando el proceso se efectúa en forma reversible.

Así:

$$\Delta G = -w_{rev.} + P\Delta V$$

$$\Delta A = -w_{rev.}$$

Otro análisis es :

$$G = H - TS \quad (\text{Ec.3.8})$$

$$dG = dH - TdS$$

Y si se integra a temperatura constante se obtiene:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Ec. 3.15})$$

Obsérvese que mientras más negativa sea ΔH , más negativa será ΔG de lo que se deduce que los procesos exotérmicos tienden a ser espontáneos, aunque existen excepciones debido precisamente a que se tiene el otro factor $T\Delta S$.

Mientras más positivo sea ΔS más negativo será ΔG cosa que sucede cuando el sistema pasa de un cierto estado a otro de mayor desorden.

III.1.3 OTROS CRITERIOS DE EQUILIBRIO.

Es muy importante conocer si un sistema se encuentra en equilibrio o simplemente en un estado metaestable. Por equilibrio queremos decir que un sistema está en un estado tal que no puede ocurrir un cambio espontáneo. Es decir, que en el equilibrio, sea el que sea el cambio infinitesimal, que pueda ocurrir en el sistema - debería ser reversible pues cualquier cambio irreversible provocaría un desplazamiento del equilibrio original.

Si combinamos la primera y segunda ley de la termodinámica, - en sistemas cerrados tendremos:

$$\begin{aligned}
 dE &= dq - dW \\
 dS &\geq \frac{dq}{T} \\
 dE &\leq TdS - dW \qquad \qquad \qquad (\text{Ec. 3.16})
 \end{aligned}$$

La igualdad en la ecuación (3.16) es para procesos reversibles y la desigualdad para los irreversibles. Si el único trabajo posible es de expansión, entonces a volumen y entropía constante se obtiene:

$$(dE \leq 0)_{S,V} \qquad \qquad \qquad (\text{Ec. 3.17})$$

Si se sustituye $dE \leq TdS - dW$ en :

$$dH = dE + PdV + VdP \qquad \qquad \qquad (\text{Ec. 3.18})$$

Se obtiene:

$$dH \leq TdS - dW + PdV + VdP \qquad \qquad \qquad (\text{Ec. 3.19})$$

Si hay trabajo de expansión:

$$dH \leq TdS + VdP$$

y a presión y entropía constantes (P,T)

$$\left(dH \leq 0 \right)_{S,P} \quad (\text{Ec. 3.20})$$

Las ecuaciones (3.17) y (3.20) muestran la tendencia natural de los sistemas a pasar a estados de menor energía, en las condiciones dichas. Se usarían como criterios de equilibrio, si no fuera por la dificultad de mantener constante la entropía en los sistemas. Por ello se usan las energías libres de Helmholtz y de Gibbs como ya se mencionó anteriormente.

Para ello se requiere del siguiente tratamiento:

$$A = E - TS \quad (\text{Ec. 3.7})$$

$$G = H - TS \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Diferenciando e incorporando a la ecuación (3.14), las expresiones anteriores quedan de la siguiente forma:

$$dA \leq TdS - dW - TdS - SdT \quad (\text{Ec. 3.21})$$

$$dA \leq -dW - SdT \quad (\text{Ec. 3.22})$$

$$\left(dA \leq 0 \right)_{T,V} \quad (\text{Ec. 3.23})$$

De la misma manera:

$$\left(dG \leq 0 \right)_{T,P} \quad (\text{Ec. 3.24})$$

Las ecuaciones (3.23) y (3.24) son las más utilizadas como criterios de equilibrio, especialmente la (3.24) porque la temperatura y presión son constantes, son las condiciones más usuales para realizar procesos y reacciones químicas.

Como se puede visualizar en dicho tratamiento, estas ecuaciones son para sistemas cerrados a temperatura y presión constante y solo pueden hacer trabajo de expansión. Si el proceso es reversible o el sistema está en equilibrio $dG = 0$. Si el sistema sufre un cambio irreversible su energía libre disminuye ($dG < 0$) hasta que el sistema alcance el equilibrio, en el que su energía libre adquiere el valor mínimo y así permanece constante.

Como se puede observar se habla de energía libre del sistema y lo sucedido a los alrededores no interesa.

Esta es la principal ventaja que tiene la energía libre sobre la entropía. Todo lo anterior establece que se tome a la energía libre como el principal parámetro termodinámico para este estudio.

III.2 TEORIAS DE COMPATIBILIDAD.

III.2.1. CONCEPTOS DE COMPATIBILIDAD .

La compatibilidad concierne con el desarrollo y producción de materiales diversos, tales como resinas, solventes, plastificantes, aditivos, etc. y es una medida de la habilidad de dos o más sustancias que al mezclarse entre sí formen una composición homogénea de diversas aplicaciones.

Tal es el caso de nuestro tema en estudio.

La pigmentación adecuada de resinas termoplásticas.

La compatibilidad puede usarse en primera instancia, indicando que materiales pueden mezclarse y permanecer estables.

En un sentido estricto, esto implica una compatibilidad termodinámica para formar soluciones moleculares, porque la mayoría de las veces cuando las mezclas son termodinámicamente inestables, pueden separarse y ocasionar diversos problemas.

El concepto de adecuada compatibilidad es de primera importancia, ya que ciertas sustancias pueden ser compatibles al 20% en PVC y son también totalmente incompatibles en otros procesos donde también se involucran. La misma sustancia puede ser compatible al 10% en nylon y ese grado de compatibilidad es suficiente. En otros casos aunque se alcancen niveles mayores de compatibilidad dichos valores no son suficientes y por ello el nivel de mezclado es deficiente.

Todas esas circunstancias ocasionan serias dificultades a las teo-

rias clásicas de solubilidad, lo que origina la necesidad de efectuar diversos trabajos para explicarse las causas y efectos.

III.2.2. TERMODINAMICA .

Las propiedades termodinámicas de soluciones poliméricas, son dependientes del peso molecular del polímero (en contraste con el - bajo peso molecular del soluto), y las desviaciones que tienen de la idealidad en soluciones poliméricas son mucho más grandes, cuando se trata de sistemas de bajo peso molecular.

De acuerdo con la teoría termodinámica dos sustancias pueden ser miscibles, cuando la energía libre de mezclado que se muestra en la siguiente ecuación es negativa.

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s \quad (\text{Ec. 3.25})$$

Donde

ΔG_s = energía libre de mezclado.

ΔH_s = calor de mezclado.

ΔS_s = entropía de mezclado.

T = temperatura.

La aplicación de la teoría de soluciones reales es una medida de un indicador de solubilidad y compatibilidad que es el parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ).

SOLUCIONES IDEALES.

Es el tipo más simple de mezcla, las moléculas de los componentes 1 y 2 tienen más o menos el mismo tamaño, forma y campos de fuerzas similares. En este caso las moléculas de los componentes pueden ocupar diversas posiciones, indistintamente sin que se produzcan variaciones de las magnitudes termodinámicas.

SOLUCIONES REGULARES .

Hildebrand a partir de las solubilidades de los sólidos, ha introducido la noción de soluciones regulares. Estas soluciones son semejantes a las ideales en el sentido de que la agitación térmica origina una tendencia a la orientación molecular, una combinación o asociación y da lugar a la misma distribución que en el caso ideal.

Se dice que la entropía de mezcla de una solución regular es la misma que para una solución ideal, en base a la relación entre la entropía y el número de complejones. De tal manera que tienen un valor ideal de ΔS , pero ΔH es finito.

Las soluciones macromoleculares presentan un comportamiento anormal; no siguen las leyes de la termodinámica clásica, por ejemplo la Ley de Raoult.

SOLUCIONES ATERMICAS

En estas soluciones la mezcla de los componentes tiene lugar sin variación de energía. Normalmente el valor de ΔS es positivo y ΔH es igual o lo más cercano a cero.

SOLUCIONES IRREGULARES

En este caso el valor de ΔH y ΔS se desvían de la realidad.

Normalmente la entropía de mezcla para polímeros se da por:

$$\Delta S = -k(N_1 \ln v_1 + N_2 \ln w) \quad (\text{Ec. 3.25b})$$

El subíndice 1 es para el disolvente y el 2 para el soluto, v es la fracción volumen, por tal motivo estos valores son inferiores a la unidad, se tiene que los resultados de los logaritmos naturales son negativos y al afectarse estos valores por el signo negativo de la ecuación, el resultado será siempre positivo.

Por estos motivos, este trabajo contempla solución regular, ya que ΔS es positivo y se calcula por la ecuación anterior, ΔH puede ser cero o mayor a cero.

III.3 TEORIA DE HILDEBRAND Y SCATCHARD.

Parámetros de Solubilidad y Densidad Energética de Cohesión.

La densidad energética de cohesión (CED) es otra medida de la intensidad de interacciones intermoleculares en un líquido puro o en un sólido.

La fuerza de enlace solvente-solvente y polímero-polímero son relativamente iguales.

Lo anterior es numéricamente igual a la energía potencial de un c.c. de material pero de signo opuesto. Esto es, si nosotros visualizamos las moléculas de un c.c. de un material dado "cada aparte" a una distancia infinita uno del otro, la energía realizada sería la energía potencial tal como si un ladrillo de pared fuera cayendo hasta abajo. Pero justamente como el ladrillo de pared no cae aparte normalmente, ninguna de las moléculas se separa al infinito. Ya que su energía cohesiva los mantiene unidos. Lo anterior es muy abstracto pero es con el objeto de presentar de alguna manera a (CED).

Se puede imaginar la vaporización como un proceso donde las moléculas se separan de su distancia normal de equilibrio, las cuales se mantienen por su energía cohesiva para apartarse una distancia infinita.

El calor de vaporización por mol (ΔH_v) es usado para pensar la energía potencial y el trabajo volumétrico el cual para un vapor se obtiene como un gas ideal (RT).

El (CED) y su raíz cuadrada, el parámetro de solubilidad, -

(δ) puede ser calculado mediante el calor de vaporización y el volumen molar, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\delta^2 = \frac{E_v}{V} = \frac{H_v - RT}{V} = \text{CED} \quad (\text{Ec. 3.26})$$

Donde:

E_v	= energía molar de vaporización	($\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$).
H_v	= calor de vaporización	($\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$).
V	= volumen molar	($\frac{\text{c.c.}}{\text{mol}}$).
R	= constante de gases, 1.987	($\frac{\text{cal}}{\text{grado}}$).
T	= temperatura	($^{\circ}\text{K}$).

Los anteriores conceptos, basados en vaporización en la cual las moléculas son removidas desde sus vecinos unas de otras tanto que pierden toda su energía potencial podría aplicarse en el caso de una disolución de un soluto con un solvente. Cuando dos sustancias son mezcladas para formar una solución, la energía potencial de cada solvente (s) y cada polímero (p) moléculas (o segmento de molécula) cambia porque el medio ambiente exterior ha cambiado. Este cambio es compensado por el calor de mezclado (ΔH_m), Hildebrand y Scatchard simplificaron estos cambios complejos por una primera suposición que es la regla geométrica media:

$$\sqrt{\nu_{sp}} = (\sqrt{\nu_s} + \sqrt{\nu_p})^2 \quad (\text{Ec. 3.27})$$

Cuando la $\sqrt{\nu_s}$ representa la energía potencial de una molécula de solvente rodeada por moléculas de solvente. $\sqrt{\nu_p}$ representa la energía potencial de una molécula de soluto rodeada por moléculas de soluto y $\sqrt{\nu_{sp}}$ representa la energía potencial de los dos -

mezclados.

Ellos también comenzaron su teoría para soluciones en la que solventes y solutos son relativamente del mismo tamaño de tal forma que la entropía es ideal o máxima. La solubilidad es controlada primariamente por ΔH_s y de acuerdo con ello :

$$\Delta H_s = n_1 \phi_2 V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{Ec. 3.28})$$

Donde:

n_1 = fracción molar del solvente.

ϕ_2 = fracción volumen del soluto.

V_1 = volumen molar de la solución.

δ_1, δ_2 = parámetros de solubilidad del solvente y soluto respectivamente.

Los parámetros de solubilidad consecuentemente permiten tener una medida de ΔH_s aproximada, siendo ΔH_s proporcional a $(\delta_1 - \delta_2)^2$. Gardon estudio tal situación e hizo las siguientes suposiciones al respecto:

- La regla media geométrica es válida.
- Los volúmenes molares no deben de ser muy diferentes.
- Las fuerzas de interacción son centrales y aditivas.

