

**Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.**

**Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.**

**[Ir directamente al índice](#)**

**Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores**

**Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .**

**[Anar directament a l'índex](#)**

**Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.**



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**TESIS DOCTORAL**

**ESTUDIO REOLÓGICO Y MORFOLÓGICO DE LOS  
PROCESOS DE GELIFICACIÓN Y FUSIÓN DE  
PLASTISOLES COMERCIALES DE PVC**

**Memoria que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química  
presenta Juan Carlos García Quesada**

Alicante, Junio 1996

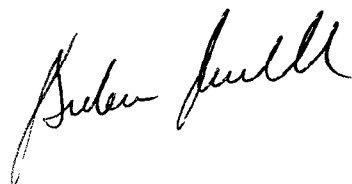


Antonio Marcilla Gomis, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante,

CERTIFICA

Que D. Juan Carlos García Quesada, licenciado en Ciencias Químicas, ha realizado bajo su dirección, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título "Estudio reológico y morfológico de los procesos de gelificación y fusión de plastisoles comerciales de PVC", constituye su memoria para aspirar al grado de Doctor en Ingeniería Química, reuniendo, a su juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmo el presente Certificado en Alicante, a 12 de Junio de mil novecientos noventa y seis.



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento al director del presente trabajo, el Dr. Antonio Marcilla Gomis, gracias al cual ha sido posible su realización.

A M<sup>a</sup> Dolores, por todo el apoyo y la ayuda que me ha prestado durante la elaboración de la memoria, y sobre todo (no se me ha olvidado) por la paciencia mostrada cuando me echó una mano con el recuento de las partículas.

A todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química, con los que he pasado día tras día, gran parte de mi tiempo, y de manera muy especial a mis compañeros de proyecto, Maribel, M<sup>a</sup> de Mar, Juan y Pascual.

A todos aquellos que han ido a emplear cualquiera de los pentium del departamento y han leído un cartel que decía "CALCULANDO".

Los equipos empleados han sido facilitados por FAMOSA, excepto el microscopio electrónico, que pertenece a los servicios técnicos de investigación de la Universidad de Alicante.

Este trabajo ha sido realizado disfrutando una Beca de La Generalitat Valenciana.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**A M<sup>a</sup> Dolores**

**ÍNDICE**

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN. ....	5
2.1. COMPONENTES DE LAS FORMULACIONES .....	9
2.1.1. Resinas de PVC.....	9
2.1.1.1. Morfología de las partículas de PVC.....	10
2.1.1.2. Propiedades del PVC .....	13
2.1.1.3. Estabilidad térmica del PVC.....	14
2.1.2. Plastificantes para PVC.....	16
2.1.2.1. Compatibilidad plastificante-resina. Determinación de la compatibilidad. Parámetros predictores.....	18
2.1.2.2. Tipos de plastificantes .....	23
2.1.3. Estabilizantes térmicos.....	30
2.1.4. Otros componentes .....	32
2.2. INTRODUCCIÓN A LA REOLOGÍA.....	35
2.2.1. Antecedentes históricos.....	35
2.2.2. Viscosidad .....	39
2.2.2.1. Factores que influyen sobre la viscosidad.....	39
2.2.3. Viscosímetros.....	43
2.2.3.1. Viscosímetros de cilindros concéntricos .....	43
2.2.3.2. Viscosímetro de cono-placa.....	45
2.2.3.3. Viscosímetro de placas paralelas.....	46
2.2.3.4. Viscosímetros capilares.....	48
2.2.4. Viscoelasticidad lineal.....	49

**Índice**

---

2.2.4.1. Relajación de esfuerzos .....	51
2.2.4.2. Ensayo de fluencia o creep.....	52
2.2.4.3. Experimentos de recuperación elástica .....	53
2.2.4.4. Experimentos dinámicos u oscilatorios.....	54
<b>2.3. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE PLASTISOLES.....</b>	<b>57</b>
2.3.1. Introducción .....	57
2.3.1.1. Influencia de la distribución de tamaños de partícula de la resina .....	59
2.3.1.2. Influencia del tipo y concentración de plastificante .....	56
2.3.1.3 Influencia de los aditivos.....	61
2.3.1.4. Influencia del tiempo y la temperatura.....	62
<b>2.4. GELIFICACIÓN Y FUSIÓN DE PLASTISOLES DE PVC.....</b>	<b>63</b>
2.4.1. Teorías de la plastificación.....	63
2.4.2. Plastificación etapa a etapa .....	63
2.4.3. Métodos para el estudio del comportamiento de los plastisoles durante la gelificación y fusión .....	67
2.4.3.1. Métodos dinámicos.....	70
2.4.3.2. Métodos estáticos .....	71
<b>2.5. APLICACIONES DE LOS PLASTISOLES.....</b>	<b>78</b>
2.5.1. Rotomoldeo.....	79
2.5.2. Moldeo por llenado - vaciado.....	80
2.5.3. Moldeo por inmersión.....	80
2.5.4. Recubrimientos.....	81

3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	85
4. MATERIALES Y EQUIPO .....	89
4.1. PVC .....	90
4.1.1. Distribución de pesos moleculares .....	93
4.1.2. Análisis de tamaño de partícula.....	102
4.1.3. Análisis térmico.....	104
4.2 PLASTIFICANTES.....	105
4.3 ESTABILIZANTES.....	105
4.4 EQUIPO .....	105
4.4.1. Reómetro.....	105
4.4.2. Microscopio electrónico.....	105
5. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS PLASTISOLES DE PVC DURANTE LA GELIFICACIÓN Y FUSIÓN .....	109
5.1. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE MEDIDA.....	109
5.1.1. Influencia de la frecuencia de la oscilación .....	109
5.1.1.1. Procedimiento experimental .....	109
5.1.1.2. Resultados y discusión .....	110
5.1.2. Influencia de la amplitud de la deformación .....	114
5.1.2.1. Procedimiento experimental .....	115
5.1.2.2. Resultados y discusión .....	116





<b>6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>179</b>
6.2.1. Plastisoles con la resina ETINOX 450 y el plastificante DOP.....	179
6.2.2. Plastisoles con la resina ETINOX 450 y el plastificante DIDP.....	185
6.2.3. Plastisoles con la resina MIRVYL 1172 y el plastificante DOP.....	189
6.2.4. Plastisoles con la resina ETINOX 450 y el plastificante DIDP.....	193
<b>6.3. MODELO CUALITATIVO DE LA EVOLUCIÓN DEL MÓDULO ELÁSTICO Y VISCOSO DURANTE LA GELIFICA CIÓN Y LA FUSIÓN.....</b>	<b>198</b>
<b>6.4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>201</b>
<b>7. ESTUDIO DEL PROCESO DE GELIFICACIÓN MEDIANTE EL DESARROLLO DE UN MODELO TEÓRICO .....</b>	<b>205</b>
<b>7.1. MODELO TEÓRICO PROPUESTO .....</b>	<b>209</b>
7.1.1. Resultados y discusión .....	214
7.1.1.1. Plastisoles obtenidos a partir de la resina ETINOX 450 .....	223
7.1.1.2. Plastisoles obtenidos a partir de la resina MIRVYL 1172 .....	226
7.1.1.3. Plastisoles obtenidos a partir de la resina HISPAVIC 367 1994.....	228
7.1.1.4. Plastisoles obtenidos a partir de la resina HISPAVIC 373.....	230

## Índice

---

7.1.1.5. Plastisoles obtenidos a partir de la resina ETINOX 440 .....	233
7.2. CONCLUSIONES.....	235
8. RECICLADO DE PLASTISOLES DE PVC. ....	237
8.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	239
8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	244
8.2.1. Estudio de las propiedades de Flujo.....	244
8.2.2. Estudio reológico de los procesos de gelificación y fusión. ....	250
8.2.3. Cambios estructurales durante los procesos de gelificación y fusión. ....	265
8.3. CONCLUSIONES.....	277
9. APÉNDICES .....	279
9.1. ABREVIATURAS.....	281
9.2. BIBLIOGRAFÍA .....	283



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## **1. Resumen.**

## 1. RESUMEN.

En la presente investigación se han estudiado los aspectos más relevantes que afectan al desarrollo de la viscosidad y comportamiento reológico de los plastisoles de PVC en los procesos de gelificación y de fusión. El trabajo se ha desarrollado en las siguientes etapas :

1. Caracterización de las materias empleadas, prestando mayor atención a las resinas de PVC, de las que los proveedores no ofrecen mucha información.

2. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC durante los procesos de gelificación y fusión. Para ello se ha estudiado los siguientes aspectos:

a) Influencia de las condiciones de medida (amplitud de la deformación, frecuencia de la oscilación y velocidad de calentamiento).

b) Influencia de la formulación empleada (tipo de resina, tipo de plastificante y concentración de éste).

3. Estudio de los procesos de gelificación y fusión mediante microscopía electrónica de barrido. Para lo cual se han tomado muestras a distintas temperaturas, seleccionadas para seguir la evolución del plastisol durante su calentamiento.

4. Influencia de la presencia de materiales ya procesados como posibilidad para el reciclado de los mismos. En este apartado se ha estudiado por una parte su influencia en las propiedades de flujo de los plastisoles, y por otra parte, las modificaciones que sufren las propiedades reológicas durante los procesos de gelificación y de fusión, estudiando al mismo tiempo los cambios morfológicos que sufren las partículas del material reciclado.

5. Propuesta de un modelo teórico, que desde una perspectiva sencilla, permite simular los procesos de gelificación y fusión observados. Se ha aplicado a

## **1. Resumen**

---

los datos obtenidos a distintas concentraciones de plastificante, determinándose parámetros cinéticos, factores preexponenciales y energías de activación de los distintos procesos implicados.

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## **2. Introducción.**

- 2.1. Componentes de las formulaciones.
- 2.2. Introducción a la reología.
- 2.3. Comportamiento reológico de los plastisoles de PVC.
- 2.4. Gelificación y fusión de los plastisoles de PVC.
- 2.5. Aplicaciones de los plastisoles de PVC.

## 2. INTRODUCCIÓN.

El descubrimiento del PVC (policloruro de vinilo) data de 1835, cuando Victor Regnault observó la aparición de un sólido blanco al incidir la luz del sol sobre haluros vinílicos. Desde entonces fue conocido el PVC a nivel de laboratorio, y no fue reconocida su importancia hasta principios del siglo XX, cuando se desarrollaron las primeras patentes para la utilización del PVC en recubrimientos y fibras. En los años 20 se crearon en Europa y en Estados Unidos las primeras plantas piloto de fabricación de PVC; entre 1928-1929 fue puesto a punto el proceso de polimerización en emulsión en Alemania, y ya en 1930 se fabricaba PVC mediante polimerización en suspensión en Inglaterra y Alemania. Casi simultáneamente se desarrollaron los primeros plastisoles en Estados Unidos. Los plastificantes empleados eran hidrocarburos aromáticos y alifáticos que se añadían al PVC en grandes proporciones (140-200 partes por 100 de PVC) y las resinas de PVC disponibles poseían grandes partículas de estructuras complejas. Por ello las suspensiones presentaban graves deficiencias: las partículas de PVC eran disueltas por los plastificantes durante el almacenamiento, se producía la sedimentación de las partículas debido a la baja viscosidad de las suspensiones y el polímero se encontraba en concentración muy baja.

La primera gran aplicación de los plastisoles se produjo en el transcurso de la Segunda Guerra Mundial, cuando la falta de suministros de caucho natural hicieron que el PVC comenzara a reemplazarlo en los cables, hasta el punto que el empleo del PVC supuso una gran mejora en las propiedades de los aislamientos. Por otra parte, en Alemania fueron utilizados para fabricar lienzos para recubrir camiones militares y vías férreas, para fabricar gabardinas repelentes de agua y aceites, guantes, suelas de zapatos, etc. Las formulaciones incluían todavía elevadas cantidades de plastificantes, requerían grandes tiempos de mezclado y se debían pasar por una serie de rodillos para romper los aglomerados de PVC.

En 1947, B.F. Goodrich y Union Carbide Corp. desarrollaron las primeras resinas especiales para fabricar plastisoles. Estas resinas se mezclaban con mayor



## **2. Introducción**

---

facilidad con plastificantes y requerían menor cantidad de estos en las formulaciones. Las mejoras que introdujeron en el procesado hicieron posible el desarrollo de un mayor número de aplicaciones.

El procesado del PVC viene determinado por las propiedades de la resina empleada. Por una parte es posible que la resina posea una elevada porosidad (en el caso de las obtenida por los procesos de polimerización de suspensión o masas), con lo que la mezcla de la resina con el resto de los componentes que constituyen la formulación puede ser un polvo de aspecto similar al de la resina inicial, o bien es posible el empleo de resinas de menor porosidad (las obtenidas a partir de los métodos de polimerización en emulsión y microsuspensión), que originan suspensiones de pequeñas partículas de PVC en una fase continua líquida, constituida mayoritariamente por el plastificante, dicha suspensión se conoce con los términos "plastisol" y "pasta" indistintamente, aunque algunos standards sólo reconocen el término plastisol.

Hoy en día, el PVC es uno de los termoplásticos más ampliamente difundido. Es posible fabricar productos de muy diferentes características debido principalmente al gran número de componentes que se pueden incorporar en las formulaciones, como plastificantes primarios, secundarios y poliméricos, estabilizantes a la luz, estabilizantes térmicos, cargas inorgánicas, disolventes, pigmentos, retardantes de llama, odorantes, desmoldeantes, espumantes, promotores de la adhesión, etc. La gran versatilidad de las formulaciones permite el empleo de técnicas de transformación que no se pueden aplicar a otros materiales plásticos. Los artículos fabricados con PVC son empleados por todos cotidianamente en aplicaciones tan diversas como puedan ser las siguientes:

**Construcción :** Tubos de agua potable y evacuación, ventanas, puertas, persianas, láminas de impermeabilización, canalización eléctrica, etc...

**Envase y embalaje :** Botellas y envase de alimentos, etc...

**Aplicaciones médicas :** Tubos y bolsas de suero, plasma y sangre, guantes quirúrgicos, etc...

## 2.1. Componentes de las formulaciones

---

**Automóvil** : Paneles de puertas, tableros de mandos, perfiles embellecedores, cables eléctricos, tapicerías y juntas de ventanas, etc...

**Agricultura** : Láminas para la impermeabilización de balsas, mangueras, film de invernaderos, etc...

**Juguetes** : Muñecas, pelotas, artículos hinchables, etc...

**Mobiliario** : Mobiliario de jardín, oficina, etc...

**Calzado** : Zapatos, botas de agua, sandalias, etc...

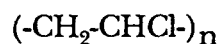
**Artículos de papelería** : Carpetería, forros de libros, etc...

Sin embargo, en los últimos años se ha difundido una imagen del PVC muy negativa desde un punto de vista medioambiental. En el fondo no está claro si los promotores de las campañas contra el PVC son los grupos ecologistas, o por el contrario las grandes compañías productoras de otros plásticos y de vidrio, con intereses económicos.

### 2.1. COMPONENTES DE LAS FORMULACIONES.

#### 2.1.1. Resinas de PVC.

El policloruro de vinilo o PVC proviene de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo, VCM, y puede representarse como



Cada átomo de carbono está situado en el centro de un tetraedro deformado de donde salen en dirección a cada vértice los enlaces. En las resinas comerciales "n" oscila entre 500 y 1500 unidades, lo que significa un peso molecular medio (Mw) entre 30.000 y 100.000 aproximadamente. La polimerización del monómero de cloruro de vinilo tiene lugar vía radicales libres, por lo que el peso molecular depende fundamentalmente de la temperatura de polimerización.

## 2. Introducción

---

Las resinas comerciales de PVC son esencialmente amorfas, conteniendo un bajo nivel de cristalinidad. El grado de cristalinidad no suele sobrepasar el 10% y puede aumentar con el número de diadas sindiotácticas. Los diferentes grados de perfeccionamiento que alcanzan los cristales de PVC durante la polimerización provocan un amplio rango de temperaturas de fusión de los mismos (entre 100 y 200°C aproximadamente).

La temperatura de transición vítrea de las resinas de PVC oscila entre 80 y 100°C. A esta temperatura hay una serie de cambios en las propiedades del polímero. Por debajo se comporta como un sólido vítreo y por encima como una goma o líquido viscoso (Kirk-Othmer, 1982).

### 2.1.1.1. Morfología de las partículas de PVC.

La morfología y propiedades de las resinas depende del tipo de polimerización. Existen cuatro procesos de polimerización empleados a nivel industrial (Ullmann, 1992):

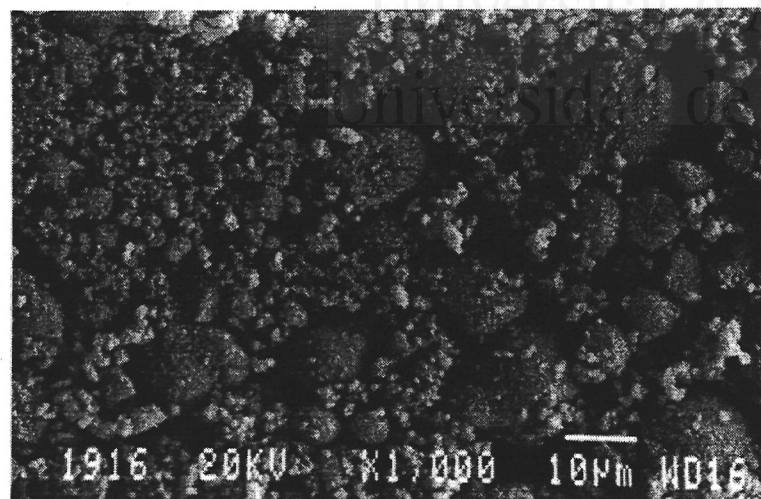
- Suspensión (75%)\*
- Masas o en bloque (10%)
- Emulsión (12%)
- Microsuspensión (3%)

\*las cifras entre paréntesis representan el porcentaje relativo de producción.

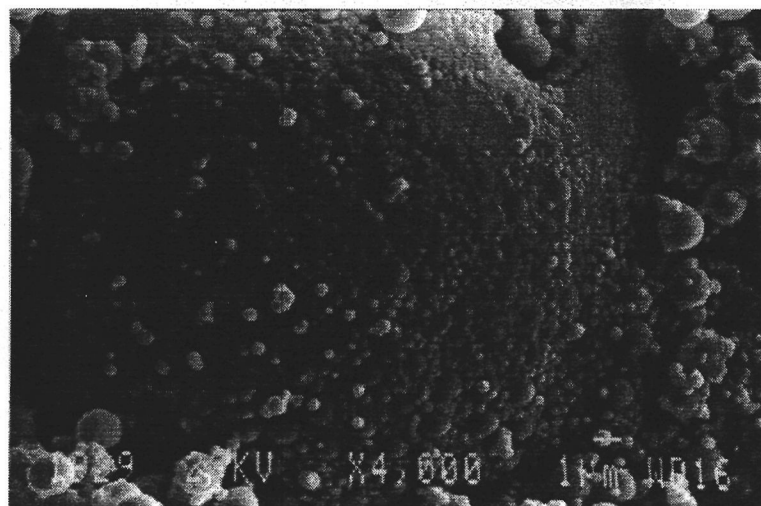
Las resinas empleadas en la fabricación de plastisoles proceden de procesos de emulsión y microsuspensión. En estos procesos se obtienen resinas de un tamaño de partícula entre 0.1 y 3  $\mu\text{m}$  para las partículas primarias, las cuales, como consecuencia del proceso de secado tras la polimerización, se agrupan formando agregados de 15 a 40  $\mu\text{m}$  (figuras 2.1 y 2.2), cuya consistencia depende de las características del proceso de secado. Para condiciones de secado muy suaves, las partículas primarias se unen muy débilmente entre sí, dando lugar a agregados que

## 2.1. Componentes de las formulaciones

se obtienen partículas secundarias que se aglomeran fuertemente resultando, por tanto, difíciles de romper.



*Figura 2.1. Aspecto de una resina de emulsión (ETINOX 450 de AISCONDEL) ampliada 1000 veces.*



*Figura 2.2. Detalle de un aglomerado en una resina de emulsión (ETINOX 450 de AISCONDEL) ampliado 4000 veces.*

Ocasionalmente en los plastisoles se pueden emplear resinas polimerizadas en suspensión y masa en pequeñas proporciones, a modo de carga (Dahlig y col., 1985). Las partículas de las resinas de suspensión se caracterizan por ser muy esféricas. La estructura de las partículas es compleja y está formada por una serie de subestructuras como se aprecia en la figura 2.3. Los granos (de un tamaño de 100 a

## 2. Introducción

150  $\mu\text{m}$ ) se encuentran rodeados por una especie de piel o membrana de 1  $\mu\text{m}$  de espesor ; en la figura 2.4 puede observarse el aspecto de una resina de suspensión.

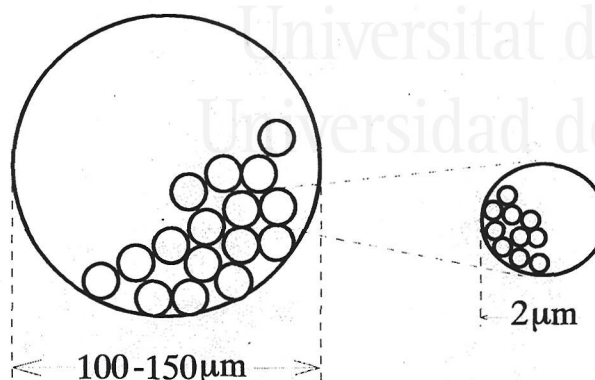


Figura 2.3. Estructura de las partículas de PVC polimerizadas por un proceso de suspensión.

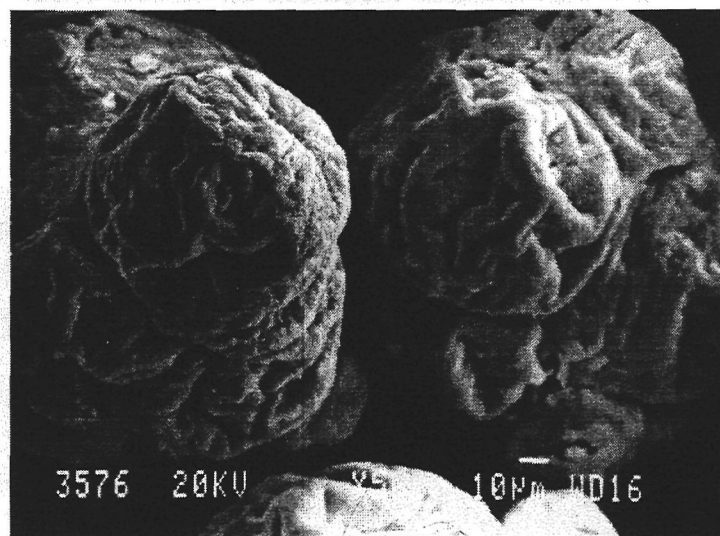
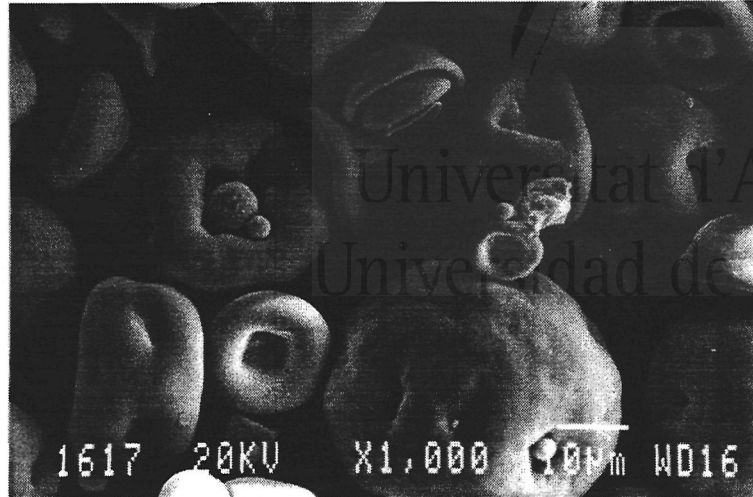


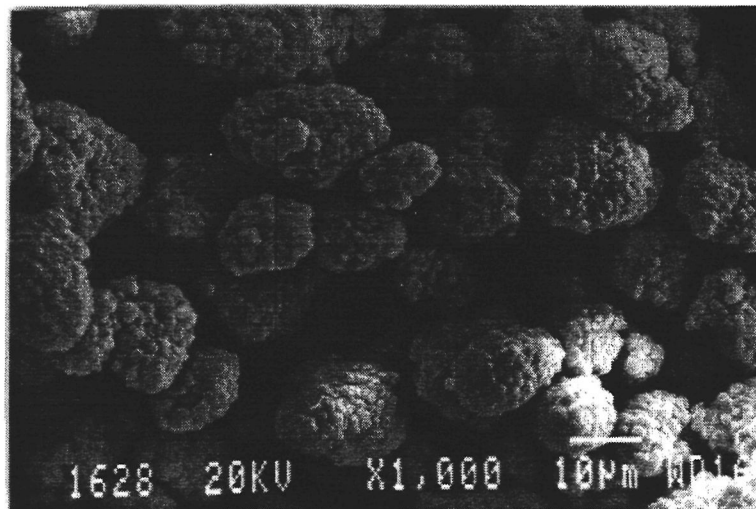
Figura 2.4. Aspecto de una resina polimerizada en suspensión (SOLVIC 264 GC, de SOLVAY).

