



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Saltillo, Coahuila a 1 de Diciembre de 2017

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento del Caso de Estudio preparado por <u>HUMBERTO ALEJANDRO TORRES MONSIVÁIS</u> titulado <u>Estudio de factores que afectan la calidad de proceso y producto a base de plastisol</u>, el cual fue presentado el día **20 de enero de 2017**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Caso de Estudio.

Atentamente,

Sinodales

Dra. Rebeca Betancourt Galindo Presidente

Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga Secretario

Vo. Bo. del Asesor

M.C. Isaura Gpe, Yáñez Flores



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



Estudio de Factores que afectan la calidad de Proceso y Producto a base de Plastisol

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

HUMBERTO ALEJANDRO TORRES MONSIVAIS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



Estudio de Factores que afectan la calidad de Proceso y Producto a base de Plastisol

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

Humberto Alejandro Torres Monsiváis

ASESOR:		
M.C. Isaura Gne, Yañez Flores		

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



Estudio de Factores que afectan la calidad de Proceso y Producto a base de Plastisol

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

HUMBERTO ALEJANDRO TORRES MONSIVAIS EVALUADORES:

Dra. Rebeca Betancourt	Dr. Guillermo Martínez
SALTILLO, COAHUILA	ENERO 2017

Agradecimientos

Primeramente agradecer al CONACyT por el apoyo económico para culminar con éxito la especialidad cursada.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada por darme la oportunidad de vivir esta experiencia, a Gladys de los Santos por la confianza y la tolerancia depositada en mí.

A la M.C. Araceli Noxpanco por confiar en mí y por el apoyo inicial en este viaje de conocimiento y creando el camino y dándome las herramientas para llegar al destino deseado.

Un especial agradecimiento a la M.C. Leticia Rodriguez, a la M.C. Rosa Julia Rodríguez y principalmente a la M.C. Isaura Yañez por dedicarme parte de su tiempo y conocimiento y darme ese sustento y jalón final para finalizar este trabajo de investigación

Y por último a esas personas que son el motor de mi vida y que me inspiran cada día a ser mejor y a seguir adelante, mi familia, amigos y mi novia Eréndira.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION	
2. OBJETIVO	3
3. JUSTIFICACIÓN	3
4. ANTECEDENTES	4
5. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
5.1. Generalidades del PVC	5
5.1.1. Estructura Química	5
5.1.2. Propiedades Químicas	7
5.1.3. Propiedades Térmicas	7
5.1.2. Propiedades Mecánicas	8
5.2. Obtención del PVC	8
5.2.1. Polimerización en Suspensión	9
5.2.2. Polimerización en Masa	10
5.2.3. Polimerización en Emulsión	10
5.2.4. Factores clave durante la polimerización	12
5.2.5. Polimerización por Emulsión y su aplicación para plastisoles	14
5.3. Formulación del PVC	17
5.3.1. Estabilizadores	17
5.3.2. Plastificantes	20
5.3.3. Espumantes	23
5.3.4. Otros	25
5.4. Compuestos de PVC	27
5.4.1. Plastisol	28
5.4.2. Espumas de PVC	37
5.5. Factores principales que afectan la calidad del plastisol	40
5.5.1. Envejecimiento de la viscosidad	40
5.5.2. Migración del Plastificante	40
6. ESTADO DEL ARTE	41
6.1. Patentes	41
6.2. Artículos	42
6.3. Otro tipo (Multimedia)	45
7. AREAS DE OPORTUNIDAD	48
8. RECOMENDACIONES	50
A DIDLIOCDATÍA	F4

1. INTRODUCCIÓN

Los antecedentes de la historia del PVC se remontan al año 1835, cuando éste fue obtenido por primera vez por V. Regnault, quien expuso a la luz solar en tubos sellados herméticamente, cloruro de vinilo, obteniendo un polvo blanco sólido y amorfo; después Baumann repetiría el experimento en 1872 siguiendo la polimerización de bromuro de vinilo de Hoffmann por el mismo método. En Rusia, Ostromislensky discutió en varias patentes y publicaciones los detalles de la polimerización de haluros de vinilo, hasta que en 1912 se le concedió la primera patente en la polimerización de PVC. El mismo año, pero en Alemania, Klatte polimerizo PVC, un año más tarde aplico para un patente en la fabricación de fibras de PVC y en 1914, junto con Rollet, anunciaron el uso de péroxidos como aceleradores en la polimerización térmica del PVC. [8]

Sin embargo, para comenzar a fabricar productos de PVC comercialmente viables, éste tenía que ser mezclado con estabilizadores y plastificantes para mejorar sus propiedades. Estos beneficios se conocieron en 1855, cuando Cornides modificó nitrato de celulosa (NC) adicionando copal, en 1869, marcando los inicios del PVC plastificado. B.F. Goodrich comenzó a producir PVC bajo el nombre comercial de Vinylite™ en 1927, el cual en 1932 fue presentado como aplicación para aislamiento para cable de alto voltaje y en 1933 como baldosas para piso, para tubería en 1936 y 1937. Para 1936 los discos de vinil se convirtieron en la opción preferida de la industria discográfica. I. G. Farbenindustrie comercializo PVC estabilizado y plastificado en 1931, para aplicaciones como recubrimiento textil y suelas de zapato. También durante la época de 1930's surgieron varias patentes para formulaciones de PVC rígido (Fikentscher y Heuce, 1930; Fikentscher y Wolff, 1931; Fikentscher y Schmidt, 1936). Las primeras mezclas poliméricas termoplásticas comerciales fueron las de PVC con poli acrílico éster como modificador de impacto bajo el nombre de TrovidurTM y VestolitTM. La polimerización de PVC por emulsión, utilizada desde 1912 para polimerizar isopreno, fue desarrollada en 1929. El uso de un sistema Redox fue introducido en 1940. Con la incorporación de la post-cloración (1934, I. G. Rheinfelden), I. G. Wolfen inicia la producción de fibra de PVC post-clorada. [1]

En las décadas subsecuentes y hasta la actualidad, los usos del PVC siguen multiplicándose y ofreciendo nuevas soluciones para hacer más fáciles y seguras las actividades humanas. El

polímero virgen, como tal, es químicamente inerte, no-flamable y compatible con muchos aditivos incluyendo plastificantes, estabilizadores térmicos, lubricantes, y otros polímeros. Estos aditivos permiten su procesamiento, mediante un variado número de técnicas sin que se degrade logrando de esta manera la producción de artículos con gran variedad de características y propiedades. Estos artículos pueden ser rígidos como tubería, marcos, persianas o flexibles como mangueras, guantes, vestiduras, pelotas, figuras decorativas, aislamiento de cables, también al ser transparente, se puede utilizar para hacer botellas y películas para empaquetado. [2]

El 64% de las aplicaciones de PVC tiene una vida útil de entre 15 y 100 años y es utilizado en la fabricación de tuberías y ventanas, empleando la resina polimerizada en suspensión, el 24% tiene una vida promedio de 2 y 15 años e incluye a electrodomésticos, piezas para automóviles, mangueras y juguetes y por último el 12% restante se utiliza para aplicaciones de corta duración como lo es la fabricación de botellas, tarros y películas para empaque, teniendo una vida útil de 0 a 2 años^[3,4]

Al incorporar aditivos, el polímero de PVC se convierte en compuesto, que se presenta comercialmente en cuatro formas, además de la forma pura del polímero [6]:

- Resina o polímero virgen
 - Consiste en el polímero puro el cual no es procesable y es la base para la elaboración de compuestos.
- Compuesto rígido

Está formado de resina de PVC mezclada aditivos sin plastificante.

• Compuesto flexible

Es una mezcla de resina de PVC con diversos aditivos y más del 25% de plastificante.

• Plastisol

Es una suspensión de resina de PVC grado emulsión en un plastificante.

• Organosol

Es una suspensión de resina de PVC grado emulsión en un líquido orgánico (mezcla de plastificante con solvente).

Solo un 6% de la producción total de PVC, proviene de resina obtenida mediante emulsión, del cual se elaboran los plastisoles y las espumas que a su vez son la base de una gran variedad

de productos, tales como, juguetes, artículos imitación piel, vestiduras para asientos, forros, recubrimientos, etc.^[3, 4]

Los plastisoles surgen como consecuencia del desarrollo en la investigación del PVC, durante los años 20's cuando los investigadores buscaban un sustituto para el relativamente escaso caucho natural, para aplicaciones en la manufactura de llantas, fue entonces cuando en 1929 Kyorioes patenta el uso del D-1,2 etil hexil ftalato (DOP) como plastificante para resinas de PVC, resultando así un material flexibles, llamado PVC plastificado o flexible.

Durante la Segunda Guerra Mundial, el plastisol sustituyó al caucho natural en la aplicación como recubrimiento de cable. Otras aplicaciones fueron las cubiertas moldeadas para los amortiguadores de los aviones y como cubierta para los mangos de cortadores y pinzas. Al finalizar la guerra, el plastisol siguió utilizándose teniendo un dramático crecimiento desde entonces. [9]

2. OBJETIVO

Analizar los procesos de manufactura para figuras elaboradas con plastisol; así como, algunos de los diversos factores que afectan la calidad del plastisol, el envejecimiento de la viscosidad y, del producto final, la migración de plastificante.

3. JUSTIFICACIÓN

Se tomó como muestra la pieza elaborada por una empresa de la región en donde se detectan posibles áreas de oportunidad, que aunque el proceso no se conoce con certeza, de ser tratadas pudieran representar a dicha empresa ventajas competitivas, entre ellas:

- Uso óptimo de materia prima
- Reducción en costos de manufactura
- Estandarización del proceso y de la presentación del producto
- Aumento en la producción

4. ANTECEDENTES

Dentro del 24% de aplicaciones del PVC mencionado anteriormente se encuentra la elaboración de figuras decorativas, las cuales, son fabricadas mediante moldeo por vaciado con plastisoles, que a su vez, son dispersiones/suspensiones de resina de PVC en un plastificante [2]

Existen empresas que trabajan con plastisoles de PVC para comercializarlo en forma de figuras decorativas, las cuales cuentan con diferentes modelos y colores. Sin embargo, el proceso que utilizan en algunas de ellas es demasiado artesanal, encontrándose muchas áreas de oportunidad, entre ellas, la carencia de un control dimensional y la heterogeneidad en la calidad del producto final, ya que todo se deja en función de la experiencia y pericia del operador. Dicho proceso consiste en vaciar el plastisol en moldes, calentar por arriba de los 170 °C y dejar enfriar por debajo de los 60 °C, para obtener un producto flexible permanentemente plastificado.

Las piezas que se utilizaron para realizar el análisis son figuras decorativas que presentan varias capas, cada una de ellas de diferente color que en conjunto forman una figura determinada. Dichas capas presentan distintos espesores, y los bordes de la figura son muy irregulares, por lo que se deduce que no hay un sistema estandarizado óptimo de producción, sino más bien, el proceso es de carácter artesanal.

Los aspectos a analizar en las figuras decorativas son: procesado, espesores, dimensiones y propiedades finales del producto, así mismo, se analizan el efecto denominado "ageing viscosity" (envejecimiento de la viscosidad) y la migración de plastificante. Ambos factores importantes para asegurar, por una parte, que el plastisol no cambie su viscosidad durante el tiempo de anaquel; así como, que el plastificante no migre o exude del producto terminado en función del tiempo.

5. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

5.1. Generalidades del PVC

El cloruro de polivinilo (PVC) es un polímero de gran importancia comercial, debido a su versatilidad, ya que puede formularse para obtener materiales tan flexibles como el hule o con suficiente rigidez como para hacer tubos empleados para la conducción de agua. ^[2] El policloruro de vinilo puede obtenerse como: ^[8]

- Un homopolímero cuando únicamente se parte del monómero de cloruro de vinilo.
- Como un copolímero cuando interviene otro monómero, que generalmente es el acetato de vinilo y,
- Como polímero de PVC clorado, que se obtiene cuando se realiza una cloración adicional, o posterior, con el fin de impartir resistencia mecánica y térmica al material.