Esto es las fuerzas axiales de interacción conectan a los centros de las moléculas y a la interacción de un par de moléculas dadas no son influenciadas por la presencia de otras.

- No ocurren cambios bruscos de volumen en el mezclado.
- La mezcla es aleatoria.

En la teoría de los plásticos estas suposiciones no son totalmen-

te válidas. La maravilla es que esta teoría ha sido muy usada en algunos campos para los cuales no fué diseñada.

Algunas otras teorías de solubilidad no hacen en ninguna medida válidas estas teorías, pero son mucho más difíciles de aplicar.

Aunque el parámetro de solubilidad para un solvente dado es una propiedad característica del solvente e independiente del soluto, para las estimaciones de solubilidad o compatibilidad debe ser usada con el parámetro de solubilidad del soluto deseado, ya que es la diferencia entre ellos, la cual tiene mucho significado. Cuando $(\delta_1 - \delta_2)^2$ se acerca a cero, ΔH se acerca también a cero y ΔG se hace negativa para solutos de bajo peso molecular. Para solutos de alto peso molecular se tienen que hacer algunos ajustes empíricos que justifiquen a la entropía no ideal. Ajustes para puentes de hidrógeno y polaridad son a veces necesarios porque en las suposiciones originales ellos no estaban involucrados. Se ha encontrado experimentalmente que el proceso de disolución puede ser exotérmico (ΔH negativo), así como a térmico ($\Delta H = 0$), o endotérmico con (ΔH positivo). Sin embargo de acuerdo con la teoría señalada el calor de mezclado podría ser solo cero o positivo. Gardon ha recopilado literatura de un número de ejemplos de ΔH de mezclado exotérmico, los cuales se han reportado, ocurriendo poliestireno de bajo peso molecular en benceno o tolueno, polibutileno en ciclohexano, PVC en dialquiltalatos y fosfato de tributill, así como nitrato de celulosa en ésteres y cetonas. Para

muchas otras soluciones poliméricas el calor de mezclado cero o positivo es el que se observa.

Para materiales que se disuelven en un solvente, el cambio de energía libre, según la ecuación (3.25) debe ser negativo. La entropía de mezclado es normalmente positiva y el calor de mezclado (ΔH_m) usualmente determina cuando la disolución sucede o no. Si ΔH_m es cero o negativo la disolución se lleva a cabo. Si ΔH_m es positivo este valor debe ser más pequeño que $T\Delta S$, en virtud de que se quiera llevar a cabo la disolución.

III.4 PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE TERMOPLASTICOS Y PIGMENTOS.

En la teoría de Hildebrand y Scatchard, el factor de mayor importancia para la evaluación de ΔH de mezclado, lo constituyen los parámetros de solubilidad de Hildebrand, que en algunas ocasiones también se denominan parámetros de cohesión termodinámica o parámetro total.

Para este estudio se requiere conocer los valores para los pigmentos, así como para los materiales termoplásticos.

Se debe realizar un análisis de unidades en la ecuación en cuestión, para poder definir las unidades de los parámetros de solubilidad, de tal manera:

$$\Delta H = n_1 \phi_2 V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{Ec. 3.28})$$

donde: n_1 = fracción molar del solvente.

ϕ_2 = fracción volumen del soluto.

V_1 = volumen molar de la solución.

δ_1 y δ_2 = parámetros de solubilidad del solvente y soluto respectivamente.

Considerando que en este estudio se tratan dos materiales sólidos, se puede convertir todo a relaciones masa .

$$\Delta H [=] \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{\text{mol}}{\text{gramo}} \right) [=] \left(\frac{\text{cal}}{\text{gramo}} \right)$$

n_1 y ϕ_2 [=] dimensionales.

$$V_1 [=] \left(\frac{\text{c.c.}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{\text{mol}}{\text{gramo}} \right) [=] \left(\frac{\text{c.c.}}{\text{gramo}} \right)$$

Por lo tanto δ_1 y δ_2 necesitan tener unidades.

$$\left(\frac{\text{cal}}{\text{c.c.}} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ así:}$$

$$\Delta H [=] \left(\frac{\text{cal}}{\text{gramo}} \right)$$

$$\Delta H [=] \left(\frac{\text{C.C.}}{\text{gramo}} \right) \left[\left(\frac{\text{cal}}{\text{C.C.}} \right) \right]$$

$$\Delta H [=] \left(\frac{\text{cal}}{\text{gramo}} \right)$$

En algunas fuentes de información las unidades utilizadas para definir los parámetros de solubilidad son:

$$(\text{Megapascuales})^{\frac{1}{2}} = (\text{Mpa})^{\frac{1}{2}}$$

Las conversiones utilizadas se definen como sigue:

$$1 \left(\frac{\text{cal}}{\text{C.C.}} \right)^{\frac{1}{2}} = 2.0455 \text{ Mpa}^{\frac{1}{2}}$$

$$1 \left(\frac{\text{cal}}{\text{C.C.}} \right)^{\frac{1}{2}} = 4.4260 \text{ atm}^{\frac{1}{2}}$$

$$1 (\text{Mpa})^{\frac{1}{2}} = (\text{J}^{\frac{1}{2}} \text{cm}^{-\frac{1}{2}})$$

$$1 (\text{Pa}) = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

Para sustancias cuyo valor del parámetro de solubilidad no es conocido, se puede calcular dicho valor, mediante la siguiente Ec.

$$S = \frac{K F}{V} \quad (\text{Ec. 3.29})$$

Donde F representa la aportación de los diferentes grupos en sus - tancias o moléculas orgánicas, así como para materiales inorgáni - cos.

Los valores de F se presentan en el Apéndice 1. Para valores atómicos los valores de F se presentan en el Apéndice 2 .

Para los polímeros más utilizados se tienen definidos los valores de parámetros de solubilidad, así como para algunos pigmentos, dichos valores se encuentran registrados en los apéndices 3 y 4 res - pectivamente.

Es importante mencionar que los valores que se tienen de parámetros de solubilidad para pigmentos son muy pocos, sin embargo gracias a

La Ec. 3.29 se pueden calcular tomando en cuenta los grupos que constituyen a cada molécula del mismo (ver 2 Bibliografía).

Para el cálculo se requieren los pesos moleculares de los pigmentos y de los plásticos, así como sus respectivos valores de densidad.

Estos valores se enlistan en los apéndices 5 y 6 .

A continuación se presentan cálculos para obtener parámetros de solubilidad de los termoplásticos más utilizados, así como el cálculo de los parámetros de solubilidad para pigmentos.

Se mencionan PVC, PEAD, PESD, PP y PS porque constituyen a los termoplásticos más utilizados en los procesos ya mencionados.

METODO.

Requerimos partir de la ecuación 3.29.

$$\delta = \frac{\sum F}{V}$$

Los valores para F se obtienen de los apéndices 1 y 2.

Una vez calculados los parámetros de solubilidad de pigmentos y de materiales termoplásticos, se procederá a calcular los valores de ΔH_s para verificar la compatibilidad entre ambas sustancias por medio de la ecuación 3.26.

Nota: Para efectos prácticos se utilizarán los valores de F ya transformados a $\frac{\text{cal}}{(\text{c.c.})}$, así como los valores de densidad en $\frac{\text{gramo}}{(\text{c.c.})}$.

III.5 EVALUACION PRACTICA.

En esta sección se procede a efectuar los cálculos para la obtención de los parámetros de solubilidad de algunos termoplásticos y pigmentos.

III.5.1 OBTENCION DE PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE HILDEBRAND DE TERMOPLASTICOS.

1.) Cloruro de Polivinilo.



PM=62.5
d= 1.37-1.50

Valores de F :

CH₂ : 133

CH : 28

Cl : 270

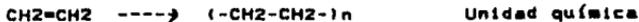
431

$$\delta = \frac{431 (1.37)}{62.5} \quad \delta = 9.45$$

$$\delta = \frac{431 (1.435)}{62.5} \quad \delta = 9.89$$

$$\delta = \frac{431 (1.50)}{62.5} \quad \delta = 10.34$$

2.) Polietileno.



PM=28

Baja densidad = 0.917

Media densidad = 0.933

Alta densidad = 0.953

Valores de F :

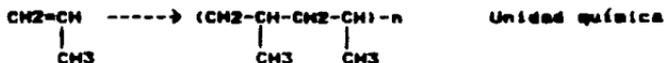
CH₂ : 2 x 132 = 264

$$B.B. \quad \delta = \frac{244 (0.917)}{28} \quad \delta = 8.72$$

$$M.B. \quad \delta = \frac{244 (0.933)}{28} \quad \delta = 8.86$$

$$A.D. \quad \delta = \frac{244 (0.933)}{28} \quad \delta = 9.05$$

3.) Polipropileno.



$$PM=42 \\ d = 0.91$$

Valores de F :

$$\text{CH} : 28$$

$$\text{CH}_2 : 133$$

$$\text{CH}_3 : 214$$

$$\hline 375$$

$$\delta = \frac{375 (0.91)}{42}$$

$$\delta = 8.125$$

4.) Poliestireno.



$$PM=104 \\ d = 1.06$$

Valores de F :

$$\text{CH} : 133$$

$$\text{CH}_2 : 28$$

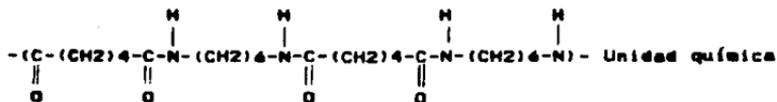
$$\text{Fenil} : 212$$

$$\hline 373$$

$$\delta = \frac{373 (1.06)}{104}$$

$$\delta = 9.1$$

5.) Nylon 6,6.



PW=452

d = 1.18

Valores de F :

20 CH₂: 20 x 133 = 2660

1 C=O: 1 x 273 = 273

3 C-N: 3 x 500 = 1500

1 N- : 1 x 600 = 600

8033

$$\delta = \frac{8033 (1.18)}{452}$$

$$\delta = 12.31$$

3.) Amarillo Craso Primoroso.
C.I. Fig. Amarillo 34 (77403)

3.2 PbCrO₄ + 1 PbSO₄ Unidad química

PN=1334.6
d= 5.7

Valores de F:

Pb: 4.2 x 52 = 218.4
S: 16.8 x 98.9 = 1436.4
Cr: 3.2 x 117.3 = 376.0
O: 1 x 32.0 = 32.0
2063.6

$\delta = \frac{2063.6 (5.7)}{1334.6} \quad \delta = 8.8$

3.b.) Amarillo Craso Limón.
C.I. Fig. Amarillo 34 (77403)

2.5 PbCrO₄ + 1 PbSO₄ Unidad química

PN=1110.5
d= 5.9

Valores de F

Pb: 3.5 x 52.0 = 182.00
Cr: 2.5 x 117.5 = 293.75
S: 14.0 x 99.5 = 1197.00
O: 1.0 x 32.0 = 32.00
1705.55

$\delta = \frac{1705.55 (5.9)}{1110.5} \quad \delta = 9.04$

3.c.) Amarillo Cromo Medio.
C.I. Pig. Amarillo 34 (77600)

$PbCrO_4$ Unidad química

PM=323
d= 5.7

Valores de F :

Pb: 1 x 52 = 52.0
Cr: 1 x 117.5 = 117.5
O: 4 x 85.5 = 342.0
511.5

$\delta = \frac{511.5 (5.7)}{323} \quad \delta = 9.03$

4.) Naranja Molibdato.
Pig. Rojo 104 (77605)

$Pb_{25}Cr_{25}Mo_4S_{120}O_{700}$ 25 $PbCrO_4 \cdot 4PbMoO_4 \cdot 1 PbSO_4$ Unidad química

PM=9846
d= 5.9

Valores de F :

Pb: 30 x 52 = 1560.0
Cr: 25 x 117.5 = 2937.5
Mo: 4 x 132.5 = 530.0
O: 120 x 85.5 = 10260.0
S: 1 x 32.6 = 32.8
15320.3

$\delta = \frac{15320.3 (5.9)}{9846} \quad \delta = 9.18$

- 5.) Azul de Fierro.
C.I. Pig. Azul 27 (77510)

$\text{FeNH}_4(\text{CN})_6$

Unidad química

PM=285.7

d= 1.85

Valores de F:

Fe: 2 x 121.5 = 243.0

CN: 6 x 410.0 = 2460.0

NH: 1 x 24.0 = 24.0

2727.0

$$S = \frac{2727 (1.85)}{285.7}$$

$$S = 17.66$$

- 6.) Aluminio.
C.I. Pig. Metálico 1 (77000)

Al

Unidad química

PM=27

d= 2.7

Valores de F :

Al : 90

$$S = \frac{90 (2.7)}{27}$$

$$S = 9.0$$

- 7.) Negro Carbón o Negro de Humo.
C.I. Pig. Negro 7 (77266)

C

Unidad química.