Las partículas de las resinas polimerizadas en masa poseen la misma estructura interna que las de suspensión, pero la piel externa no es continua, por lo que los poros internos son más accesibles. Generalmente tienen un tamaño de partícula más pequeño que las resinas de suspensión, y la morfología de la partícula (figuras 2.5 y 2.6) depende en gran medida de las condiciones de polimerización (agitación del tanque y temperatura) y de los aditivos presentes .

## 2.1. Componentes de las formulaciones



*Figura 2.5. Aspecto de una resina polimerizada en masa  
(LACOVIL 1050, de RÍO RÓDANO).*



*Figura 2.6. Aspecto de una resina polimerizada en masa  
(LACOVIL 8050, de RÍO RÓDANO).*

### 2.1.1.2. Propiedades del PVC.

Existen gran cantidad de variables que afectan a las propiedades del PVC tales como el grado de cristalinidad, temperatura de transición vítrea, peso molecular y distribución de pesos moleculares, morfología, tamaño y distribución de tamaños de partícula, etc.

## 2. Introducción

Las propiedades de los artículos fabricados con PVC (propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, químicas, etc.) pueden cubrir un amplio rango puesto que, además, se ven afectadas por dos factores:

1. La inclusión en las formulaciones de los aditivos adecuados (plastificantes, estabilizantes, pigmentos disolventes, odorantes, espumantes, retardantes de llama, etc.).

2. El gran número de posibilidades en el procesado del PVC (extrusión, rotomoldeo, inyección, soplado, termoconformado, etc.).

### 2.1.1.3. Estabilidad térmica del PVC.

La mayor desventaja del PVC es la facilidad con que se degrada por acción de la temperatura y de las radiaciones ultravioleta. La reacción de degradación libera HCl en una primera etapa, con formación de largas cadenas de enlaces conjugados, como se esquematiza en la figura 2.7.

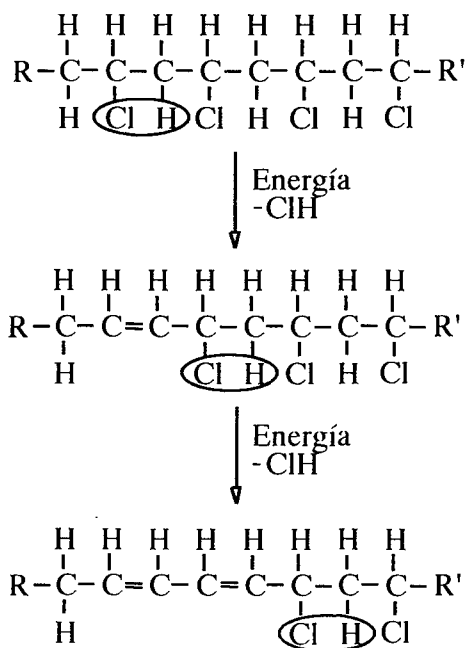


Figura 2.7. Reacción de degradación del PVC.

## 2.1. Componentes de las formulaciones

---

Las largas cadenas conjugadas tienen colores muy intensos y una pequeña cantidad hace que el producto sea negro. La reacción de degradación se autocataliza con la presencia de HCl y tiene lugar a temperaturas moderadamente bajas (a partir de 100°C), inferiores a las temperatura normales de procesado.

La mayoría de los autores aceptan que la existencia de defectos en la cadena del PVC son los responsables de la inestabilidad térmica del polímero (Minsker y col., 1981; Wypych, 1985 y 1986; Xu y col., 1989; Titow, 1990). Los defectos que se pueden encontrar mayoritariamente son los siguientes:

- dobles enlaces en la cadena del polímero (tanto terminales como internos)
- cloros alílicos y cloros terciarios (y en general cloros lábiles)
- cloros alílicos y cloros terciarios (y en general cloros lábiles)
- estructuras cabeza-cabeza (dos cloros en átomos consecutivos)
- presencia de impurezas
- ramificaciones, ramas clorometil...

La frecuencia con que aparecen estos defectos parece estar relacionada con el peso molecular del polímero, sobre todo a pesos moleculares bajos (Xu y col., 1989).

Sin embargo, estudios recientes aportan nuevas causas que explican la inestabilidad del PVC y que restan importancia a las anteriores. J. Millan y col. (1991) proponen que la degradación del PVC no se relaciona ni con el peso molecular ni con los defectos de cadena, sino con el contenido sindiotáctico y con la aparición durante la polimerización de determinadas conformaciones que contienen cloros en posiciones de mucha libertad, lo que facilita la degradación. Por otra parte, J. A. Chirnos-Padrón y Schoettler (1991) encuentran que la degradación no depende de ninguno de los anteriores factores mencionados, sino de los aditivos empleados durante la polimerización del PVC. Simon (1990) propone un mecanismo de degradación del PVC según el cual los defectos en la cadena del PVC detienen la reacción de deshidrocloración.



## **2. Introducción**

---

Para conocer el mecanismo que tiene lugar durante la degradación del PVC sería necesario conocer la reactividad relativa de los átomos de cloro en la cadena, teniendo en cuenta los grupos vecinos, así como la concentración de estos átomos. Sin embargo, los métodos que existen para determinar el contenido de las estructuras más lábiles en el PVC no son del todo fiables (Wypych, 1985). Por este motivo la reactividad relativa de cada átomo de la cadena o estructura particular no se puede determinar con exactitud (se suele determinar por comparación con compuestos de bajo peso molecular). A la vista de todo esto se puede concluir que todavía son necesarios estudios básicos de la estructura del PVC antes de obtener conclusiones firmes sobre los mecanismos de degradación.

### **2.1.2. Plastificantes para PVC.**

Los plastificantes son sustancias poco o nada volátiles que se añaden a un polímero con el que son compatibles con objeto de mejorar su procesabilidad, flexibilidad y elasticidad (Titow, 1990).

Siempre que se hace referencia a PVC plastificado se trata de PVC plastificado externamente (mezcla física de PVC con un plastificante). Sin embargo, en ocasiones se habla de plastificación interna, que consiste en la introducción por copolimerización de un monómero distinto al VC en la cadena del polímero de PVC. De este modo la cadena pierde en parte uniformidad, lo que la hace más flexible y disminuye la temperatura de procesado del polímero. La plastificación interna presenta la ventaja de que no se pueden producir pérdidas de plastificante, sin embargo las resinas plastificadas internamente tienen peores propiedades físicas que las plastificadas externamente.

Aproximadamente el 80% de los plastificantes producidos se emplean para PVC flexible y son básicamente diésteres de ácido ftálico con alcoholes C4 a C9. También se emplean aunque en menor medida, alquil trimellitatos, triaril fosfatos o alquil diésteres de ácidos orgánicos. Generalmente se distingue entre plastificantes primarios que son muy compatibles con el polímero y plastificantes secundarios,

## 2.1. Componentes de las formulaciones

menos compatibles, que se emplean mezclados con los primarios. Los plastificantes se distinguen por su "eficiencia". La eficiencia se expresa como la cantidad de plastificante necesaria para conseguir el desarrollo de ciertas propiedades. A mayor eficiencia, menor cantidad de plastificante será requerida.

Existe cierta relación entre la estructura de los plastificantes y el comportamiento de estos con PVC (Shah, 1989), que se debe tener en cuenta a la hora de seleccionar el plastificante para una aplicación determinada. Dicha relación se resume en la tabla 2.1.

*Tabla 2.1. Relación entre la estructura de los plastificantes y las propiedades que confieren a las pastas.*

<b>Característica</b>	<b>Efecto</b>
<b>Peso molecular</b>	Con el aumento del peso molecular se reduce la migración, volatilidad y eficiencia para el ablandamiento.
<b>Polaridad</b>	Incorporando grupos polares (ej. grupos éteres en diésteres, halógenos en los anillos bencénicos o ftálicos o sustituyendo grupos arilo por alquilo) se consigue reducir la eficiencia para el ablandamiento, empeoran las propiedades a baja temperatura y la extracción por disolventes alifáticos y mejoran la solvatación.
<b>Longitud de la cadena alquímica</b>	Al aumentar la longitud de la cadena alquímica, aumenta la eficiencia para el ablandamiento de diésteres alifáticos y ftalatos a igual peso molecular.
<b>Linealidad de la cadena alquímica</b>	A mayor linealidad se obtiene mayor eficiencia para el ablandamiento, buenas propiedades a bajas temperaturas, pero disminuye la resistencia eléctrica.
<b>Separación de grupos éster</b>	Al aumentar la distancia entre los grupos ésteres aumenta el poder solvatante y la eficiencia. para el ablandamiento
<b>Inversión de grupos éster</b>	Un cambio de un éster de un ácido dibásico a un éster de un alcohol dihidrico de similar longitud de cadena implica una disminución de la eficiencia.

## **2. Introducción**

---

### **2.1.2.1. Compatibilidad plastificante-resina. Determinación de la compatibilidad. Parámetros predictores.**

Por compatibilidad se entiende la capacidad de dos o más sustancias de mezclarse íntimamente formando una sustancia homogénea de propiedades útiles. El conocimiento de la compatibilidad PVC-plastificante es muy importante para predecir y comprender el comportamiento de los plastisoles durante el procesado.

Habitualmente se emplean una serie de parámetros para medir cuantitativamente la compatibilidad y comparar el efecto de diferentes plastificantes. Estos parámetros pueden ser teóricos y derivarse de la fórmula y estructura química del plastificante o bien derivarse de algún dato empírico.

#### **a) Parámetro de solubilidad de Hildebrand ( $\delta$ ).**

El parámetro de solubilidad de Hildebrand puede ser calculado a partir de la fórmula estructural y de la densidad de los plastificantes o determinado experimentalmente midiendo la tensión superficial o los calores de vaporización de los plastificantes. Por cualquiera de estos métodos se obtienen valores de  $\delta$  que se correlacionan bastante bien (Bigg, 1975). Las compatibilidades relativas obtenidas para plastificantes de la misma familia son buenas, pero el parámetro falla cuando se comparan plastificantes pertenecientes a distintas familias (Gilbert y Ramos, 1990a; Bigg, 1975).

#### **b) Parámetro de polaridad de Van Veersen y Meulenberg ( $\phi$ ).**

Van Veersen y Meulenberg (1972) expresaron la polaridad de los plastificantes mediante la relación  $A_p/P_o$ , donde  $A_p$  es el número de átomos de carbono de la molécula de plastificante, excluyendo los carboxílicos y aromáticos y  $P_o$  es el número de grupos polares presentes (habitualmente grupos éster). El parámetro permite comparar la compatibilidad de plastificantes conociendo simplemente su estructura por lo que resulta práctico. Pero al igual que ocurría con

el parámetro de Hildebrand, aunque se obtienen buenas correlaciones cuando se comparan plastificantes de la misma familia, las predicciones se desvían cuando se comparan plastificantes de diferentes familias.

Patel y Gilbert (1986) encontraron que se obtienen mejores correlaciones si se multiplica la relación  $A_p/P_o$  por el peso molecular del plastificante,  $M$ , quedando:  $\phi = M(A_p/P_o)/1000$ , donde el factor 1000 se utiliza para obtener un número conveniente.

### **c) Temperatura de transición sólido-gel, $T_m$ .**

La determinación de la temperatura de transición sólido-gel se realiza observando mediante el microscopio el comportamiento de unos pocos granos de PVC rodeados con exceso de plastificante. La temperatura a la que las partículas de PVC pierden por completo su identidad se define como temperatura de transición sólido-gel o temperatura aparente de fusión,  $T_m$ .

Esta técnica había sido empleada por algunos investigadores con anterioridad pero fue puesta a punto por Anagnostopoulos en 1960. El método resulta sencillo y emplea equipo de bajo coste. Sin embargo como el propio Anagnostopoulos reconocía, presenta algunas desventajas (Anagnostopoulos y col., 1965). El método no es apropiado para algunos plastificantes con índices de refracción muy similares a las partículas de PVC. Además se emplean grandes excesos de plastificante, lo que se aleja de condiciones reales y puede influir en la interacción plastificante-resina. La temperatura de transición sólido-gel es una buena medida de la actividad del plastificante, sin embargo las medidas resultan algo subjetivas y varían de un autor a otro (Gilbert y Ramos, 1990a).

### **d) Parámetro de interacción de Flory-Huggins.**

De acuerdo con la teoría termodinámica de Flory-Huggins (Flory, 1949), el efecto que los disolventes tienen sobre la temperatura de fusión de un polímero se

## 2. Introducción

---

puede expresar mediante la ecuación:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = \left( \frac{R}{\Delta H_u} \right) \left( \frac{V_u}{V_1} \right) (v_1 - \chi v_1^2) \quad (2.1)$$

donde  $T_m^o$  es la temperatura de fusión del polímero puro,  $T_m$  es la temperatura de fusión del polímero mezclado con el disolvente,  $R$  es la constante de los gases,  $\Delta H_u$  es el calor de fusión por mol de la unidad del monómero del polímero,  $V_u$  y  $V_1$  son el volumen molar del monómero y del disolvente respectivamente,  $v_1$  es la fracción molar del disolvente y  $\chi$  es el parámetro de interacción de Flory-Huggins.

Esta ecuación fue aplicada por Anagnostopoulos y col. (1965) al sistema PVC-plastificante. Tras una serie de aproximaciones la ecuación adopta la siguiente forma:

$$\frac{1}{T_m} = 0.002226 + 0.1351(1 - \chi)/V_1 \quad (2.2)$$

donde  $V_1$  es el volumen molar del plastificante, y  $T_m$  la temperatura de transición sólido-gel, determinada por el método propuesto por Anagnostopoulos.

Valores de  $\chi$  superiores a 0.55 indican no compatibilidad, para  $0.3 < \chi < 0.55$  de moderada a baja compatibilidad y valores inferiores a 0.3 indican alta compatibilidad (Buszard, 1984).

El parámetro de interacción Flory-Huggins es una buena medida de la compatibilidad de los plastificantes, excepto cuando se emplea para plastificantes poliméricos. En este caso las aproximaciones realizadas por Anagnostopoulos en la ecuación de Flory no son válidas, por lo que las predicciones se alejan del comportamiento real (Gilbert y Ramos, 1990a).

En muchas aplicaciones industriales las propiedades requeridas no pueden ser logradas con un solo plastificante, por lo que se emplean mezclas de los mismos.

Tomaselli y col. (1988 y 1989) aplicaron la ecuación de Anagnostopoulos a mezclas de PVC con dos plastificantes de diferentes valores de  $T_m$ . Los resultados obtenidos mostraron que el parámetro de interacción de la mezcla no siempre coincide con la media del valor de  $\chi$  obtenido para cada plastificante por separado, y que la situación en algunas ocasiones se aleja mucho de la linealidad. Esto quiere decir, que hay valores óptimos para la proporción de cada plastificante, de modo que se pueden obtener mezclas con mejores compatibilidades que con los plastificantes por separado.

#### e) Parámetro de actividad ( $\alpha$ ).

La ecuación (2.2) sugiere que existe una relación lineal entre el grado de interacción PVC-plastificante ( $1/T_m$ ) y  $(1-\chi)V_l$ . Basándose en esto Bigg (Bigg, 1975) propuso el parámetro de actividad  $\alpha$ , donde  $V_l$  (que resulta difícil de obtener a la temperatura de transición sólido-gel) se sustituye por un valor más fácil de obtener, como es  $M$  (peso molecular del plastificante):

$$\alpha = 1000(1-\chi)/M \quad (2.3)$$

#### f) Determinación de la compatibilidad mediante cromatografía de gases

La técnica de cromatografía de gases había sido empleada con anterioridad para determinar la miscibilidad de mezclas de polímeros y plastificantes, pero fue aplicada por primera vez a sistemas PVC-plastificante por Demertzis en 1990 (Demertzis y col., 1990 y 1991).

En esta técnica el relleno de la columna lo constituye la mezcla PVC-plastificante que se disuelve en un disolvente común y se deposita mediante evaporación del disolvente sobre un soporte inerte. De esta forma la fase estacionaria de la columna es PVC plastificado. Una serie de compuestos orgánicos

## 2. Introducción

---

volátiles se inyectan en la columna y a partir del tiempo de retención de los mismos se determina el parámetro de interacción de Flory-Huggins de estos compuestos con el PVC plastificado ( $\chi_{1(23)}$ ). La interacción de estos compuestos con la columna dependerá en parte de la interacción entre PVC y plastificante ( $\chi_{23}$ ). Tras la determinación del valor de  $\chi_{1(23)}$  para varios compuestos es posible calcular la interacción PVC-plastificante.

Los valores del parámetro de interacción obtenidos mediante este método se correlacionan bien con los obtenidos mediante otros métodos. Este método permite además conocer la compatibilidad del PVC plastificado con disolventes orgánicos, lo que puede tener interés en algunas aplicaciones industriales del PVC. (Demertzis y col., 1990 y 1991).

### g) Predicción de la compatibilidad mediante el método UNIFAC-FV.

El método UNIFAC de contribución de grupos considera que el comportamiento de cada molécula se puede predecir a partir de los grupos funcionales que constituyen esa molécula. Hwee y Shaw (1988), Price y Dent (1990) y Akki y Shaw (1991) han aplicado una versión modificada del método UNIFAC a la determinación de la compatibilidad entre plastificante y resina.

Para la determinación de la compatibilidad plastificante-resina se calcula la energía libre de mezcla de Gibbs teniendo en cuenta que los grupos que contribuyen en la molécula de PVC son  $\text{CH}_2$  y  $\text{CHCl}$  y en el plastificante  $\text{COO}$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  fundamentalmente. La probabilidad de que las interacciones entre grupos ocurran depende de la concentración de cada grupo, de la resistencia a la interacción de cada uno y de la temperatura. La suposición más cuestionable que se hace con este método es que los grupos vecinos no influyen en las interacciones.

Hwee y Shaw (1988) aplicaron el método para la determinación de la compatibilidad del PVC con DOS, DBP y DOP y mezclas DOS/BOH, encontrando en todos los casos buenas correlaciones con los resultados experimentales. El

## 2.1. Componentes de las formulaciones

método es capaz incluso de distinguir entre los isómeros DOP, DOIP y DOTP (orto, meta y para etilhexil ftalato). En posteriores estudios Akki y Shaw (1991) trataron de encontrar mediante la determinación experimental de los calores de mezcla y mediante UNIFAC, compuestos análogos al PVC de menor peso molecular, capaces de simular la interacción plastificante-resina. Encontraron que de los compuestos análogos probados el que mejor se ajusta es el 1,3 diclorobutano.

De igual forma Price y Dent (1990) aplicaron el método UNIFAC a sistemas PVC-ftalatos y PVC-estearatos a diferentes temperaturas, obteniendo también buenas correlaciones y concluyendo por tanto que UNIFAC es un buen método para la correlación de la compatibilidad PVC-plastificante.

### 2.1.2.2. Tipos de plastificantes.

Los plastificantes se pueden clasificar según su naturaleza química en los siguientes grupos:

- \* Ftalatos.
- \* Poliésteres (diésteres alifáticos).
- \* Trimellitatos.
- \* Fosfatos.
- \* Plastificantes poliméricos.
- \* Otros.

En la tabla 2.2 figuran datos sobre producciones de diversos plastificantes (Menzel y Rohlfig, 1990).



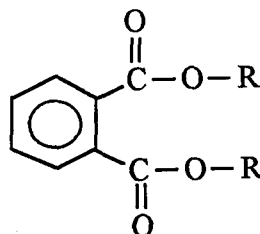
## 2. Introducción

Tabla 2.2. Producción de plastificantes en la República Federal Alemana en 1989.

Familia	Tipo	Producción (toneladas/año)
Ftalatos	DBP	23.000
	DOP	208.000
	DINP, DIDP	54.000
	Otro ftalatos	61.000
Otros	Adipatos, sebacatos	30.000

### a) Ftalatos.

Los ftalatos son plastificantes con la fórmula general:

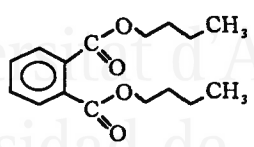
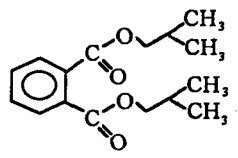
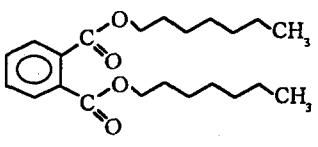
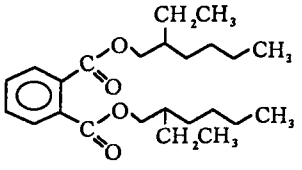
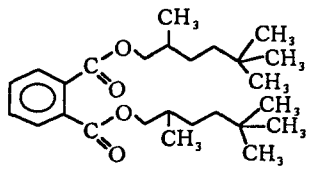
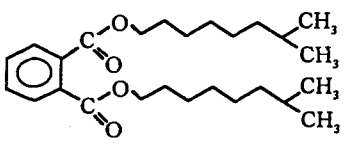
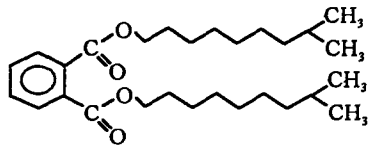


resultantes de la reacción de una alcohol de cadena saturada (generalmente de C4 a C9) con el ácido ftálico. En la tabla 2.3 se esquematiza la estructura de los principales plastificantes de esta familia junto con las abreviaturas de los mismos.

Según la longitud de la cadena y las ramificaciones de la misma se obtendrán propiedades muy distintas en el producto acabado. Los ftalatos de cadena corta como DBP y DIBP (C4) se caracterizan por ser muy compatibles con el PVC, por lo que se obtienen bajas temperaturas de gelificación y elevadas viscosidades, sin embargo son muy volátiles por lo que su empleo queda restringido a una serie limitada de aplicaciones.

## 2.1. Componentes de las formulaciones

Tabla 2.3. Estructura química de los ftalatos más comunes.