Las propiedades de la resina de PVC dependerán, entre otros factores, de la temperatura a la que haya sido polimerizada. Por ejemplo, a temperaturas de polimerización bajas, la porción cristalina, el peso molecular y la densidad aumentarán. [8]

Entre los productos y aplicaciones más importantes del PVC, se encuentran: tuberías para agua y drenaje, mangueras flexibles, losetas para piso, recubrimiento de alambres y cables eléctricos, envases, película para envoltura, discos fonográficos, cubreasientos para automóviles. El polímero de PVC es producido en México principalmente por 4 empresas: Policyd, Altaresin, Polímeros de México y Primex. [7]

5.1.1. Estructura Química

Gran parte de su estructura cuenta con un arreglo cabeza-cola de unidades repetitivas de cloruro de vinilo con una arquitectura helicoidal de unidades repetitivas de C₂₈H₄₂Cl₁₄

 $(-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-)_n$

El valor de n (grado de polimerización) en resinas comerciales puede encontrarse entre 500 y 2000, en tanto que el peso molecular ronda entre los 30000 - 100000. [5]

Si la estructura del PVC fuera realmente así como se indica anteriormente, es decir, que las unidades se encontrarán en secuencia, la estructura del polímero sería mucho muy estable, sin embargo la realidad es que la estructura del PVC posee dos principales defectos, los cuales se originan en reacciones secundarias que tienen lugar durante la polimerización iniciada por radicales libres, haciéndolo susceptible a la degradación por calor, luz, oxígeno o la combinación de éstos agentes, dichos defectos son:

a) Dobles enlaces terminales: Se generan cloros alílicos que son extremadamente reactivos, en el ejemplo (1), tenemos que los átomos de cloro vinílicos situados en el carbono 1 son inertes, sin embargo los del 3 son alílicos, junto con los protones del carbono 4 son eliminados por calentamiento en forma de HCl, produciendo otro enlace doble y un nuevo cloro alílico (2), produciéndose de esta manera secuencias de dobles enlaces conjugados que le imparten color al polímero durante la degradación.

$$(1) (2)$$

$$-\mathsf{CH}_2\!\!-\!\!\mathsf{CH}\!\!-\!\!\mathsf{CH}_2\!\!-\!\!\mathsf{CH}\!\!-\!\!\mathsf{CH}\!\!-\!\!\mathsf{CH}\!\!-\!\!\mathsf{CH}\!\!=\!\!\!\mathsf{CH}$$

b) Presencia de ramificaciones: En el átomo de cloro donde se origina la ramificación queda un cloro terciario muy reactivo, que con hidrógeno adyacente es eliminado mediante calentamiento como HCl formando un enlace doble y un cloro alílico (3).

(3)

La formación de HCl ocurrida en el proceso de degradación, está por demás decir que es indeseable en cualquier proceso de manufactura o durante la vida útil del producto, ya que

puede causar serios problemas corrosivos en el equipo de procesamiento y daños a la salud del personal, además cataliza la propia reacción de eliminación, ya sea de forma directa o indirecta, por ejemplo, formando cloruros de hierro al reaccionar con el acero del equipo. [7]

Figura 5.1. Estructura química del monómero VC y del polímero PVC. [8]

Las cadenas que conforman el PVC tienen un grado de ramificación que varía desde 0.2-2 ramificaciones por cada 100 átomos de carbono.

5.1.2. Propiedades Químicas

En su forma pura es resistente a la mayoría de los ácidos, álcalis y a hidrocarburos alifáticos y aceites, sin embargo para descomponerlo se usan ácidos sulfúricos, nítricos y crómicos concentrados. El tetrahidrofurano y la isoforona lo disuelven, mientras que la acetona, ésteres e hidrocarburos aromáticos y clorados solo lo hinchan en diferentes proporciones. [8]

5.1.3. Propiedades Térmicas

El PVC posee una estructura substancialmente amorfa, dado que su espectro de difracción de rayos X es difuso, es por ello que no presenta un punto de fusión, sino que generalmente reblandece entre los 75 – 90 °C y, su temperatura de transición vítrea T_g se encuentra entre 82 a 87 °C conforme se va agregando plastificante a la formulación se abate dicha temperatura, generándose una relación inversa ya que, entre mayor sea la concentración de este aditivo menor será la T_g presentando valores desde 66 °C al agregar 5 phr, hasta -52 a –

82 °C cuando agregamos 100 o más phr. Según estudios, señalan que el punto de fusión teórico estimado de un PVC perfectamente sindiotáctico es alrededor de los 400 °C, sin embargo el intervalo real se encuentra entre los 102 y los 230 °C. [5].

5.1.2. Propiedades Mecánicas

Las propiedades exhibidas en el PVC revelan una fuerte dependencia de la naturaleza y el tipo de plastificantes utilizados en la formulación del compuesto. El PVC es un polímero con alta dureza, esto se debe a que la naturaleza electronegativa de los átomos de cloro ocasiona una rigidez de las cadenas poliméricas, sin embargo éstos átomos de cloro son lo suficientemente voluminosos para separar las cadenas poliméricas lo cual permite un incremento en la libertad de movimiento molecular durante la plastificación debido a una baja cohesión intermolecular. [10]

Un PVC rígido, tiene una resistencia a la tensión de entre 500 a 750 kg/cm², mientras que para un PVC flexible, los valores para la resistencia a la tensión son de 90 a 250 kg/cm² con un porciento de elongación de 170 a 400%. [3]

5.2. Obtención del PVC [8]

El PVC es un polímero resultante de la polimerización por adición, del monómero de cloruro de vinilo. Dentro de este tipo de polimerización, existen diferentes tecnologías para llevarla a cabo:

- Suspensión
- Masa
- Emulsión

Hace algunos años el PVC producido en el mercado de U.S. A. se encontraba dividido de la siguiente manera: PVC de suspensión abarcaba el 83%, PVC vía emulsión el 8%, PVC polimerizado en masa contribuía al 7% y el restante 2% era producido por polimerización en solución.

5.2.1. Polimerización en Suspensión [8,17]

La reacción de polimerización se lleva a cabo dentro de un reactor equipado con una chaqueta de enfriamiento y un agitador, en donde es alimentado con agua, el monómero y un protector de coloide o agente de suspensión. El monómero es dispersado en el agua por medio de agitación y la adición de un iniciador o catalizador da comienzo a la polimerización radical del monómero. Una vez culminada la reacción, el monómero sin reaccionar es recuperado y el polímero formado es llevado a un tratamiento de secado y después almacenado. El factor principal en el proceso de polimerización en suspensión es la temperatura de reacción que se encuentra entre 50-70 °C ya que es la ideal para controlar el peso molecular.

Las ventajas de este proceso son:

- ✓ Bajos costos de medio disolvente (agua)
- ✓ Excelente transferencia de calor
- ✓ Sin problemas de recuperación de solventes
- ✓ Control de temperatura más simple
- ✓ Menor contaminación del polímero

Entre sus desventajas se encuentran que es necesario grandes reactores de agitación y que las velocidades de polimerización son lentas en comparación con las demás técnicas, además tiene como particularidad que el tamaño de partícula obtenido dificulta la dispersión en el plastificante y no es recomendable su uso en la fabricación de plastisoles.

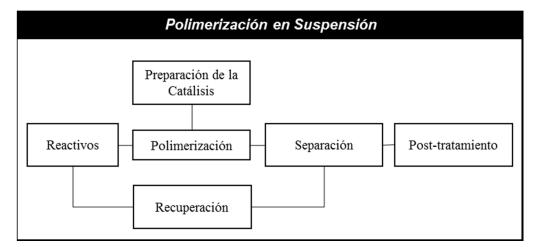


Figura 5.2 Diagrama representativo de los pasos para una polimerización en suspensión [17]

Tabla 5.1 Receta para una polimerización en suspensión [17]

Grado de Polimerización $1000 (K = 66)$				
Monomero	100			
Agua (desmineralizada)	120			
Agente de Suspensión (PVA, etc)	0.05 - 0.10			
Iniciador (Peróxidos, etc)	0.03 - 0.16			
Temp. De Polimerización	57 °C			
Conversión	85 - 90 %			
Presión al final de la reacción	5 kg/cc			
Tiempo de Polimerización	8 h			

5.2.2. Polimerización en Masa [8]

Es el proceso más sencillo, ya que se define en una sola fase, además solo involucra el monómero y los iniciadores (comúnmente peróxido de laurilo), no requiere el uso de agentes de suspensión, ni dispersión. El producto obtenido es semejante al obtenido en suspensión pero con mayor pureza, además su tamaño de partícula está por encima de las 200 µm y tiene una superficie muy porosa, por lo cual no se recomienda para la fabricación de plastisoles debido a su pobre capacidad de dispersión en el plastificante.

El proceso presenta varias ventajas [17]:

- No se requiere preparación de soluciones de agentes de suspensión
- No se requiere una etapa de centrifugación, ni secado después de la polimerización
- Solo se necesita un generador pequeño de vapor con baja presión, lo que se traduce en una reducción en el costo de inversión.
- Alta productividad debido a la ausencia de agua y de un condesador de reflujo.
- Los costos de mano de obra y mantenimiento son más bajos.

A escala industrial, debido a la gran generación de calor durante la reacción, la polimerización se lleva a cabo en dos etapas; primeramente se efectúa una pre-polimerización a un grado de conversión entre 7 a 12 % para después pasar la carga a un segundo reactor para completar la conversión, alcanzando los valores de 85 a 95 %.

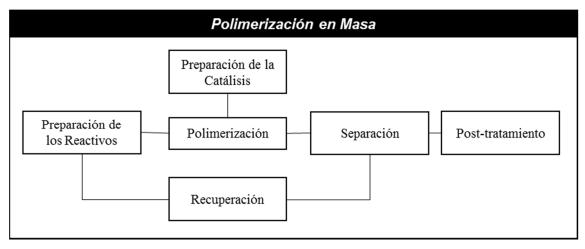


Figura 5.3 Diagrama representativo de los pasos para una polimerización en masa. [17]

5.2.3. Polimerización en Emulsión

El proceso consiste en un polímero que se dispersa en agua mediante el uso de un agente de dispersión, emulsificador o tensoactivo, en donde se forman gotas microscópicas que se encuentran estabilizadas durante toda la polimerización por dichos agentes. El resultado es un polímero coloidal (látex)⁸ de aspecto lechoso. A este tipo de polimerización también se le denomina microdispersión o microsuspensión. [8]

Tabla 5.2 Formulación para una polimerización en emulsión de PVC [8]

Polimerización por Emulsión PVC			
Componente	Partes en Peso		
Monómero cloruro de vinilo	100		
Agua	150 a 250		
Surfactante	2 a 5		
Iniciador Peróxido	0.1 a 0.4		

La temperatura de polimerización es de 40 a 55 °C, por encima de esta temperatura se obtiene un PVC con peso molecular bajo y muy inestable térmicamente. Se utilizan diferentes tipos de iniciadores como lo son persulfato de sodio, persulfato de amonio o peróxido de hidrógeno, entre otros. Igualmente una variedad de agentes tensoactivos son usados, tales

como, sulfato de sodio, ésteres sulfatados, estearato de amonio, aceite de ricino sulfonado, alcoholes altamente alquilados, entre otros.