PM=12

d= 0.42

Valores de F :

C : 183

$$S = \frac{183 (0.42)}{12}$$

$$S = 6.41$$

8.) Violeta de Ultramar.
C.I. Pig. Violeta 15.



Unidad química

PM=918

d= 2.34

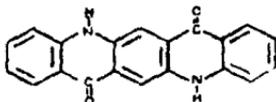
Valores de F :

H:	2 x 127.0	= 254.0
Na:	4 x 34.0	= 136.0
Al:	6 x 90.0	= 540.0
Si:	6 x 97.0	= 582.0
O:	24 x 85.5	= 2052.0
F:	2 x 32.0	= 64.0
		<u>3629.6</u>

$\delta = \frac{3629.6}{918} (2.34)$

$\delta = 9.25$

9.) Violeta Quinacridona.
C.I. Pig. Violeta 19 (46300)
Unidad química.



PM=312

d= 1.26-1.26

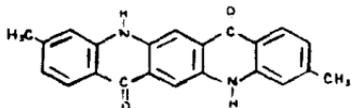
Valores de F :

Fenileno:	3 x 698	= 1974
C=O	: 2 x 275	= 550
		<u>2524</u>

$\delta = \frac{2524}{312} (1.27)$

$\delta = 10.14$

- 10.) Rojo Guinacridona.
 C.I. Pig. Rojo 122 (73915)
 Unidad química



PM=340
 $d = 1.3-1.5$

Valores de F :

Fenileno: 3 x 450 = 1374

C=O : 2 x 279 = 550

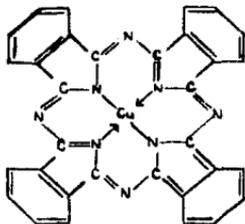
CH3 : 2 x 214 = 428

2952

$$S = \frac{2952 (1.25)}{340}$$

$$\delta = 10.8$$

- 11.) Azul Ftalocianina.
 Pig. Azul 15 (74140)
 Unidad química



PM=575
 $d = 1.66$

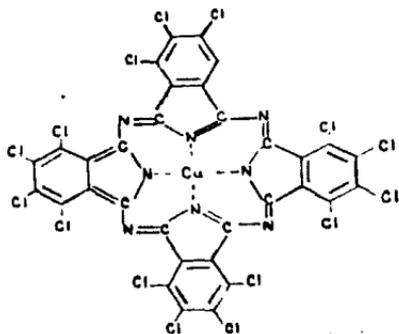
Valores de F :

Fenilenos:	3 x 658	=	1974
Anillos S:	4 x 115	=	460
CH ₂	: 3 x 111	=	333
C=	: 8 x 19	=	152
Cu	: 1 x 109.5	=	<u>109.5</u>
			<u>3028.5</u>

S. 3028.5 (1.66)
578

S= 8.74

12.) Verde Ftalcianina.
 C.I. Pig. Verde 7 (74260)
 Posible unidad química



PM=1058

d = 1.8-1.7

Valores de F :

Fenileno: 3 x 690 = 1974

Anillos 5: 4 x 115 = 460

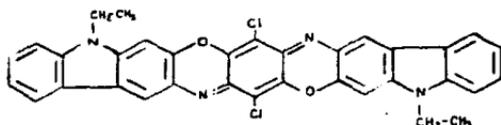
Cloros : 14 x 270 = 3780

Cu : 1 x 109.5 = 109.5
 6321.5

δ : 6321.5 (1.73)
 1058

δ =10.3

13.) Violeta Dioxazina.
C.I. Pig. Violeta 23 (51319)
Unidad química



PM=589

d = 1.5-1.4

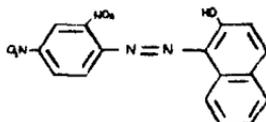
Valores de F :

Fenileno:	4 x 658	=	2632
Anillos 5:	2 x 115	=	230
Eteres :	2 x 70	=	140
Cl :	2 x 270	=	540
CH2 :	2 x 133	=	266
CH3 :	2 x 214	=	428
			<u>4236</u>

δ : $\frac{4236}{589}$ (1.4)

δ = 10

14.) Rojo Nansa
C.I. Pig. Naranja 5 (12075)
Unidad química



PM = 338

d = 1.4

Valores de F :

Fenileno: 3 x 458 = 1974

NO2 Arom.: 2 x 280 = 560

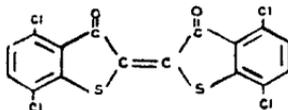
OH : 1 x 100 = 100

2634 $\delta = \frac{2634}{338} (1.6)$ $\delta = 12.47$

19.) Rojo Triindigo.

C.I. Pig. Rojo 88 (73375)

Posible unidad química



PM = 434

d = 1.9

Valores de F :

Fenileno: 1 x 458 = 458

Cl : 2 x 270 = 540

-S- : 1 x 228 = 228

C=O : 1 x 278 = 278

C= : 1 x 19 = 19

1717 $\delta = \frac{1717}{434} (1.9)$ $\delta = 7.8$

- 16.) Rojo Oxide de Hierro.
C.I. Pigmento Rojo 101 (77491)

Fe_2O_3

Unidad química

PW=215.6

d= 2.38

Valores de F :

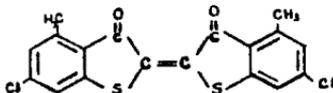
Fe: 2 x 121.5 = 243

O: 3 x 85.5 = 256.5
499.5

$$S = \frac{499.5 (2.38)}{215.6}$$

$$S=5.5$$

- 17.) Rojo a la Cuba.
C.I. Rojo a la Cuba 1.
Unidad química



PM=393

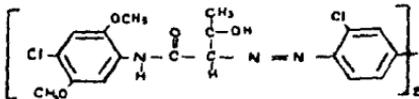
d= 1.3

Valores de F :

Fenileno:	2 x 658	=	1316
Cl	: 2 x 270	=	540
-S-	: 2 x 225	=	450
C=O	: 2 x 275	=	550
C=	: 2 x 19	=	38
			<u>2894</u>

$$\delta = \frac{2894 (1.3)}{393}$$
 $\delta = 9.57$

10.) Amarillo Diclorobencidina. (Naftol)
C.I. Pig. Amarillo 83
Unidad química



PM=820.5

d= 1.37

Valores de F :

Fenileno:	2 x 658	=	1316
Cl	: 2 x 270	=	540
C-NH	: 1 x 500	=	500
OH	: 1 x 100	=	100
CH3	: 1 x 214	=	214
OCH3	: 2 x 70	=	140
			<u>2810</u>

son 2 unidades =5620

$$\delta = \frac{5620 (1.37)}{820.5}$$
 $\delta = 9.38$

A continuación se muestra una tabla donde se agrupan los valores de parámetros de solubilidad de Hildebrand de los pigmentos que fueron calculados.

TABLA 3.5.2. PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE HILDEBRAND DE PIGMENTOS
CALCULADOS POR LA EC. 3.29.

P I G M E N T O	C . I.	$\delta + \frac{\text{cal}}{\text{c.c.}}$) ^t
Dióxido de Titanio.	Fig. Blanco 6	11.00
Azul de Ultramar.	Fig. Azul 29	9.20
Amarillo Cromo P.	Fig. Amarillo 34	8.80
Amarillo Cromo L.	Fig. Amarillo 34	9.06
Amarillo Cromo M.	Fig. Amarillo 34	9.03
Naranja Molibdato	Fig. Rojo 104	9.18
Azul de Hierro.	Fig. Azul 27	17.66
Aluminio.	Fig. Metálico 1	9.00
Negro de Humo.	Fig. Negro 7	6.41
Violeta de Ultramar.	Fig. Violeta 15	9.25
Violeta Guinacridona.	Fig. Violeta 19	10.14
Rojo Guinacridona.	Fig. Rojo 122	10.80
Azul Ftalocianina.	Fig. Azul 15	8.74
Verde Ftalocianina.	Fig. Verde 7	10.30
Violeta Dioxazina.	Fig. Violeta 23	10.00
Rojo Hansa.	Fig. Naranja 5	12.47
Rojo Tioíndigo.	Fig. Rojo 88	7.50
Rojo Oxido de Hierro.	Fig. Rojo 101	5.50
Rojo Cuba.	Rojo a la Cuba 1	9.57
Amarillo Diclorobencidina.	Fig. Amarillo 83	9.38

III.5.3 CALCULO DE ΔH_s TOMANDO COMO PARAMETRO PRINCIPAL

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 .$$

En esta sección se procede a calcular ΔH_s en función de la diferencia de los parámetros de solubilidad de Hildebrand entre pigmento y termoplástico involucrado, elevados al cuadrado multiplicados por $n_1 \phi_2 V_1$ que se denominará como K.

La evaluación se realizará en las siguientes resinas termoplásticas.

1.) Cloruro de Polivinilo (PVC) que se subdivide en tres tipos:

- a) Flexible.
- b) Semirígido.
- c) Rígido.

2.) Polietileno (P.E.) que se divide en tres tipos.

- a) Baja densidad.
- b) Media densidad.
- c) Alta densidad.

3.) Polipropileno (P.P.) se usarán dos tipos.

- a) Normal.
- b) Isotáctico (Profax).

4.) Poliestireno (P.S.) se divide en dos tipos.

- a) Cristal.
- b) Acrilonitrilo estireno.

5.) Nylon 6,6 (NYLON).

6.) Politetrafluoroetileno (PTFE).

Los cálculos son:

1.) Dióxido de Titanio.

El TiO₂ es el pigmento blanco por excelencia, en la pigmentación - de resinas plásticas se requiere utilizar el tipo rutilico, sin embargo en este calculo no se ha podido definir con exactitud si los datos son del tipo rutilico o anatasa, por lo que el resultado puede diferir en pequeña escala del valor real.

Se debe utilizar la Ec. 3.20:

$$\Delta H = n_i \sqrt{2 V_i (\delta_1 - \delta_2)^2}$$

1=Termoplástico

2=Pigmento

Los valores de δ_1 y δ_2 ya fueron calculados con anterioridad (verificar las secciones III.5.1 y III.5.2)

1.1. Dióxido de titanio con PVC.

Valores de δ :
 $a = 9.45$ TiO₂ = 11
 $b = 9.89$
 $c = 10.34$

$$\Delta H_a = n_i \sqrt{2 V_i (9.45 - 11)^2}$$

$$\Delta H_a = K (2.25)$$

$$\Delta H_b = K (9.89 - 11)^2$$

$$\Delta H_b = K (1.23)$$

$$\Delta H_c = K (10.34 - 11)^2$$

$$\Delta H_c = K (0.43)$$

1.2. Dióxido de titanio con P.E.

Valores de δ :
 $a = 8.71$
 $b = 8.86$
 $c = 9.08$

$$\Delta H_a = K (8.72 - 11)^2$$

$$\Delta H_a = K (5.19)$$

$$\Delta H_b = K (8.86 - 11)^2$$

$$\Delta H_b = K (4.57)$$

$$\Delta H_c = K (9.05 - 11)^2$$

$$\Delta H_c = K (3.8)$$

1.3. Dióxido de titanio con P.P.

Valores de δ :

$$a = 8.125$$

$$b = 8.7$$

$$\Delta H_a = K (8.125 - 11)^2$$

$$\Delta H_a = K (8.2)$$

$$\Delta H_b = K (8.7 - 11)^2$$

$$\Delta H_b = K (5.29)$$

1.4. Dióxido de titanio con P.S.

Valores de δ :

$$a = 9.1$$

$$b = 10.0$$

$$\Delta H_a = K (9.1 - 11)^2$$

$$\Delta H_a = K (3.6)$$

$$\Delta H_b = K (10 - 11)^2$$

$$\Delta H_b = K (1)$$

1.5. Dióxido de titanio con NYLON.

Valores de δ :

$$\delta = 12.81$$

$$\Delta H = K (12.81 - 11)^2$$

$$\Delta H = K (3.2)$$

1.6. Dióxido de titanio con PTFE.

Valores de δ :

$$\delta = 6.45$$

$$\Delta H = K (6.45 - 11)^2$$

$$\Delta H = K (20.7)$$

Diferencia bastante considerable, lo que indica dificultad en la incorporación.