ABREV.	NOMBRE	ESTRUCTURA
DBP	Ftalato de dibutilo	
DIBP	Ftalato de diisobutilo	
DHP	Ftalato de Diheptilo	
DOP	Ftalato de di-2-etilhexilo	
DNP	Ftalato de di-3,5,5-trimetilhexilo	
DINP	Ftalato de diisononilo	
DIDP	Ftalato de diisodecilo	

El ftalato más ampliamente utilizado es el DOP basado en el 2-etilhexanol (C8) y a continuación el DINP basado en el 2-metiloctanol (C9). Ambos son menos volátiles que los ftalatos de cadena más corta. Se caracterizan por conferir buena

## 2. Introducción

---

compatibilidad (mejor en el caso del DOP) y viscosidades relativamente bajas, especialmente el DINP.

En ocasiones es conveniente emplear plastificantes de mayor longitud de cadena como el DIDP y el DIUP (C10 y C11 respectivamente) que son menos eficientes pero también menos volátiles.

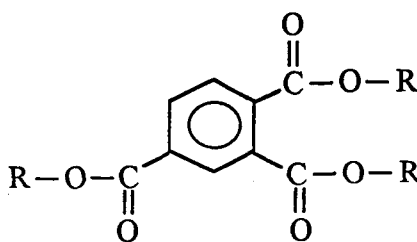
En general a mayor número de átomos de carbono de la cadena alquílica los plastificantes tienen menor compatibilidad y eficiencia con el PVC confiriendo a las pastas mayor temperatura de gelificación y menor viscosidad y al producto transformado peores propiedades mecánicas (dureza, elongación a la ruptura, elasticidad, etc.).

### b) Plastificantes basados en diésteres alifáticos.

Forman una gran familia de plastificantes, en ocasiones empleados como plastificantes secundarios. Tienen la fórmula general  $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ , y provienen de la esterificación de un ácido dicarboxílico con un alcohol saturado. Los más populares son los adipatos ( $n=4$ ), sebacatos ( $n=8$ ) y azeolatos ( $n=7$ ). Los alcoholes empleados suelen ser ramificados como isoctanol, 2 etilhexanol, isodecanol, etc., pues los alcoholes lineales dan ciertos problemas de almacenamiento. Generalmente se emplean para aplicaciones a bajas temperaturas, siendo ésta su principal ventaja.

### c) Trimellitatos.

Tienen la siguiente fórmula general, donde R es la cadena alquílica.



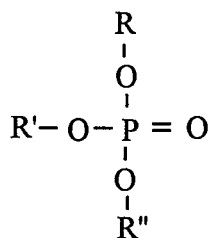
## 2.1. Componentes de las formulaciones

Son plastificantes generalmente primarios, con excelentes resultados en aplicaciones a elevadas temperaturas y en aquellas en las que se requiera gran resistencia a la extracción por agua. También se caracterizan por poseer buenas propiedades eléctricas. Entre los trimellitatos más habituales se encuentra el TOTM (tri 2-etilhexil trimellitato).

En la tabla 2.4 (Amoco Chemicals, 1989) se compara el comportamiento general de un trimellitato típico (TOTM) un ftalato (DOP) y un adipato de bajo peso molecular.

### d) Fosfatos.

De estructura



son básicamente alquil, aril, alquil-aril o halógeno alquil fosfatos según la naturaleza de los sustituyentes R, R' y R''. Entre el 80 y el 90 % de los plastificantes de esta familia empleados son triarilfosfatos.

**2. Introducción***Tabla 2.4. Diferencias entre las propiedades generales de los trimellitatos, ftalatos y adipatos.*

<b>Propiedades generales</b>				
	<b>Trimellitatos</b>	<b>Adipatos</b>	<b>Ftalatos</b>	<b>Importancia</b>
<b>Eficiencia</b>	Mejor que la mayoría de los poliméricos	Generalmente pobre	Los más eficientes	Determina la cantidad de plastificante
<b>Procesabilidad</b>	Fácilmente procesables	Frecuentemente difíciles de procesar	Similares a los trimellitatos	Coste de la producción
<b>Flexibilidad a baja temperatura</b>	Confieren buena flexibilidad	Se vuelve frágil y quebradizo	Confieren buena flexibilidad	Para aplicaciones en exteriores, frigoríficos, etc.
<b>Permanencia a elevadas temperaturas</b>	Excelente retención de propiedades	Generalmente buenas propiedades	Pobre permanencia	Elementos de automóviles, recubrimientos de enchufes, herramientas
<b>Compatibilidad con la humedad</b>	Excelente permanencia	Relativamente pobre	Comportamiento similar a los trimellitatos	Empaquetamientos, cortinas plastificadas, recubrimientos
<b>Extracción de plastificante</b>				
<b>Por agua</b>	Excepcionalmente buen comportamiento.	Menor resistencia que los demás	Comportamiento aceptable	Para aplicaciones exteriores
<b>Por aceites minerales</b>	Moderada	Moderada a excelente	Buena a moderada	Para revestimientos y enchufes
<b>Por gasolina o hexano</b>	No recomendado	Pobre a excelente	No recomendado	Aplicaciones especiales

## 2.1. Componentes de las formulaciones

Los triarilfosfatos ofrecen buenas propiedades de gelificación, buena compatibilidad, son excelentes retardantes de llama y toleran bien mezclas con otros plastificantes. Los empleados más habitualmente han sido el TTP o TCP (tritolil o tricresol fosfato) y TXP (trixilil fosfato), sin embargo el desarrollo reciente de los fosfatos basados en isopropilfenol con mejores propiedades (color, olor, toxicidad, etc.) ha conseguido que los primeros desciendan en popularidad.

Los trialquilfosfatos son en general poco empleados hoy en día. Son poco compatibles y ofrecen como única ventaja respecto al resto de plastificantes que tienen excelentes propiedades a bajas temperaturas.

Los trialquilarilfosfatos ofrecen propiedades intermedias entre los dos grupos anteriores, obteniendo productos con buenas propiedades a bajas temperaturas y resistencia a la llama. Los más habituales son el octildifenil fosfato y el isodecildifenilfosfato.

Por último los halógeno-alquifosfatos se emplean con PVC muy ocasionalmente. Son buenos retardantes de llama pero poco compatibles.

### e) Plastificantes poliméricos.

Los plastificantes poliméricos son poliésteres saturados resultantes de la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico. En su estructura molecular tienen una unidad que se repite y su peso molecular es mucho mayor que el del resto de los plastificantes. Las propiedades que imparten estos plastificantes dependerán del grado de polimerización (y por tanto del peso molecular) y de los constituyentes (ácido, alcoholes y terminadores de cadena).

Un aumento del peso molecular confiere mayor permanencia y menor volatilidad pero menor compatibilidad y eficiencia y pobres propiedades a bajas temperaturas. R. E. Prudhome (1989) comprobó además que existe un valor óptimo para la relación  $\text{CH}_2/\text{COO}$ . Para valores del cociente  $\text{CH}_2/\text{COO}$  demasiado

## **2. Introducción**

---

altos o bajos en poliésteres lineales hay una disminución importante de la compatibilidad.

Los plastificantes poliméricos se emplean en aquellas aplicaciones en las que el producto debe estar en contacto con un líquido y existe riesgo de migración si se emplean plastificantes de bajo peso molecular.

### **f) Otros.**

Plastificantes epoxidados. Proviene de la reacción de un perácido con un compuesto insaturado que puede ser un aceite o un alquil éster de un ácido graso insaturado. En general se emplean como plastificantes secundarios y su mayor ventaja es la gran capacidad como estabilizantes que les confiere el grupo epoxi.

Parafinas cloradas. Las utilizadas para PVC son parafinas de 14 a 16 átomos de carbono con un contenido en cloro entre el 40 y 60 % en peso. Son empleadas como plastificantes secundarios debido a su baja compatibilidad. Si se superan los límites de compatibilidad (25-30 phr) es posible que aparezcan problemas de exudación. Ocasionalmente se emplean como plastificantes primarios en compuestos muy duros. Son muy efectivas como retardantes de llama (ICI, 1990) y su principal ventaja es su bajo coste.

Varios. Para algunas aplicaciones especiales se emplean otros plastificantes secundarios a parte de los ya mencionados, como los alquil citratos, glicol dibenzoatos, oleatos, etc.

### **2.1.3. Estabilizantes térmicos (Titow, 1990).**

Al igual que el mecanismo de degradación del PVC (apartado 2.1.1.3), la forma en que los estabilizantes interactúan con el PVC no está del todo aclarada. Un buen estabilizante debe impedir que se inicien las reacciones que tienen lugar

durante la descomposición del PVC, eliminando los centros menos estables de las moléculas.

Un estabilizante debería reaccionar con el HCl desprendido durante la degradación (puesto que actúa como catalizador de la misma), y debería inactivar aquellos puntos de la cadena donde preferentemente tiene lugar el inicio de las reacciones de descomposición.

Además existen propiedades de otra índole que se suele exigir a los estabilizantes, tales como buena compatibilidad con el PVC, efectividad a bajas concentraciones, no afectar a otras propiedades de la formulación, bajo coste y, en ocasiones, estar exentos de color, olor, toxicidad, etc.

Debido al amplio rango de requerimientos que deben cumplir los estabilizantes, existe gran variedad de los mismos y se pueden clasificar siguiendo criterios muy diversos. Atendiendo a los grupos químicos activos los estabilizantes se pueden clasificar en :

- compuestos de plomo
- compuestos organoestañados
- compuestos de otros metales
- estabilizantes orgánicos

Compuestos de plomo: Son óxidos o sales de plomo (generalmente derivados del ácido esteárico). Son buenos estabilizantes térmicos, sin embargo dan cierta pigmentación y son altamente tóxicos. Las aplicaciones típicas son perfiles tanto para interiores como para exteriores, recubrimientos, aislantes para cables, etc.

Compuestos organoestañados: Son habitualmente mercapto compuestos o derivados de ácidos carboxílicos y sus ésteres. Son muy buenos estabilizantes y confieren mucha transparencia a los productos, aunque son relativamente caros.



## **2. Introducción**

---

Algunos son algo tóxicos, sin embargo están permitidos en la mayoría de los países debido a su buena resistencia a la extracción y bajo grado de toxicidad. Tienen aplicación en botellas, láminas para empaquetamientos y otras aplicaciones donde sea importante una buena transparencia.

**Compuestos de otros metales:** Son compuestos de cadmio, zinc, bario, calcio y antimonio, acompañados de metales alcalinos o alcalinoterreos. Ocasionalmente se pueden emplear solos como es el caso de algunos compuestos de antimonio y de calcio, pero lo habitual es que se emplean mezclas de dos o tres metales. Debido a la gran variedad de estabilizantes incluidos en este grupo, las aplicaciones pueden ser muy diversas. Dentro de esta familia de estabilizantes, los estearatos de calcio y de calcio/zinc, son los más empleados en la preparación de plastisoles. Se caracterizan por ser poderosos estabilizantes y se suelen emplear acompañados de epoxi-coestabilizantes. Se usan en aplicaciones donde se requiera nula toxicidad, como aplicaciones médicas, muñecas, envases para alimentos, etc.

**Estabilizantes orgánicos:** Dentro de esta familia hay poderosos estabilizantes empleados como estabilizantes primarios (derivados de la urea) y otros secundarios empleados como coestabilizantes (como los epoxi). Tienen escasas aplicaciones en plastisoles de PVC.

### **2.1.4. Otros componentes.**

Dentro de este apartado se incluyen todos aquellos componentes de las formulaciones que son indispensables para conseguir determinadas propiedades en ciertas aplicaciones, pero que no son comunes a todas ellas. Principalmente se trata de cargas, estabilizantes ultravioleta, lubricantes, espumantes, etc.

**Cargas:** Las cargas son sustancias inertes desde el punto de vista químico, que se añaden a los plásticos con el objeto de reducir costes y en ocasiones para modificar alguna de las propiedades del material. Debido al hecho de que las cargas son capaces de absorber plastificante (Wypych y Waczak, 1978), pueden modificar

## 2.1. Componentes de las formulaciones

---

la viscosidad de las pastas (lo que puede influir sobre el procesado) y otras propiedades como resistencia a la tracción, conductividad térmica, estabilidad térmica, dureza, elasticidad, etc., (Pereira y Deanin, 1988). Aparte de la reducción de costes que se consigue con las cargas, el resto de modificaciones suelen ser no deseadas.

La interacción que se establece entre las cargas y el resto de componentes de las formulaciones se puede modificar variando el método de preparación de las pastas, el tamaño y morfología de las partículas y en ocasiones mediante tratamientos superficiales (Schreiber y Aji, 1987; Titow 1990).

Las cargas empleadas en la preparación de plastisoles habitualmente son:

\* Silicatos y sílices. Fundamentalmente caolín, asbestos, mica, cuarzo y arena. En general son buenos lubricantes y actúan como agentes mateantes, impartiendo cada una de ellas además, propiedades más específicas.

\* Sulfatos de metales alcalinotérreos. Sulfato de bario, empleado cuando se requiere buena resistencia a ácidos, y sulfato de calcio que se caracteriza por impartir buena cohesión al fundido y dureza a los productos.

\* Carbonato de calcio. Es la carga más empleada por lo que se puede encontrar con diversidad de tamaños de partícula, morfología, tratamientos, etc.. Por ello las propiedades que imparten a las pastas pueden variar mucho de un tipo a otro.

**Lubricantes:** (Titow, 1990). Los lubricantes son aditivos que se emplean para mejorar algún aspecto del procesado de los plastisoles. Deben ser compatibles con el PVC y actuar a bajas concentraciones. Los plastificantes generalmente actúan como lubricantes del PVC mientras que otros aditivos como pigmentos o cargas pueden ocasionar mayores requerimientos de lubricantes. En ocasiones confieren propiedades no deseadas como baja estabilidad térmica o facilidad de migración.

## **2. Introducción**

---

Existe gran variedad de lubricantes disponibles comercialmente ya que cada uno de ellos tiene aplicaciones muy concretas.

Agentes espumantes: (Titow, 1990). Son compuestos que se descomponen durante el procesado de los plastisoles generando un gran volumen de gases y consiguiendo así un efecto de espumado. Existe gran variedad de agentes espumantes de naturaleza química muy diferente, sin embargo los más difundidos se basan en mezclas de bicarbonato sódico y ácido cítrico.

Estabilizantes a la luz: (Titow, 1990). Las radiaciones ultravioletas procedentes de la luz solar pueden causar la fotodegradación del PVC. El mecanismo de fotodegradación es muy similar a la degradación por efecto de la temperatura. Los estabilizantes a la luz se emplean en aquellas aplicaciones en las que los productos deban estar expuestos a la intemperie.

Colorantes: (Titow, 1990). Se suele distinguir entre pigmentos y tintes. Los pigmentos se mezclan íntimamente en las formulaciones, pero no son solubles, por lo que dan coloraciones opacas, pero no dan problemas de migración. Los tintes se disuelven bien en las formulaciones, dan colores transparentes pero pueden dar problemas de migración.

Retardantes de llama: (Titow, 1990). El PVC en sí constituye un buen retardante de llama debido a la alta cantidad de cloro que contiene. En PVC plastificado la proporción de cloro es menor por lo que en algunas ocasiones (aislamientos para cables) se hace necesario utilizar un retardante de llama. Generalmente se emplean óxidos de antimonio o hidróxidos de aluminio.

## 2.2. INTRODUCCIÓN A LA REOLOGÍA.

### 2.2.1. Antecedentes históricos.

Por 'Reología' se entiende el estudio de la deformación y flujo de la materia. Esta definición fue aceptada en el año 1929, cuando se fundó la American Society of Rheology. El nacimiento de la reología como una ciencia diferenciada tiene lugar como consecuencia de un creciente interés suscitado a nivel industrial por materiales de diversos tipos : plásticos, pinturas, fluidos biológicos, asfaltos, aceites, combustibles,...etc.; materiales todos ellos cuyo comportamiento no podría ser explicado por las leyes clásicas.

Clásicamente se ha clasificado a los materiales en dos tipos, los elásticos y los viscosos. Ambos términos se acuñaron en el siglo XVII; por una parte cuando en 1678 Robert Hooke publicó "True Theory of elasticity", donde estableció la proporcionalidad entre la deformación y el esfuerzo aplicado en un muelle. De esta forma gran parte de sólidos se han venido clasificando como sólidos de Hooke, por su capacidad de deformarse y recuperar su forma al igual que un muelle. Años más tarde, por otra parte, en 1687 Isaac Newton prestó atención a los líquidos en el escrito "Principia", donde aparece el concepto de viscosidad (como un sinónimo de fricción interna), siendo la viscosidad una constante de proporcionalidad entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación causada. Fluidos que se comporten de acuerdo con esta ley de proporcionalidad se denominan fluidos de Newton, siendo el agua y la glicerina los más comunes que siguen este comportamiento.

Durante casi 200 años se vinieron clasificando a los materiales como líquidos de Newton o como sólidos de Hooke. En el siglo XVIII comenzaron las primeras dudas respecto a dicha clasificación. Uno de los hechos que demostraban la invalidez de la misma ocurrió en 1835, cuando Wilhelm Weber llevó a cabo experimentos con hilos de lana, sobre los cuales aplicaba esfuerzos longitudinales, observando que para determinados esfuerzos sí se cumplía la ley de Hooke cuando la deformación causada volvía a su origen al retirar la fuerza aplicada, pero a partir

## 2. Introducción

---

de un cierto valor el hilo de lana se extendía para no volver a recuperar la longitud original. Con este experimento puso de manifiesto que con sólo la ley de Hooke no se podría explicar el comportamiento de este sólido.

En 1867 J.C. Maxwell estableció un modelo matemático para justificar el comportamiento de sólidos como los hilos de lana empleados por Weber. En dicho modelo se propone que las propiedades de una sustancia son una combinación de una componente elástica y otra viscosa. Este modelo es la base de los utilizados en la actualidad, y fue de gran importancia, ya que dio lugar a que en la comunidad científica de la época surgiera la noción de *viscoelasticidad*, que describe un comportamiento comprendido entre los extremos clásicos de una respuesta elástica de Hooke y un comportamiento viscoso de Newton.

En el año 1926 comenzaron una serie de encuentros en la Universidad de Easton (EEUU) entre físicos, químicos e ingenieros interesados en los problemas de los coloides. Dichos encuentros desembocaron en la creación en 1929 de la American Society of Rheology .

A pesar de este creciente interés por las propiedades viscoelásticas de la materia, la reología no sufre un importante empuje hasta la Segunda Guerra Mundial, cuando materiales como los usados en los lanzallamas resultaron ser viscoelásticos, lo que hizo cobrar importancia a la reología en los laboratorios de investigación.

La aplicación de la reología se vio todavía más incrementada por la aparición de las industrias de procesamiento de plásticos, de fibras sintéticas, de pinturas, de adhesivos, de aceites, de productos farmacéuticos e industria alimentaria. En la actualidad prácticamente en todos los campos de la industria e investigación está presente la reología, lo que muestra la gran utilidad de esta técnica.

### 2.2.2. Viscosidad.

El concepto de viscosidad nació con Newton, cuando éste intentó separar dos láminas paralelas entre las que había un fluido (ver figura 2.8). Newton estableció que el esfuerzo por unidad de área ( $F/A$ ) necesario para producir esta deformación era proporcional al gradiente de velocidades ( $U/d$ ), siendo la constante de proporcionalidad función de "la capacidad de deslizamiento del fluido" (más tarde esta constante de proporcionalidad fue llamada viscosidad).

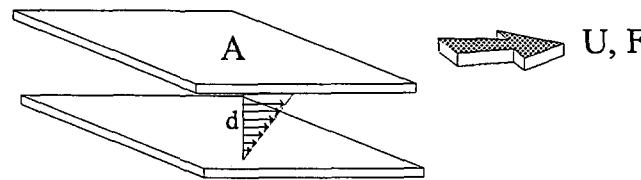


Figura 2.8 Experimento descrito por Newton.

La ecuación de Newton puede ser escrita :

$$\sigma = \mu \frac{dy}{dt} \quad (2.4)$$

donde:

$\sigma$  es el esfuerzo por unidad de área o esfuerzo de cizalla.

$\frac{dy}{dt}$  es el gradiente de velocidades, también llamado velocidad de deformación o velocidad de cizalla.

$\mu$  es la viscosidad .

En la tabla 2.5, se muestra una guía aproximada del rango de viscosidades de cizalla para diversos materiales a temperatura ambiente y presión atmosférica.

## 2. Introducción

---

En base a lo expuesto, se puede definir lo que se conoce como fluido Newtoniano. Por fluido newtoniano se entiende aquel fluido cuyo valor de viscosidad, a una presión y temperatura dadas, es único para una velocidad de cizalla, siendo independiente del tiempo de aplicación de la cizalla.

Las desviaciones posibles de este comportamiento se pueden agrupar:

- 1) Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla
- 2) Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla

Para líquidos Newtonianos, la viscosidad también se denomina coeficiente de viscosidad, aunque normalmente se denomina viscosidad. Este coeficiente, para determinados fluidos deja de ser constante para convertirse en una función de la velocidad de deformación del fluido, apareciendo el término de viscosidad aparente o a veces viscosidad dependiente de la velocidad de cizalla.

*Tabla 2.5. Valores de viscosidad para diversos materiales.*

Líquido	Viscosidad aproximada (Pa·s)
Vidrio fundido(500°C)	$10^{12}$
Bitumen	$10^8$
Polímeros fundidos	$10^3$
Jarabes	$10^2$
Miel líquida	$10^1$
Glicerol	$10^{-1}$
Aceite de oliva	$10^{-2}$
Agua	$10^{-3}$
Aire	$10^{-5}$

La unidad de medida de viscosidad en el sistema internacional es el Pas, aunque el Poise, la unidad de medida del sistema cgs, está más ampliamente difundida. La relación entre ambas es:

$$1 \text{ mPas} = 1 \text{ cP}$$

### 2.2.2.1. Factores que influyen sobre la viscosidad.

La viscosidad real de los materiales puede ser afectada significativamente por factores como velocidad de cizalla, temperatura, presión y tiempo de cizalla, aunque de todos ellos, la velocidad de cizalla es el factor más interesante desde el punto de vista reológico.

#### A) Variación con la velocidad de deformación

En la tabla 2.6, se muestra el rango de velocidades de deformación utilizados en diversos procesos industriales y situaciones cotidianas. El rango aproximado de velocidades de deformación se ha calculado dividiendo la velocidad media de flujo del fluido por una longitud característica de la geometría donde está fluyendo (como el radio de una tubería o el espesor de una capa).

*Tabla 2.6 Rangos de velocidades de cizalla en diversos procesos*

Proceso	Margen de velocidades de deformación ( $\text{s}^{-1}$ )
Sedimentación	$10^{-6}$ - $10^{-4}$
Moldeo por compresión	1 - 10
Molido	$10$ - $10^2$
Calandrado	$10$ - $10^2$
Flujo a través de tubos	$1$ - $10^3$
Extrusión	$10^2$ - $10^3$
Inyección	$> 10^3$



## **2. Introducción**

---

En vista del amplio rango de velocidades de deformación, es muy importante tener en cuenta la variación que pueda sufrir la viscosidad de un fluido que no sigue la ley de Newton (Fluido no Newtoniano) con la velocidad de deformación.

Cabe destacar los siguientes comportamientos :

- **Comportamiento dilatante:**

Lo presentan aquellos fluidos que ven aumentada su viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla aplicada, causado por reorganizaciones en su microestructura. Los fluidos que siguen este comportamiento son poco numerosos, podríamos citar suspensiones de almidón en agua, y ciertas suspensiones de PVC.