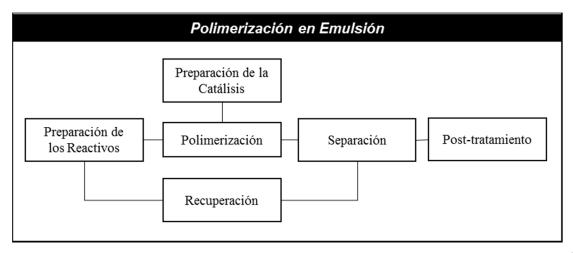


Figura5.4 Diagrama representativo de los pasos para una polimerización en emulsión. [17]

Al finalizar la reacción de polimerización, el monómero sin reaccionar es retirado mediante una bomba de vacío y el polímero de PVC es secado por aspersión, sin embargo, este proceso puede presentar desventajas, por ejemplo, la energía invertida es demasiada y muchas veces el agente tensoactivo puede quedar impregnado a la partícula de PVC, modificando sus propiedades afectando su aplicación.

Cada una de esas técnicas nos proporcionas resinas de PVC de diferentes tipos y características y es en base a ellas que se realiza la selección adecuada para una cierta aplicación.

Tabla 5.3 Características de los tres tipos de PVC. [5,8]

Resina	Tamaño de Partícula (µm)	Peso Molecular (Mn)	Superficie	Aplicaciones
				Calandreo
Suspensión	45 a 400	24000 a 80000	Porosa	Extrusión
				Moldeo
				Calandreo
Masa	70 a 170	28000 a 80000	Muy porosa	Extrusión
				Moldeo
Emulsión	1 a 20	38000 a 85000	Lisa	Plastisoles

5.2.4. Factores clave durante la polimerización

Como hemos visto el método por el cual decidamos polimerizar el PVC será determinante en la morfología y tamaño de partícula del polímero producido, estableciéndose así sus aplicaciones posteriores, sin embargo, cualesquiera que haya sido el método de polimerización utilizado, las condiciones a las que haya sido polimerizado el monómero también impactarán de igual manera en las propiedades del polímero producido, siendo éstas:

- Estabilidad Térmica
- Tacticidad
- Temperatura de Transición Vítrea
- Cristalinidad [8]

5.2.4.1. Estabilidad Térmica

La estructura del PVC por sí sola demuestra gran estabilidad a temperaturas por arriba de los 200 °C, sin embargo las uniones insaturadas y los mecanismos de transferencia de enlaces, provocan inestabilidad a temperaturas más elevadas, ya que se generan reacciones en cadena, entre el polímero y el monómero que conducen al proceso de degradación. [8]

5.2.4.2. Tacticidad

EL PVC presenta tacticidad con respecto al cloro insertado en su estructura, si éste se encuentra en un solo lado se dice que es un PVC isotáctico, el cual presentará alta resistencia mecánica pero también alta inestabilidad. Por otro lado si el cloro está localizado de manera alternada en los dos lados de la estructura, se dice que tenemos un PVC sindiotáctico, ofreciendo una ligera disminución en la resistencia mecánica compensada por una mayor estabilidad térmica debido al incremento proporcional en la cristalinidad del PVC conforme el índice sindiotáctico aumente, por esta razón, durante el proceso de polimerización se busca conseguir esta arquitectura molecular mediante temperaturas bajas de polimerización. [8]

5.2.4.3. Temperatura de Transición Vítrea

Esta propiedad es afectada por la temperatura de polimerización, encontrándose una relación inversa, ya que a valores bajos de temperatura de polimerización, la Tg tendrá valores elevados. Depende de la temperatura de polimerización y consecuentemente del peso molecular. Cuando llevamos a cabo la reacción de polimerización, manejando un intervalo de temperatura de entre 50 - 90 °C, la T_g será de 85 - 80 °C, respectivamente [5]

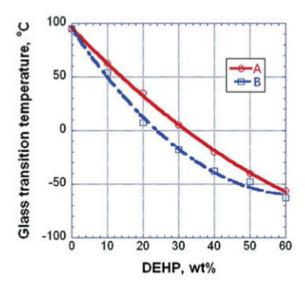


Figura 5.5 Temperatura de Transición vítrea de PVC formulado a diferentes concentraciones de plastificante [3]

5.2.4.4. Cristalinidad

El PVC es un material semi-cristalino, sin embargo su porción cristalina es muy pequeña y los cristales no están muy desarrollados, además el tamaño de los mismos se encuentra en un rango desde los 0.7 a los 15 nm con un espaciamiento entre cristales de 0.5 a 20 nm. El tamaño de los cristales estará determinado por las condiciones y el método de polimerización razones suficientes para afirmar que el PVC no forma esferulitas. La presencia de cristales es muy importante para el desempeño del producto ya que éstos sirven como puntos de entrecruzamiento físicos que proveen de un reforzamiento y mejoran sus propiedades viscoelásticas. Un método efectivo para incrementar la cristalinidad de 1 a 4% y con ello proporcionar una mayor estabilidad dimensional es calentar a una temperatura por encima de la T_g . [5]

La información anteriormente expuesta se resume en el siguiente gráfico:

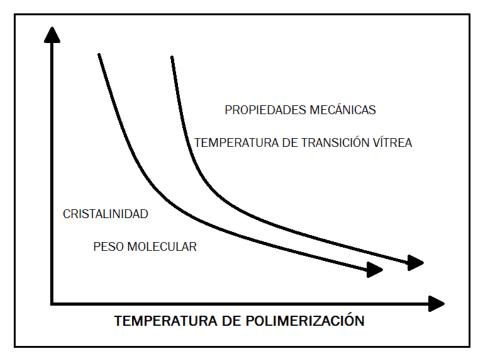


Figura 5.6 Factores afectados por la temperatura de polimerización [8]

5.2.5. Polimerización por Emulsión y su aplicación para plastisoles

La polimerización por emulsión es el principal proceso de manufactura para la obtención de resina de PVC adecuada para la preparación de plastisoles. En la reacción de polimerización, tanto el tipo como la cantidad de emulsificante son los factores más cruciales que impactan en el tamaño de partícula de la resina resultante. ^[5,17]

Las propiedades del plastisol estarán en función de su composición, el peso molecular, el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula del PVC, así como el tipo y la cantidad de emulsificante utilizado en la polimerización. El tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partículas tienen relación directa con el proceso de producción y son los factores más importantes para controlar las propiedades del plastisol, por ejemplo, hablando a groso modo, entre mayor sea el tamaño de partícula, menor será la viscosidad del plastisol. [17]

Tabla 5.4 Formulación típica para la polimerización en emulsión de PVC

Componente	Concentración, partes
Monomero	100
Agua	110 a 180
Iniciador soluble en agua	1 a 1.2
Emulsificador	1 a 2

El producto obtenido en una polimerización por emulsión es una dispersión de polímero de PVC en agua, en el cual el tamaño de partícula es pequeño, alrededor 1 a 20 μm lo que le vale el nombre de PVC disperso. El PVC disperso es llevado a una molienda posterior que disminuye aún más el tamaño, convirtiéndolo en un PVC tipo pasta siendo este el adecuado para la preparación de plastisoles, ya que las partículas tiene una forma irregular y alta área superficial. ^[5,10]

Otra razón del porque los plastisoles son producidos a partir de PVC de emulsión es por la morfología de las partículas, dado que existen marcadas diferencias entre partículas polimerizadas por un método y otro. Por ejemplo si comparamos dichas partículas, con las de un PVC de suspensión las diferencias son muy notorias. [5]

Las partículas obtenidas por suspensión tienen la estructura más compleja de todos los tipos de PVC. Las micrografías muestran una composición de granos no esféricos de diferentes tamaños y formas que además se encuentran rodeados por una membrana/piel, tiene una superficie porosa que forma una estructura interna compleja de huecos de aire. Dicha morfología no es apta para aplicaciones de PVC en forma de plastisol o pasta ya que se genera demasiada fricción, lo que obstaculiza el flujo de la pasta y la alta porosidad absorbe gran cantidad de los aditivos líquidos, tales como los lubricantes, afectando la viscosidad del material. En cambio, el PVC de emulsión tiene importantes características, como lo son, partículas pequeñas de forma esférica y estructuras no porosas que permiten la formación de una pasta estable que fluye fácilmente, siendo el PVC de emulsión el más indicado para la preparación de plastisoles y sus aplicaciones. [5]

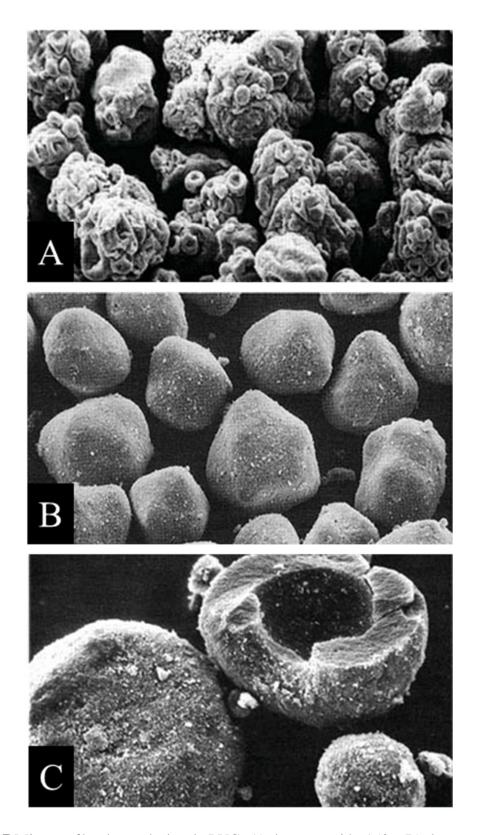


Figura 5.7 Micrografías de partículas de PVC: A) de suspensión 150x, B) de masa 150x y C) de emulsión 140x. [5]

5.3. Formulación del PVC

Al utilizar homopolímeros de PVC se debe tener gran cuidado al momento de la transformación, ya que existe una tendencia a la degradación, debido a que es un material muy inestable térmicamente; sin embargo, para lograr su transformación existe la posibilidad de trabajar hasta con más de 20 aditivos para formular distintos tipos de compuestos de PVC, ofreciendo un abanico de posibilidades en propiedades y aplicaciones, por medio de diferentes procesos de transformación.

Los aditivos empleados en las formulaciones de PVC son tan variados y extensos que por ello son clasificados en diferentes categorías de acuerdo a la función principal que desempeñan. [8]

5.3.1. Estabilizadores

Se utilizan para inhibir la degradación intrínseca del PVC causada por la acción del calor durante condiciones normales de procesamiento, o bien, por prolongado tiempo de exposición a la luz, por esta razón este tipo de aditivos son imprescindibles en cualquier formulación de PVC. [5]

Los mecanismos de la degradación del PVC son numerosos, complejos y no completamente explicados aún, a pesar de la continua búsqueda en este apartado. Sin embargo existe suficiente información acerca de este fenómeno y de sus efectos para hacer posible la estabilización, aunque los principios en los que se basa, han sido en parte empíricos. [5]

Las principales manifestaciones de la degradación son la evolución del cloruro de hidrogeno, amarillamiento, oscurecimiento y deterioro en las propiedades mecánicas y químicas. La susceptibilidad a la degradación está en función del método de manufactura utilizado de la resina de PVC, así como del proveedor.

Entre mayor sea la cantidad de impurezas que participan en el proceso de polimerización menor será la estabilidad inherente de la resina a la degradación, siendo la polimerización en emulsión la más susceptible a presentar degradación, debido a la presencia de trazas de agentes activadores de superficie usados como emulsificadores. ^[5]

De manera general, resinas con altos pesos moleculares son más resistente a la degradación que las resinas de bajos pesos moleculares; así como, los homopolímeros son más resistentes que los copolímeros. La degradación térmica del PVC procede de la siguiente manera: [5,7]

- Deshidrocloración de las cadenas por la eliminación de HCl, la presencia de HCl libre, acelera la deshidrocloración promoviendo una rápida degradación.
- Formación de dobles enlaces y dobles enlaces conjugados. Esto es el principal responsable de la decoloración en el producto.
- Cambios químicos en los principales puntos de vulnerabilidad en la cadena de PVC,
 por ejemplo en los átomos terciarios de cloro y grupos terminales.