2.) Azul de Ultramar.

2.1. Azul de ultramar con PVC.

Valores de δ :

$$a = 9.45 \text{ Azul ultramar} = 9.2$$

$$b = 9.89$$

$$c = 10.34$$

$$\Delta H_a = K (9.45 - 9.2)^2$$

$$\Delta H_a = K (0.062)$$

$$\Delta H_b = K (9.89 - 9.2)^2$$

$$\Delta H_b = K (0.47)$$

$$\Delta H_c = K (10.34 - 9.2)^2$$

$$\Delta H_c = K (1.29)$$

2.2. Azul de ultramar con P.E.

Valores de δ :

$$a = 8.71$$

$$b = 8.86$$

$$c = 9.05$$

$$\Delta H_a = K (8.71 - 9.2)^2$$

$$\Delta H_a = K (0.24)$$

$$\Delta H_b = K (8.86 - 9.2)^2$$

$$\Delta H_b = K (0.1156)$$

$$\Delta H_c = K (9.05 - 9.2)^2$$

$$\Delta H_c = K (0.022)$$

2.3. Azul ultramar con P.P.

Valores de δ :

$$a = 8.125$$

$$b = 8.7$$

$$\Delta H_a = K (8.125 - 9.2)^2$$

$$\Delta H_a = K (1.15)$$

$$\Delta H_b = K (8.7 - 9.2)^2$$

$$\Delta H_b = K (0.25)$$

2.4. Azul ultramar con P.S.

Valores de δ :

$$a = 9.1$$

$$b = 10.0$$

$$\Delta H_a = K (9.1 - 9.2)^2$$

$$\Delta H_a = K (0.01)$$

$$\Delta H_b = K (10 - 9.2)^2$$

$$\Delta H_b = K (0.64)$$

2.5. Azul ultramar con NYLON.

Valores de δ :

$$\delta = 12.01$$

$$\Delta H = K (12.01 - 9.2)^2$$

$$\Delta H = K (13.03)$$

2.6. Azul ultramar con PTFE.

Valores de δ :

$$\delta = 6.45$$

$$\Delta H = K (6.45 - 9.2)^2$$

$$\Delta H = K (7.56)$$

De manera similar se calcularon los ΔH s para otros pigmentos, en las mismas resinas termoplásticas, los resultados se concentran en la siguiente tabla III.5.3.

TABLA III.5.3 VALORES DE ΔH_s EN FUNCION DE $(K=n \cdot 10^2 V_1)$ PARA PIGMENTOS

PIGMENTO	C.I.	P. V. C.			P. E.			P. P.		P. S.		NYLON	PTE
		A	B	C	A	B	C	A	B	A	B		
BIO. TITANIO	ECO 6	2.2500	1.2300	0.4300	5.1900	4.5700	3.8000	8.2000	5.2900	3.6000	1.0000	3.2000	20.7000
AZUL ULTRAMAR	AZUL 29	0.6620	5.4700	1.2900	0.2400	0.1150	0.0220	1.1500	0.2500	0.0100	0.6400	13.0300	7.5600
AMA. CROMO P	AMA 34	0.4200	1.1800	2.3700	0.0580	0.0036	0.0580	0.4500	0.0100	0.0500	1.4400	16.0800	5.5200
AMA. CROMO L	AMA 34	0.1500	0.6800	1.6500	0.1220	0.0400	0.0000	0.8700	0.1290	0.0016	0.9400	14.0600	6.8100
AMA. CROMO M	AMA 34	0.1760	0.7350	1.7100	0.1020	0.0280	0.0000	0.8150	0.1080	0.0050	0.9400	14.2500	6.6500
NAR. MONTBLAT	ROJ 104	0.0730	0.5340	1.3450	0.2200	0.1020	0.0160	1.1130	0.2300	0.0064	0.6720	13.1800	7.4500
AZUL DE FIERRO	AZUL 77	57.4000	50.3700	53.5800	80.1000	77.4000	74.1000	90.9200	80.2300	73.2700	58.6700	23.5200	125.6600
ALUMINIO	NETAL 1	0.2020	0.7920	1.7550	0.3400	0.1900	0.0020	0.7650	0.0900	0.0100	1.0000	14.5100	6.5000
VIO. ULTRAMAR	VIOL 15	0.0400	0.4000	1.1800	0.2800	0.1520	0.0460	1.2650	0.3020	0.0220	0.5520	12.9500	7.8400
VIO. QUINACRI	VIOL 19	0.4760	0.0620	0.0400	2.0450	1.6380	1.1800	4.0600	2.0700	1.0810	0.0150	7.1250	13.6160
R. QUINACRIDON	ROJ 122	1.8200	0.8180	0.2110	4.3600	3.7630	3.0520	7.1550	4.4100	2.8900	0.6400	4.0400	18.9220
A. FTALOCIANINA	VER 15	0.5040	1.3120	1.5500	0.0020	0.0140	0.0000	0.3760	0.0010	0.1290	1.5870	15.5650	5.2400
V. FTALOCIANINA	VERD 7	0.5890	1.1120	0.0020	2.4540	2.0160	1.5130	4.6400	2.4960	1.3920	0.0780	6.4000	14.6690
VIO. DIOXAZIN	VIOL 23	0.3020	0.0120	0.1150	1.6000	1.2500	0.9100	3.5100	1.6900	0.8100	0.0000	7.9000	12.6000
ROJO HANSA	ROJ 5	9.1200	6.4550	4.5370	14.1370	13.0320	11.6900	19.8700	14.2130	11.3570	6.1600	0.1156	36.2400
ROJO TETRACLO	ROJ 88	3.8000	5.7100	5.0400	1.4500	1.3400	2.4600	0.3900	1.4490	2.5600	6.2500	28.1900	1.1000
ROJO OXI HIER	ROJ 101	18.6020	19.2700	23.4200	0.3040	11.2390	12.6100	6.6800	10.2400	12.9100	20.2500	53.4300	0.9025
ROJO TENDIG S	ROJO 104	0.0144	0.1020	0.5920	0.7190	0.5340	0.2700	2.0830	0.7570	0.2210	0.1850	10.4970	9.7340
AM. DICROMO DE	AMA 83	0.0049	0.2691	0.9116	0.4400	0.2700	0.1090	1.5750	0.1620	0.0780	0.3800	11.7650	8.5850
ROJO LIME L	ROJ 48	0.3250	0.0170	0.1024	1.7160	1.3450	0.9410	3.5910	1.7470	0.5480	0.0004	7.7840	12.7450
NEGRO CARBON	NEGR 7	5.2400	12.1100	15.4400	6.2900	6.0010	6.5600	7.9400	5.2400	5.9400	12.8800	40.0600	0.0016
RUBI 1	ROJ 57	1.1030	0.0380	0.0290	3.1700	2.7260	2.1300	5.6830	3.2700	1.9300	0.2600	5.2900	16.4800
AZUL PASTEL	VIOL 6	0.0050	0.0050	0.1800	0.1600	0.1000	0.1000	0.2000	0.2000	0.1000	0.1000	0.1521	45.5600
AMA. PASTEL	AMA 10	0.1100	0.0050	0.0050	0.1000	0.0050	0.0050	0.0050	0.1521	0.0050	0.0050	0.0050	6.9690
NAR. PASTEL	ROJ 10	0.1000	0.0050	0.0050	0.1000	0.0050	0.0050	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	25.3000
AZUL A LA S.	VIOL 10	37.0000	25.1900	23.6200	42.1000	40.1900	37.8200	50.0500	42.2500	37.2100	27.0400	5.7100	26.5600

CAPITULO IV

PROBLEMAS EN LA PIGMENTACION DE TERMOPLASTICOS.

En este capítulo se pretende mostrar aquellos problemas que se presentan en la pigmentación de termoplásticos, así como sus posibles motivos, posteriormente en el siguiente capítulo se presentarán técnicas de pigmentación que pueden proporcionar las soluciones a los problemas ya mencionados.

IV.1 DISPERSION.

Problema que se presenta normalmente cuando se realiza la pigmentación en seco se manifiesta por puntos de pigmento o betas de color que sobresalen en la superficie del material pigmentado y que además proporciona un poder tintóreo inferior al que se puede alcanzar en condiciones de total dispersión.

Este problema se presenta por los siguientes motivos.

IV.1.1 TAMAÑO DE PARTICULA .

Cuando un cierto pigmento presenta un tamaño grande de partícula, es muy difícil poder obtener una buena dispersión, además existe la posibilidad de que se formen aglomerados del mismo, lo que ocasionaría problemas mayores de pobre o bajo poder tintóreo.

El tamaño de partícula es función de la familia química de la cual fueron sintetizados, así como de una cierta parte del proceso de obtención del pigmento, esencialmente en la molienda.

IV.1.2 DUREZA DE PARTICULA (PIGMENTO) .

Esta característica del pigmento es función directa del origen químico del mismo lo que demuestra que para llegar a ciertas tonalida

des, así como tener fuerza tintórea determinada se requiere de un tipo específico de pigmento, pues todos difieren entre sí. Cuando un pigmento es muy duro la molienda o micronización llegan a un límite, donde no es posible disminuir por ningún medio físico, químico o mecánico el tamaño de partícula del mismo, para poder mejorar la dispersión lo que ocasiona serios problemas posteriores.

IV.2 RESISTENCIA TERMICA.

En la pigmentación de resinas termoplásticas, esta característica es de vital importancia tanto para el proceso en general de transformación, así como en la apariencia física y el estado final del producto.

Se manifiesta este problema cuando la pieza final presenta rayas o betas de color más intenso que el que se pretende obtener, que en ocasiones puede tornarse café o en condiciones extremas totalmente negro. En tonos claros o pasteles este defecto se manifiesta con una pérdida total del color.

Las causas más comunes son :

IV.2.1. PUNTOS DE FUSION (MATERIAL PLASTICO Y PIGMENTO) .

Como ya se mencionó en el capítulo II, los materiales termoplásticos tienen una determinada temperatura de proceso, que es específica a cada material y que es función del punto de fusión del mismo, que también se le denomina en algunas ocasiones resistencia térmica. Al sobrepasar dicha temperatura los materiales pueden empezar a degradarse, disminuyendo sus propiedades físicas, químicas y me-

canicas.

De igual manera todos los pigmentos tienen una resistencia térmica, que es función del origen químico del mismo.

Por lo general los pigmentos orgánicos tienen menor resistencia a la temperatura que los de origen inorgánico, aunque existen ciertas excepciones.

IV.2.2. MALA SELECCION .

Del punto anterior se deduce que cada material termoplástico va a requerir de un pigmento cuya resistencia térmica sea superior a la que presente el polímero.

Esto es importante porque existen otros factores que influyen en la resistencia térmica como lo son:

El tiempo de residencia de la mezcla del termoplástico y pigmento en la máquina, las condiciones de operación, así como de la concentración del pigmento.

En condiciones anteriores extremas es indispensable que la resistencia térmica del pigmento sea considerablemente superior a la del plástico en cuestión.

IV.3 TAMBOREO.

El tamboreo constituye el método tradicional para mezclar el pigmento con el termoplástico (este método se utiliza en el proceso de pigmentación en polvo, aunque también se aplica para masterbatch y pigmentos líquidos), en el caso de pigmentación en polvo el tamboreo tiene una relevante importancia en la calidad del pro-

ducto terminado. Prueba de ello es que cuando el tamboreo es deficiente se presentan los siguientes problemas:

- a) Imprecisión en el tono del color.
- b) Falta de dispersión.
- c) Grumos de pigmento.
- d) Rayas o puntos de color apreciables en el exterior e interior de la pieza.
- e) Zonas de plástico sin pigmentar.

Todo lo anterior es el resultado negativo de cuatro aspectos del proceso de tamboreo que son:

IV.3.1. EQUIPOS .

En muchos casos las empresas no cuentan con un equipo adecuado a sus necesidades de pigmentación en diseño y capacidad. En otros casos aunque el equipo sea el indicado, su estado y antigüedad hacen al mismo deficiente.

IV.3.2. VOLUMEN DEL TAMBOR .

Con frecuencia y ocasionado por la falta de recursos y conocimientos el tambor destinado a la pigmentación es llenado con un volumen de material termoplástico superior al indicado, causando una falta de espacio para la mezcla homogénea del pigmento con el material. Así mismo aunque en menor grado, el pigmentar con un volumen menor del indicado puede causar problemas al adherirse el pigmento a las paredes del tambor y no al termoplástico.