- **Comportamiento pseudoplástico:**

Son materiales que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Muchos materiales muestran este tipo de comportamiento en mayor o menor grado y es el comportamiento más común. Así por ejemplo los polímeros fundidos, disoluciones de polímeros, y numerosas sustancias que se encuentran en emulsiones, suspensiones, o dispersiones son ejemplos de este tipo de fluidos.

- **Comportamiento plástico:**

La plasticidad es un fenómeno que muestran ciertos materiales que se comportan como sólidos elásticos, almacenando una cierta cantidad de energía, cuando estos materiales son sometidos a esfuerzos menores que cierto valor umbral; mientras que con un esfuerzo superior al umbral se deforman continuamente como un fluido, siendo el esfuerzo una función, lineal o no, de la velocidad de deformación. Ejemplos típicos de este tipo de materiales son la pasta dentífrica, mayonesa, mermelada, clara de huevo y nata batida.

### B) Variación de la viscosidad con la temperatura.

La viscosidad de un fluido Newtoniano disminuye con la temperatura, aproximadamente de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$\eta = A e^{B/T} \quad (2.5)$$

donde T es la temperatura absoluta y A y B son constantes del líquido.

La fuerte dependencia de la viscosidad con la temperatura hace que en las medidas de viscosidad, éste sea un factor de gran importancia y debe ser, por tanto, perfectamente controlada. Por ejemplo, la sensibilidad a la temperatura del agua es de 3% por grado centígrado a temperatura ambiente, así que para tener una precisión del 1% requiere que la temperatura sea regulada en 0.3°C. Para líquidos más viscosos, esta dependencia es mayor, y han de tomarse mayores precauciones en el control de la temperatura.

Por otra parte, en viscosimetría, es importante tener en cuenta la generación de calor por parte de la muestra al aplicarle un esfuerzo de cizalla, lo que puede provocar una disminución de la viscosidad si no se intercalan etapas entre medida y medida para disipar el calor. Esta generación de calor por unidad de volumen viene expresada por el producto de la viscosidad por el cuadrado de la velocidad de cizalla. La velocidad de disipación del calor es función del tipo de viscosímetro ( en unos viscosímetros el líquido fluye a través del equipo de medida, mientras que en otros permanece todo el tiempo en el mismo recipiente), y de las dimensiones del mismo (para pequeñas cantidades de muestra hay siempre una mejor disipación del calor).

### C) Variación de la viscosidad con la presión.

La viscosidad de los líquidos aumenta exponencialmente con la presión. El agua por debajo de 30°C es la única excepción, en la que disminuye en un primer

## **2. Introducción**

---

momento, a continuación del cual el comportamiento es normal. Para presiones que difieren poco de la atmosférica, del orden de un bar, los cambios son bastante pequeños. Por esta razón en los usos de la mayoría de los fluidos este factor apenas se toma en consideración; pero hay casos, como en la industria de lubricantes, donde las medidas de viscosidad han de tomarse a elevadas presiones. Las presiones soportadas por lubricantes en engranajes son del orden de 1GPa, mientras que en las perforadoras que operan a profundidad han de soportar presiones de aproximadamente 20 MPa.

### **D) Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.**

A menudo los valores de viscosidad encontrados para unos determinados valores de velocidades de cizalla no se mantienen constantes conforme aumenta el tiempo de aplicación de la deformación. Si el valor de esta viscosidad disminuye es el caso de un fluido tixotrópico, mientras que si aumenta es un fluido reopéctico.

### **2.2.3. Viscosímetros.**

Los instrumentos más ampliamente usados en la medida de viscosidades se pueden dividir en los siguientes tipos:

- Viscosímetros de cilindros concéntricos.
- Viscosímetros de cono-placa.
- Viscosímetros de placas paralelas.
- Viscosímetros capilares.

A continuación se pasará a describir brevemente cada uno de estos tipos de viscosímetros.

**2.2.3.1. Viscosímetros de cilindros concéntricos.**

Muchos tipos de viscosímetros utilizan el movimiento por rotación para conseguir un flujo de cizalla simple. Su funcionamiento se basa en la generación de una cizalla en el líquido situado en el espacio anular de dos cilindros concéntricos, uno exterior hueco y otro interior macizo, por el movimiento de uno de ellos.

Estos instrumentos pueden realizar las medidas de dos formas:

- Haciendo girar uno de los elementos con un cierto par de fuerzas y midiendo la velocidad de giro provocada.
- Provocando una velocidad de giro en uno de los elementos y midiendo el par de fuerzas opuesto

Ambos métodos ya fueron estudiados antes de la Segunda Guerra Mundial, y sus fundamentos fueron introducidos por Couette en 1888, en cuyo honor, al flujo provocado entre los cilindros concéntricos (ver figura 2.9), se denomina *Flujo de Couette*.

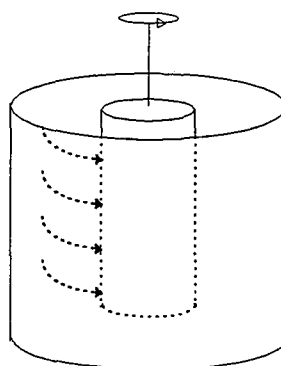


Figura 2.9. Flujo de Couette en un viscosímetro de cilindros concéntricos.

## 2. Introducción

---

Un viscosímetro de este tipo, cumple la ecuación siguiente para un radio dado (Whorlow, 1992; Barnes, 1991):

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{G}{2\pi r^2} \\ \frac{d\gamma}{dt} &= r \frac{d\omega}{dr}\end{aligned}\quad (2.6)$$

donde :

$\sigma$  = Esfuerzo de deformación o esfuerzo de cizalla.

$\frac{d\gamma}{dt}$  = Velocidad de deformación o velocidad de cizalla.

$G$  = Par de fuerzas aplicado por unidad de longitud de cilindro sumergido en el fluido.

$\omega$  = Velocidad angular del fluido a una distancia  $r$ .

En la mayoría de los casos, el equipo se diseña de manera que la distancia entre los dos cilindros es lo suficientemente pequeña como para que la velocidad de deformación sea aproximadamente constante a lo largo del espacio anular, al igual que el esfuerzo de deformación. De esta forma, para un radio medio  $R_a$ , se cumple (Whorlow, 1992; Barnes, 1991):

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{G}{2\pi R_a^2} \\ \frac{d\gamma}{dt} &= \frac{R_a^2}{R_2 - R_1} \Omega\end{aligned}\quad (2.7)$$

donde  $R_2$  es el radio del cilindro externo,  $R_1$  es el radio del cilindro interno y  $\Omega$  es la velocidad angular del cilindro interno. En los casos que no se cumpla esta condición, se complican los cálculos, apareciendo en la bibliografía (Whorlow, 1992) numerosas soluciones para resolver el problema.

### 2.2.3.2. Viscosímetro de cono-placa.

Su funcionamiento se basa en la cizalla presente en un líquido situado en el espacio comprendido entre un cono y una placa, siendo el ángulo ( $\theta$ ) entre ambos muy pequeño (inferior a  $4^\circ$ , ya que para ángulos mayores, los cálculos se complicarían excesivamente). En la figura 2.10 se muestra de forma exagerada la geometría del sistema. Si el cono gira con cierta velocidad angular ( $\Omega$ ), se generará un movimiento de rotación en el fluido de tal forma que éste girará a una velocidad mayor cerca de las paredes del cono.

Todos los instrumentos de cono-placa permiten extraer el cono para un cambio de la muestra, lo que facilita en muchos casos la limpieza del mismo, siendo ésta, junto con la pequeña cantidad de muestra necesaria las principales ventajas que presentan este tipo de equipos.

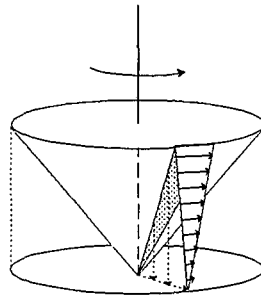


Figura 2.10. Representación de un viscosímetro de cono-placa.

Para un viscosímetro de cono-placa, se cumplen las ecuaciones (Whorlow, 1992; Barnes, 1991):

$$\delta G = \sigma 2\pi r^2 \delta r \Rightarrow G = \int_0^R \sigma 2\pi r^2 \delta r = \frac{2}{3} \pi R^3 \sigma \quad (2.8)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\Omega}{\theta}$$

donde:

## 2. Introducción

$\sigma$  = Esfuerzo de deformación o esfuerzo de cizalla, y aproximadamente constante para cualquier lugar del plato.

$\frac{dy}{dt}$  = Velocidad de deformación o velocidad de cizalla.

R = Radio del cono.

r = Radio dado, de forma que  $0 < r < R$ .

G = Par de fuerzas aplicado.

$\Omega$  = Velocidad angular del cono.

$\theta$  = Ángulo del cono.

### 2.2.3.3. Viscosímetros de placas paralelas.

En este caso el fluido se encuentra entre dos placas paralelas, la superior gira (ver figura 2.11) y la inferior permanece inmóvil. Los elementos de fluido cercanos a la placa móvil tendrán una velocidad superior a la que tienen los que se encuentran próximos a la placa fija. Así pues, la cizalla se produce desde la placa de abajo hacia la de arriba. Al igual que en los viscosímetros de cono-placa, este tipo de instrumentos son fáciles de limpiar y requieren pequeñas cantidades de muestra.

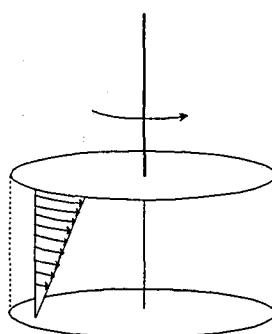


Figura 2.11. Representación de un viscosímetro de placas paralelas.

En un viscosímetro de placas paralelas, se cumple (Whorlow, 1992; Barnes, 1991) para un radio r de la placa:

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \frac{\Omega}{l}r$$

$$\delta G = \sigma 2\pi r^2 \delta r \Rightarrow G = \int_0^R \sigma 2\pi r^2 \delta r \Rightarrow$$

$$\Rightarrow G = \int_0^{\dot{\gamma}} 2\pi \frac{l^3}{\Omega^3} \dot{\gamma}^3 \eta(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \Rightarrow \eta(\dot{\gamma}) = \frac{G}{2\pi R^3 \dot{\gamma}} \left[ 1 + \frac{l d \ln G}{3 d \ln \dot{\gamma}} \right] \quad (2.9)$$

donde:

$\sigma = f(r)$  = Esfuerzo de deformación o esfuerzo de cizalla.

$\frac{dy}{dt} = \dot{\gamma}$  = Velocidad de deformación o velocidad de cizalla.

$l$  = Distancia ente placas (GAP).

$G$  = Par de fuerzas aplicado.

$\Omega$  = Velocidad angular del cono.

$\eta(\dot{\gamma})$  = Viscosidad, función de la velocidad de cizalla.

#### 2.2.3.4. Viscosímetros capilares.

Este tipo de instrumentos se basan en la aparición de una velocidad de cizalla en un fluido que pasa a través de un tubo (ver figura 2.12), debido a que la velocidad del fluido en el centro del tubo será mayor que en las paredes del mismo (debido al rozamiento); de esta forma se produce un perfil de velocidades parabólico en el interior del tubo.

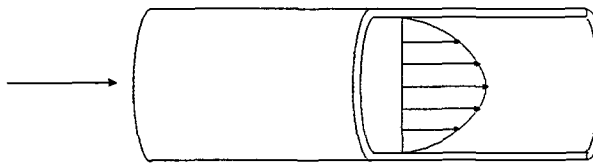


Figura 2.12. Flujo de Poiseuille en el interior de un tubo.



## 2. Introducción

Si un fluido Newtoniano de viscosidad  $\eta$ , fluye a través de un tubo de radio  $a$ , con un caudal  $Q$ , el gradiente de presión a lo largo del tubo sigue la ley de Poiseuille:

$$\frac{dP}{dl} = \frac{8Q\eta}{\pi a^4} \quad (2.10)$$

En este caso, la velocidad de cizalla varía desde un valor de  $\frac{4Q}{\pi a^3}$  en el centro del tubo, hasta 0 en las paredes del mismo; de la misma forma, el esfuerzo de cizalla, varía desde  $\frac{a}{2} \frac{dP}{dl}$  en los bordes del tubo, hasta 0 en el centro del mismo.

Si el fluido no es newtoniano, el análisis es más complejo, pero en la bibliografía existen correcciones (Barnes, 1991), como la de Rabinowitsch que solucionan el problema:

$$\dot{\gamma}_p = \frac{4Q}{\pi a^3} \left( \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln Q}{d \ln \sigma_p} \right) \quad (2.11)$$

donde  $\dot{\gamma}_p$  y  $\sigma_p$  representan la velocidad de cizalla y el esfuerzo de cizalla en las paredes del tubo.

### 2.2.4. Viscoelasticidad lineal.

La teoría clásica de la elasticidad considera las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos de acuerdo con la ley de Hooke, es decir, la deformación conseguida es directamente proporcional al esfuerzo aplicado.

Por otra parte, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos para los que, de acuerdo con la ley de Newton, el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación, pero independiente de la deformación misma.

Estas dos categorías son idealizaciones, aunque el comportamiento de muchos sólidos se aproximan a la ley de Hooke en infinitesimales deformaciones y

el de muchos líquidos se aproxima a la ley de Newton para velocidades de deformación infinitesimales.

De acuerdo con lo dicho, pueden haber dos tipos de desviaciones:

- Cuando se imponen deformaciones finitas sobre sólidos, la relación esfuerzo - deformación es más complicada que la Hookiana. De la misma forma, en un flujo estable de un fluido, con velocidades de deformación finitas muchos fluidos presentan desviaciones de la ley de Newton. La línea divisoria entre infinitesimal y finita depende, por tanto, del nivel de precisión y varía de forma considerable de unos materiales a otros.

- A pesar de tener deformaciones o velocidades de deformación infinitesimales, un sistema puede exhibir un comportamiento que combina características de líquido y de sólido (comportamiento viscoelástico). Bastantes sólidos no mantienen una deformación constante bajo un esfuerzo constante, sino que se van deformando lentamente con el tiempo. Por otra parte, un cuerpo que no es bastante líquido mientras que fluye bajo un esfuerzo constante almacena parte de su energía, en lugar de disipar toda ella como calor y parece recuperar parte de la deformación cuando el esfuerzo es retirado.

Si la deformación y la velocidad de deformación son infinitesimales y la relación esfuerzo-deformación, dependiente del tiempo, puede ser descrita por ecuaciones diferenciales con coeficientes constantes, tenemos un comportamiento viscoelástico lineal.

La relación entre el esfuerzo de deformación, la deformación y su dependencia con el tiempo vienen dadas por la ecuación constitutiva o ecuación reológica de estado.

## 2. Introducción

---

Para un sistema sometido a una cizalla simple, teniendo en cuenta el principio de aditividad de cambios secuenciales de deformación, la ecuación constitutiva se puede escribir:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' \quad (2.12)$$

o bien :

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt' \quad (2.13)$$

donde  $t$  es el tiempo actual, y  $t'$  es un instante anterior cualquiera del proceso; se definen  $G(t)$  como el módulo de relajación y  $J(t)$  como complianza.

La ecuación constitutiva puede ser usada para describir la respuesta de los materiales que siguen un comportamiento viscoelástico lineal en distintos tipos de experimentos en cizalla simple.

Los experimentos más comunes empleados, basados en la viscoelasticidad lineal son:

- Relajación de esfuerzos.
- Ensayo de fluencia.
- Recuperación elástica.
- Experimentos dinámicos u oscilatorios.

### 2.2.4.1. Relajación de esfuerzos.

Consiste en la aplicación de una velocidad de deformación en cizalla simple a la muestra (figura 2.13) y estudiar la variación del esfuerzo de cizalla en función del tiempo.

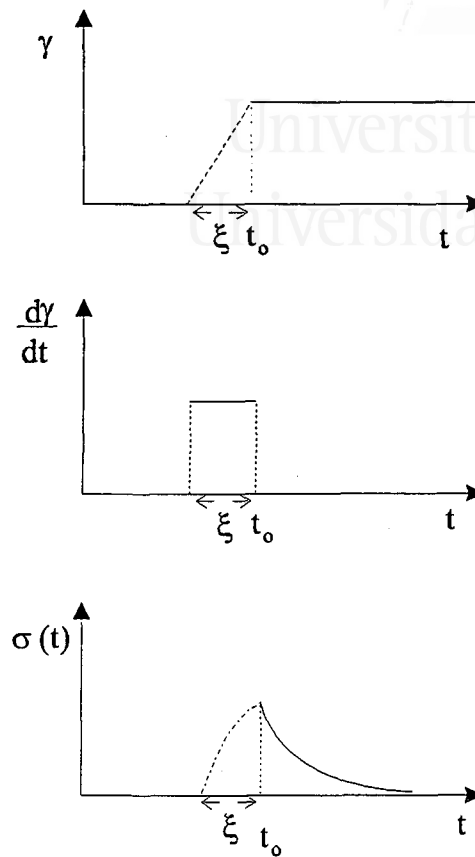


Figura 2.13. Experimento de relajación de esfuerzos.

Teniendo en cuenta la figura 2.13, la ecuación 2.13 se transforma en:

$$\sigma(t) = \int_{t_0 - \varepsilon\xi}^{t_0} G(t - t_0 + \varepsilon\xi) \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' \quad \text{para } 0 < \varepsilon < 1 \quad (2.14)$$

Eligiendo  $t_0 = 0$ , y si  $x \ll 0$  entonces la ecuación (2.14) se reduce a:

$$\sigma(t) = G(t) \int_{t_0 - \varepsilon\xi}^{t_0} \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' = G(t) \gamma(t) \quad (2.15)$$

La ecuación obtenida es la característica para este tipo de experimentos. En el caso de sólidos elásticos, se alcanza una situación de equilibrio que permite definir el módulo de rigidez en equilibrio  $G_e = \text{constante}$ , mientras que para líquidos

newtonianos (o puramente viscosos), el material se relaja muy rápidamente (en el agua por ejemplo  $t_{\text{relajación}}=10^{-13}$  s). Los materiales viscoelásticos no alcanzan la situación de equilibrio y no existe en ellos un  $G_e$  característico, dependiendo  $G(t)$  de la estructura interna de los mismos.

#### 2.2.4.2. Ensayo de fluencia.

En este caso, se mantiene constante el esfuerzo y se observa la variación de la deformación en función del tiempo (figura 2.14).

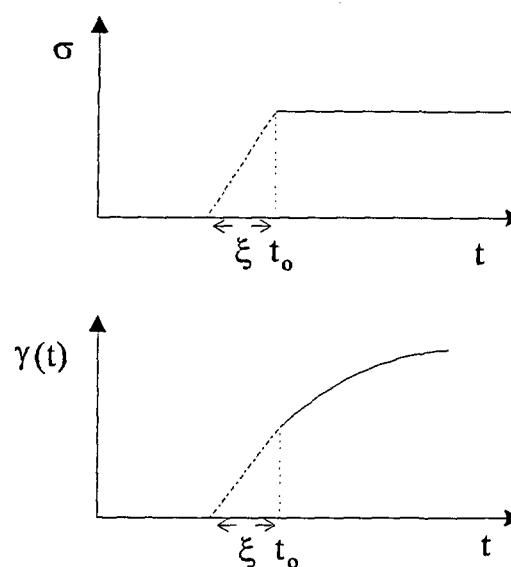


Figura 2.14. Ensayo de fluencia o creep.

Aplicando la ecuación constitutiva (2.13), teniendo en cuenta la figura 2.14, y análogamente al caso anterior, se obtiene la función complianza  $J(t)$ :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \quad (2.16)$$

Si se trata de un sólido elástico se alcanza rápidamente una situación de equilibrio, en la cual  $J(t)$  deja de variar con el tiempo definiéndose la complianza

de equilibrio  $J_e$  que es característica de cada material. Sin embargo, los líquidos puramente viscosos dan lugar a una función lineal  $J(t) = \frac{t}{\eta}$  siendo  $\eta$  la viscosidad.

Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento intermedio, es decir cuadrático a tiempos pequeños, y lineal a tiempos altos.

#### 2.2.4.3. Experimentos de recuperación elástica.

Este tipo de experimentos, podría decirse que engloba a los dos anteriores, y consiste en la aplicación de un esfuerzo constante estudiando la deformación producida para posteriormente retirar este esfuerzo y observar la recuperación en función del tiempo.

Mientras que en los materiales elásticos la recuperación es total, en los viscosos no hay recuperación en absoluto y en los viscoelásticos se da una recuperación parcial  $\gamma_r = \sigma_0 J_e^0$ , siendo  $J_e^0$  la complianza de flujo estacionario. Este tipo de experimentos de fluencia y recuperación posterior permiten determinar la elasticidad del material en términos de  $J_e^0$  y su viscosidad  $\eta$ . Evidentemente, para un sólido elástico  $\eta$  resulta ser  $\infty$  y  $J_e^0 = J_e$ , mientras que un líquido puramente viscoso presentará una determinada viscosidad  $\eta$ , pero carecerá de elasticidad.

#### 2.2.4.4. Experimentos dinámicos u oscilatorios.

Las medidas mecánicas dinámicas u oscilatorias están cobrando un interés creciente debido a que permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas del material. En este tipo de experimentos la deformación aplicada varía sinusoidalmente con el tiempo de acuerdo con la expresión:

$$\gamma = \gamma^0 \text{sen } \omega t \quad (2.17)$$

mientras que el esfuerzo varía con la misma frecuencia  $\omega$ , pero presentando un desfase  $\delta$  con respecto a la deformación:

## 2. Introducción

---

$$\sigma = \sigma^0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.18)$$

Aplicando la ecuación constitutiva se llega a la expresión:

$$\sigma = \gamma^0 (G' \text{sen} \omega t + G'' \text{cos} \omega t) \quad (2.19)$$

siendo el módulo de almacenamiento o módulo elástico  $G'(\omega)$  y el módulo de pérdidas o módulo viscoso  $G''(\omega)$ :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen} \omega s \, ds \\ G''(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos} \omega s \, ds \end{aligned} \quad (2.20)$$

donde  $s = t - t'$ .

Por otra parte el desarrollo de la ecuación (2.17) nos lleva a la ecuación:

$$\sigma = \sigma^0 (\text{cos} \delta \text{sen} \omega t + \text{sen} \delta \text{cos} \omega t) \quad (2.21)$$

Si comparamos las ecuaciones (2.19) y (2.21) obtenemos:

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\sigma}{\gamma} \text{cos} \delta \\ G'' &= \frac{\sigma}{\gamma} \text{sen} \delta \end{aligned} \quad (2.22)$$

Así pues, el módulo de almacenamiento es el cociente entre el esfuerzo que está en fase con la deformación y la deformación. El módulo de pérdidas es el cociente entre el esfuerzo que está desfasado  $\pi/2$  con la deformación y la deformación.

Con las ecuaciones anteriores se puede definir la tangente de pérdidas  $\text{tg} \delta$ :

$$\text{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.23)$$

donde  $\delta$  representa el desfase existente entre el esfuerzo y la deformación, siendo un parámetro indicativo de la viscoelasticidad del material:

- Si es un material elástico el esfuerzo y la deformación están en fase y  $\delta \approx 0^\circ$ .
- Si el material es viscoso entonces el esfuerzo y la deformación están en desfase y  $\delta \approx 90^\circ$ .
- Si es un material viscoelástico  $\delta$  tendrá valores entre 0 y  $90^\circ$ .

Expresando las funciones armónicas en forma compleja se llega a la ecuación:

$$\frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G^* = G' + iG'' \quad (2.24)$$

donde  $G^*$  recibe el nombre de módulo complejo o dinámico.