El aditivo ideal utilizado como estabilizador deberá cumplir con lo siguiente [7]

- Ser inocuo, no-migrar, no-tóxico, inodoro y no colorear el producto.
- Dispersarse totalmente en el compuesto de PVC, y ser compatible con todos los constituyentes, incluso después de tiempo prolongado de servicio.
- No causar efectos secundarios, sobre todo, afectando propiedades mecánicas.
- Ser igualmente efectivo en todos los tipos de resinas de PVC
- Barato y efectivo en pequeñas cantidades.

Los estabilizadores se clasifican en 4 grupos principales [7]

- a) Sales o jabones de plomo
- b) Sales o jabones de otros metales
- c) Compuestos organo-estañosos
- d) Estabilizadores mixtos (mezclas sinérgicas)

Los estabilizadores térmicos para PVC actúan de diferentes maneras [7]

- a) Neutralizando el HCl, evitando aspi su acción catalítica no solamente sobre la dehidrocloración, sino también sobre el entrecruzamiento del polímero.
- b) Corrigiendo los defectos en las moléculas del PVC, al sustituir los cloros activos por grupos más estables.
- c) Destruyendo los dobles enlaces por adición de fragmentos del estabilizador.
- d) Capturando radicales libres o destruyendo peróxidos.
- e) Inactivando iones metálicos capaces de catalizar la degradación.
- f) Catalizando la reincorporación del HCl a los dienos.

5.3.2. Plastificantes

Son materiales que incrementan la procesabilidad y la flexibilidad, reducen la temperatura de transición vítrea y el modulo elástico del polímero, y promueven la plastificación del PVC proporcionando un cambio gradual en las propiedades físicas de éste, desde una consistencia rígida sólida a un gel suave. [5]

Un buen plastificante deberá tener baja volatilidad, ser incoloro, no reaccionar con otros aditivos o con el polímero, ser resistente a la hidrólisis, ser insoluble en agua, buena resistencia a la flama y no presentar toxicidad; además, para su uso en plastisoles el plastificante deberá contar con poca acción disolvente a temperatura ambiente, pero con buena solvencia a elevadas temperaturas, ya que los plastisoles cuentan con un periodo de almacenamiento antes de su uso, si la acción disolvente ocurre durante el almacenamiento, como consecuencia, la viscosidad se incrementará excesivamente. [19]

Los plastificantes son generalmente líquidos. Pueden ser ésteres dibásicos, alifáticos o aromáticos, diésteres glicólicos derivados de ácidos monobásicos, poliésteres lineales, glicéridos epoxidados e hidrocarburos aromáticos de monoésteres, así como hidrocarburos alifáticos clorados. [11]

Los plastificantes actúan como separadores de las cadenas del polímero, reduciendo las atracciones intermoleculares y promoviendo así una mayor movilidad, específicamente en lo que se refiere a la rotación de los segmentos de las cadenas, haciendo que el material se vuelva más flexible [7].

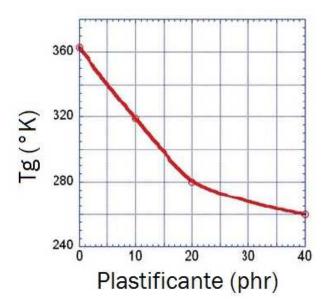


Figura 5.8 Gráfica que muestra la relación del contenido de plastificante sobre la temperatura de transición vítrea ^[5].

El PVC es el único polímero que permite grandes cantidades de plastificante. Los plastificantes son agregados en cantidades más grandes a las 20 phr (partes por 100 partes de resina), ya que, a concentraciones más bajas a esa cantidad se ha observado un efecto contrario, la anti-plastificación. Por el otro lado, si la concentración es muy alta o si no existe buena compatibilidad con el polímero, el plastificante migra y exuda en la superficie del producto o es extraído de él por alguna substancia con la cual este en contacto⁵. La concentración usual se encuentra entre las 20 a los 85 phr. [8]

Los plastificantes alifáticos (adipatos, sebacatos y azelatos) y los plastificantes de cadena lineal son los que mejores propiedades brindan a la formulación, sin embargo también son los más caros, por lo que generalmente se usan mezclas de diferentes plastificantes para reducir costos.

Tabla 5.5 Propiedades Físicas de algunos plastificantes [7]

Plastificante	Siglas	Peso Molecular	Temperatura de Ebullición @ 760 mmHg	Viscosidad @ 20°C (cps)
Diisobutil Adipato	DIBA	258	154 @ 5mm	19
Di-2-etilhexil Adipato	DOA	370	210 @ 5mm	13
Dimetil Sebacato	DMS	230	294 @ 760 mm	sólido
Diisooctil Sebacato	DIOS	426	251 @ 4 mm	24
Aceite Epoxidado de Soya	-	950	-	440
Di-2-etilhexil Ftalato	DOP	380	350 @ 760mm	82
Dimetil Ftalato	DMP	194	285 @ 760mm	22
Diisobutil Ftalato	DIBP	278	327 @ 760mm	30
Trietilen Glicol Dicaprato	-	430	243 @ 760mm	15
Butilbencil Ftalato	BBP	312	221 @ 5mm	65

Entre los plastificantes más usados se encuentra el DOP (Di-2-etilhexil Ftalato) por sus buenas propiedades: alta capacidad de gelación del PVC, buena compatibilidad con el polímero, buena resistencia térmica, al agua y a la luz UV, baja volatilidad y buenas propiedades eléctricas. Sin embargo existen situaciones en las que dichas propiedades no son suficientes para ciertas aplicaciones y entonces es substituido por otro plastificante.

Tabla 5.6 Características de algunos plastificantes comúnmente utilizados [7]

Plastificante	Propiedad Requerida
Triaril Fosfatos	Alta resistencia a la combustión
Trimelitatos de 2- etilhexilo de Isodecilo o Isotridecilo BBP	Muy alta resistencia térmica, muy baja conductividad eléctrica, muy baja volatilidad. Para cables de alta tensión y alta temperatura Para espumas
DOS	Para artículos que deben conservar su flexibilidad a bajas temperaturas y tener baja sensibilidad al agua
Trietil Citrato o Tri-2-etilhexil Citrato	Para artículos que van a estar en contacto directo con alimentos
Aceites Epoxidados de Soya o Linaza	Para aumentar la estabilidad térmica especialmente en combinación con estabilizadores de Ba/Cd o Ca/Zn

Existen cuatro principales teorías ^[10] para explicar las complejas interacciones y efectos del plastificante en la resina, las cuales son:

- Teoría de la lubricidad: Propone que el plastificante actúa como un lubricante para facilitar el movimiento de las macromoléculas unas sobre otras.
- Teoría del gel: Sugiere que un plastificante tiende a romper puntos de unión entre cadenas poliméricas mediante la solvatación selectiva del polímero. Esto reduce potencialmente la rigidez de la estructura gel.
- Teoría mecanística: Propone que la solvatación y desolvatación de las moléculas de resina son acompañadas por la agregación y desagregación de partículas de resina
- Teoría del volumen libre: Un plastificante aumenta el volumen libre entre las moléculas del polímero, por lo tanto, incrementa su flexibilidad

Sin embargo para plastisoles los pasos de la plastificación son los siguientes:

- 1. El plastificante moja y se absorbe en las superficies de las partículas de PVC y fluyendo a través de los poros presentes.
- 2. El plastificante actúa en los puntos de unión a lo largo de la cadena polimérica, rompiendo esas uniones y solvatando al polímero.
- 3. Dependiendo el grado de solvatación, el polímero comienza a hincharse
- 4. Se origina un rompimiento estructural del PVC, propiciando el movimiento molecular
- 5. Sucede un equilibrio dinámico entre la solvatación y la desolvatación. El plastificante actúa tanto en las zonas amorfas como en imperfecciones del cristal
- 6. Gelificación y fusión

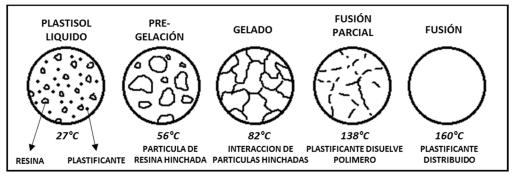


Figura 5.9 Gelación y fusión del plastisol. [18]

Cuando en la resina se dispersa el plastificante, el espacio libre entre las esferas debe ser llenado por el plastificante antes que el flujo suceda. Si las esferas son del mismo tamaño, existirá un espacio entre ellas para que el plastificante lo rellene (cerca de un 26% de espacio teórico), en cambio si las esferas se encuentran en un rango de tamaños de partícula variable, este espacio disponible disminuirá debido que las partículas pequeñas ocuparán este espacio libre. Estos sistemas son preferibles para dispersiones de resina, ya que entre más plastificante esté disponible, se podrán obtener viscosidades medianas hasta bajas en el plastisol. [16]

5.3.3. Espumantes

Son agentes químicos que se utilizan para crear una estructura celular. Son agregados al compuesto de PVC y al encontrarse a elevadas temperaturas, se descomponen ya sea por mecanismos mecánicos, físicos o reacciones químicas dentro del proceso, generando gases que al "salir" o liberarse generan los huecos o espacios en el material con el fin de reducir peso y costo del producto, incrementando resistencia mecánica y aislamiento acústico y térmico.^[19]

Dichos agentes se dividen en dos grupos:

- Espumantes Físicos
- Espumantes Químicos

5.3.3.1. Espumantes Físicos

Son líquidos volátiles o gases comprimidos como el nitrógeno, dióxido de carbono, aire o líquidos de bajo punto de ebullición como lo son hidrocarburos de cadena corta. Los agentes espumantes físicos (Physic Blowing Agents, PBA) son utilizados comúnmente para producir espumas de baja densidad con resinas termoplásticas y termofijas, en donde las propiedades de la espuma no solo son influenciadas por el gas, sino también por los aditivos requeridos para controlar la regularidad, distribución, tamaño y forma de las celdas. La manera en que se forman los huecos es variada, por ejemplo cuando se utilizan hidrocarburos de cadena corta, estos se volatilizan debido a los esfuerzos de corte generados durante el proceso,

mientras que un gas inerte como el CO₂ al ser mezclado bajo presión en un plastisol, al momento de la descarga es cuando la mezcla se vuelve celular o espumada. ^[7,19]

Un PBA ideal debe ser inodoro, no-tóxico, no-corrosivo, inflamable, estable térmicamente y químicamente inerte. Los compuestos clorofluorocarbonados (CFC's) son los que cumplen mejor estos requerimientos, sin embargo por cuestiones ambientales no son utilizados, en su lugar tenemos al nitrógeno, dióxido de carbono, argón, neón, entre otros. Sin embargo existe más dificultad en el proceso. [7]

5.3.3.2. Espumantes Químicos

Son usualmente sólidos que se descomponen y generan gases por acción del calor o el procesamiento. Hoy en día encontramos en el mercado alrededor de 10 a 12 agentes de este tipo diferentes de gran importancia comercial en todo el mundo. Entre otros están:

- ✓ Azo-compuestos
- ✓ Derivados de Hidrazina
- ✓ Semicarbazidas

Dos de los agentes químicos más frecuentemente utilizados para espumar el PVC son la azodicarbonamida y el bicarbonato de sodio. El primero es un agente de carácter exotérmico el cual proporciona un rápido espumado en un estrecho rango de temperatura (175 – 223°C), liberando alrededor de 220 g/cm³ de gas, por lo que se ubica como el mejor agente de espumado y el segundo agente es del tipo endotérmico el cual por el contrario espuma el PVC en mayor cantidad de tiempo y en un amplio rango de temperatura (143 – 240°C). [7]

La temperatura de descomposición de la azodicarbonamida es mayor a la temperatura usual de procesamiento del PVC, razón por la cual, es necesario la adición de un promotor de espumado o kicker (zinc o bario), que abate dicha temperatura hasta los 175°C (incluso a 150°C). [12, 13]

Otros agentes utilizados son la hidracina de benceno sulfonilo (OBSN) que se descompone entre los 130 y los 150 °C y genera 125 g/cm³; por su parte, el p-toluen sulfonilo semicarbazida se descompone a 235 °C y libera 140 g/cm³ utilizado mayormente en PVC rígido. Tanto la temperatura de descomposición, como la cantidad de gas generado por

gramo, son las características más importantes en los agentes de espumado y los factores determinantes en la elección del formulador. [7, 19]

5.3.4. Otros

Existe una amplia gama de aditivos igualmente importantes que los anteriormente descritos; sin embargo, para efecto del presente trabajo no es necesario explicarlos a detalle, solo los mencionaremos de manera muy general.