IV.3.3. TIEMPO DE TAMBOREO .

Esto es sin duda el más frecuente y delicado de los problemas de pigmentación.

Se presenta cuando se le da un tiempo de agitación de mezclado menor al indicado. Hay que tomar en cuenta que la mayoría de los pigmentos orgánicos cambian su tonalidad con diferentes tiempos de tamboreo.

IV.3.4. VELOCIDAD DE PIGMENTACION .

A pesar de ser un aspecto poco conocido, la velocidad inadecuada del tanbor, durante el proceso de pigmentación es causa de algunos problemas en la misma.

IV.4 MIGRACION.

En el capítulo II en la sección II.5.2 se realizó una descripción breve de este fenómeno como la difusión de una sustancia colorante dentro de una resina plástica. A pesar de que es un fenómeno que se presenta con cierta continuidad sus causas aún no se conocen con certeza, sin embargo se piensa que durante el proceso de transformación existe una descomposición, hay cambios en la solubilidad del pigmento en el sistema polimérico ocasionado por temperatura y también por humedad.

Adicionalmente se pueden citar otros motivos con los que se han podido observar una migración en un sistema como el que se está estudiando en este trabajo.

IV.4.1. INCOMPATIBILIDAD QUIMICA .

En ciertas ocasiones la combinación de pigmentos entre sí y posteriormente con un determinado material termoplástico, producen cambios en la tonalidad que se esperaba, así como también migraciones. Lo anterior sucede con frecuencia porque existen personas que sólo buscan un color que les guste y no se preocupan por verificar el origen químico, así como tampoco prevén las consecuencias a las que pueden llegar en el producto final.

En este caso en particular es importante que verifiquen la compatibilidad entre el pigmento y el polímero mediante la teoría de solubilidad presentada en el capítulo III.

IV.4.2. EXCESO DE PLASTIFICANTES .

Si no hubo cuidado en la selección del pigmento, se presenta el problema de migración sobre todo en resinas flexibles que contienen plastificantes, o algún material disolvente en su formulación, como lo son:

El cloruro de polivinilo flexible, polietileno y polipropileno principalmente.

IV.4.3. USO DE COLORANTES .

Los colorantes, algunos pigmentos orgánicos presentan solubilidad, lo que ocasiona la migración en forma de sangrado, empanado y también como depósito de sólidos. Por tal motivo el uso de colorantes se debe limitar en materiales rígidos cuya temperatura de proceso sea menor a 190 °C para evitar problemas de degradación, así como de solubilidad. A temperaturas altas y tiempos largos de proceso -

casi todos los materiales tienden a migrar.

IV.5 SOLIDEZ A LA LUZ Y A LA INTEMPERIE.

Este es un problema que se presenta con mayor frecuencia y es más crítico en las grandes urbes donde la contaminación es muy fuerte, razón por la cual hoy en día se deben buscar soluciones rápidas y eficientes.

La solidez a la luz y a la intemperie es deficiente en los siguientes casos:

IV.5.1. CONCENTRACION BAJA DE PIGMENTO .

Cuando los materiales termoplásticos se pigmentan a bajas concentraciones de pigmento puro o se buscan colores pastel, es decir relación de bióxido de titanio muy grande con respecto al pigmento de color suelen suceder dos fenómenos:

1) A mayores tiempos de tamboreo, el color sube de intensidad lo que ocasiona que el color buscado originalmente, sea diferente y en situaciones donde el tono de color es específico, dicha situación va a provocar rechazos o reclamos.

2) Cuando un tono pastel se aplica en un material plástico, sea cual sea el método de transformación se corre el riesgo de que el color desaparezca dentro de la máquina por efecto de la temperatura, si el color se mantiene, dicho color tenderá a desaparecer al contacto con la luz solar simple y sencillamente porque su resistencia a la luz se pierde cuando no son tonos puros de color, sea

cual sea el tipo de pigmento que se maneje, situación que cambia - cuando se aplican tonos puros o llenos. Por tal motivo los colores pastel expuestos a la luz y al medio ambiente, tienen un tiempo de vida pequeño, quedando después de un tiempo corto, básicamente el color blanco o el color del polímero natural.

IV.5.2. MALA ESTABILIZACION DE LA RESINA TERMOPLASTICA .

Como es sabido, la fabricación de resinas plásticas requiere de - ciertos aditivos que proporcionan las propiedades específicas inherentes a cada material.

Los pigmentos, plastificantes, modificadores de impacto, antiestáticos, estabilizadores de luz ultravioleta, antioxidantes, etc. son elementos indispensables en la producción de materiales plásticos, - sin embargo en ocasiones la estabilización es deficiente lo que ocasiona serios problemas a la industria plástica.

Un caso específico y muy frecuente en nuestro país es la mala estabilización del polietileno de alta densidad que se utiliza en áreas tan importantes como son la inyección y el soplado. En estos casos se presentan los amarillamientos tanto en material sin pigmentar , como en pigmentados, presentándose un aspecto físico desagradable lo que baja considerablemente la calidad de los productos y obliga al fabricante a venderlos como segundas.

IV.6 PROBLEMAS DE EQUIPO.

Durante la pigmentación de materiales termoplásticos, con frecuencia se presentan problemas que son ocasionados por los equipos utilizados, pero en primera instancia se cree que se deben al pigmento o al material termoplástico involucrado. Por esta razón se enumeran a continuación aquellos más comunes.

IV.6.1. VELOCIDAD .

IV.6.1.1. VELOCIDAD DE HUSILLO .

El husillo es un tornillo sin fin con dos funciones principalmente:

1) Transportar el material desde la entrada de la máquina hasta la zona de inyección o extrusión dependiendo el caso.

2) Homogeneizar el pigmento con el material termoplástico mediante un esfuerzo mecánico por el contacto entre el husillo mismo, el plástico y el interior del cañón.

Cuando la velocidad del husillo es mayor de la adecuada, el material termoplástico tiende a patinar dentro de la máquina limitando así el esfuerzo mecánico y produciendo una mala dispersión. Cuando la velocidad de husillo es menor de la indicada, el esfuerzo mecánico es muy grande, produciendo una temperatura adicional por fricción en la masa que no es registrada por los indicadores (por lo general pirómetros) causando degradación en el pigmento y/o el termoplástico.

IV.6.1.2. VELOCIDAD DE INYECCION .

Es el tiempo que tarda el termoplástico en llenar por completo el molde.

Cuando la velocidad de inyección es muy grande, el paso forzado - del polímero por la entrada del molde causa un aumento momentáneo pero muy significativo de temperatura en el mismo, creando problemas de degradación.

Si la inyección es lenta, el ciclo por lógica se alarga, aumentando además el tiempo de residencia de la mezcla y exponiéndola a una posible degradación.

IV.6.2. TEMPERATURA .

Debido a la situación actual del país en la generalidad de las fábricas transformadoras de plástico no existe un mantenimiento adecuado de los equipos, lo que ocasiona que en este caso en particular, con frecuencia haya errores en los indicadores de temperatura registrándose mediciones radicalmente diferentes a las existentes. Cuando la temperatura es mayor que la indicada para el polímero y el pigmento, se presenta degradación de cualquiera de los dos y en casos críticos de ambos.

Cuando la temperatura es menor no existe una buena dispersión, por consiguiente desarrollo del color y también llenado de las piezas. Existen pigmentos cuyas características no les permite ser trabajados a bajas temperaturas.

IV.6.3. MOLDES .

En los procesos de inyección y soplado constituyen un parametro de vital importancia para el acabado final del producto. Prueba de ello es la gran variedad de tipos, materiales y acabados de los mismos. Generalmente no se toma en cuenta el diseño del molde ni el número de cavidades del mismo para elegir el pigmento.

Si el molde tiene punto de inyección de aguja , si la pieza a moldear es muy complicada, muy grande, muy delgada o si tiene muchas cavidades, los requerimientos de temperatura y tiempo de residencia serán mucho mayores, causando así una degradación en caso de una elección errónea.

En ocasiones el brillo o acabado mate de una pieza, así como manchas o irregularidades en la superficie de las piezas moldeadas son imputadas al pigmento, siendo el acabado del molde (arenado, texturizado, espejo, cromado o sandblasteado) el causante.

IV.6.4. ANTIGÜEDAD DEL EQUIPO .

Como ya se explicó en puntos anteriores, la crisis por la que atraviesa el país impide la renovación de los equipos. Esto da lugar a que continuamente se presenten los siguientes problemas:

- a) Mala plastificación.
- b) Depósitos de pigmento en grietas en el interior de la máquina.

IV.7 CONTAMINACION.

Tomando en cuenta que cualquier agente extraño puede modificar el comportamiento del pigmento (polvo, otros pigmentos, agua, material de limpieza, etc.) en el material termoplástico, se comprenden los problemas que esta ocasiona.

La contaminación se manifiesta desde la fabricación, mezcla, distribución y almacenamiento del pigmento.

Dentro de la industria transformadora del plástico se puede presentar por un almacenamiento inadecuado, falta de higiene en el personal que maneja al pigmento, falta de limpieza en el tambor de pigmentación, así como el no purgar (limpieza adecuada de máquina con material plástico sin pigmentar, hasta eliminar por completo el color anterior en el equipo) adecuadamente la máquina y por último - en el almacenamiento y distribución del producto terminado.

Este problema se torna más crítico en los materiales con tonos blancos y pasteles .

CAPITULO V

TECNICAS ADECUADAS DE PIGMENTACION.

Una vez que se tiene un conocimiento básico de los diferentes materiales termoplásticos, sus procesos de transformación, de los pigmentos orgánicos e inorgánicos, de la teoría de solubilidad propuesta, así como los problemas más comunes que se presentan en la pigmentación de resinas termoplásticas se deben hacer propuestas - que permitan obtener mejores resultados, por tal motivo a continuación se presentan una serie de puntos con ese objetivo fundamental.

V.1 SELECCION DE PIGMENTOS PARA CADA TERMOPLASTICO.

La selección de pigmentos debe de estar fundamentada en el - producto final (pieza acabada) que se pretende obtener, teniendo - bien definido lo anterior se deben contemplar todas las variables del proceso, como son:

- a) Moldes.
- b) Máquinas (tipo y tamaño).
- c) Temperaturas.
- d) Tiempo de exposición a la luz del producto final.
- e) Lugar y objetivo de aplicación.
- f) Material termoplástico requerido.
- g) Costo.
- h) Etc.

Cotejando todas estas variables y con el conocimiento adquirido - (experimentación y observación de las reacciones de los diversos - pigmentos en la propia planta de transformación de termoplásticos) y por la literatura aportada por el proveedor, se pueden elegir correctamente los pigmentos más idóneos para cada caso. Consultar los

capítulos II y III de este estudio, donde ya se presentaron las características de los materiales en cuestión.

V.2. MICRONIZACION DEL PIGMENTO.

En el capítulo anterior se hizo mención a algunos problemas - que proporcionan serias dificultades para la adecuada pigmentación de resinas termoplásticas:

Tamaño grande de la partícula, excesiva dureza del pigmento, grupos ocasionados por el apelmazamiento o humedad, mezcla deficiente de pigmentos en una formulación, sedimentación de pigmentos pesados por almacenamiento prolongado, que traen como consecuencia una mala dispersión. Para evitar y solucionar estos problemas se requiere efectuar una micronización o molienda adicional (los pigmentos en general vienen ya micronizados, aunque en algunos de ellos este proceso es deficiente), mediante equipo especial que puede ser :

a) Molino de martillos:

El pigmento se alimenta en este equipo por la parte superior en el interior de la tolva, pasando a través de una cámara en la cual hay un rotor con varios brazos móviles (generalmente tres) que se denominan martillos, cuya función es raspar el pigmento contra las paredes de la cámara que generalmente son dentadas e impulsar el pigmento a través de una malla metálica de calibre variable (el tamaño de la malla va en función del tamaño de la partícula deseada) para después ser depositada en un recipiente. Este equipo es el más utilizado para el proceso de micronización. Equipos como molinos de

bolas, molinos de tres rodillos, etc. son poco comunes para micro-
nizar polvos, ya que preferencialmente se usan para efectuar pas-
tas, tintas y pinturas.