Siguiendo un desarrollo análogo al indicado se obtiene la complianza dinámica o compleja:

$$J^* = \frac{\gamma^*}{\sigma^*} = \frac{1}{G^*} = J' - iJ'' \quad (2.25)$$

siendo  $J'$  la complianza de almacenamiento y  $J''$  la complianza de pérdidas.

Por su parte la definición de viscosidad (ec 2.4) se aplica también en este caso, lo que permite definir la viscosidad compleja:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (2.26)$$

Las componentes real e imaginaria son respectivamente:



## 2. Introducción

---

$$\begin{aligned}\eta' &= \frac{G'}{\omega} \\ \eta'' &= \frac{G''}{\omega}\end{aligned}\quad (2.27)$$

Este tipo de experimentos permite dos formas de operación:

- Realización de barridos de frecuencias, a temperatura constante, que son interesantes para la caracterización de materiales.
- Realización de barridos de temperaturas, a frecuencia de oscilación constante, que son aplicados normalmente al estudio de procesos de gelificación, curado, cristalización,...

## 2.3. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS PLASTISOLES.

### 2.3.1. Introducción.

Los plastisoles de PVC son empleados en diversas aplicaciones, en las que la propiedad de ser un líquido viscoso es la condición indispensable para su utilización. Por esta razón sus propiedades reológicas son de gran importancia en su procesado. Por ejemplo, para la aplicación en recubrimientos es necesaria una baja viscosidad a las elevadas velocidades de deformación provocadas por los dosificadores del plastisol, ofreciendo una perfecta distribución del mismo en el cuerpo a recubrir, mientras que a bajas velocidades de cizalla (cuando se procede a la gelificación del plastisol) es necesario que éste sea extremadamente viscoso y no fluya (Oregui y col., 1985). Por otra parte, en rotomoldeo son preferibles plastisoles de viscosidades intermedias que aseguren buenas distribuciones en las piezas (Harkin-Jones, 1992).

Para conseguir diferentes comportamientos la resina es modificada por cargas, lubricantes y plastificantes. Cuando ninguno de estos modificadores consiguen el efecto deseado se opta por el cambio en la distribución de tamaños de partícula de la resina (Underdal y col., 1978; Hoffmann y Collins, 1979). Esta distribución de tamaños de partícula viene determinada por el tipo de aditivos empleados en la polimerización, la concentración de dichos aditivos, la temperatura de la polimerización y la agitación del reactor (Mahmud y col., 1992), siendo la única forma de alterarla la adición de otra resina con una distribución de tamaños de partícula (DTP) diferente.

El comportamiento del plastisol a diferentes velocidades de cizalla es el típico de suspensiones de partículas sólidas (figura 2.15). De forma general, en las suspensiones aparecen dos zonas (Barnes, 1993):

- **Zona de comportamiento pseudoplástico:** A muy bajas velocidades de cizalla aparece un *plateau Newtoniano* que a veces resulta ser tan alto, que puede

## 2. Introducción

---

ser inaccesible a las medidas. A continuación de este *plateau* aparece una zona de pseudoplasticidad, que lleva hasta un segundo *plateau Newtoniano*. Cuando las partículas de sólido son introducidas en el líquido éstas alcanzan un estado desordenado dominado por la movilidad térmica de las partículas (Fuerzas Brownianas). Para que ocurra el flujo es necesario que unas partículas se muevan alrededor de otras: A muy bajas velocidades de cizalla la distribución adoptada por las partículas permanece inalterada, ya que las fuerzas Brownianas dominan sobre las de cizalla, obteniéndose una viscosidad constante (primer *plateau*). A velocidades de deformación ligeramente superiores el gradiente de velocidades impuesto induce una orientación en las estructuras de las partículas, que no es restaurada por las fuerzas Brownianas. Aumentando paulatinamente la fuerza de cizalla, se alcanza un punto en el que entre las capas de estructuras de partículas aparecen intercaladas capas de la fase continua, alcanzándose un valor mínimo de viscosidad (*segundo plateau*). Algunos autores (Underdahl y col., 1978; Hoffmann y Collins, 1979), atribuyen esta caída de viscosidad no sólo a la destrucción de la estructura inicial, sino también a la liberación del plastificante ocluido en dicha estructura.

- **Zona de comportamiento dilatante:** En determinadas suspensiones, en el segundo *plateau*, puede aparecer un punto en el que comienza a aumentar la viscosidad debido a la destrucción de las capas de partículas existentes. Dicho comportamiento se ve favorecido en suspensiones muy empaquetadas, con estrechas distribuciones de partículas en las que hay presente un alto orden y en las que es necesario un movimiento acoplado de las partículas para que ocurra el flujo (Underdahl y col., 1978). Otros autores (Wang y col., 1987) explican el fenómeno en función de la formación de una estructura por las fuerzas de cizalla que hace aumentar la viscosidad del plastisol.

### 2.3. Comportamiento reológico de los plastisoles

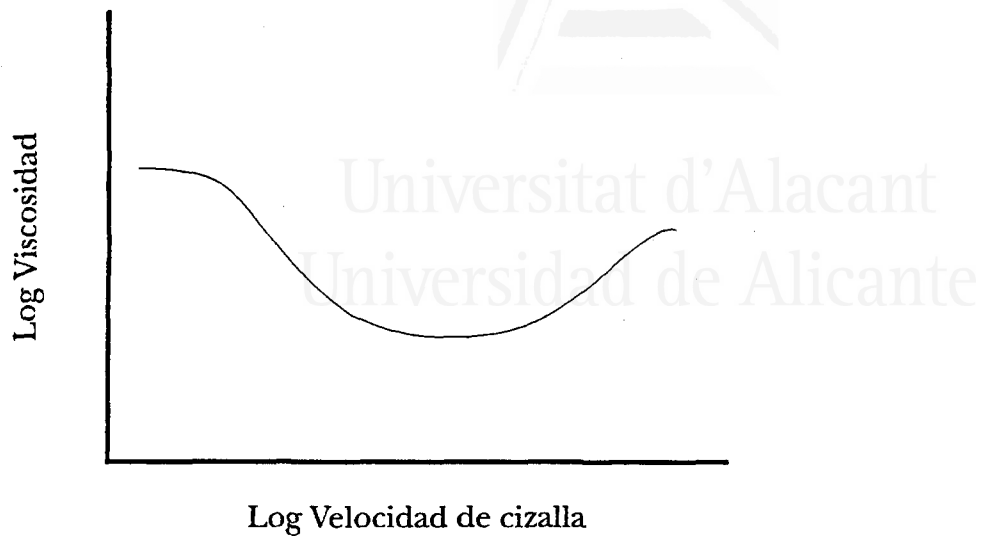


Figura 2.15. Comportamiento reológico general de suspensiones.

El rango de aparición y la extensión de cada una de las zonas, es función del tipo de partículas sólidas presentes en el medio y de la fase continua empleada.

#### 2.3.1.1. Influencia de la distribución de tamaños de partícula de la resina.

Según la distribución de tamaños de partícula de la resina se pueden observar distintos comportamientos. Para unos autores (Nakajima y Harrel, 1986a) las partículas primarias son las responsables del comportamiento reológico, dado que las partículas secundarias desaparecen durante el mezclado. Otros autores (Cook y Gilbert, 1987; Guoquan y col., 1987) mantienen que en algunos casos (resinas que han sido sometidas a unas drásticas condiciones de secado), se forman partículas secundarias compactas, que juegan un papel importante en el comportamiento de flujo de los plastisoles.

En distribuciones monomodales (Nakajima y Daniels, 1980a; Collins y Hoffmann; 1979), se ha encontrado que, al disminuir el diámetro de las partículas, aumenta la viscosidad del plastisol, como consecuencia de un aumento de la superficie de contacto entre unas partículas y otras, o bien entre las partículas y el plastificante.

## **2. Introducción**

---

Para distribuciones multimodales la viscosidad de la mezcla es más baja que en las monomodales, usando el mismo nivel de plastificante (Wang y col.,1987; Hoffman y García, 1981), ya que en suspensiones multimodales hay un mejor empaquetamiento de las partículas y, por consiguiente, hay más plastificante libre en el medio que contribuye a la disminución de la viscosidad. Por otra parte, la adición de partículas finas produce una disminución de la viscosidad a bajas velocidades de cizalla en un principio. Si la adición sigue, puede alcanzar un mínimo, y entonces aumentar; mientras que la viscosidad a altas velocidades de cizalla disminuye siempre. El ensanchamiento de la distribución por adición de finos causa la caída de viscosidad a altas y bajas velocidades de cizalla, pero el aumento de la cantidad de finos favorece, por una parte, el predominio de las fuerzas Brownianas y, por otra parte, aumenta la superficie de interacción entre las partículas, aumentando de esta forma, la viscosidad a bajas velocidades de cizalla (Collins y Hoffmann; 1979).

### **2.3.1.2. Influencia del tipo y concentración de plastificante.**

El tipo de plastificante afecta a la viscosidad del plastisol por dos factores principales. Primero por su propia viscosidad. Los plastificantes de baja viscosidad tienden a producir plastisoles de baja viscosidad. En segundo lugar la viscosidad del plastisol depende sobre todo de las interacciones que se establecen entre el plastificante y la resina. Los plastificantes muy compatibles con el PVC solvatarán fácilmente a las partículas de resina, las cuales se hinchan y se disuelven dando lugar a viscosidades muy grandes (Bigg y Hill, 1976).

Las pastas con mayor contenido en plastificante tienen menor viscosidad que las que contienen menor proporción. Las interacciones que se establecen entre las partículas de resina, responsables de la viscosidad, serán más probables a bajas concentraciones de plastificante.

Al igual que ocurría con el tamaño de partícula, el tipo de plastificante puede afectar significativamente a las propiedades reológicas de los plastisoles. Los

## 2.3. Comportamiento reológico de los plastisoles

ftalatos tienden a producir pastas con comportamiento tixotrópico. Esta propiedad es especialmente útil en aquellas aplicaciones en las que la pasta no debe fluir con facilidad a no ser que se le aplique un esfuerzo, por ejemplo en recubrimientos por pulverización. Los triarilfosfatos imprimen carácter dilatante a las pastas incluso a bajos esfuerzos (Titow, 1990).

### 2.3.1.3. Influencia de los aditivos.

Prácticamente todos los aditivos contenidos en las formulaciones tienen, en mayor o menor grado, un efecto sobre la viscosidad y propiedades reológicas. En ocasiones se emplean aditivos especiales para corregir o modificar estas propiedades.

Los silicatos de magnesio y otros derivados del silicio se emplean como agentes tixotrópicos en aplicaciones en las que interesa este tipo de comportamiento (p.e. recubrimientos). Estos compuestos actúan formando una red tridimensional, sostenida por puentes de hidrógeno entre los grupos silanol y el plastificante, la cual se destruye al aplicar un esfuerzo de cizalla. En algunas ocasiones se emplean diluyentes que producen una disminución de la viscosidad y estabilidad con el tiempo de almacenamiento (Oregui y col., 1985).

Las cargas, que se emplean habitualmente para conseguir una reducción de costes, son capaces de absorber plastificante, produciendo aumentos de la viscosidad de las pastas. Algunas cargas pueden provocar flujos pseudoplásticos a altas velocidades de cizalla donde, en ausencia de carga, la pasta se comporta como un fluido dilatante (Gilbert y col., 1987). El efecto que producen las cargas depende del tipo, tamaño de partícula, concentración y el tipo de tratamiento superficial (Oregui y col., 1985).

Los pigmentos, estabilizantes, etc., también tienen un efecto sobre la viscosidad de las pastas. El efecto que producen depende del tipo de aditivo. Por ejemplo, los alcoholes generalmente no afectan la viscosidad. Por el contrario los

## **2. Introducción**

---

éter-alcoholes afectan la viscosidad y reducen la tixotropía del plastisol (Hoffmann y Collins, 1979).

### **2.3.1.4. Influencia del tiempo y la temperatura.**

Durante el almacenamiento de las pastas se producen marcados aumentos en la viscosidad que son conocidos como envejecimiento. El envejecimiento está fuertemente influenciado por el tiempo transcurrido tras la preparación, por la temperatura de almacenamiento y por los componentes de la formulación.

En los plastisoles preparados en condiciones ambientales, la viscosidad aumenta rápidamente durante las primeras horas y más lentamente después, hasta alcanzar un estado estacionario al cabo de 1-2 semanas. El envejecimiento se produce como consecuencia de procesos de desaglomeración, hinchamiento, disolución y solvatación de los agregados de PVC (Hoffmann y García, 1981). Cada uno de estos mecanismos puede actuar individualmente, o bien acoplado con los otros, pero se ven acelerados por un aumento de la temperatura.

Las resinas de menor tamaño y distribución estrecha de tamaños de partícula dan mayores viscosidades iniciales y, además, envejecimientos más drásticos que las resinas de mayor tamaño (Hoffmann y García, 1981). Por otra parte, el tipo y concentración de plastificante afecta significativamente al envejecimiento de las pastas. Para la misma concentración de plastificante, los más compatibles dan envejecimientos más pronunciados puesto que solvatan a la resina con mayor facilidad. Una reducción de la cantidad de plastificante también provoca envejecimientos más rápidos y acusados.

Por otra parte, aquellas resinas que tras el proceso de polimerización han sufrido un secado en condiciones suaves, dan partículas secundarias esponjosas, que sufren grandes cambios de viscosidad durante el almacenamiento, a diferencia de aquellas resinas con partículas secundarias compactas, obtenidas por un drástico secado (Collins y Hofmann, 1979).

**2.4. GELIFICACIÓN Y FUSIÓN DE LOS PLASTISOLES DE PVC.**

En todas las aplicaciones de los plastisoles, las pastas se transforman de un líquido viscoso a un sólido por efecto de la temperatura. Durante esta transformación, el plastisol pasa por una serie de estados intermedios (gelificación y fusión). Las interacciones que tienen lugar entre el plastificante y la resina son las responsables del comportamiento de gelificación y fusión, por lo que es fundamental el conocimiento de la naturaleza de estas interacciones.

En este apartado se tratan las interacciones entre plastificante y resina bajo distintos puntos de vista:

- Teorías de la plastificación.
- Plastificación etapa a etapa.
- Métodos para el estudio del comportamiento de los plastisoles durante la gelificación y fusión.

**2.4.1. Teorías de la plastificación.**

Existen varias teorías para explicar el efecto que el plastificante produce sobre la resina. La teoría de la lubricación y la teoría de gel son las más antiguas y fueron formuladas entre los años 50 y 60.

La teoría de la lubricación originaria de Kirkpatrick (1940) propone que el plastificante que se sitúa entre las moléculas de la resina actúa como lubricante. En ausencia de plastificante las moléculas de resina sufren fricciones entre sí, lo que hace que sea rígida. El plastificante se interpone entre las moléculas de la resina facilitando su movimiento. Esta teoría no explica muchos de los aspectos más generales de la plastificación (O'Brien, 1989).



## 2. Introducción

---

La teoría de gel propuesta por Doolittle (1963) considera que los polímeros tienen una estructura interna en forma de red tridimensional. Esta red se mantiene gracias a una serie de interacciones temporales que se establecen entre distintos puntos del polímero. Si estas interacciones se producen en puntos muy cercanos entre sí, se tratará de un polímero rígido, si por el contrario las interacciones se producen entre puntos muy distantes de las moléculas, se tratará de un polímero flexible. La acción de un plastificante consiste en romper los puntos de unión de los polímeros rígidos, solvatando al polímero selectivamente en estos puntos.

Según el tipo de plastificante existen dos mecanismos por los que el plastificante puede provocar la plastificación. El de tipo pantalla (en plastificantes de tipo éster alifático) y el de tipo bisagra (plastificantes aromáticos fácilmente polarizables) (figuras 2.16 y 2.17). El plastificante, independientemente del tipo de mecanismo, produce el efecto de reducir el número de puntos de unión entre las moléculas de un polímero, aumentando la elasticidad del polímero. Aceptar esta teoría supone aceptar que existen ciertos centros activos en las moléculas del polímero donde tienen lugar estas interacciones. En el caso del PVC, estos puntos de unión, serían los dipolos  $\overset{+}{C} - \overset{-}{Cl}$  (figuras 2.16 y 2.17). Sin embargo en la mayoría de los polímeros no hay evidencia de la existencia de estos centros (O'Brien, 1989).

## 2.4. Gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

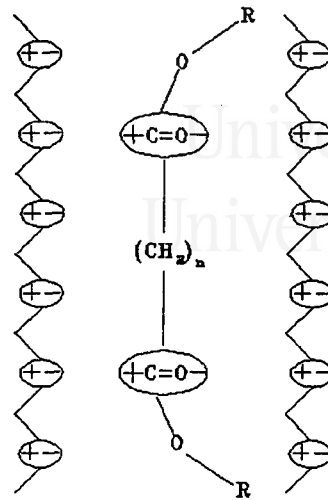


Figura 2.16. Mecanismo de plastificación tipo pantalla.

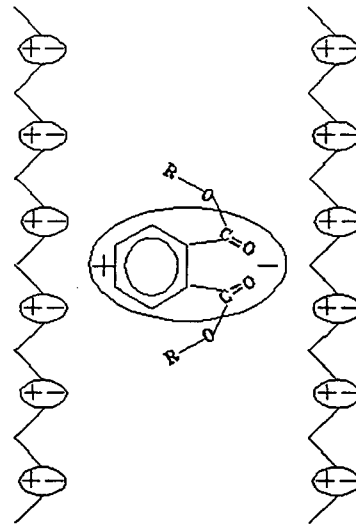


Figura 2.17. Mecanismo de plastificación tipo bisagra.

La teoría fundamental y más ampliamente aceptada de las teorías de plastificación es la del volumen libre. Esta teoría supone que entre las moléculas tan sólo existe volumen libre, que permite la libertad de movimiento de las moléculas. El volumen libre aumenta con un incremento en la temperatura, o con cambios de la movilidad molecular provocados por diferentes cadenas y grupos terminales. Aumentando la concentración de tales grupos terminales (figura 2.18 a) aumenta el volumen libre. La adición de cadenas laterales (figura 2.18 b) produce el mismo

## 2. Introducción

produce el mismo resultado. Un volumen libre provocado por el efecto de eje de bielas (figura 2.18 c) favorece la resistencia al impacto. Estos tres efectos combinados son los que determinan la plastificación interna del polímero, siendo las características de la cadena las que definen el volumen libre. La adición de pequeñas moléculas de plastificante con cadenas flexibles implica un aumento del volumen libre, dando lugar a la plastificación externa (figura 2.18 d). Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de plastificante puede provocar una disminución del volumen libre, por ocupación de este volumen por las moléculas de plastificante, haciendo al polímero plastificado más rígido (efecto "antiplastificación"). El resultado de aumentar el volumen libre de una molécula al incorporar un plastificante es una reducción de la  $T_g$ , una mayor flexibilidad, aumento de la elongación a la rotura, de la dureza, etc. (Sears y Darby, 1986).

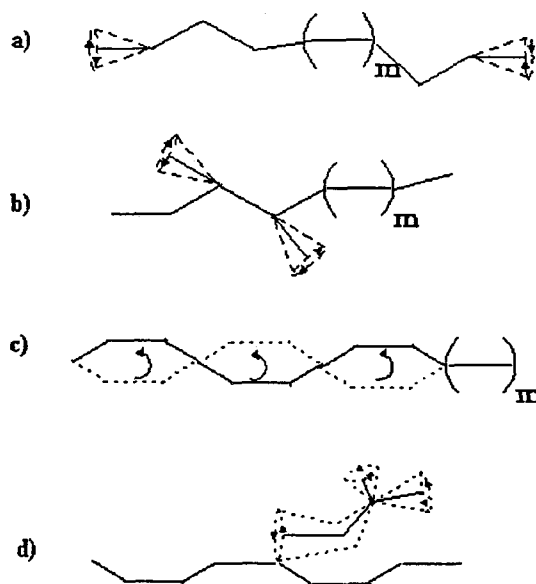


Figura 2.18. Aumento del volumen libre : a) Movilidad de grupo final.  
b) Movilidad de grupo lateral c) Efecto de eje de bielas d) Plastificación externa.

**2.4.2. Plastificación etapa a etapa.**

Los estudios más modernos describen diversas etapas durante la gelificación (Sears y Darby, 1986; Nakajima y Harrell., 1986a). El proceso descrito y el número de etapas varían ligeramente de un autor a otro. La temperatura a la que cada etapa tiene lugar depende del tipo de propiedad que se mida.

Sears y Darby (1986) proponen la existencia de seis etapas durante la gelificación, que se describen a continuación:

- En primer lugar las moléculas de plastificante penetran rápidamente en los poros de la resina de forma irreversible.
- Seguidamente tiene lugar un periodo de inducción en el que el plastificante se "ancla" lentamente en la superficie de la resina.
- A continuación se produce la absorción del plastificante. Durante esta etapa las partículas de resina se hinchan lentamente aunque el volumen total del plastisol disminuye ligeramente. Se trata de un proceso de difusión con baja energía de activación.
- Durante la cuarta etapa tienen lugar grandes cambios y se produce con alta energía de activación. En esta etapa el plastificante, que inicialmente se encuentra formando clusters entre segmentos del polímero, penetra en los segmentos de moléculas de polímero. Los granos de PVC pierden su identidad y el plastisol aparece como un material fundido completamente homogéneo. Cuando el plastisol alcanza este punto, es capaz de desarrollar sus propiedades físicas por completo.
- Durante la quinta etapa, con el progreso del calentamiento, el material se comporta como un fluido fundido.

## **2. Introducción**

---

- Durante el enfriamiento (etapa sexta), el polímero se endurece debido a que se produce la cristalización de ciertas partes del polímero o a que se establecen una serie de fuerzas débiles de Van der Waals y puentes de hidrógeno entre segmentos del polímero, bien directamente, o a través del plastificante.

Las dos primeras etapas suelen ocurrir a temperatura ambiente tras la preparación de la pasta. Los efectos que producen en la pasta se conocen como envejecimiento. La tercera etapa puede ocurrir a temperatura ambiente o no, dependiendo de la capacidad solvatante del plastificante. La cuarta etapa, de mayor energía de activación se produce necesariamente mediante calentamiento. La cristalización de pequeños cristales de PVC y formación de enlaces de carácter débil, que tiene lugar durante la etapa de enfriamiento, provoca un endurecimiento del material. Este endurecimiento se prolonga durante horas e incluso días.

### **2.4.3. Métodos para el estudio del comportamiento de los plastisoles durante la gelificación y la fusión.**

Habitualmente se distinguen dos estados que tienen lugar durante la transformación de las pastas: la gelificación y la fusión:

- La gelificación es el proceso en el que se produce la absorción del plastificante por las partículas de polímero, como consecuencia de un primer aumento de temperatura (y en ocasiones de un envejecimiento drástico), obteniéndose un gel relativamente débil (Titow, 1984).

- La fusión es el proceso donde, como resultado de un calentamiento (generalmente en torno a 160°C), las partículas de PVC y el plastificante se mezclan completamente, fundiendo juntas para formar un material homogéneo. Este material es capaz de desarrollar por completo sus propiedades mecánicas (Titow, 1984).

## 2.4. Gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

---

Entre la gelificación y fusión de los plastisoles tienen lugar una serie de estados intermedios, como se describió en el apartado 2.4.2, que producen profundas modificaciones en la morfología y en las propiedades de las pastas (propiedades viscoelásticas, dieléctricas, temperatura de transición vítrea, cambios en el índice de refracción, etc.). Atendiendo a la naturaleza de estos cambios se han aplicado distintos métodos para la caracterización del comportamiento durante la gelificación y la fusión.