5.3.4.1. Rellenos o Cargas

Son los aditivos más comúnmente usados en peso. Las razones de su uso van más allá de lo que nos señala su nombre, ya que además de ser utilizado para reducir la cantidad de material polimérico y, con ello, la reducción de costos, después de una cierta cantidad añadida a la formulación el efecto observado es el aumento en el módulo de Young y la dureza, incluso aumenta la viscosidad con una reducción en la procesabilidad, que a su vez es compensada con el ajuste en los niveles de plastificante. Además algunos aditivos utilizados como rellenos pueden brindar al material, resistencia a la abrasión, conductividad eléctrica, propiedades de retardancia a la flama, resistencia al impacto mejorada, entre otras. [7, 19]

Los aditivos usados como rellenos son compuestos inorgánicos tales como fibras, hidróxidos de aluminio, carbonato de calcio, caolín, mica, arena de sílice, talco, fibra y harina de madera, zeolita y esferas de vidrio huecas. [7]

Tabla 5.7 Distintas cargas y su efecto en algunas propiedades. [7]

	Canacidad da	Viscosidad (cp)	
Carga	Capacidad de Absorción	Sin	Con
	Austrion	carga	carga
Sulfato de Bario	16		9600
Carbonato de Calcio (precipitado)	24	9300	1400
Arcilla Calcinada	66		28000

5.3.4.2. Lubricantes

Se agregan al compuesto de PVC para facilitar y controlar la velocidad de procesamiento, previniendo el pegado y fungiendo como agente antiestático, desmoldante o como antibloqueo. La efectividad de estos aditivos está en función de la solubilidad que tengan en el compuesto de PVC, a medida que ésta se reduzca y por ende la insolubilidad o incompatibilidad incremente, aunado además a la cantidad adicionada, el lubricante agregado exudará a la superficie durante el procesamiento y actuará como un lubricante externo que lo facilitará más, mejorando las propiedades de flujo, reduciendo la fricción, la adhesión o el pegamiento entre el polímero y el metal de los equipos, o entre las interfaces del propio polímero. Son compuestos orgánicos, algunos derivados del petróleo, de las grasas animales o vegetales y otros son sintéticos como los polietilenos de bajo peso molecular y los derivados fluorados. Para el PVC los lubricantes más empleados son sales normales y dibásicas de ácido esteárico. [19] Según estudios señalan que los estereatos de metil, bario y calcio son lubricantes internos; los estereatos de aluminio y sodio son tanto internos como externos, mientras que los estereatos de zinc, litio y magnesio, así como el ácido esteárico son lubricantes externos. [5]

5.3.4.3. Colorantes

Su principal función es mejorar y/o satisfacer la apariencia del producto requerida por el cliente así como también esconder defectos de nulo o menor impacto en las propiedades finales, o incluso algunos pigmentos (carbón negro, TiO₂) brindan protección contra la degradación por los rayos UV. ^[5]

Es importante considerar que la absorción de la radiación infrarroja está directamente con el color del material, cuando éste es expuesto a la radiación solar, entre más oscuro sea el color mayor es la absorción y la temperatura del producto, para ver con más claridad lo anteriormente descrito se anexa la siguiente gráfica.

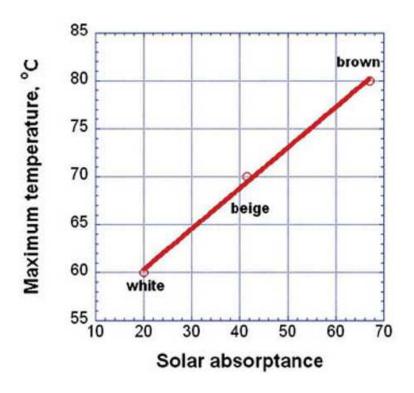


Figura 5.10 Temperatura máxima del producto vs absorción solar de acuerdo al color [5]

5.4. Compuestos de PVC

5.4.1. Plastisol

Las pastas de PVC o plastisoles son suspensiones de resina de PVC en una fase líquida principalmente constituida por un plastificante (en niveles de 40 pcr) y un estabilizador. Se trata de un compuesto flexible de PVC producido por el método de polimerización en emulsión el cual puede ser procesado por diferentes técnicas, tales como rotomoldeo o moldeo slush, moldeo por inmersión, recubrimiento por inmersión, espreado o moldeo por vaciado. En esos procesos, una vez que el plastisol entra en contacto con el sustrato, éste es distribuido en la superficie del molde, posteriormente es calentado y el plastificante comienza a ser consumido por las partículas de PVC, teniendo lugar la gelación y la fusión. La procesabilidad de los plastisoles dependen de dos factores: de su habilidad para fluir y cubrir el sustrato o molde y de la velocidad del proceso de gelación y fusión.

Tabla 5.8 Formulaciones típicas de plastisoles. [7]

Plastisol 1		Plastisol 2	
PVC (emulsión,	100	PVC (emulsión,	100
k = 70 - 72	100	k = 70)	100
DOP	75	DOP	50 - 70
Carbonato de Calcio	100	Aceite Epoxidado	3
Estabilizador Ba/Cd Líquido	1.5	Estabilizador Ca/Zn	1.5
Aceite Epoxidado	3	Fosfito	0.5
Colorante	varía	Carbonato de Calcio	15

5.4.1.1. Propiedades del Plastisol

Cuando se formulan las resinas de emulsión para elaborar plastisoles, se debe tener en cuenta diversas propiedades, por ejemplo a 175 °C nos encontramos a una temperatura óptima de operación con la que se obtienen las propiedades adecuadas de elongación y tensión, así como un flujo con características no newtonianas

Las principales propiedades que se miden en los plastisoles son: [7,8]

- Viscosidad de la pasta.- Esta en relación directa con el contenido y la calidad de la carga utilizada, ya que cada tipo de plastificante posee una capacidad de absorción de plastificante diferente entre sí, lo que provoca una modificación en la viscosidad del plastisol. Al aplicar calor a un plastisol, su viscosidad se eleva gradualmente y el material se transforma en sólido después del enfriamiento. Mediante la viscosidad apropiada se controlan espesores, la velocidad de aplicación y las características del producto terminado.
- Valor de Abatimiento "Yield Value".- Es la fuerza que debe aplicarse a un fluido en reposo para iniciar el flujo. Para medir estos valores se utiliza un viscosímetro Brookfield. Se considera como la resistencia que opone el plastisol a presentar movimientos (resistencia a fluir) después de que se ha aplicado sobre un sustrato.
- Flujo.- En frío o en caliente, un plastisol cargado tiene más dificultad para fluir

- Tixotropía.- Es la disminución de la viscosidad de un compuesto, con respecto al tiempo a una agitación constante
- Dilatancia.- Sucede cuando aumenta la viscosidad aparente de un compuesto al aumentar la agitación y cuando se encuentra en estado de reposo esta viscosidad disminuye.
- Reopexia.- Es el incremento de la viscosidad de un compuesto, con respecto al tiempo a una agitación constante.
- Dureza.- Está relacionada con el contenido de plastificante y el contenido de la carga, donde a mayor contenido de plastificante menor dureza, y a mayor contenido de carga mayor dureza. También a mayor contenido de carga, el plastisol presentará menor resistencia a la tensión, menor elongación, menor flexión y mayor resistencia a la ruptura.

Cuando un plastisol es sometido a un calentamiento progresivo, su viscosidad se reducirá en poco tiempo, pero después sufrirá un incremento, y esto se debe a que el material está llegando a su punto de gelificación y curado.

Está gelificación inicia a una temperatura de 55°C donde las partículas dispersas de PVC se solvatan con el plastificante, posteriormente a 90 °C las partículas han absorbido todo el plastificante y han llegado a su máximo grado de hinchamiento.

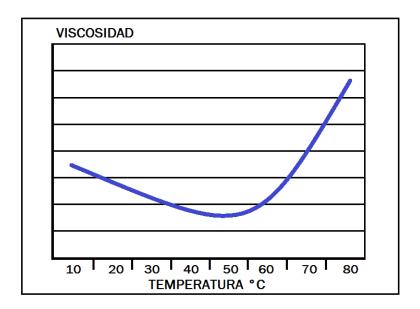


Figura 5.11 Grafica que muestra la relación de la viscosidad con la temperatura [8]

Cuando las partículas se hinchan inician la unión entre ellas, esto se presenta a 140°C y entonces pequeños geles formados por cada partícula se unen hasta alcanzar un gel único de mayores dimensiones, el cual es lo que conocemos como el plastisol solidificado, lo cual sucede aproximadamente a 170°C.

A temperatura ambiente, el comportamiento reólogico de los plastisoles es afectado principalmente por los siguientes factores:

- Distribución de tamaños de partícula del PVC: A distribuciones amplias, la viscosidad será más baja que a distribuciones más estrechas, debido al mejoramiento en el empaquetamiento de las partículas
- Presencia de aditivos o rellenos: Los rellenos utilizados comúnmente suelen absorber el plastificante causando un incremento en la viscosidad. Silicatos de magnesio o silíce son utilizados para impartir tixótropicidad a la pasta.
- Presencia de surfactante residual del proceso de polimerización: ya que se puede modificar la carga superficial de las partículas
- Presencia de partículas de plastisol reciclado
- Tipo y concentración de plastificante: si la viscosidad del plastificante es baja, la viscosidad del plastisol será baja también, así mismo, si la concentración de plastificante es alta, se promueven la interacción plastificante-plastificante y un contenido de solidos más bajo, resultando en un decremento en la viscosidad. [20]

La estructura del plastificante afecta las propiedades reólogicas del plastisol de PVC, y se aplican las siguientes reglas generales:

- 1. Plastificantes a base de hidrocarburos permiten una baja viscosidad en el plastisol, pero debido a su baja compatibilidad, su uso es limitado a bajas concentraciones.
- 2. Los ésteres de ácidos dibásicos de cadena lineal imparten baja viscosidad.
- 3. Ftalatos de cadena lineal imparten menor viscosidad que los ftalatos de cadena ramificada.
- 4. Tereftalatos imparten menor viscosidad que los isoftalatos, los cuales a su vez, imparten viscosidades menores que los ftalatos del mismo alcohol.

5. Plastificantes de rápida solvatación, como el alquil aril ftalato, puede causar hinchamiento del PVC, y por lo tanto altas viscosidades y un aparente proceso de envejecimiento. [20]

5.4.1.2. Preparación de Plastisoles

El uso de mezcladores eficientes diseñados especialmente para plastisoles, reduce toda posibilidad de que se presenten problemas, tales como, formación de grumos y excesiva aireación, entre otros problemas. La variación entre los distintos procedimientos de mezclado es muy ligera. [10]

Se pre-dispersan todos los componentes secos (pigmentos, rellenos, estabilizadores, etc.) en una cantidad pequeña de plastificante, esto es, de 1 a 3 partes en peso por 1 parte en peso del material seco, para lo cual se recomienda hacerlo en un equipo de molienda 3-roll, 5-roll, molino de cono o molino de bolas. El polímero es colocado en el mezclador junto con el plastificante en cantidades suficientes para formar el plastisol, para después agregar los componentes secos pre-dispersados anteriormente. Esta etapa es conocida como "etapa gruesa" y el principal propósito es el de tener la cantidad exacta de plastificante para asegurar el mezclado a máxima velocidad de corte. Sin embargo se debe tener cuidado, ya que, esto implica la generación de calor, por lo que se debe cuidar que la temperatura del plastisol no exceda los 30 °C, dado que si esto ocurriera, el plastificante comenzaría a interactuar con el polímero, ocasionando que la viscosidad final del plastisol sea mucho mayor de lo que debería ser. El enfriamiento con agua puede ser necesario para evitar el incremento de temperatura. Luego de una agitación por un periodo de tiempo de aproximadamente 10 - 30 minutos dependiendo de las condiciones, inicia la "etapa delgada" con la adición gradual el resto del plastificante y los demás diluyentes utilizados, la cual dura aproximadamente 1 h.