Existe otro tipo de equipo denominado "turbomixer" (mezclador de -
alta velocidad con aspas al piso) que también ayuda a solucionar -
algunos de los problemas previamente citados ; sin embargo con es-
te tipo de equipo el tamaño de partícula del pigmento permanece in-
variable.

V.3. TEMPERATURAS APROPIADAS EN PROCESOS DE TRANSFORMACION.

Este aspecto es función directa de los materiales termoplásti-
cos en los cuales se va a utilizar el pigmento ; no obstante se de-
be considerar tamaño del equipo, tamaño y forma de la pieza final,
número de cavidades del molde, etc.

Con relación a los pigmentos éstos deben tener una resistencia a -
la temperatura superior a la resistencia tope del material termo -
plástico, ya que en algunas ocasiones los tiempos de residencia de
la mezcla dentro de la máquina son muy prolongados, las necesidades
de reprocesar el material pigmentado y el hecho de que algunas mez-
clas de ciertos termoplásticos con ciertos pigmentos reaccionan y -
reducen considerablemente la resistencia térmica.

Como información adicional se presentan las temperaturas más comu -
nes de proceso de los siguientes materiales:

P O L I M E R O	TEMPERATURA DE PROCESO
PVC	140 - 190 °C.
PEBD	170 - 210 °C.
PEAD	190 - 240 °C.
PP	180 - 300 °C.
PS	175 - 300 °C.
NYLON	250 - 350 °C.

V.4. TECNICAS DE PIGMENTACION.

A pesar de ser una de las partes más sencillas y elementales del proceso, la pigmentación o tamboreo es uno de los aspectos más descuidados y la causa de la gran mayoría de los problemas de dispersión y constancia en los tonos de los pigmentos.

Los cuatro aspectos fundamentales para la pigmentación son los siguientes :

1.) Equipo: El equipo más idóneo para realizar la pigmentación en seco o en polvo y en masterbatch consiste en un tambor de capacidad variable atravesado diagonalmente por una flecha. Esta orientación del tambor proporciona un movimiento de cascada con el cual se logra la incorporación del pigmento por frotamiento de los pellets (granulos en que generalmente se presenta el plástico) entre sí.

La posición del tambor permite también el movimiento de todo el material termoplástico contenido en su interior. El número de pigmentadoras en una fábrica transformadora de materiales termoplásticos debe ser proporcional a la cantidad de termoplástico que se necesita pigmentar ; así como de la variedad de colores que se maneja.

2.) Volumen: Complementando el punto anterior es importante mencionar que existe un volumen de llenado adecuado para lograr una bue-

na pigmentación. El tambor debe llenarse hasta dos tercios de su capacidad total ; esto es dejar un espacio libre de mezcla de un 33 %. Se debe mantener esta proporción ya que es muy común que al aumentar los requerimientos de pigmentación se aumente también el volumen de llenado.

Es importante hacer notar que el llenado del termoplástico en el tambor debe hacerse en dos pasos ; esto es, dosificar el 50 % del volumen del plástico ya sugerido para sobre esta capa adicionar el pigmento. A continuación agregar la parte faltante del plástico. Este procedimiento se hace con el fin de que el pigmento no se adhiera fácilmente a las paredes del tambor.

3.) Tiempo de pigmentación: En el capítulo anterior se hizo mención a la importancia que tiene el tiempo de pigmentación para obtener buenos o malos resultados.

El tiempo de pigmentación adecuado en general es de 20 minutos (siempre y cuando se respeten el equipo y el volumen antes citados); sin embargo las diferentes clases de pigmentos pueden requerir un tiempo mayor de pigmentación (hasta 40 minutos) o en el caso contrario, pigmentos fácilmente dispersables reducir el tiempo hasta diez minutos, por lo que se deduce que el tamboreo es función casi directa de los pigmentos en cuestión.

El tiempo de pigmentación también es función aunque en menor proporción de la dificultad de dispersión que tenga la resina termoplástica a pigmentar. Es conveniente dar un tiempo de reposo a la mezcla antes de abrir el tambor una vez terminada la pigmentación para evi

tar que el pigmento que se encuentra volando dentro del tambor contamine el área de trabajo.

4.) Velocidad de pigmentación : Como punto final se presenta la velocidad de pigmentación, que no es otra cosa que el número de revoluciones por minuto (RPM) de la pigmentadora. Este es un aspecto muy importante ya que se pueden presentar problemas si no se respeta esta condición.

La velocidad más adecuada para pigmentar es de 30 a 33 RPM. , esta información se ha deducido por experiencia práctica y consultando diversas fuentes.

Siguiendo todos los pasos anteriormente descritos y procurando que a través del tiempo no se pierda esta secuencia (lo cual ha sucedido frecuentemente en la industria), es seguro que el transformador de termoplásticos habrá solucionado gran parte de sus problemas.

Completando las soluciones que se han propuesto en este capítulo se contemplarán otros factores importantes dentro del proceso de dar color a un termoplástico.

a) Migración.

Este es un problema que puede ser muy grave ya que no sólo puede tratarse de un producto final con apariencia de baja calidad por "despintarse" o tener problemas de almacenar las piezas en bolsas de polietileno, que en un lapso de tiempo se colorean con el pigmento que migra sino que puede acarrear grandes pérdidas a quien compra las piezas acabadas, al ponerlas en contacto con diversos contenidos como pueden ser: cremas, shampoos, mantequillas, acei -

tes, etc. que toman el color del pigmento o material colorante en cuestión haciendo imposible su uso.

La solución a este problema radica en una buena selección del pigmento y un conocimiento real del uso final del producto. Los requerimientos que debe tener el pigmento son :

- 1.) Resistencia térmica elevada.
- 2.) Solidez a la migración en presencia de solventes y en contacto con la luz.
- 3.) Que sea compatible con la resina termoplástica.

Además se debe evitar:

- 1.) Usar colorantes.
- 2.) Tener dañados o en mal estado los controles de temperatura del equipo.
- b) Solidez a la luz y a la intemperie.

Este aspecto es también muy importante, tomando en cuenta que cada vez son más los artículos donde se sustituyen materiales tradicionalmente resistentes, por los plásticos. Esto ha creado la necesidad de contar con mezclas de pigmentos que soportan en mayor medida la exposición prolongada a la luz y al medio ambiente.

Las soluciones a los problemas citados pueden ser:

- 1.) Empleo de pigmentos con probada resistencia a la luz y al medio ambiente (en la actualidad, existen equipos como el fadeómetro que realizan pruebas aceleradas de este tipo de solidez).
- 2.) Uso de tonos de color más intensos y concentrados, puesto que como ya se explicó en el capítulo IV, es un factor determinante pa

ra la resistencia de los pigmentos.

3.) Existen en la industria aditivos con los que se pueden mejorar las propiedades de resistencia a la luz y a la intemperie de los pigmentos o de sus mezclas y que son:

Antioxidantes, estabilizadores de luz ultravioleta, los cuales a su vez protegen al material termoplástico.

Las dosis de aplicación son generalmente pequeñas, aunque se tiene la desventaja de que el costo de estos productos es muy alto.

Cuando un material termoplástico no ha sido correctamente estabilizado de origen, el uso de estos aditivos retarda el efecto, sin embargo no es posible revertir el proceso de degradación.

c) Incompatibilidad química.

Para resolver este problema el usuario del pigmento tiene que conocer por experiencia práctica y teórica las combinaciones en las cuales no se presenta la incompatibilidad. Es importante recalcar a manera de ejemplo dos problemas clásicos de incompatibilidad química:

- 1.) El uso de pigmento de cadmio en PVC para cable eléctrico está restringido ya que al contacto con el alambre de cobre adquiere una tonalidad verdeos.
- 2.) El uso de pigmentos de cromo en lugares con presencia de azufre en el ambiente, está limitado al cambiar la pieza acabada su tonalidad.

La literatura de los diversos pigmentos presenta por lo general datos de resistencia a ácidos y álcalis que constituyen una buena

na guía para su selección.

d) Equipo.

Los equipos de transformación de termoplásticos constituyen el punto final en la misma transformación por tal motivo es imprescindible que se encuentren en condiciones óptimas de trabajo con un mantenimiento periódico para obtener piezas acabadas de calidad.

Dado el constante avance de la tecnología en todos los campos es importante renovar este equipo para evitar el trabajar con maquinaria obsoleta que no permite en muchas ocasiones ser competitivos.

V.5. LIMPIEZA ADECUADA DE EQUIPOS EN CAMBIOS DE COLOR.

La limpieza de los equipos en la transformación de plásticos como en cualquier otra industria debería llevarse a cabo en forma correcta ; sin embargo, ésto no ocurre así.

A causa del desconocimiento de la importancia de este proceso, de la desorganización y de la constante premura que existe en la industria, la limpieza del equipo ha pasado a ser un problema constante.

Se requiere realizar lo siguiente:

- 1.) Purgar la máquina con material natural hasta obtener piezas con el tono natural de la resina, sin dejar ningún rastro del color anterior, para procesos de extrusión, inyección y soplado.
- 2.) Para el calandrado, purgar los rodillos con material natural y limpiar los mismos con ácido esteérico o dioctilftalato.

3.) Limpiar las tolvas, boquillas, moldes, pigmentadora, balanzas, espátulas, hasta eliminar tonos anteriores.

4.) También se requiere que el personal encargado de pigmentar y - trabajar las máquinas mantengan una higiene adecuada para no conta - minar.

V.6. PRESECADOS DE MATERIAL.

La mayoría de las resinas termoplásticas contienen un porcen - taje de humedad y además son higroscópicas. Por tal motivo se hace necesario un proceso antes de transformarlas, para evitar la pre - sencia de defectos en las piezas terminadas.

Este proceso consiste en quitar la mayor cantidad de humedad posi - ble aplicando una temperatura elevada (70-100 °C.) durante un perí - do variable de tiempo, mediante un horno especial, el cual tiene - charolas metálicas donde se extiende el material. Tiene también - circulación de aire para asegurar un resultado homogéneo.

Existen dos tendencias en cuanto a la secuencia de presecado y pigmentación. Algunos procesadores prefieren presecar antes de - pigmentar y otros presecan el material ya pigmentado. Los segundos argumentan que durante la pigmentación se presenta una rehumecta - ción ; no obstante esta secuencia presenta dos desventajas :

a) Hay una despigmentación, ésto es el pigmento se desprende de la superficie del plástico, causando contaminación en el horno y dismi - nuyendo la concentración del pigmento en el plástico.

b) Se somete al pigmento a otro proceso térmico, lo cual puede mer - mar sus propiedades.

V.7 GUIAS PARA LA IGUALACION DEL COLOR.

El estudio hasta ahora presentado de pigmentación de resinas termoplásticas no estaría completo sino se tocará el aspecto que se refiere a la igualación del color.

En todas las áreas de la industria donde se manejan colores (pinturas, tintas, textiles, industria cosmética, plásticos, etc.) se hace necesario contar con personal capacitado para realizar este tipo de trabajo.

En el caso de los termoplásticos es donde quizás se necesita un mayor entrenamiento y experiencia, ya que la variedad de aplicaciones de los pigmentos es muy grande.

Aunque no se pretende presentar un curso de igualación de pigmentos para termoplásticos, si se pretende dar los puntos que se consideran más importantes.

- 1.) Verificar la tonalidad de la resina sin pigmentar ya procesada cada vez que se realice una igualación.
- 2.) Si se cuenta (que es lo más recomendable) con referencias, esto es igualaciones hechas anteriormente similares al trabajo de igualación actual, tomarlo como punto de partida.
- 3.) Verificar grado de opacidad o transparencia así como espesor de la muestra patrón, para trabajar en la misma concentración.
- 4.) La comparación entre muestra patrón y el intento de igualación debe realizarse en presencia de luz de día (luz natural a la sombra) y en caso necesario en presencia de otros tipos de luces (u -

sando lámpara de igualación). Así mismo no debe existir influencia de otros colores en derredor (paredes, pisos, láminas, etc.).

Nota: Considerar que los colores cambian con diferentes tipos e intensidades de luces.

5.) Cuando no se tiene experiencia en la igualación, el acercamiento al tono debe hacerse variando solo un color por intento.

6.) Procurar utilizar la menor variedad de pigmentos posible para llegar a un tono. Procurar encontrar en los menores intentos posibles las materias primas con las que se realizará finalmente la igualación.

7.) Registrar perfectamente con su fórmula correspondiente cada intento.

8.) No fijar la vista en las piezas a igualar más de veinte (20) segundos aproximadamente para evitar fatiga visual.