De todos los métodos, el "hot bench" (Greenhoe, 1960) ha sido el más ampliamente difundido durante muchos años, especialmente a nivel industrial. Consiste en una barra metálica a la que se aplica un gradiente de temperaturas y sobre la que se coloca una lámina de plastisol. La temperatura a la que la lámina comienza a mostrar cohesión se conoce como la temperatura de gelificación "hot bench". Es un método sencillo y rápido pero proporciona poca información, por lo que ha quedado anticuado.

Las propiedades de los plastisoles de PVC durante la gelificación, pueden ser estudiadas por un gran número de métodos que pueden ser divididos en dos grupos (Wang y Chen, 1991):

- Métodos estáticos en los que no se aplica ninguna fuerza externa sobre el plastisol. Entre estos métodos destacan la aplicación de calorimetría diferencial, estudio de las propiedades dieléctricas, utilización de microscopios y espectroscopía infrarroja.
- Métodos dinámicos que suponen el uso de reómetros y viscosímetros; determinándose el proceso de gelificación en presencia de una fuerza externa.

A continuación se explicarán brevemente los métodos más empleados de cada uno de los grupos.

## **2. Introducción**

---

### **2.4.3.1. Métodos dinámicos: Determinación de las propiedades viscoelásticas durante la gelificación y la fusión.**

Para la determinación de las modificaciones de las propiedades viscoelásticas de plastisoles con la temperatura se emplean reómetros mecánicos (tipo Brabender) o dinámico-mecánicos. En los reómetros mecánicos la muestra se sitúa entre dos rodillos o ejes y se mide el par de fuerzas necesario para conseguir que estos rodillos giren a una velocidad predeterminada. El aparato mide la resistencia a la deformación que opone la lámina de plastisol. De entre los reómetros dinámicos, se emplean normalmente los de placas paralelas o los de cono-placa (ver apartado 2.2.3) para facilitar la limpieza del equipo una vez terminado el ensayo. En ambos casos el comportamiento viscoelástico del material queda, por tanto, recogido en términos de módulo viscoso  $G''$ , módulo elástico  $G'$  y viscosidad compleja  $\eta^*$ .

Cuando una pasta es calentada se produce una gran modificación de la viscosidad, módulo elástico y módulo viscoso de la misma (todos siguen una tendencia similar), que se correlacionan bien con las etapas descritas durante la gelificación (apartado 2.4.2).

El primer efecto del aumento de la temperatura es una reducción de la viscosidad, debido a la reducción de la viscosidad del plastificante. Hasta este punto la pasta se comporta como una suspensión de resina en el plastificante. A continuación el plastificante penetra en las partículas de PVC y como consecuencia estas comienzan a hincharse, lo que produce un gran aumento de la viscosidad (gelificación). Este fuerte incremento de la viscosidad tiene lugar en un rango de temperaturas relativamente pequeño (70 - 90°C). La viscosidad sigue aumentando pero de forma más moderada mientras progresa el proceso de gelificación, hasta que alcanza un máximo entre 130 y 170°C. El máximo de viscosidad marca el final de la gelificación e inicio de la fusión. Durante la fusión se produce una disminución de la viscosidad debido a dos motivos: por un lado la fusión de los microcristales de PVC y por otro, a la expansión térmica del material (Nakajima y Harrell, 1986a).

## 2.4. Gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

### 2.4.3.2. Métodos estáticos.

A continuación se exponen los métodos estáticos aplicados a la caracterización del proceso de gelificación y fusión de plastisoles:

#### A) Modificación de las propiedades dieléctricas de los plastisoles durante la gelificación y la fusión

En este tipo de análisis la muestra se sitúa entre dos electrodos conectados a un controlador de temperatura. Durante el calentamiento se producen ciertos cambios en la capacitancia y disipación dieléctrica del plastisol como consecuencia de cambios en la polarizabilidad de las moléculas del PVC y del plastificante (Lin, 1986).

Al inicio del calentamiento las moléculas de PVC se encuentran prácticamente inmóviles, por lo que inicialmente la capacitancia ( $C$ ) es independiente de la temperatura. Sin embargo, la disipación ( $D$ ) aumenta rápidamente debido al movimiento de las moléculas de plastificante con el campo. Alrededor de la temperatura de transición vítrea del PVC se produce un aumento en el valor de la capacitancia, debido a que las partículas de PVC comienzan a hincharse por el plastificante, mientras que la disipación disminuye ligeramente. Si la temperatura sigue aumentando,  $C$  retorna lentamente a su valor inicial, mientras que  $D$  sigue aumentando, debido al comienzo de la solvatación. Cuando el plastificante ha solvatado a la resina, el plastisol se transforma en un sólido gomoso, con lo que los valores de  $C$  y  $D$  se hacen independientes de la temperatura.



## **2. Introducción**

---

### **B) Calorimetría Diferencial aplicada al estudio del comportamiento de plastisoles durante la gelificación y fusión.**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se emplea habitualmente para caracterizar la temperatura de transición vítrea de los polímeros. En el caso del PVC esta temperatura oscila entre 80 y 85°C mientras que para los plastificantes puede oscilar entre -100 y -60°C (-78 °C para un plastificante típico como el DOP).

En una pasta se observan claramente diferenciadas las temperaturas de transición vítrea del plastificante y del PVC puros. Con el progreso de la gelificación aparecen una serie de transiciones intermedias que corresponden a la evolución del PVC plastificado. Al aumentar la temperatura a la que ha sido tratado el plastisol (por tanto al progresar la gelificación), la temperatura a la que aparecen estas transiciones se va igualando, disminuyendo la intensidad de las mismas. Cuando el proceso de gelificación y fusión ha finalizado se observa una sola temperatura de transición que corresponde al PVC plastificado. Nakajima y col. (1986b) atribuyeron estas temperaturas de transición intermedias a que durante la gelificación hay presentes en el plastisol al menos tres fases: (1) plastificante o plastificante con una pequeña proporción de polímero disuelto, (2) partículas de PVC hinchadas con el plastificante y (3) PVC que no ha entrado en contacto con aquél. Con el progreso de la gelificación disminuye la concentración de las fases (1) y (3) mientras aumenta la de la fase (2).

Experimentos realizados por Gomez-Ribelles y col. (1987) con bajas proporciones de plastificante, revelaron que la T<sub>g</sub> del PVC se desdobra en dos temperaturas de transición muy cercanas entre sí. Según estos resultados concluyó que en el PVC hay presentes dos fases con la misma T<sub>g</sub>, una de ellas capaz de absorber plastificante. Cuando se añade plastificante al PVC la temperatura de transición de la fase que lo absorbe disminuye, mientras que la otra fase no se altera por la presencia del mismo.

## 2.4. Gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

La forma en que los plastificantes modifican la temperatura de transición vítrea (determinada mediante calorimetría diferencial) del PVC plastificado ha sido utilizada por algunos autores (Ceccorulli y col., 1987; Hwee-Khim y Shaw, 1987; Nijenhuis y col., 1989; Mauritz y col., 1990) como una medida de la compatibilidad de los plastificantes. De acuerdo con la teoría del volumen libre, la adición de plastificante a un polímero crea gran cantidad de volumen libre en el mismo, por lo que disminuye la  $T_g$  del polímero. Cuanto mayor sea la cantidad de éste contenida en el plastisol mayor será el efecto de disminución de la  $T_g$  (Gilbert y Patel, 1986 y 1987). Los plastificantes más compatibles son más eficientes en la reducción de la  $T_g$  del PVC plastificado y, además, dan un rango de temperaturas más estrecho de  $T_g$ .

Por otra parte el DSC se puede emplear para determinar el grado de fusión que han alcanzado muestras procesadas de PVC plastificado (Patel y Gilbert, 1985; Potente y Schultheis, 1987). En un DSC de muestras procesadas de PVC plastificado es posible observar una amplia zona endotérmica por encima de  $110^\circ\text{C}$  hasta la temperatura que ha alcanzado la muestra durante el procesado. Esta zona corresponde a la fusión de pequeños cristales que se producen durante el enfriamiento después del procesado. A la temperatura máxima que alcanza la muestra durante el procesado aparece un nuevo pico endotérmico correspondiente a la fusión de cristales más perfectos que los anteriores.

Según algunos autores las resinas de menor  $T_g$  confieren menor temperatura de gelificación a las pastas (Wang y Chen, 1991).

### C) Estudio de la gelificación y la fusión de plastisoles mediante SALS.

Mediante SALS (dispersión de luz de ángulo pequeño), es posible realizar un seguimiento del proceso de hinchamiento de las partículas de PVC durante la gelificación. Esta técnica permite, si la diferencia entre el índice de refracción del plastificante y la resina es adecuada, determinar la evolución del tamaño medio de

## **2. Introducción**

---

las partículas de PVC mientras están siendo solvatadas por el plastificante. Según el grado de hinchamiento es posible determinar el poder solvatante del mismo.

Nakajima y col.(1990) aplicaron esta técnica a plastisoles formulados con plastificantes de diferentes grados de compatibilidad con el PVC. Los de mayor poder solvatante (más compatibles) provocan un aumento más rápido en el tamaño de las partículas de PVC a menores temperaturas que los plastificantes de menor poder solvatante. El inicio del hinchamiento de las partículas se produce de forma más acentuada en torno a la temperatura de transición vítrea del PVC. A esta temperatura las cadenas del polímero adquieren cierta movilidad, permitiendo la penetración del plastificante.

Hwee-Khim y Shaw (1989) emplearon esta misma técnica para determinar la compatibilidad relativa de diversos plastificantes con geles de PVC (concentraciones 1-15%). En estas condiciones observaron una clara relación entre la temperatura de gelificación y la concentración de plastificante.

### **D) Desarrollo de propiedades mecánicas durante la transformación de los plastisoles.**

Las propiedades mecánicas de los plastisoles alcanzan sus niveles óptimos cuando se ha completado el proceso de fusión (Titow, 1990). En la práctica industrial se determinan generalmente la resistencia a la tracción y elongación de rotura para conocer el grado de fusión de los plastisoles.

Las propiedades mecánicas varían rápidamente entre 85 y 100°C debido a la formación de débiles interacciones partícula-partícula características del proceso de gelificación (Nakajima y Ward, 1981a). A estas temperaturas las muestras no tienen todavía suficiente integridad para realizar los ensayos. Entre 100 y 170°C las propiedades se desarrollan por completo, lo que indica interacciones fuertes entre las partículas. La fusión de cristales de PVC y la distribución uniforme del plastificante contribuyen al desarrollo de la resistencia del material.

## 2.4. Gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

Poppe (1987) determinó la resistencia a la tracción de probetas de plastisol, comprobando que en torno a 170°C (temperatura de fusión) el material alcanza el máximo desarrollo de sus propiedades mecánicas. Tiempos de permanencia prolongados a esta temperatura o temperaturas superiores no afectan al valor máximo obtenido. La temperatura requerida en cada caso dependerá de la formulación que se emplee y especialmente del plastificante utilizado.

De forma similar Gilbert y Ramos (1991) determinaron la resistencia a la tracción y la elongación de rotura de probetas formuladas con plastificantes de diferentes grados de compatibilidad. No encontraron correlación entre la compatibilidad de cada uno de los plastificantes y el máximo desarrollo de las propiedades. Sin embargo observaron que existe una relación directa entre la temperatura de transición vítrea y la resistencia a la tracción de los productos transformados con estos plastisoles. La tendencia de la elongación de rotura es la inversa, aunque no se observa de forma tan clara.

La concentración de plastificante influye claramente en las propiedades mecánicas. Concentraciones altas dan baja resistencia a la tracción y alta elongación de rotura. Los resultados obtenidos por Gilbert y Ramos (1991) muestran que la concentración de plastificante también afecta a la temperatura a la que se alcanza el máximo de las propiedades, siendo ligeramente inferior para elevadas concentraciones de plastificante.

### **E) Estudio de los cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión mediante SEM.**

Con el microscopio electrónico de barrido (SEM, scanning electron microscopy) es posible observar los cambios morfológicos que tienen lugar en las partículas de PVC durante la gelificación y la fusión (Nakajima y Sadeghi, 1989). La evolución de la estructura inicial de las partículas, el aspecto de la superficie de las mismas durante el hinchamiento y la gradual desaparición para formar un material homogéneo, son datos que, aunque no se presenten de forma cuantitativa, dan

## 2. Introducción

---

valiosa información sobre el proceso de gelificación que no puede ser obtenida mediante otras técnicas.

Para observar las superficies mediante SEM, el plastisol es calentado hasta la temperatura adecuada y luego enfriado rápidamente en nitrógeno líquido. A continuación la superficie que se desea observar es fracturada a bajas temperaturas. Esta forma de preparación de las muestras podría afectar a la morfología de las mismas (Nakajima y col., 1990). Sin embargo, los resultados obtenidos corroboran la interpretación que previamente se ha dado del comportamiento de los plastisoles mediante otras técnicas (Nakajima y col., 1981c).

La evolución de la estructura de las partículas es la siguiente (Nakajima y col., 1981b y 1981c): entre 85 y 100°C aproximadamente las partículas de PVC son claramente identificables. A 135°C todavía es posible observar la estructura de las partículas, pero comienzan a aparecer zonas más oscuras como resultado del entrecruzamiento de las mismas. Por encima de 170°C la superficie de fractura es continua y no hay rastro de la estructura de las partículas.

Nakajima comprobó el efecto de diversos plastificantes sobre la morfología de las partículas de PVC durante la gelificación y la fusión, comparando los resultados obtenidos con el comportamiento viscoelástico de los plastisoles (Nakajima y col., 1989; 1991). En general, con los plastificantes más compatibles, que desarrollan antes las propiedades viscoelásticas, la estructura de las partículas desaparece a temperaturas inferiores que con plastificantes menos compatibles. Sin embargo, esto no ocurre siempre así. Plastificantes que son buenos disolventes a bajas temperaturas invierten su tendencia con el progreso de la gelificación por efecto de la temperatura y la concentración (Nakajima y Sadeghi, 1989). Con el microscopio es posible observar como en algunos casos (plastisoles formulados con DBS) las partículas de PVC se hinchan rápidamente. Sin embargo, a temperaturas a las que la fusión debería ser completa quedan partículas que no han sido atacadas por el plastificante.

## 2.4. Gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

---

### **F) Estudio del proceso de gelificación mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).**

En recientes trabajos (Marcilla y col., 1995) realizados en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, se ha puesto a punto un método de estudio del proceso de gelificación y fusión de plastisoles de PVC mediante FTIR. Dicho método se basa en la variación sufrida por las áreas de las bandas de absorción típicas del plastificante durante el proceso de gelificación.

Conforme la etapa de calentamiento tiene lugar el valor del área de dichas bandas sufre una reducción al llevarse a cabo la gelificación y la fusión. Durante el enfriamiento del plastisol, el valor de las áreas tiene un tramo en común con los valores obtenidos durante el calentamiento, hasta que llega a un punto donde se separan siguiendo comportamientos diferentes. La temperatura a la que se produce la separación, es función del tipo de plastificante y de la velocidad de calefacción, de forma que para plastificantes muy compatibles con el PVC y velocidades de calefacción lentas las temperaturas de separación obtenidas son menores que para plastificantes menos compatibles y velocidades de calefacción más rápidas.

## 2. Introducción

### 2.5. APLICACIONES DE LOS PLASTISOLES DE PVC.

En el procesado de los plastisoles es posible el empleo de moldes para dar lugar a el producto final (procesos de moldeo), o bien es posible que el plastisol sea aplicado sobre un sustrato al que recubrirá en el producto final (procesos de recubrimiento). Sin embargo su aplicabilidad en dichos procesos viene determinada principalmente por dos factores: sus propiedades de flujo y su comportamiento durante la gelificación y la fusión (Tabla 2.7).

*Tabla 2.7. Requerimientos de los plastisoles para aplicaciones específicas*

<b>Aplicación</b>	<b>Viscosidad a bajas cizallas</b>	<b>Viscosidad a altas cizallas</b>	<b>Velocidad de Gelificación</b>
<i>Operaciones de moldeo :</i>			
Rotomoldeo	Baja - Media	Baja	Lenta
Llenado - vaciado	Baja - Media	a	b
Inmersión	Media	a	Lenta
<i>Operaciones de recubrimiento :</i>			
Inmersión en caliente	Media	a	Lenta
Inmersión en frío	Media-Alta	a	Rápida
Pulverización	Alta	Baja	b

a No es importante para la aplicación.

b Depende del calor disponible.

A continuación se describen brevemente los procesos más empleados de moldeo y de recubrimiento.

### 2.5.1. Procesos de moldeo.

#### 2.5.1.1. Rotomoldeo.

El moldeo rotacional o rotomoldeo es la principal técnica de transformación de plastisoles. El rotomoldeo se emplea para fabricar artículos huecos como por ejemplo cabezas, brazos y piernas de muñecas, balones, y otros juguetes.

En las dos últimas décadas el proceso de rotomoldeo ha experimentado un notable desarrollo en sistemas de control, que lo ha hecho altamente competitivo frente a otras técnicas de transformación de plásticos (Crawford, 1992).

El rotomoldeo se caracteriza, frente a otras técnicas de transformación de plásticos, por el hecho de que no se aplica presión. El principio del moldeo rotacional es simple: los moldes son cargados con la correspondiente cantidad de plastisol, son transferidos a un horno, donde empiezan a girar en torno a uno o dos ejes, de forma que todo el plastisol se reparte en el interior del molde, donde gelifica y funde por efecto del calor. A continuación los moldes se enfrían mediante una corriente de aire o mediante agua.

Las principales ventajas del rotomoldeo frente a otras técnicas son las siguientes:

- Los moldes son simples y relativamente baratos, puesto que no deben soportar presión.
- Es posible utilizar simultáneamente moldes de diferentes formas y tamaños.
- Las piezas obtenidas tienen distribuciones de espesor uniforme.
- Es posible fabricar piezas de formas complicadas sin juntas de unión.
- Los productos obtenidos están libres de tensiones puesto que no se utiliza presión en el proceso.



## **2. Introducción**

---

Sin embargo el proceso también presenta una serie de desventajas:

- Hay pocos materiales procesables mediante esta técnica. Los plastisoles de PVC y el PE son los materiales más empleados en rotomoldeo pues ofrecen un amplio rango de propiedades y resultan más económicos que el resto de materiales.
- Las piezas deben ser calentadas hasta temperaturas relativamente altas y luego enfriadas a temperaturas cercanas a la ambiente, lo que resulta en ciclos relativamente largos.
- El proceso de carga y descarga de los moldes es muy laborioso, especialmente en piezas de formas complicadas.

### **2.5.1.2. Moldeo por llenado - vaciado (Titow, 1990).**

Este procedimiento también produce artículos huecos a partir de plastisoles depositados en el interior de la superficie de un molde. Se llena y se vacía un molde realizando la gelificación y fusión de la pasta que queda en las paredes del mismo. El espesor de las piezas depende de la reología del material y por el tiempo de ciclo. Cuando se requieren espesores mayores se puede llenar el molde varias veces de modo que las capas consecutivas están parcialmente gelificadas, procediendo posteriormente a la fusión.

### **2.5.1.3. Moldeo por inmersión (Titow, 1990).**

Por este procedimiento es posible obtener artículos huecos pero de forma inversa a los dos procesos anteriores. Se emplea fundamentalmente para la fabricación de guantes y recubrimiento para cables.

En este caso un molde previamente calentado se introduce en un tanque que contiene el plastisol, adhiriéndose una capa de pasta a la superficie. A continuación el molde es transferido a la estación de calentamiento, donde el material funde. Después de enfriar el material se extrae del molde.

**2.5.2. Recubrimientos (Titow, 1990).****2.5.2.1. Recubrimientos por inmersión.**

Es posible distinguir dos tipos de recubrimientos por inmersión :

**A) INMERSIÓN EN CALIENTE.**

Este proceso es muy similar al moldeo por inmersión y se emplea para producir recubrimientos de PVC plastificado sobre objetos de metal. Se recubren mediante este procedimiento alambres, cables, algún tipo de mobiliario, aparatos, etc.

Los objetos de metal calientes se introducen en un baño de plastisol, de modo que una capa de material se adhiere al metal. La fusión completa del material se realiza posteriormente. Para conseguir una buena adhesión a la superficie del metal se suelen impregnar estas con aditivos promotores de la adhesión. Con una sola inmersión se consiguen espesores de 0.5 a 0.8 mm. Espesores superiores a 3 mm no suelen ser posibles si se desea conseguir la fusión completa del plastisol. En ocasiones no es posible conseguir espesores constantes debido a que algunas partes del metal a recubrir tienen mayor capacidad calorífica que otras. Para evitarlo se puede emplear el recubrimiento por inmersión en frío. En este procedimiento el metal se introduce frío en el baño de plastisol.

**B) INMERSIÓN EN FRÍO.**

Se introduce el objeto frío en el plastisol, quedándose éste adherido, tras lo que se introduce en una unidad de calentamiento. La principal ventaja de éste método es que la pasta del tanque de inmersión permanece estable y no hay acumulación de partes parcialmente gelificadas. A pesar de que el acabado de algunos objetos metálicos no sea tan bueno como el que se produce con la inmersión en caliente puede ser útil en aquellos objetos en los que no es necesario

## **2. Introducción**

---

un espesor uniforme, siendo ampliamente utilizado en recubrimientos de objetos de fibra (guantes, lonas...).

### **2.5.2.2. Recubrimientos por pulverización.**

Tiene características muy parecidas a los recubrimientos por inmersión. Se emplea cuando los objetos a recubrir son demasiado grandes o tienen formas demasiado complejas para sumergirlos en el baño de plastisol. Los plastisoles utilizados deben tener baja viscosidad y no ser dilatantes. Después de pulverizar la superficie a recubrir el plastisol se funde en hornos. Cuando se emplean disolventes es necesario un tratamiento previo a la fusión para conseguir la evaporación del disolvente.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### **3. Objetivos.**

### 3. OBJETIVOS.

Los objetivos de la presente investigación han sido los siguientes:

1. Caracterización de los materiales empleados, prestando mayor atención a las resinas de PVC, de las que los fabricantes no ofrecen suficiente información.

2. Estudio de la influencia de la amplitud de la deformación, frecuencia de oscilación y velocidad de calefacción sobre los resultados de los ensayos de gelificación oscilatorios en el reómetro Bohlin y puesta a punto y selección de las condiciones de ensayo.

3. Estudio de los procesos de gelificación y fusión de plastisoles de PVC formulados a partir de resinas y plastificantes comerciales desde diversos puntos de vista:

3.1. Reológico, utilizando el equipo antes mencionado en las condiciones de ensayo seleccionadas.

3.2. Morfológico, mediante microscopía electrónica de barrido.

3.3. Comparativo, confrontando los resultados con los obtenidos por otros autores.

3.4. Teórico, proponiendo un modelo matemático capaz de correlacionar los resultados obtenidos semi-cuantitativamente.

Para la consecución de todos estos objetivos se ha analizado la influencia de distintas variables en la formulación de las pastas, siempre a partir de productos comerciales:

- Tipo de plastificante.
- Concentración de plastificante.
- Tipo de resina:
  - Influencia del peso molecular.
  - Influencia del tamaño de partícula.

### **3. Objetivos**

---

4. Finalmente se estudiará el efecto de la incorporación de material ya procesado (plastisol previamente gelificado y fundido) sobre la gelificación y fusión de plastisoles con distintas formulaciones, con objeto de analizar la posibilidad de reciclado en el propio proceso de rotomoldeo.