Durante el mezclado de los componentes, el aire queda atrapado dentro del plastisol, lo cual es indeseable en la mayoría del proceso, por lo que tiene que ser retirado. Uno de las maneras más efectivas para esto es el mezclado en vacío, sin embargo cuando no es posible, el plastisol es sujeto a vacío para deairear, para los de menor viscosidad, el tiempo que se dejan a vacío para su deaereación es de 24 h. [10]

El almacenamiento del plastisol también es un aspecto de especial cuidado y a veces se olvida tenerlo en cuenta. Si la formulación y preparación del plastisol se llevaron a cabo correcta y adecuadamente, éste podrá ser almacenado por años, de ser necesario, sin presentar alteraciones, Sin embargo las condiciones recomendadas para su almacenamiento son que que sean mantenidos en lugares fríos y que los contenedores donde sean depositados estén hechos de vidrio, aluminio y estaño, evitando aquellos que sean de hierro y zinc con el fin de evitar que reaccionen con el plastisol.^[10]

5.4.1.3. Métodos de Procesamiento de Plastisoles

Para los plastisoles los principales procesos de transformación son el rotomoldeo, el espreado, moldeo por inmersión y espumado, en intervalos de temperatura desde los 150 a 200 °C. [19]

a) Rotomoldeo o Moldeo Rotacional

Es el principal método de producción de piezas moldeadas de plastisoles ya que el proceso presenta características importantes, por ejemplo, el costo en moldes y equipo es relativamente bajo, se pueden producir artículos huecos con detalles muy finos, no hay rebabas y, por ende, no hace falta una etapa de re-trabajo o corte y se tiene un control en la cantidad de material y peso de la pieza producida, diferenciándose de otros procesos donde es necesario agregar siempre un excedente de material. [8]

El principio del moldeo rotacional y, en sí el proceso mismo, es simple. El plastisol es colocado dentro de un molde que después es cerrado por completo, éste se encuentra sujeto a un brazo que cuenta con un movimiento de rotación biaxial a una velocidad lenta para luego ser llevado a una estación de calentamiento, que puede ser por medio de aire caliente o por infrarrojo, de esta manera el plastisol se distribuye por toda la superficie interna del molde para luego dar paso a la gelación *in situ* o curado, adoptando su forma final. ^[8]

Los moldes son elaborados por electro-deposición, regularmente de cobre sobre los moldes originales, muchas veces el níquel es depositado en primera instancia seguido de una capa más gruesa de cobre para mejorar la conductividad. El aluminio también es popular.

Las condiciones recomendadas del equipo en el proceso de rotomoldeo son las siguientes:

- Utilizar velocidades de rotación entre 5 y 20 rpm, con una relación de 5:1 o 1:1 entre la velocidad primaria y la secundaria.
- La temperatura apropiada para una correcta gelación del plastisol es de al menos 160
 °C, por lo que la temperatura del horno deberá estar entre los 250-270 °C
- El ciclo de calentamiento será de 5-20 minutos, dependiendo de las condiciones del plastisol.
- La temperatura del enfriamiento del molde deberá estar entre los 35 y los 40 °C, si la temperatura está por debajo, la extracción de la pieza será difícil y si es más alta pudiera existir alguna deformación permanente en el producto.
- Después del enfriamiento se debe tener cuidado en todo rastro de agua sea eliminado antes del siguiente ciclo. [8]

b) Moldeo por Inmersión

El proceso consiste en sumergir un molde macho dentro de un fluido de plastisol u organosol, el cual se adhiere a la superficie del molde a manera de una capa que después es curada. Existen variaciones en el proceso: el molde puede ser precalentado o frío, el molde puede ser sumergido una o varias veces, la capa de plastisol puede ser retirada del molde para que éste sea reusado o bien que el molde sirva como inserto y sea parte del producto final. Se describen a continuación 2 métodos. [18]

Moldeo por Inmersión en Caliente

Es un método muy útil para recubrir objetos con PVC brindando alto brillo al acabado final. Básicamente los pasos a seguir son: primeramente se precalienta el artículo a ser recubierto, después se sumerge en un baño de plastisol, se drena y se deja escurrir para por último dar paso a la gelificación en un horno. A pesar de la simplicidad del proceso, se deben tomar las siguientes consideraciones:

- El espesor de los artículos no debe ser menor que 1/8 de pulgada, ya que su capacidad calorífica no es la suficiente para proporcionar una fusión satisfactoria.
- El artículo a cubrir deberá estar extremadamente limpio y desengrasado, libre de cualquier agente externo contaminante, para asegurar una buena adhesión física,

aunque también se pueden usar aditivos o agentes que la mejoren aún más (Dextor Primer, Adhesivo Vinatex MP7A).

- Para precalentar el artículo a cubrir, el rango de temperaturas utilizado es entre 90 y 130 °C.
- El tiempo de inmersión varía de acuerdo al espesor deseado de 1-2 minutos.
- La temperatura mínima del plastisol debe ser de 17 °C y la máxima de aproximadamente 70 °C.
- La gelación se lleva a cabo a una temperatura cercana a los 160 °C y por un periodo variable de 6 – 8 minutos. [8]

Moldeo por Inmersión en Frío

En esta variante del proceso, el molde formador se utiliza frío, proporcionando un par de ventajas; la viscosidad del plastisol es más estable y no existe acumulación de partículas gelificadas. Aunque su principal desventaja es que el acabado final no es tan bueno como en el de inmersión en caliente. El principal propósito de esta técnica es aplicar recubrimientos en objetos que poseen espesores irregulares, lo cual no es posible con la otra técnica ya que las zonas de espesor gruesos tienen más capacidad calorífica y por ello generarían capas más gruesas. [8]

El plastisol utilizado debe tener una viscosidad baja, asimismo libertad de dilatarse. El proceso se limita a crear capas delgadas únicamente, y cada una de ellas deberá ser semigelada antes de la aplicación de la siguiente capa. Se debe cuidar que al aplicar calor para que la capa superior se gelifique, éste sea suficiente para reblandecer la capa inferior y así permitir la unión de las capas, de otra manera se produce de-laminación. Otras consideraciones que se deben tener son de-aireación, velocidad de inmersión, etc. [8]

c) Vaciado (Slush Moulding)

Una gran variedad de productos son elaborados por esta técnica, entre ellos están: juguetes, muñecas, y calzado Es un proceso que consiste en vaciar el plastisol dentro de un molde de tipo concha hecho de níquel electroformado y cobre o bien de aluminio y después de un periodo de gelado, el excedente de plastisol es vaciado fuera. El plastisol reproduce fielmente los detalles del molde, incluso los más finos. [18]

A nivel industrial existen dos tipos de métodos de cómo llevar a cabo el moldeo por vaciado, vaciado simple o sencillo, y vaciado doble, o bien vaciado en caliente y vaciado en frío, respectivamente. Un sistema de vaciado sencillo involucra una estación de llenado en donde el plastisol puede ser depositado en los moldes precalentados por vacío, gravedad, o presión, considerando una etapa de girado o vibración en los últimos dos llenados para eliminar burbujas en las extremidades del molde. Después el molde es calentado por radiación infrarroja o con agua caliente para luego ser invertido para drenar el plastisol remanente. El molde queda con una capa de plastisol con cierto grosor de pared y después ser llevado a un horno a una temperatura de entre 175° - 190 °C en función del grosor de pared que tenga, regularmente 5 minutos. Por último el molde es enfriado usualmente con un rocío fino de agua, para proseguir con el desmolde de la pieza. [8,18]

Por otro lado, en el método del vaciado doble, el molde frío es llenado por gravedad y sometido a vibración para eliminar burbujas y después este es vaciado dejando una capa delgada de plastisol en la superficie del molde. El molde después es pasado a través de radiación infrarrojo o a un horno de aire caliente para dar comienzo a la gelificación, el tiempo que pase en esta etapa, determinará el espesor de pared de la pieza final. La siguiente etapa es una repetición de los anteriores pasos, rellenar plastisol, vaciar remanente y pasar un horno para su gelación final, para después ser enfriado y desmoldado. Con el llenado en frío aseguramos que el atrapamiento de aire sea el menor, lo que se recomiendo cuando queremos resaltar los detalles del molde. [8,18]

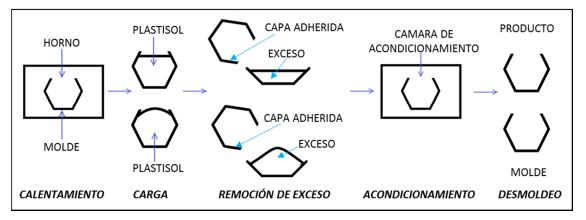


Figura 5.12 Proceso de vaciado de plastisoles de PVC [8]

d) Espreado [10]

Las aplicaciones de este método son similares al método por inmersión descrito con anterioridad, sin embargo, los artículos que se recubren son mucho más grandes y tienen superficies muy irregulares como para ser manejados fácilmente mediante moldeo por inmersión tradicional.

Los plastisoles utilizados para espreado deben tener como características principales: no ser dilatantes, baja viscosidad y un punto de cedencia definido, ya que esto ayuda a minimizar el flujo después de la deposición del plastisol. La incorporación de un solvente en pequeñas proporciones (aprox.10 phr) puede ser de gran ayuda para este método.

Una vez espreado o rociado el plastisol, la capa debe ser pasada por un calentamiento controlado para prevenir la formación de burbujas. (Considerar un precalentado para retirar el solvente utilizado en el plastisol), [22]

5.4.2. Espumas de PVC

Una espuma plástica es un producto que posee densidades inferiores al material original sin espumar, por la presencia de huecos o poros en su estructura debido a la adición de aditivos y posterior acción de liberación de un gas. Tanto los plásticos termofijos como los termoplásticos son utilizados para producir productos espumados, sin embargo, nos enfocaremos en hablar acerca del espumado de termoplásticos.

Casi todos los productos comerciales espumados caen dentro de dos grandes categorías: Espumas de alta densidad y espumas de baja densidad. Existen espumas de densidad media (de 30% a 60% de su polímero no espumado), pero sus aplicaciones son pocas debido a que sus propiedades no son tan buenas como las de alta, pero son muy caros para usarse en aplicaciones de baja densidad. [10]

a) Espumas de Alta Densidad

Generalmente poseen densidades que van desde 75% a 90% de sus polímeros sin espumar. Son usadas normalmente como estructuras permanentes, y recientemente como reemplazo de la madera en aplicaciones de marcos de espejos y componentes de muebles.