9.) Cambiar de lado el intento y la muestra patrón para contrarrestar la diferencia en la incidencia de la luz.

10.) Observar las piezas a una distancia promedio de treinta centímetros del ojo.

11.) Pesar con exactitud.

12.) Establecer una cantidad constante para la realización de las pruebas (pigmento y termoplástico).

13.) Consultar opinión de terceros.

14.) Tomar acabados y forma de la muestra patrón, tratar de reproducir las condiciones de la misma.

15.) Dejar que se enfríe la pieza para hacer la comparación.

16.) Una vez que se cree haber llegado a la igualación de color - deseada, reproducir dicha formulación en una cantidad mayor para verificar su validez.

Todo lo anterior se asienta dando por hecho de que el igualador conoce tanto como sea posible las características y propiedades de los pigmentos que utiliza, de la resina termoplástica en la que se realiza la igualación así como el uso final de la pieza, proceso de moldeo y necesidades particulares del usuario (calidad, costo, etc.).

Podemos agregar que el éxito en el desarrollo de esta actividad se basa en la disposición del personal por experimentar, de la información que se pueda obtener, del cuidado con el que se lleven a cabo las diversas partes del proceso (pesada, aplicaciones, comparación, etc.) y del equipo con el cual se cuente.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

CONCLUSIONES.

- 1.) Se dieron a conocer algunos aspectos importantes, desde el punto de vista práctico de la teoría del color, mencionando la importancia de evaluar cuantitativamente su impacto mediante el uso de aparatos de medición como es el espectrofotómetro.
- 2.) Se mencionaron las familias de pigmentos más empleadas en el área de los termoplásticos, así como sus características principales en lo que se refiere a su aplicación con algunos termoplásticos.
- 3.) Se dieron a conocer los criterios de equilibrio termodinámico mediante los cuales se establecen las condiciones termodinámicas - que permiten apreciar la factibilidad del proceso y posteriormente relacionarlos con aspectos de solubilidad de los pigmentos y termoplásticos en particular.
- 4.) Se calcularon los parámetros de solubilidad para los pigmentos más utilizados con algunas resinas termoplásticas, así como de estas últimas para poder aplicar en base a los resultados la compatibilidad entre ellos en forma comparativa y posteriormente verificar las recomendaciones que en forma general o empírica se hace respecto a los pigmentos.
- 5.) Los factores como son:
Equipo, limpieza del mismo, mantenimiento, presecados de material, estabilización, son fundamentales en el proceso de pigmentación de termoplásticos.

6.) La adecuada selección de pigmentos es un aspecto decisivo en la calidad óptima de piezas acabadas.

7.) Es indispensable dar la real importancia que tiene la igualación de colores en la transformación de termoplásticos, capacitando personal y proporcionando los elementos necesarios para este fin.

RECOMENDACIONES.

1.) Aplicar en principio como criterio de selección, las herramientas termodinámicas mostradas en este trabajo, al menos para asegurar termodinámicamente la estabilidad del pigmento.

2.) Difundir a través de reuniones técnicas y otros medios de difusión de diversa naturaleza, la importancia que tiene desde el punto de vista de aplicación y de calidad de producto terminado, el recurrir a los parámetros de solubilidad para asegurar un buen comportamiento.

3.) Por último y para mostrar la importancia de verificar compatibilidad de pigmentos en termoplásticos mediante los criterios termodinámicos mostrados durante este trabajo, se realiza la comparación entre las tablas de propiedades de pigmentos en termoplásticos, con los resultados obtenidos por la teoría de Hildebrand y Scatchard.

ANALISIS DE LAS TABLAS 2.1 Y 2.2 CON RELACION A LO OBTENIDO CON LOS PARAMETROS DE SOLUBILIDAD QUE SE ANOTARON EN LA TABLA III.5.3.

En el capítulo II de este trabajo se tienen registradas dos tablas donde se presentaron las características de los pigmentos inorgánicos y orgánicos. Dichas características fueron registradas en base a la experiencia práctica obtenida en los laboratorios de pigmentación de termoplásticos y a la aportación proporcionada, en base a la aplicación de otros sectores que trabajan diariamente con estos materiales. Por tal motivo se presentaron pigmentos que tradicionalmente han funcionado en materiales termoplásticos. Con la teoría presentada se obtuvieron valores de ΔH que permiten corroborar lo obtenido empíricamente.

Se puede observar que si se tienen bien definidas las variables necesarias en la teoría de Hildebrand los resultados son muy similares a los prácticos. Por esta situación debe conocerse con exactitud: estructura química desarrollada y no condensada, valores de peso molecular y de densidad.

También es importante el citar que adicional a los problemas de compatibilidad, se dan otros problemas que se puede ayudar a verificar con esta teoría en base a la composición química del pigmento y el termoplástico como pueden ser: dispersión, solideces, etc.

A continuación se mencionan aquellos materiales donde se observó una discrepancia entre la teoría y los datos empíricos.

a) Negro de humo: Se tomaron los datos del negro en perla y no micronizado, también se tomo como fórmula únicamente al carbón natu-

ral (C); los resultados indican que el material presenta dificultad de compatibilidad, sin embargo el negro de humo es el pigmento negro para termoplásticos por excelencia.

b) Otro caso de discrepancia lo constituyó el blanco bioxido de titanio, donde se obtuvieron resultados que indican problemas de compatibilidad, aunque como se presentó en este estudio, el bioxido de titanio es el pigmento blanco que da los mejores resultados en termoplásticos. Sin embargo no se tienen los datos precisos del grado rutilico que se utiliza para este fin. Una vez más se reitera de que si no se tiene la certeza de contar con la información fidedigna, los resultados no son tan precisos ya que simple y sencillamente no se hace referencia al pigmento en cuestión.

En los demás materiales se puede observar que existe compatibilidad y se verifica con la práctica.

En el caso del azul de hierro, la teoría muestra que es un material totalmente fuera de uso para los materiales termoplásticos, como se ha contemplado en la industria en los últimos años. Aunque no presenta una migración, sí suele dejar depósito de virutas de hierro en los equipos de transformación de termoplásticos y resulta ser muy abrasivo.

Se puede concluir que debemos tomar como punto de referencia pigmentos con parámetros de solubilidad muy cercanos a los parámetros de solubilidad de los termoplásticos donde van a ser utilizados. Una diferencia de 5 en ΔH es motivo para verificar lo más detenidamente posible al pigmento en cuestión.

Como se puede deducir las tablas 2.1 y 2.2 son funcionales casi en su mayoría (aproximadamente al 95%), contra lo que define la herramienta de selección: la teoría de Hildebrand y Scatchard para corroborar compatibilidad de pigmentos en termoplásticos.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA.

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

- 1.) HANDBOOK OF SOLUBILITY PARAMETERS AND OTHER COHESION PARAMETERS.
Barton F.M. Allan.
CRC. PRESS 1982.
- 2.) THE TECHNOLOGY OF PLASTICIZERS.
Sears Kern J and Darby R. Joseph.
John Wiley & Sons. 1982.
- 3.) TRATADO DE QUIMICA FISICA.
Glasstone Samuel.
Colección Ciencia y Técnica Aguilar 1979.
- 4.) COLOUR INDEX.
The Society of Dyers and Colourist 1982.
- 5.) INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA EN INGENIERIA QUIMICA.
Smith J.M. and Van Ness H.C.
Mc. Graw - Hill . 1985.
- 6.) TERMODINAMICA QUIMICA PARA INGENIEROS.
Balzhiser R. Richard, Samuels R. Michael y Eliassen D.John.
Prentice Hall International. 1980.
- 7.) TERMODINAMICA EN LA INGENIERIA QUIMICA.
Sandler I. Stanley.
Nueva editorial Interamericana. 1981.
- 8.) TECNOLOGIA DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS ORGANICOS.
Matas Blanco Alberto y Villegas Iros Luis.
Editorial Química. 1975.

9.) TECHNICAL INFORMATION SEMINAR IN THE PLASTICS INDUSTRY.

Marketing Pigmento K - AT.

Dr. Richter. 5625.

07. 08. 86.

10.) LOS POLIMEROS DE ESTIRENO.

Los fabricantes nacionales de polímeros de estireno agrupados
en la Asociación Nacional de la Industria Química A.C.
1977.

11.) MODERN PLASTICS INTERNATIONAL.

Mc. Graw - Hill Inc.

U.S.A. 1987 - 1988.

12.) PANORAMA PLASTICO.

La revista Mexicana del plástico.

Julio - Agosto 1985.

13.) CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK.

Perry H. Robert and Chilton H. Cecil.

Mc. Graw - Hill Book Company.

Quinta edición.

14.) FISICOQUIMICA.

Daniels Farrington y Alberty A. Robert.

Compañía Editorial Continental S.A. 1970.

15.) PROGRAMA TECNICO PARA LA INDUSTRIA DE PINTURAS, LACAS, TIN -
TAS Y PLASTICOS.

Hoechst Anktiengesellschaft. Marketing Pigmento.

D 6230 Frankfurt am Main 80.

- 16.) POLIOLEFIN PRODUCTION PROCESSES.
Latest Developments.
Sittig Marshall.
Noyes Data Corporation 1976.
- 17.) HI - VIZ LA FLUORESCENCIA EN LOS PIGMENTOS.
Lawter Chemicals Inc.
Magie Bros Oil Co. 1980.
- 18.) EL ORIGEN DEL COLOR.
Gleigler Georg.
Impreso en Alemania.
Marketing Pigmente 1984.
- 19.) PIGMENT HANDBOOK .
Paton.
Vol. III. John Wiley & Sons. 1973.
- 20.) PLASTINOTICIAS. PLASTI-NEWS INTERNATIONAL.
Publinoticias, S.A.
Abril 1982.
- 21.) CIENCIA DE LOS POLIMEROS.
Billmeyer W. Jr. Fred.
Editorial Reverte, S.A., 1978.
- 22.) INTRODUCCION A LA QUIMICA MACROMOLECULAR.
Champetier Georges y Monnerie Lucien.
Espasa - Calpe, S.A.
Madrid 1973.

23.1 FISICOQUIMICA.**Atkins P. W.****Fondo Educativo Interamericano . 1986.**

APENDICES.

A P E N D I C E 1

APENDICE 1. CONSTANTES F PARA DETERMINACION DE PARAMETROS DE SOLUBILIDAD.

GRUPO	VALOR F [=] $\left(\frac{\text{cal}}{\text{c.c.}} \right)^{\dagger}$
CH3 -	214
-CH2 -	133
-CH	28
-C -	-93
CH2=	190
-CH=	111
C=	19
CH ₂ C-	265
-C \equiv C-	222
FENIL	735
FENILENO (o, m, p)	456
NAFTIL	1146
ANILLO DE 5	105-115
ANILLO DE 6	95-105
CONJUGACION	20- 30
H-	80-100
O ETÉRES	70
~O~	250
CETONAS	275
ESTERES	310
O-CO2	325
-O-O-	150

GRUPO	VALOR F [=] $\left(\frac{\text{cal}}{\text{C.C.}}\right)^{\frac{1}{2}}$
CM	410
C1 SENCILLO	270
C1 DOBLE	260
C1 TRIPLE	250
C2 SENCILLO	340
C2 SENCILLO	425
C3	150
C3	275
-S-	225
SH	315
O-NO2	440
NO2 (ALIFATICO)	440
NO2 (ORTO-AROMATICO)	280
PO3 (FOSFITO)	68
PO3 (ALQUIL FOSFONATO)	233
PO4 (ORGANICO)	500
-N- (SULFONAMIDA)	400
-SO2- (SULFONAMIDA)	500
-C-NH2-	740
-C-N	500
OH	100
NH4	24

FUENTE: THE TECHNOLOGY OF PLASTICIZERS .J.WILEY & SONS, 1992.

A P E N D I C E 2

APENDICE 2. PARAMETROS DE SOLUBILIDAD Y VOLUMENES ATOMICOS.