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## **4. Materiales y equipos.**

4.1. PVC.

4.2. Plastificantes.

4.3. Estabilizante térmico.

4.4. Equipos.

## 4. MATERIALES Y EQUIPO

### 4.1. PVC

Se han empleado resinas utilizadas normalmente en aplicaciones de plastisoles de PVC, suministradas en España por tres casas comerciales: AISCONDEL, SOLVAY y RÍO RÓDANO.

- AISCONDEL . RESINAS ETINOX:

Se han empleado tres resinas polimerizadas en emulsión, que reciben el nombre comercial de:

ETINOX 430, cuyo nombre abreviado será E430.

ETINOX 440, cuyo nombre abreviado será E440.

ETINOX 450, cuyo nombre abreviado será E450.

- SOLVAY. RESINAS HISPAVIC:

Se han empleado tres resinas polimerizadas en emulsión, que reciben el nombre comercial de:

HISPAVIC 367 1 (Partida 1994), cuyo nombre abreviado será H3671.

HISPAVIC 367 2 (Partida 1995), cuyo nombre abreviado será H3672.

HISPAVIC 373, cuyo nombre abreviado será H373.

- RÍO RÓDANO. RESINAS MIRVYL:

Se han empleado tres resinas polimerizadas en microsuspensión, que reciben el nombre comercial de:



#### **4. Materiales y equipos**

---

MIRVYL 1172, cuyo nombre abreviado será M1172.

MIRVYL 1302, cuyo nombre abreviado será M1302.

MIRVYL 1702, cuyo nombre abreviado será M1702.

##### **4.1.1. Distribución de Pesos Moleculares**

Se determinó la distribución de pesos moleculares de las diferentes resinas empleadas por medio de cromatografía de permeación de gel (GPC), en un refractómetro-viscosímetro diferencial VISCOTEK modelo 200; la columna utilizada fue de gel TSK, del tipo G4000HXL, de 7.8 mm de diámetro interno y 30 cm de longitud. Todas las muestras tenían una concentración comprendida entre 1.0 y 1.5 mg de PVC /mL de THF inyectando a la columna volúmenes de 0.1 mL, con caudales de eluyente, THF, de 1.0 mL/min.

Se dispone de los valores K, facilitados por la casa suministradora, indicativos de la viscosidad de una disolución de PVC en ciclohexanona. Estos valores están relacionados con el peso molecular de forma que a mayor valor K mayor es el peso molecular de una resina determinada.

Las correspondientes distribuciones de pesos moleculares obtenidas mediante GPC se observan en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 . El valor medio en peso y otros datos relativos a la distribución de pesos moleculares se muestran junto con el valor K en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Pesos moleculares y valores K de las resinas empleadas.

RESINA	$M_w$	Polidispersidad	Viscosidad	Valor K
		$(M_w/M_z)$	Intrínseca	
E430	108000	3.265	1.534	72
E440	121100	3.090	1.689	75
E450	101600	3.039	1.440	67
H3671	101300	3.060	1.387	67
H3672	—	—	—	67
H373	111000	3.319	1.621	73
M1172	101900	2.717	1.358	68
M1307	110300	2.819	1.638	71
M1702	144400	2.927	2.065	80

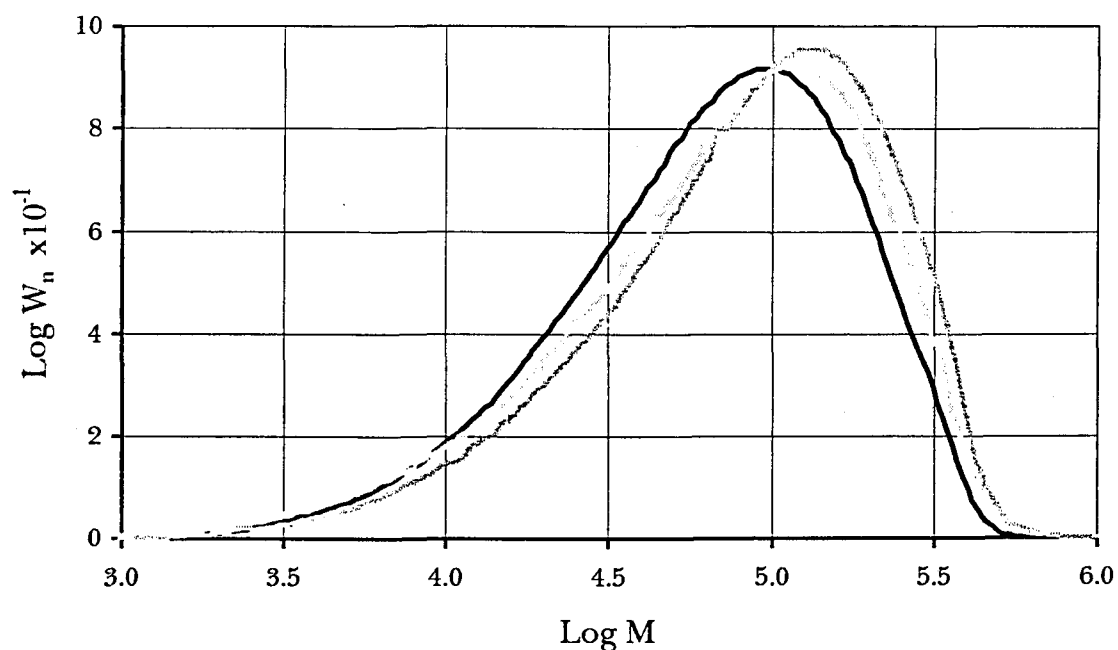


Figura 4.1. Distribución de Pesos Moleculares de las resinas:

ETINOX 430 ..... ETINOX 440 y — ETINOX 450

**4. Materiales y equipos**

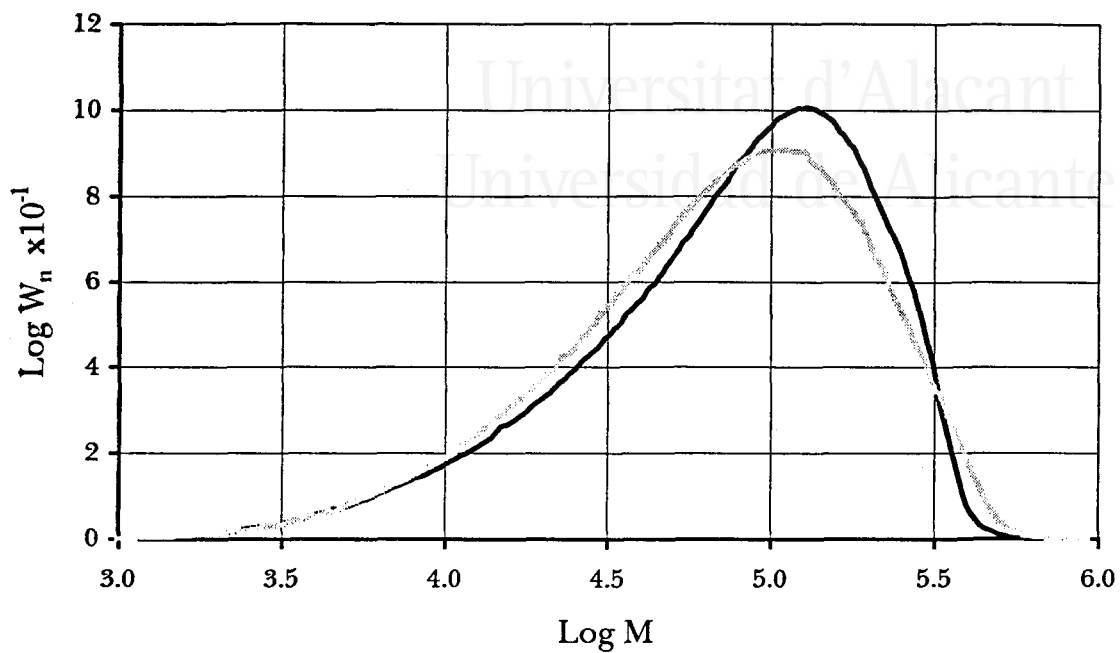


Figura 4.2. Distribución de Pesos Moleculares de las resinas:

H3671 y — H373.

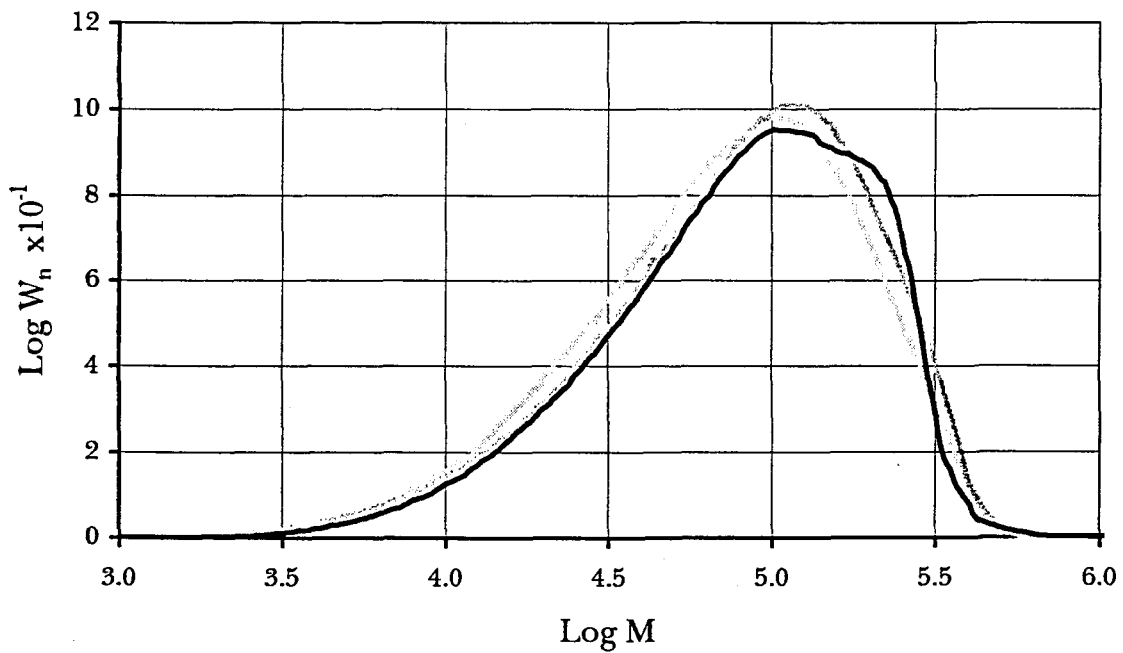


Figura 4.3. Distribución de Pesos Moleculares de las resinas:

M 1172 ..... M1302 y — M1702.

#### 4.1.2. Análisis de la distribución de tamaños de partícula (DTP).

La determinación de la distribución de tamaños de partícula de una resina de PVC puede ser llevada a cabo mediante varios métodos:

- Por microscopía electrónica, contando el número de partículas en cada intervalo de tamaños de la muestra. Esta técnica puede presentar problemas de reproducibilidad de la muestra elegida, por lo que hay que tomar un tamaño adecuado. Aunque resulta muy laboriosa, puede proporcionar resultados muy fiables.
- Mediante tamizado de la muestra, puede ser obtenida la distribución de tamaños de partícula: Sin embargo, es posible la acumulación de electricidad estática en las partículas lo que puede originar una saturación de los orificios de los tamices, provocando una baja reproducibilidad de los experimentos.
- Sedimentación gravitacional, que basa las medidas de tamaños de partículas en su velocidad de sedimentación.
- Técnicas más sofisticadas como la difracción de rayos láser pueden ser también empleadas para la determinación de la distribución de tamaños de la muestra.

La última de estas técnicas ya ha sido empleada en trabajos anteriores (Marcilla y García, b y c) empleando un equipo MALVERN 2600C, observándose cierta relación entre las fracciones de menor tamaño, (correspondientes a las partículas primarias) y el comportamiento de los plastisoles de PVC. Estos resultados están en concordancia con los argumentos de Underdal y col.,(1978) y Butter y col.,(1971), al señalar la importancia de las partículas primarias en el comportamiento de los plastisoles de PVC ya que, durante el proceso de mezclado del plastisol, la mayoría de los agregados secundarios han sido destruidos. Sin embargo, el equipo utilizado sólo permite determinar partículas comprendidas entre 1.2 y 60 micras, con lo que se están midiendo simultáneamente los agregados secundarios y las partículas primarias, no pudiendo distinguir claramente entre

#### 4. Materiales y equipos

ambas, dejando fuera de rango una importante fracción de partículas primarias (las menores de 1.2 micras).

Por otra parte, también se midió la distribución de tamaños de partícula mediante sedimentación gravitacional. Esta determinación se realizó en el Departamento de Mineralogía de la Universidad de Castilla-La Mancha en Ciudad Real, donde se dispone de un equipo SEDIGRAPH 5100; sometiendo la muestra a la misma solución dispersante y tras disgregación en un baño de ultrasonidos. Los resultados obtenidos incluían la determinación de los tamaños de partículas desde 0.1 hasta 300 micras, alcanzando de esta forma tamaños de partícula relativamente pequeños (0.1 micras). A modo de ejemplo se muestra en las figuras 4.4-4.6 la DTP de las resinas H3671, E440 y M1172 mediante ambas técnicas; como se puede apreciar, aunque la sedimentación gravitacional muestra un mayor intervalo de análisis, los resultados obtenidos son similares. En ambos casos, la presencia de los agregados secundarios dificultan el análisis de los resultados, siendo necesario el empleo de otra técnica que permita obtener la distribución de las partículas primarias.

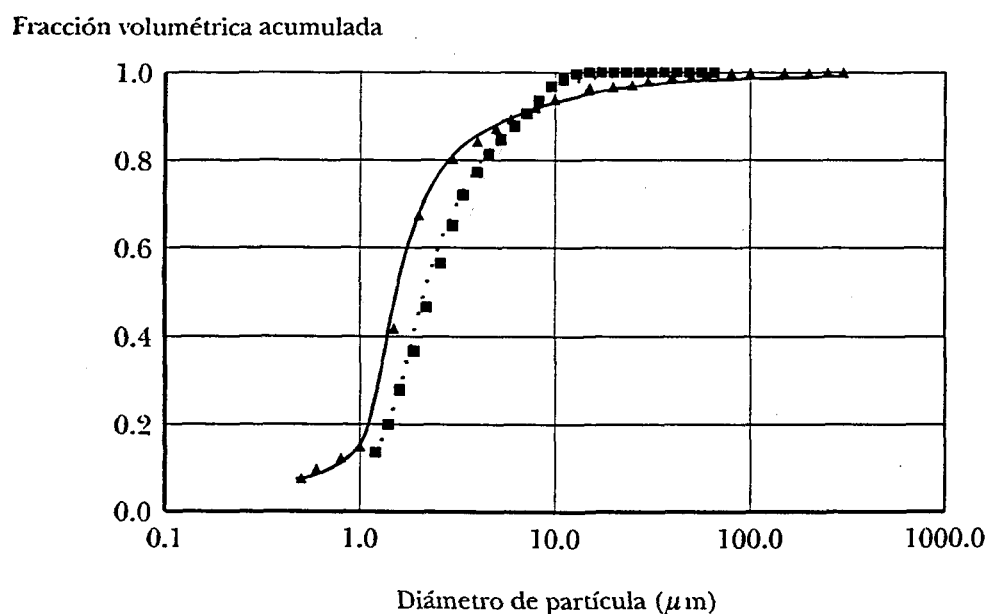


Figura 4.4. Distribución de tamaños de partícula para la resina ETINOX 440 mediante:

■ Difracción de Rayos Láser y ▲ Sedimentación Gravitacional

Fracción volumétrica acumulada

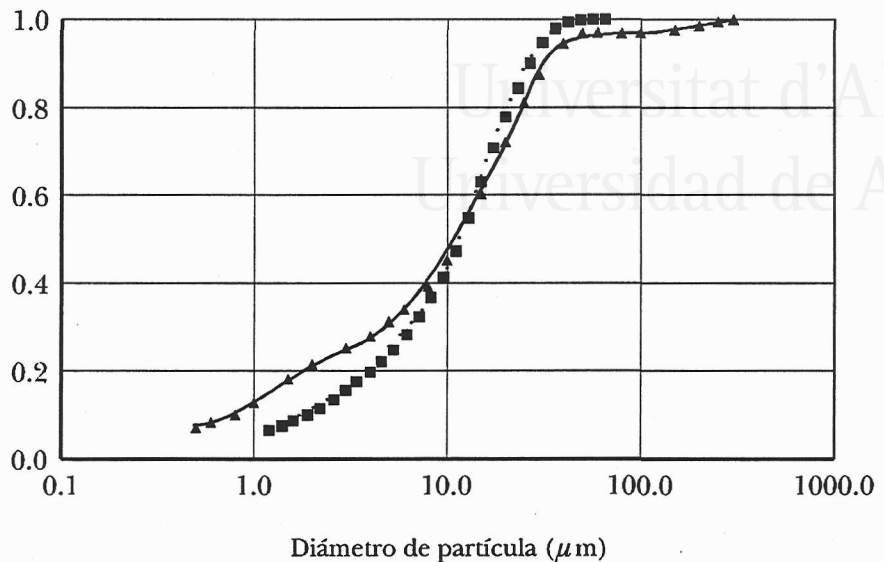


Figura 4.5. Distribución de tamaños de partícula de la resina HISPAVIC 367 (Partida 1994) mediante: ■ Difracción de Rayos Láser y ▲ Sedimentación Gravitacional

Fracción volumétrica acumulada

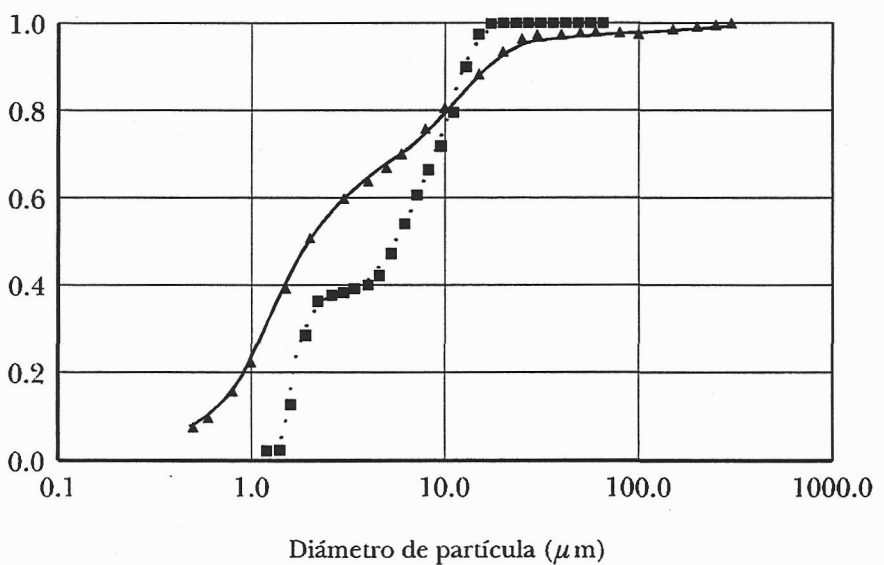
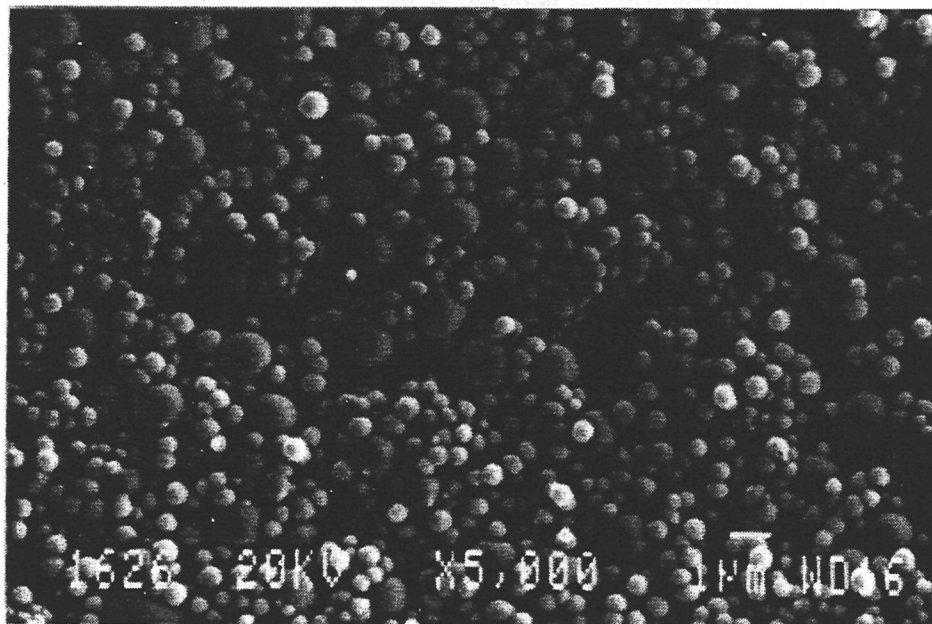


Figura 4.6. Distribución de tamaños de partícula para la resina MIRVYL 1172 mediante: ■ Difracción de Rayos Láser y ▲ Sedimentación Gravitacional

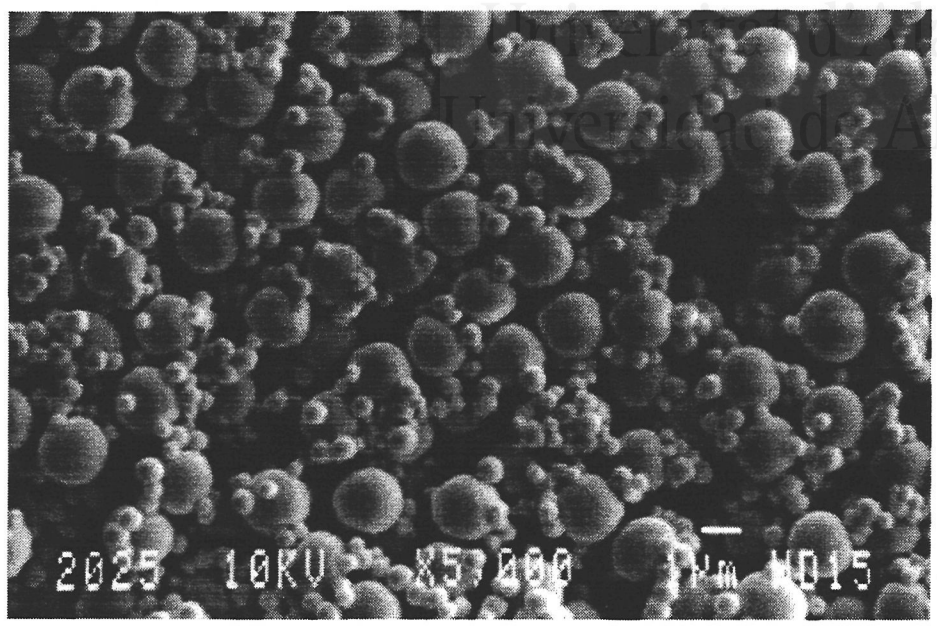
#### 4. Materiales y equipos

---

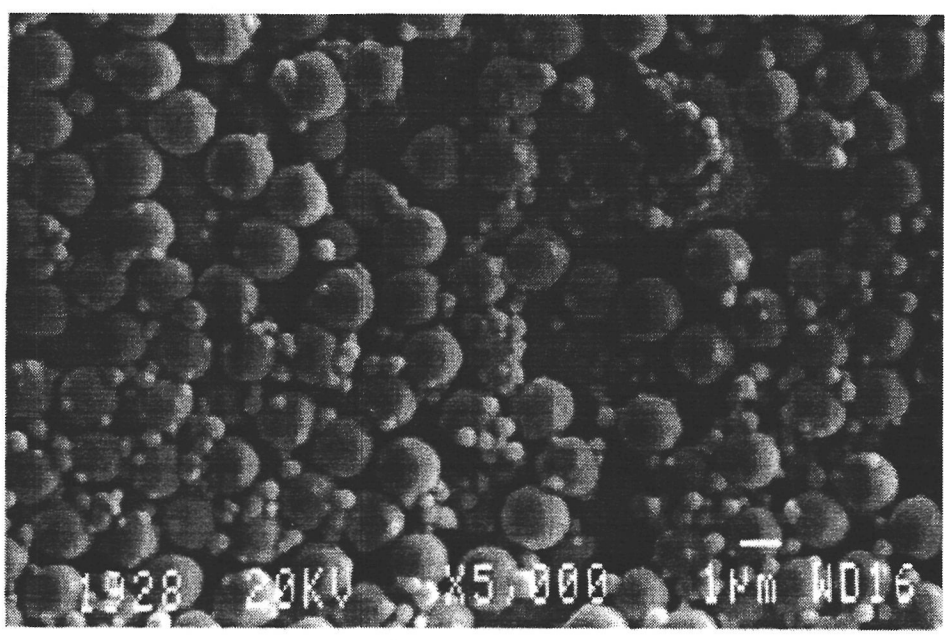
Puesto que el tamizado para las resinas de las características de las de emulsión es inviable y dada la pobre aplicabilidad de las otras técnicas, se optó finalmente por emplear la microscopía electrónica determinar la distribución de tamaños de partículas primarias de las resinas empleadas. Dicho método ya ha sido empleado anteriormente por Mahmud y col. (1992) en resinas de suspensión, donde fue necesario el recuento de como mínimo unas 430 partículas para la obtención de datos aceptables. Las imágenes de cada una de las resinas empleadas en la presente investigación se muestran en las figuras 4.7- 4.15.