Específicamente, algunas de sus aplicaciones son mesas, estructuras de camas, contenedores, tarimas, juguetes, piezas interiores automotrices, entre otras. Pueden tener una piel escasamente espumada y núcleos con densidades más bajas. Las espumas de alta densidad compiten bien con otros materiales como lo son, la madera, metales blancos vaciados, hojas de metal y de componentes moldeados y partes metálicas ensambladas. [10]

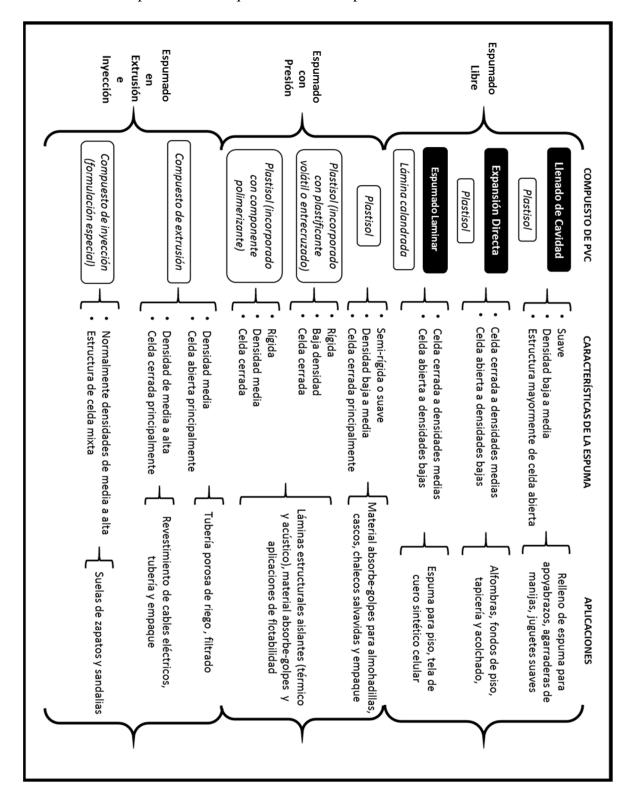
b) Espumas de Baja Densidad

Tienen alrededor del 10% al 20% de su polímero sin espumar, y además poseen estructuras de celdas uniformes. Esta clase de espumas con usualmente clasificadas como flexible o rígida. En general, la espuma tendrá la misma característica del polímero base, si éste es flexible, la espuma será flexible, si es rígido, la espuma será rígida. Las espumas de baja densidad son utilizadas como barreras del sonido y del calor (aislamiento industrial para enfriadores, empaque contenedor aislante) como mitigadores de choque (empaque protector para bombillos, huevos, fruta, electrónicos, mueblería y maquinaria), aplicaciones de flotación (accesorios de piscina, amortiguador de muelle marino, juguetes) y como aplicación primaria productos desechables. [10]

Tabla 5.9 Formulación típica de una espuma de PVC flexible [10]

Componente	Partes
PVC (emulsión)	100
DOP	75
Azodicarbonamida	2
Estabilizador Ba/Cd	3
Aceite Epoxidado	2
Ayuda de Proceso (acrílico)	10

Tabla 5.10 Principales métodos que involucra el espumado.^[10]



5.5. Factores principales que afectan la calidad del plastisol

Algunos factores que pueden afectar la calidad de un plastisol para su procesamiento; así como, las características finales del producto obtenido son mencionados a continuación.

5.5.1. Envejecimiento de la viscosidad

En el procesamiento de los plastisoles, la distribución del tamaño de partícula influye en las propiedades de los mismos. La cantidad de plastificante libre en relación con la cantidad total de plastificante, depende de la distribución de tamaños de partículas de la resina de PVC. Esta relacionada con la densidad de empaque, la cual es favorecida por la distribución bimodal (combinación de partículas pequeñas y grandes) ya que las partículas más pequeñas rellenan los intersticios entre las partículas grandes. Mientras tanto se encontró que distribuciones amplias causan un comportamiento pseudoplástico en los plastisoles. La presencia de emulsificantes ayudan a la resistencia del envejecimiento de la viscosidad de plastisoles pero solo en el periodo inicial (3 a 5 días) después de eso el emulsificante comienza a ser extraído por la acción de líquidos y su rol de protección termina. [10]

Este proceso de envejecimiento de la viscosidad ocurre durante el almacenamiento del plastisol lo cual es indeseable ya que modifica sus propiedades de flujo, por lo que su procesamiento puede verse afectado.

Tabla 5.11 Viscosidad de plastisoles con mezcla de plastificantes [10]

	Viscosidad Relativa Aparente a un esfuerzo de corte indicado (DOP 18 h viscosidad = 100)					
Composición del Plastificante	0·159 lb/in2		2-23 lb/in2			
	18 h	30 días	30 días	18 h	30 días	30 días
			18 h			18 h
DOP 100%	100	175	1.75	100	145	1.45
DOP 90% : Poliéster (Flexol R2H) 10%	141	196	1.40	174	281	1.61
DOP 80% : Poliéster (Flexol R2H) 20%	246	351	1.43	344	354	1.03
DOP 70% : Poliéster (Flexol R2H) 30%	259	351	1.36	309	398	1.29
DOP 90% : TTP 10%	123	196	1.60	217	295	1.36
DOP 80% : TTP 20%	133	186	1.37	213	301	1.41
DOP 90% : Parafina Clorada (Halowax 4004) 10%	158	214	1.35	173	202	1.17
DOP 80% : Parafina Clorada (Halowax 4004) 20%	158	196	1.24	186	217	1.17
DOP 70% : Comp. Epóxico (Paraplex G60) 30%	175	205	1.16	149	186	1.25

Tabla 5.12 Efecto de los plastificantes sobre el envejecimirnto de los plastisoles [10]

Dlagtificants	Viscosidad (Gardner)			
Plastificante	1 día	28 días		
DBP	Muy viscoso			
DAP	72	120		
DOP	80	124		
Bisoflex 791	68	110		
DNP	69	69		
TTP	410	1200		
TXP	320	480		
TOP	13	48		
DAS	6	4		
Hexaplas PPL	1030	300		
Hexaplas PPA	Muy viscoso			

Las tablas anteriores nos muestran datos que fueron tomados a varios plastificantes en donde se nota que los valores de la viscosidad aumentan conforme el tiempo transcurre.

5.5.2. Migración del Plastificante

Por otra parte, un factor que afecta la calidad del producto terminado es la migración o exudación del plastificante. Lo cual además de afectar la apariencia, puede dar lugar a una disminución o empobrecimiento de las propiedades mecánicas del producto por la pérdida de plastificante; por otra parte, puede representar un peligro a la salud en caso de que el producto tenga contacto directo con alimentos o contacto humano. Este fenómeno puede depender de las propiedades del polímero (por ejemplo, el peso molecular), la naturaleza y cantidad del plastificante utilizado, el proceso de plastificación y la homogeneidad del compuesto y del medio que lo rodea; una cuestión importante es la compatibilidad del plastificante con la resina de PVC, y condiciones como la temperatura, área de contacto, etc. [21] Un buen plastificante debe tener una buena relación de tres aspectos: a) Compatibilidad y facilidad de mezclado en el polímero, b) Efectividad en la impartición de las propiedades de palstificación deseadas, y c) Permanencia, esta última es la que determina un buen plastificante. [10]

6. ESTADO DEL ARTE

El tema que nos pareció interesante abordar en este Caso de Estudio, aunque presenta una serie de áreas de oportunidad sobre el cual trabajar, al realizar la revisión de artículos, patentes, publicaciones y demás trabajos desafortunadamente no se encuentra información actualizada al respecto; por lo tanto, nos permitiremos a continuación mencionar algunos artículos, que indirectamente pueden estar relacionados con la necesidad de disminuir peso en el producto, de alargar la vida de anaquel del plastisol y evitar o minimizar la migración del plastificante en el producto terminado para estar en posibilidad de ofrecer sugerencias de utilidad para mejorar los procesos y/o la problemática expuesta. Los procesos de manufactura parecieran efectuarse casi sin ningún cambio desde que fueron creados, al igual que los métodos de preparación del plastisol. Sin embargo, la información recabada, muestra maquinaria y métodos interesantes, además de datos que nos ayudan a entender los fenómenos de envejecimiento de la viscosidad y la migración de plastificante, en donde se observa una tendencia a sustituir los plastificantes a base de ftalatos por opciones "verdes" y renovables.

6.1. Patentes

Patente No. 5776993: Thermoplastic PVC Foam Composition (1998) Inventor: Wayne E. Smith

Se analiza la formulación y las propiedades de una espuma termoplástica de PVC como aplicación de suelas para zapatos sustituyendo a las existentes comercialmente de hule vulcanizado (TPU, compuesto de uretano termoplástico). Los plastificantes que se utilizaron fueron DOP (di-octilftalato) y ESO (aceite de soya epoxidado). Las características del producto final son:

- a) Es ligero debido a su baja gravedad específica
- b) Antiderrapantes, resistencia a la abrasión y pegajosidad a otros materiales
- c) Espumable mediante extrusor e inyector, incluyendo prensado en caliente.

Patente No. PCT/ES2009/070585: New Additives based on internal phthalates for plasticizing chlorinated polymers, Inventor: Helmunt Reinecke Crespo Rodrigo Navarro Perrino Monica PÉREZ

La patente describe una vía sintética para la obtención de nuevos aditivos basados en ftalatos e isoftalatos que permiten un anclaje químco a las cadenas poliméricas, lo cual representa una alternativa a la problemática de la migración de plastificantes en polímeros clorados, entre ellos destaca el PVC, logrado mediante una reacción selectiva entre algún grupo funcional del aditivo y un grupo reactivo del polímero. La reacción de sustitución nucleófila puede considerarse como la más importante de las reacciones de modificación sobre los polímeros con átomos de cloro en su estructura, debido a su versatilidad y a la facilidad con la que se controla. Advierten los autores que en este proceso pueden ocurrir reacciones secundarias: la eliminación de HCl, que sucede cuando el agente nucleófilo tiene alta basicidad y el entrecruzamiento, que toma lugar con los agentes polifuncionales que pueden sustitur a un segundo átomo de cloro. Según los autores, estudios muestran que los agentes más apropiados son los tioles aromáticos, obteniendo pocentajes de sustitución de hasta 80%.

6.2. Artículos,

"Solubility and durability of cardanol derived plasticizers for soft PVC (2016)", Greco A., Ferrari F., Velardi R., Frigione M., Maffezzoli A.

Los autores realizaron un análisis de la compatibilidad de usar derivados del cardanol (lípido fenólico obtenido del ácido anarcadico, principal componente de la cáscara de nuez de cajú) (CDP) como plastificante primario para PVC, los cuales fueron obtenidos por la acetilación del cardanol seguido de una epoxidación de los dobles enlaces de cadena. También estudiaron el proceso de gelación del plastisol con el CDP mediante un análisis reológico y lo compararon con los plastificantes comerciales derivados de ftalatos dando como resultado

que los CDP tienen alta absorción de plastificante y una gelación más rápida con altos contenidos epóxicos en el plastificante.

"Viscosity Aging of Poly (vinyl Chloride) Plastisol: The effect of the Resin Type and Plasticizer Type", N. Nakajima, E. R. Harrell

Los autores realizaron un estudio de uno de los problemas críticos para la vida de anaquel de un plastisol, el fenómeno en donde la viscosidad de un plastisol de PVC incrementa con el tiempo, que es conocido como envejecimiento de la viscosidad (aging viscosity). Reportan que dicho incremento es rápido al inicio llegando hasta un valor "cuasi estable"; sin embargo, la viscosidad continúa incrementando lentamente. Además encontraron que la magnitud de tal incremento depende de:

- Método de obtención de la resina de PVC
- Poder de solvatación del plastificante
- Temperatura

Se encontró también que el emulsificante tiene influencia en la viscosidad en el inicio, sin embargo no tiene un efecto específico al paso de una semana. Si la resina de PVC contiene aglomerados frágiles el mecanismo predominante es la desaglomeración. Por otro lado, las resinas que contienen aglomerados no-frágiles, presentaron un pequeño porcentaje de partículas ultra finas, que consistían en polímeros de bajo peso molecular disueltos en plastificante lo que causó un incremento notable en la viscosidad.