ELEMENTO	N. ATOMICO	V. ATOM. ($\frac{C.C}{mol}$)	F [=] (MPa) [†]
Actinio	39	22.6	139
Aluminio	13	10.0	180
Antimonio	51	18.2	119
Argón	18	23.9	16
Arsénico	33	13.1	149
Astatino	85	-	-
Azufre	16	15.5	65.5
Bario	56	39.2	57
Berilio	4	4.4	258
Bismuto	83	21.3	99
Boro	5	4.7	346
Bromo	35	25.5	66
Cadmio	48	13.0	93
Calcio	20	26.0	83
Carbono	6	5.3	366
Cerio	58	20.7	141
Cesio	55	70.1	34
Cinc	30	9.2	120
Circonio	40	14.1	208
Ciara	17	19.3	79
Cobalto	27	6.7	253
Cobre	29	7.1	219
Criptón	36	32.0	17
Cromo	24	7.2	235
Disprosio	66	19.0	121
Erbio	68	13.3	127
Estaño	50	16.3	-
Estroncio	38	33.7	70
Europio	63	29.0	78
Flúor	9	10.3	88
Fósforo	15	16.9	139
Francio	87	73.0	32
Gadolinio	64	20.0	131
Galio	31	11.8	152
Germanio	32	13.4	164
Hafnio	72	13.6	227
Helio	2	19.5	2.2
Hidrógeno	1	6.7	254
Hierro	26	7.1	243
Holmio	67	18.8	125
Indio	49	15.7	124
Iridio	77	8.9	179
Lantano	57	22.4	138
Litio	3	13.0	112
Lutecio	71	17.8	153
Magnesio	12	14.0	103
Manganeso	25	7.4	196
Mercurio	80	14.8	64

ELEMENTO	N. ATOMICO	V.ATOM. ($\frac{C \cdot C}{MOL}$)	F	[σ] (MPa) [†]
Molibdeno	42	9.4		265
Neodimio	60	20.6		124
Neon	10	16.8		11
Niobio	41	10.8		260
Níquel	28	6.6		255
Nitrógeno	7	11.4		203
Oro	79	10.2		190
Osmio	76	8.4		305
Oxígeno	8	8.5		171
Paladio	46	8.9		206
Plata	47	10.3		167
Platino	78	9.1		249
Plomo	82	18.3		104
Polonio	84	22.6		80
Potasio	19	45.5		45
Praseodimio	59	20.8		131
Promecio	61	20.3		115
Protactinio	91	15.0		192
Radio	88	38.8		67
Radón	86	50.5		60
Renio	75	8.9		297
Rodio	45	8.3		259
Rubidio	37	55.9		38
Rutenio	44	8.3		279
Samario	62	20.1		102
Selenio	34	16.5		112
Silicio	14	12.1		194
Sodio	11	23.7		68
Talio	81	17.3		102
Tantalio	73	10.9		267
Tecnecio	43	8.6		273
Telurio	52	20.5		98
Terbio	64	19.3		140
Titanio	22	10.6		201
Torio	90	19.9		170
Tulio	69	18.2		116
Tungsteno	74	9.5		296
Uranio	92	12.5		205
Vanadio	23	8.4		248
Xenón	54	36.8		19
Yodo	53	25.7		44
Yterbio	70	24.9		82
Ytrio	39	19.9		144

FUENTE: HANDBOOK OF SOLUBILITY PARAMETERS AND OTHER COHESION PARAMETERS, CRC PRESS 1962.

A P E N D I C E 3

APENDICE 3. PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE HILDEBRAND PARA POLIMEROS.

P O L I M E R O	P. SOLUBILIDAD HILDEBRAND.
	$S \frac{\text{cal}}{\text{c.c.}}$
ACRILICOS.	
Polimetil acrilato	9.70
Polietil acrilato	9.20
Polipropil acrilato	9.00
Poli(n-butil acrilato)	8.70
Polimetil metacrilato	
(Bajo P.M. $d = 1.19$)	9.24
(Alto P.M. $d = 1.20$)	9.31
Poli(n butil metacrilato)	8.83
CELULOSICOS.	
Celulosa	15.65
Etilcelulosa	8.83
Acetato de celulosa	9.23
POLIAMIDAS, NYLONS.	
Nylon 6 $d = 1.13$	12.83
Nylon 11 $d = 1.04$	11.06
Nylon 12 $d = 1.015$	10.72
Nylon 6,6 $d = 1.15$	12.85
POLIESTERES.	
Policarbonato, Iexan 100	9.58
Polietilen-tereftalato Mylar	10.70
POLIOLEFINAS.	
Polietileno baja densidad	
$d = 0.917$	8.71
Polietileno media densidad	
$d = 0.933$	8.86
Polietileno alta densidad	
$d = 0.953$	9.05
Polipropileno	
$d = 0.91$	8.20
Poliisobutileno	7.70
Polimetilpenteno	7.40
Polipropileno Isot. (Profax 6701)	8.70
POLIESTIRENOS Y COPOLIMEROS.	
Poliestireno	9.10
Acrilonitrilo estireno (SAN)	10.00
ACETATO DE POLIVINILO.	
$d = 1.19$	9.47
$d = 1.20$	9.56

HALUROS DE POLIVINILO.	
Bromuro de Polivinilo	9.60
Cloruro de Polivinilo	
d= 1.385 amorfo	9.55
d= 1.4	9.66
Politetrafluoroetileno	
d= 2.15	6.45
MULES.	
Mule Natural	8.10
Polibutadieno	8.40
Polisopreno	
1,4 cis	8.15
Polibutadieno estireno	8.50
Neopreno	9.40
Butadieno Acrilonitrilo (80-20)	9.00

P.M.= Peso molecular ; d= densidad.

FUENTE: THE TECHNOLOGY OF PLASTICIZERS. J. W. & SONS. 1982

A P E N D I C E 4

APENDICE 4. PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE HILDEBRAND DE
PIGMENTOS.

PIGMENTO	P.SOLUBILIDAD HILDEBRAND. δ (MPa) ^{1/2}
Dióxido de Titanio Rut.57	34.4
Azul Ftalocianina (du Pont)	
C.I. Pig. Azul 15:3	21.5
Rojo litol (Mn)	
C.I. Pig. Rojo 48	20.5
Negro carbón	27.8
Amarillo 10GX 2505	
C.I. Pig. Amarillo 3	24.3
Azul Reflex TBK (Hoechst)	
C.I. Pig. Azul 61	27.0
Rubí litol BKS 7520 (Ca)	
C.I. Pig. Rojo 57	21.5
Amarillo Hansa 10G (Hoechst)	
C.I. Pig. Amarillo 3	21.5
C.I. Pig. Rojo 81 (BASF)	26.6
Polvo Azul B (BASF)	
C.I. Pig. Azul 15	24.6
Verde GN (BASF)	
C.I. Pig. Verde 7	24.6
Amarillo Permanente H10G (Hoechst)	
C.I. Pig. Amarillo 81	18.0
Rojo Burdeos FRR (Hoechst)	
C.I. Pig. Rojo 12	27.0
Violeta Perm. RL (Hoechst)	
C.I. Pig. Violeta 23	22.5
Amarillo Bencidina G 2537	
C.I. Pig. Amarillo 12	20.9
Azul cielo brillante 3862	
C.I. Pig. Azul 3	27.2
Naranja Permanente G (Hoechst)	
C.I. Pig. Naranja 13	23.5
Rojo Permanente FGR (Hoechst)	
C.I. Pig. Rojo 112	22.9
Rojo 20 2516	
C.I. Pig. Naranja 5	29.1
Azul JRS (ICI)	
C.I. Azul a la Cuba 4	31.1

Azul LG polvo (BASF)	
C.I. Pig. Azul 14	27.6
Raja Oxido de Hierro	28.0
Negro Carbón Printex (5517-1) Degussa	26.8
Aluminio Polvo 80	21.3

FUENTE: HANDBOOK OF SOLUBILITY PARAMETERS AND OTHER COHESION
PARAMETERS. CRC. PRESS 1982.
ADAPTADO POR HANSEN C.M. J. TECNOLOGIA DE PINTURAS 39,
505, 1967.

A P E N D I C E 5

APENDICE 5. VALORES DE DENSIDAD Y PESO MOLECULAR PARA PIGMENTOS

P I G M E N T O	DENSIDAD $\frac{\text{gramo}}{\text{c.c.}}$	PESO MOLECULAR
Bióxido de Titanio	3.30	80.0
Azul Ultramar	2.45	916.0
Amarillo Cromo P	5.70	1336.6
Amarillo Cromo L	5.90	1110.5
Amarillo Cromo M	5.70	323.0
Naranja Nalibdato	5.90	9846.0
Azul de hierro	1.85	285.7
Aluminio	2.70	27.0
Negro de hueso	0.42	12.0
Violeta Ultramar	2.34	918.0
Violeta Guinacridona	1.27	312.0
Rojo Guinacridona	1.25	340.0
Azul Ftalocianina	1.66	575.0
Verde Ftalocianina	1.73	1058.0
Violeta Dioxazina	1.40	589.0
Rojo Hansa	1.60	338.0
Rojo Tioíndigo	1.90	1717.0
Rojo óxido de hierro	2.38	215.6
Rojo a la Cuba	1.30	393.0
Amarillo Díclorob.	1.37	820.5

FUENTE: PIGMENT HANDBOOK. PATON. J.W. & SONS 1973.

A P E N D I C E 5

APENDICE 5. VALORES DE DENSIDAD Y PESO MOLECULAR PARA PIGMENTOS

P I G M E N T O	DENSIDAD $\frac{\text{g}}{\text{c.c.}}$	PESO MOLECULAR
Bióxido de Titanio	3.30	80.0
Azul Ultramar	2.43	914.0
Amarillo Cromo P	5.70	1336.6
Amarillo Cromo L	5.90	1110.5
Amarillo Cromo M	5.70	323.0
Naranja Molibdato	5.90	9846.0
Azul de hierro	1.85	285.7
Aluminio	2.70	27.0
Negro de humo	0.42	12.0
Violeta Ultramar	2.34	918.0
Violeta Guinacridona	1.27	312.0
R rojo Guinacridona	1.25	340.0
Azul Ftalocianina	1.66	575.0
Verde Ftalocianina	1.73	1058.0
Violeta Dioxazina	1.40	589.0
R rojo Hansa	1.60	338.0
R rojo Tioíndigo	1.90	1717.0
R rojo óxido de hierro	2.38	215.6
R rojo a la Cuba	1.30	393.0
Amarillo Diclorob.	1.37	820.5

FUENTE: PIGMENT HANDBOOK. PATON. J.W. & SONS 1973.

A P E N D I C E 6

APENDICE 6. VALORES DE DENSIDAD Y PESO MOLECULAR PARA POLIMEROS.

P O L I M E R O	DENSIDAD	$\frac{\text{gramo}}{\text{c.c.}}$	PESO MOLECULAR
Cloruro de Polivinilo (PVC)	1.37 - 1.50		62.5
Poliétileno Baja Densidad (PEBD)	0.917		28.0
Poliétileno Media Densidad (PEMD)	0.933		28.0
Poliétileno Alta Densidad (PEAD)	0.953		28.0
Polipropileno (PP)	0.910		42.0
Poliestireno (PS)	1.06		104.0
Nylon 6,6	1.15		452.0

FUENTE: THE TECHNOLOGY OF PLASTICIZERS. J. W. & SONS. 1982.



SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA LA APROBACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS (INDIVIDUAL)

C. DIRECTOR GENERAL DE INCORPORACIÓN
Y REVALIDACIÓN DE ESTUDIOS DE LA UNAM
Presente.

HERRANDEZ

Apellido Paterno

ESPINOSA

Materno

FERNANDO

Nombre(s)

Número de cuenta: 797008506

Alumno de la carrera de: INGENIERO QUIMICO

Solicita la autorización de impresión de la tesis titulada: CRITERIOS TERMODINAMICOS PARA SELECCION DE PIGMENTOS EN TERMOPLASTICOS Y SU EVALUACION PRACTICA

del área: _____

México, D.F., a _____ de _____ de 19 _____

OTORGO EL VOTO APROBATORIO Y
CONFORMIDAD PARA ASISTIR COMO
SINODAL AL EXAMEN PROFESIONAL

I.Q. GUILLERMO ALCAYDE LACORTE

Director de Tesis
(Nombre y firma)

Vo. Bo.

[Firma]
Revisor de Tesis

Vo. Bo.

I.Q. FERNANDO GARCIA NATA

Revisor de Tesis
(Nombre y firma)

DR.A. ANACELI SANCHEZ DE COBRAL

Director de la Carrera
(Nombre y firma)

EL JEFE DEL DEPARTAMENTO DE EXÁMENES

Hace constar la aprobación de la tesis objeto de esta solicitud, y autoriza su impresión.

Ciudad Universitaria, D.F., a 8 de diciembre de 19 88

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

LIC. ROBERTO DE J. CRISTÓBAL

Nombre y firma