"Entrecruzamiento químico de espumas flexibles de PVC mediante un sistema peróxido/co-agente de entrecruzamiento", R. Ibarra Gómez, I. G. Yañez Flores (1999)

Aquí se expone un estudio del entrecruzamiento de geles formulados con espuma flexible de PVC medinate un peróxido y se compraró con un sistema entrecruzado con triazina/MgO, en donde se observo que las muestras con el sistema peróxido/TMPTMA (trimetilolpropano trimetacrilato) presentaron mayor resistencia a la tracción, mejor tensión a la ruptura influida por el aumento en la concentración del agente, incluso esta propiedad sigue siendo mejor a bajos niveles de entrecruzamiento que el sistema triazina/MgO.

"The molecular interfacial structure and plasticizer migration behavior of "Green" plasticized poly (vinyl chloride)", Xiaoxian Zhang, Yaoxin Li, Jeanne M., Hankett and Zhan Chen (2015)

En este artículo se estudia la estructura interfacial y el fenómeno de la migración del plastificante "verde" TBAC, utilizando una mezcla de PVC-TBAC dentro de agua para luego tratar las muestras por medio de plasmas de oxígeno y argón. Se encontró que la velocidad de migración, es lenta, mostrando la gran estabilidad del TBAC como plastificante para PVC, que incluso se utilizan para aplicaciones de grado médico debido a su buena biocompatibilidad y baja adhesión bacterial superficial, Los autores creen que el carácter molecular del estudio que realizaron servirá para el desarrollo de plastificantes ecológicos en el futuro.

"Green plasticizers derived from soybean oil for polu (vinyl chloride) as a renewable source material", Puyou Jia, Meng Zhang, Lihong Hu, Yonghog Zhou (2015)

En este estudio los autores sinterizaron y estudiaron el aceite de soya derivado de poliol esteres y posteriormente se realizó una evaluación en las propiedades del PVC plastificado y comparado con los pastificantes tradicionales DOP y ESO. Los resultados que reportan fueron un mejoramiento en la estabilidad térmica debido al incremento de enlaces de ester de la estructura del aceite de soya, también si el peso molecular, el grado de ramificación son mayores en en el plastificante propuesto la estabilidad de la migración se ve mejorada.

6.3. Otro tipo (Multimedia)

https://www.youtube.com/watch?v=SzI329NopJA

(Febrero 2013) Empresa Dimosa

En el video se muestra un proceso de manufactura semiautomático de figuras decorativas (no se especifica el uso) por medio de una máquina que inyecta varias capas de plastisol en un molde de metal, el cual en cada capa se da un tiempo de enfriado para despues pasarlo a una plancha de calentado para un tiempo de curado y posteriormente retirar el producto. El video pertenece a la empresa mexicana DIMOSA la cual se dedica a proveer maquinaria a las industrias del plástico.





https://www.youtube.com/watch?v=XC9DmYWikWQ

(Mayo 2015) CPR-Comércio Importação Exportação de Máquinas e Tecidos, Ltda.

Empresa brasileña dedicada a la fabricación de máquinas, en donde se exhibe varios procesos de manufactura de productos hechos de plastisol, que al parecer son etiquetas para calzado o llaveros. Ak final de video se señalan las características principales de la máquina maquinaria que puede usarse tanto para inyectar plastisol, como silicón.

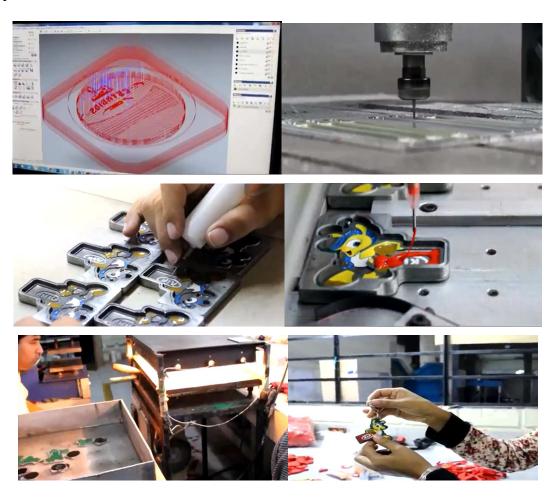


https://www.youtube.com/watch?v=Gvk22EAxr4A

(2015) Sistema de microinyección

El video complementa el proceso mostrado en el anterior, ya que se explcia de manera detallada todos los pasos por el que se llega a la transformación del plastisol en etiquetas,

figuras, llaveros, etc. Lo que parece ser una empresa sudamericana de alta producción. Primeramente el diseño digital de la pieza para la posterior fabricación y maquinado de los moldes, después el vaciado del plastisol tanto de manera manual (el operador inyecta el material con un bote apretable) como automática (utilizando las maquinas inyectoras) dependiendo de lo complejo de la pieza, para luego pasar a la curación del plastisol por medio de hornos y finalmente dar el acabado final, retirar rebabas, colocar insertos finales y empacar.



7. AREAS DE OPORTUNIDAD

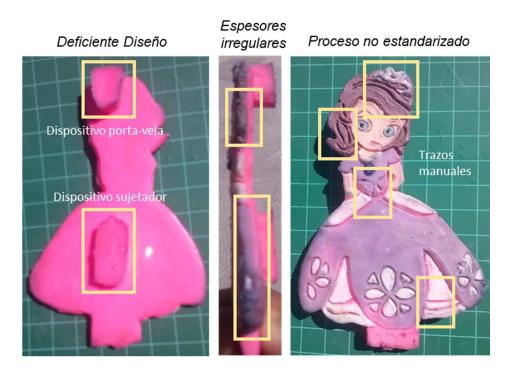


Figura 7.1 Pieza decorativa de plastisol que se tomó como muestra para justificar el presente Caso de Estudio

A pesar de que no se conoce con certeza el proceso mediante el cual se lleva a cabo la producción de las piezas decorativas, se tiene una evidencia física del producto y además se cuenta con un respaldo bibliográfico que nos ha permitido deducir que el proceso es bastante deficiente, por lo que el producto no cuenta con la calidad requerida. Por lo tanto, se considera necesario la implementación de ciertas mejoras.

El propósito de la figura que se tomó como referente de análisis es servir como porta-velas. Dicha figura decorativa cuenta con un sistema de sujeción y anclaje deficiente ya que implica una etapa de re-trabajo adicional, aunado a una distribución del peso inadecuada de la pieza dificultando su desempeño.

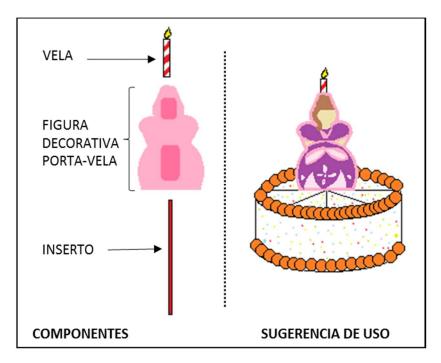


Figura 7.2 Partes y Funcionalidad de la figura decorativa utilizada en este estudio.

Se cree también que el carente control en los espesores propicia un excedente de material y por tanto un incremento innecesario en el peso final de la figura en cuestión.

Se enumeran y describen a continuación algunas áreas de oportunidad que se han detectado:

- La cantidad de material utilizado parece no estar definido ya que se observan espesores heterogéneos en las capas que componen dichas figuras; impactando de manera directa en el costo de producción por pieza, debido a un exceso de material, lo que representa una fuga de capital.
- 2. Establecer la formulación apropiada para la preparación del plastisol
- 3. Contar con el equipo adecuado para la correcta preparación del plastisol.
- 4. Implementar de manera adecuada la elaboración de la pieza, mediante moldeo por vaciado, a partir de un plastisol con las características correctas de viscosidad.

Todo esto permitiría que el producto obtenido fuera de mayor calidad y se evitarían las pérdidas por piezas defectuosas, mal acabadas, etc.

8. RECOMENDACIONES

l desconocerse el proceso exacto de producción, se desconoce tanto el número de piezas producidas por hora, como la ganancia neta por cada pieza, además que el valor de venta en el mercado y la demanda del producto se sitúa entre valores bajos, (ya que no son productos de demanda de primera necesidad y su precio no supera los \$100 pesos). Sin embargo se tiene la plena confianza que con las recomendaciones que se mencionan a continuación, se verán mejorados dichos aspectos.

Teniendo en cuenta lo anterior y considerando que las condiciones del proceso tales como, temperatura y formulación del plastisol, temperatura de curado, tiempo total del ciclo de producción son las idóneas se concluye en las siguientes recomendaciones para mejorar la calidad de las figuras decorativas

- Implementación de equipo especializado que permita al menos una automatización parcial tanto del proceso de preparación del plastisol, como del moldeo de las piezas y con ello la homogeneidad de las piezas finales. Esto permitiría la reproducibilidad de todo el proceso.
- 2. Adición de un aditivo espumante a la formulación del plastisol para favorecer la reducción de material utilizado y el peso del mismo.
- 3. Combinar una base espumada que sirva como soporte o núcleo, con una capa de plastisol que brinde el acabado estético al producto final; algo similar a lo que se hace durante la elaboración de pieles sintéticas.
- 4. Revisar que las condiciones durante el almacenaje de los plastisoles sean las correctas con el fin de asegurar la calidad de éstos; evitando, por ejemplo, el envejecimiento de la viscosidad.
- 5. Modificación del diseño y ubicación del dispositivo de soporte de anclaje y sujeción del producto por uno más simple y práctico.

9. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Utracki, L. A., "Commercial Polymer Blends", First Edition (1998).
- 2.- P. V. Smallwood, Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley Interscience, New York (1990)
- 3.- Bao, Y. Z.; Brooks, B. W., J. Appl. Polym. Sci., 85, 1544-1552, 2002
- 4.-. Endo, K., Prog. Polym. Sci. 27, 2021 2054, 2002
- 5.- Wypych, George. (2015). PVC Formulary (2nd Edition). ChemTec Publishing.
- 6.- James F. Gabbert, David R. Hurter, Gilbert A. Martello, "Modern Plastics Encyclopedia" (1992)
- 7.- Ureta, Ernesto, Estabilizadores térmicos y otros aditivos para PVC, Editorial Limusa, México, 1989
- 8.- Enciclopedia del Plástico 2000, Tomo 1 Cap. 7
- 9.- http://www.carlisleplastics.com/history.html
- 10.- W. S. Penn PVC Technology, Third Edition, Cap. 1
- 11.- http://www.quiminet.com/articulos/que-son-los-plastificantes-para-pvc-14027.htm
- 12.- Bateman, F. G.; Masson, J. A.; Raper, E. S., Thermochim. Acta, 210, 243-254, 1992.
- 13.- Hovic, D., Thermochim. Acta, 95, 319-324, 1985.
- 14.- Radian Corporation, Polymer Manufacturing Technology and Health Effects, 1986 U.S., Chap.26
- 15.- James L. Throne, Termoplastic Foam Extrusion, Hanser Publishers, Chap. 1 & 2
- 16.- Nass Leonard I., Encyclopedia of PVC, Volume 1
- 17.- Y. Saeki, T. Emura, "Technical Progresses for PVC production", Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 2055 2131
- 18.- Harold A. Sarvetnick "Plastisols and Organosols" Chap.2, Robert E. Krieger

Pushlishing Company, Malabar, Florida (1983)

- 19.- Nicholas P. Cheremisinoff "Advanced Polymer Processing Operations", Chap 2 "Processing PVC"- Tülin Bilgiç, William Andrew Publishing, (1998)
- 20. Wypych G. "Handbook of Plasticizers 2nd Edition" Chap 10 "Effect of Plasticizers on Properties of Plasticized Materials", J. Carlos García, A. Francisco Marcilla, "Rheological Properties"
- 21.- A. Marcilla, S. García, J. C. García-Quesada, "Study of Migration of Plasticizers" J. Anal. Appl. Pyrolyisis 71 (2004) 427 -463
- 22.- W. V. Titow, "PVC Plastics: Properties, processing and applications", Elsevier Applied Science,