*Figura 4.7. Aspecto de la resina ETINOX 430 ampliada 5000 veces.*



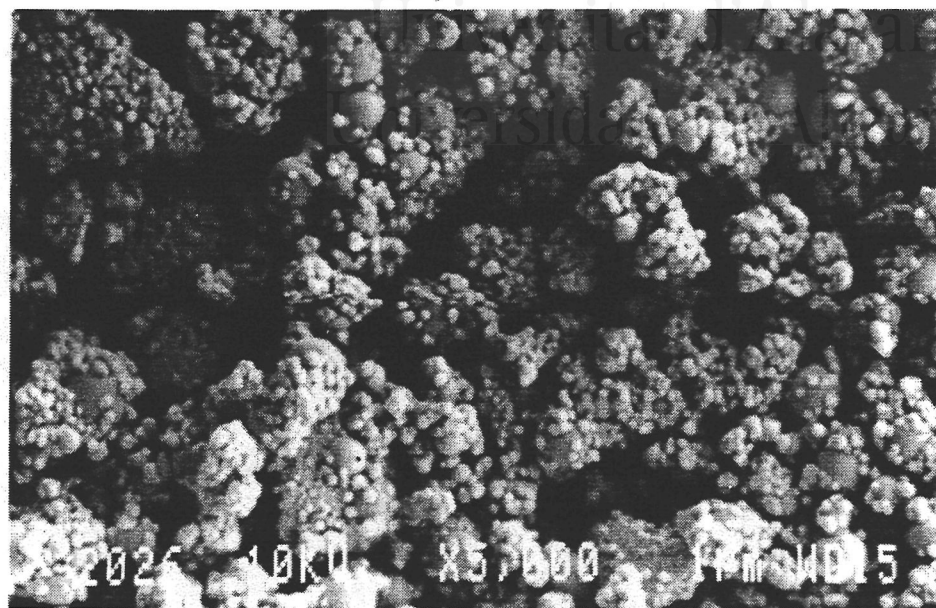
*Figura 4.8. Aspecto de la resina ETINOX 440 ampliada 5000 veces.*



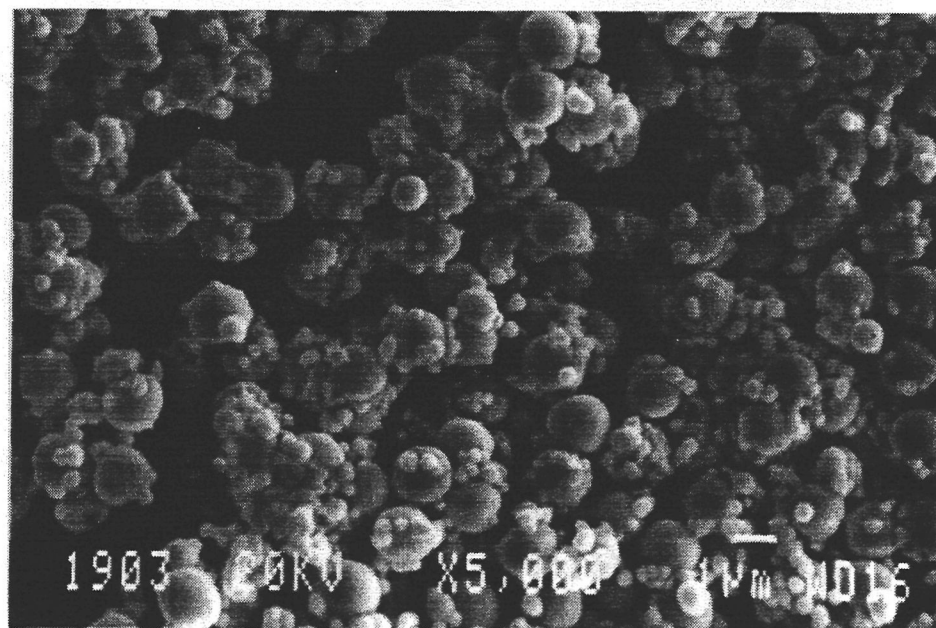
*Figura 4.9. Aspecto de la resina ETINOX 450 ampliada 5000 veces.*



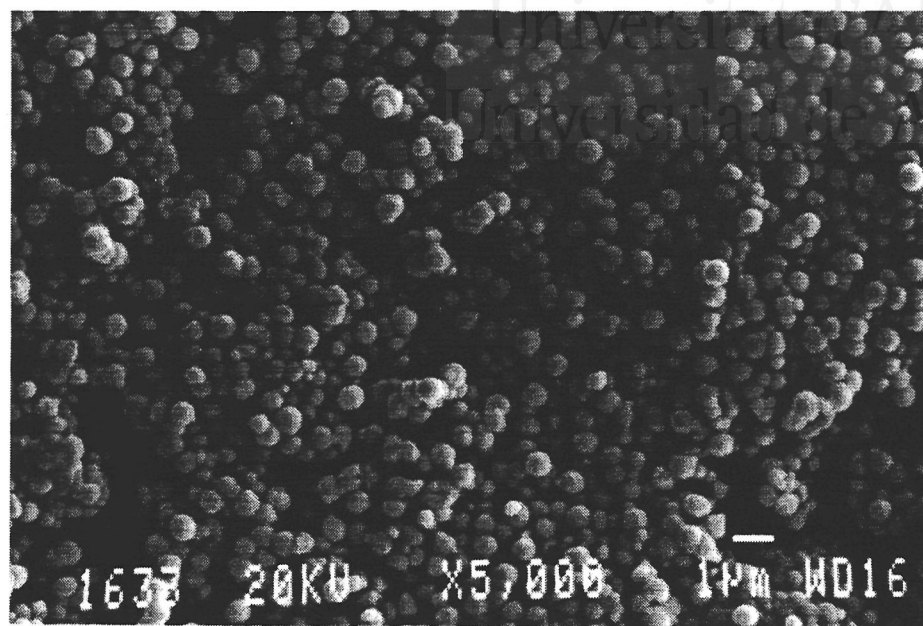
#### 4. Materiales y equipos



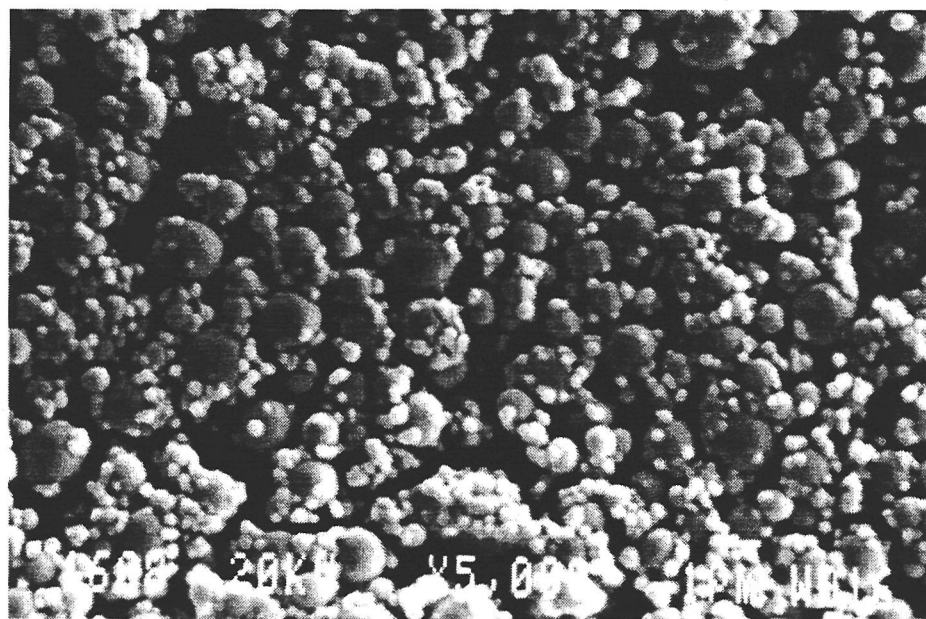
*Figura 4.10. Aspecto de la resina HISPAVIC 367 1 ampliada 5000 veces.*



*Figura 4.11. Aspecto de la resina HISPAVIC 367 2 ampliada 5000 veces.*

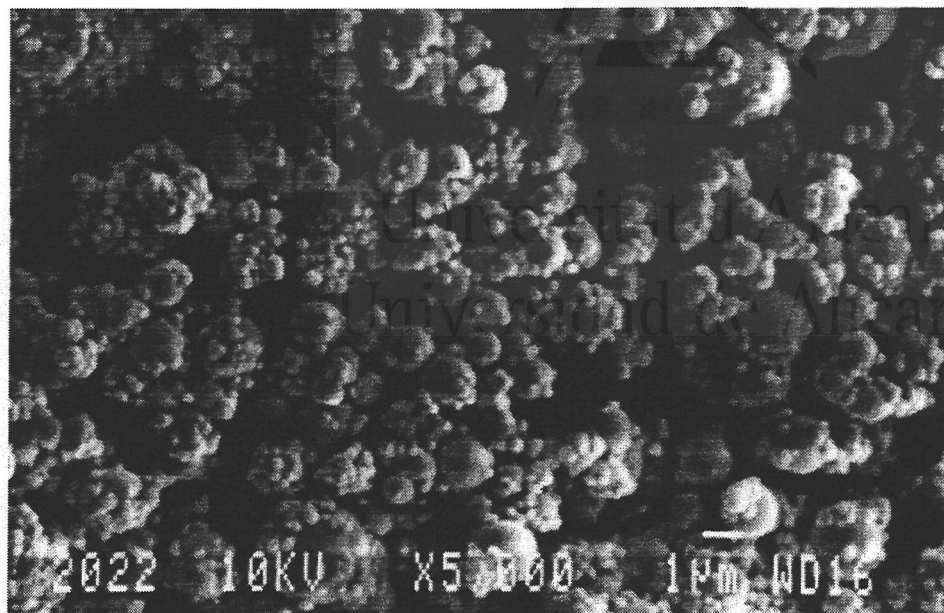


*Figura 4.12. Aspecto de la resina HISPAVIC 373 ampliada 5000 veces.*

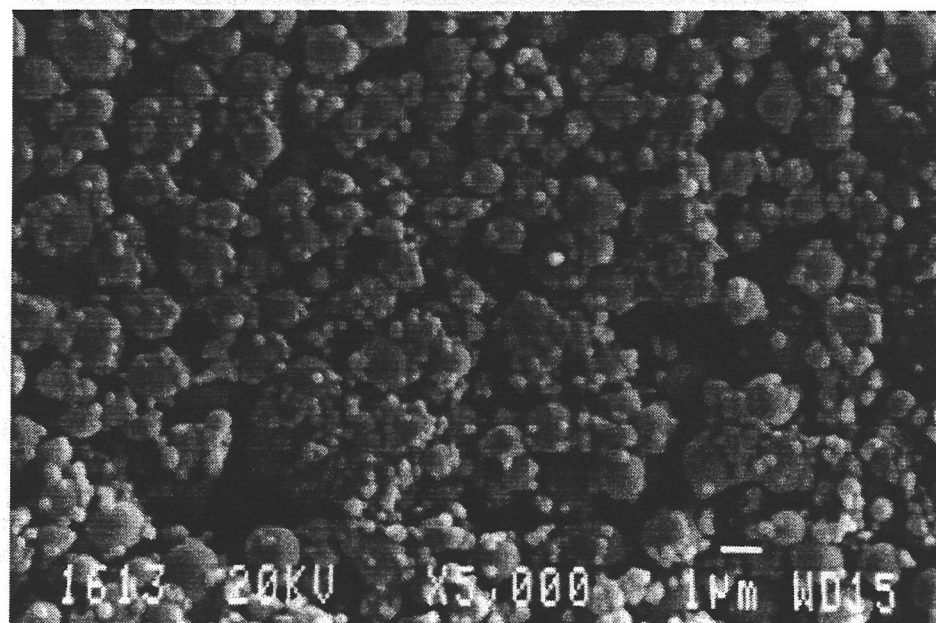


*Figura 4.13. Aspecto de la resina MIRVYL 1172 ampliada 5000 veces.*

#### 4. Materiales y equipos



*Figura 4.14. Aspecto de la resina MIRVYL 1302 ampliada 5000 veces.*



*Figura 4.15. Aspecto de la resina MIRVYL 1702 ampliada 5000 veces.*

A partir de dichas imágenes se obtuvieron mediante un recuento de las partículas las distribuciones de tamaño de partícula de las figuras 4.16, 4.17 y 4.18, donde se representa la fracción volumétrica que hay comprendida por debajo del diámetro de la partícula representado en el eje de abscisas.

Fracción volumétrica acumulada

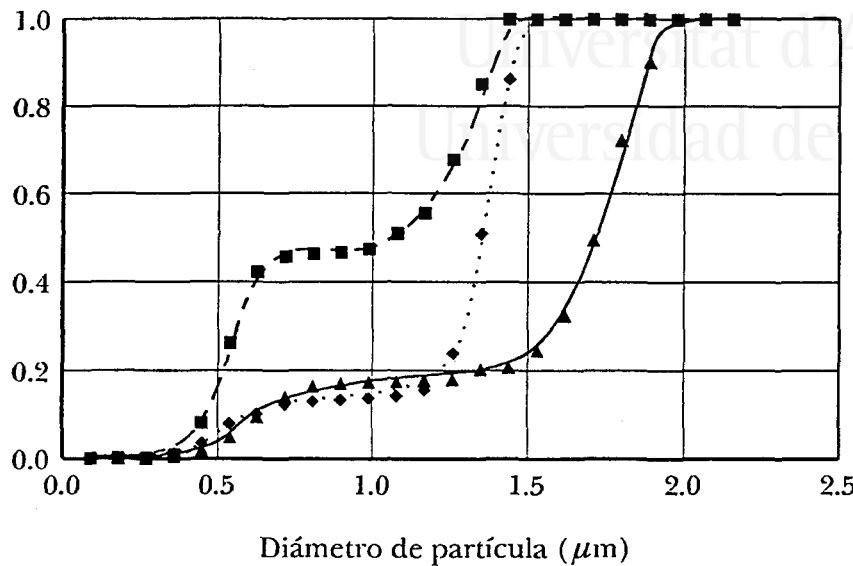


Figura 4.16. Análisis del tamaño de partícula para las resinas ETINOX:

■ E430 ▲ E440 ◆ E450

Fracción volumétrica acumulada

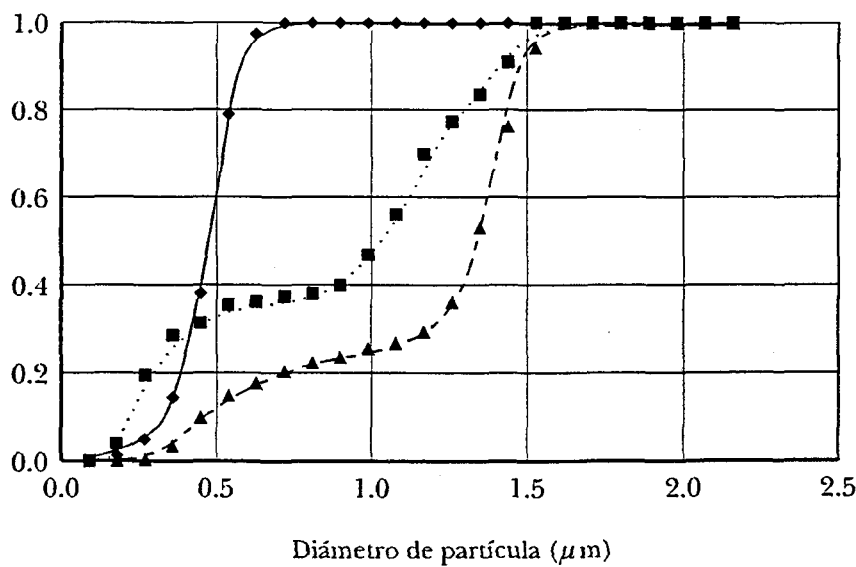


Figura 4.17. Análisis del tamaño de partícula para las resinas HISPAVIC:

■ H3671 ▲ H3672 ◆ H373

#### 4. Materiales y equipos

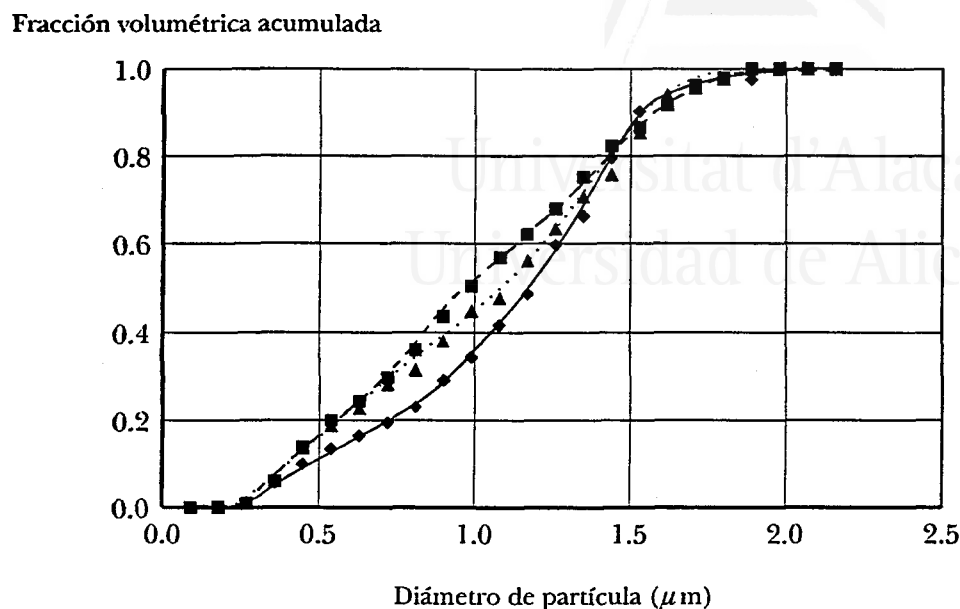


Figura 4.18. Análisis del tamaño de partícula para las resinas MIRVYL:

■ M1172 ▲ M1302 ◆ M1702

A la vista de las figuras 4.16, 4.17 y 4.18 las resinas empleadas se pueden clasificar de acuerdo al carácter de su distribución:

- Resinas cuya distribución es marcadamente binodal, como son las resinas ETINOX 430, ETINOX 440, ETINOX 450, HISPAVIC 367 1 e HISPAVIC 367 2.
- Resinas cuya distribución es marcadamente monodal, siendo la resina HISPAVIC 373 la única que forma dicho grupo.
- Resinas cuya distribución es relativamente ancha, como ocurre con las resinas de microsuspensión: MIRVYL 1172, MIRVYL 1302 y MIRVYL 1702.

#### 4.1.3. Análisis térmico

En un equipo DSC Perkin Elmer modelo 7, se midieron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) a muestras de masa comprendidas entre 10 y 15 mg para las distintas resinas de PVC empleadas. Como gas inerte se utilizó una corriente de  $N_2$

a 0.15 MPa, de una pureza del 99.999%. Los valores de dichas temperaturas, obtenidos con velocidades de calentamiento de 10°C/min, se muestran en la tabla 4.2.

*Tabla 4.2. Datos de temperatura de transición vítrea para las distintas resinas empleadas.*

RESINA	T <sub>g</sub> (°C)
E430	85.8
E440	87.7
E450	87.0
H3671	89.4
H3672	—
H373	87.3
M1172	88.1
M1307	89.8
M1702	91.3

**4. Materiales y equipos****4.2. PLASTIFICANTES**

Se han empleado plastificantes con distintos grados de compatibilidad con el PVC: DHP, DOP, DINP y DIDP. Las propiedades de cada uno de estos plastificantes figuran en las tablas 4.3 y 4.4.

*Tabla 4.3. Propiedades físicas de los plastificantes distribuidos por BASF.*

Nombre Comercial	Norma de ensayo	
	DHP	DINP
Densidad a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	DIN 51757	0.978
Indice de acidez. (mg KOH/g)	DIN 53402	< 0.1
Viscosidad 20°C (mPas)	DIN 53015	267
Permeabilidad a la luz.	DIN 53402	0-1

*Tabla 4.4. Propiedades físicas de los plastificantes distribuidos por EXXON.*

Nombre comercial	Norma de ensayo			
	DHP	DOP	DIDP	
Viscosidad 20°C (mPas)	ASTM D 445	Jayflex 77 50-56	Jayflex DOP 100-110	Jayflex DIDP 125-135
Densidad 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	ASTM D 1045	0.988-0.994	0.982-0.986	0.964-0.968
Indice de acidez (mg KOH/g)	ASTM D 1045	0.07	0.07	0.07
Ind. de refracción 20°C	ASTM D 1045	1.486	1.486	1.485
Contenido en éster (% en peso)	EXXON	99.6	99.6	—

**4.3. ESTABILIZANTE TÉRMICO.**

Como estabilizante térmico para el PVC se ha empleado el ASUA 656 T 2, un estearato de Ca-Zn, que por su baja toxicidad se emplea normalmente en formulaciones de plastisoles para la fabricación de juguetes.

**4.4. EQUIPOS.**

Para la realización de la presente investigación ha sido imprescindible el empleo de dos equipos: a) Reómetro b) Microscopio electrónico de barrido.

**4.4.1. Reómetro.**

Para llevar a cabo la caracterización de los plastisoles durante los procesos de gelificación se ha empleado un Reómetro Bohlin CS 50.

El equipo consta de dos partes

- Controlador de temperaturas CS ETO, capaz de programar la temperatura del reómetro entre temperatura ambiente y 250 °C.

- Reómetro Bohlin CS 50, al que se le pueden acoplar accesorios de distinta geometría, obteniendo en cada caso viscosímetros de distinto tipo: cono-placa, placas paralelas o cilindros concéntricos, que permite realizar los distintos tipos de ensayos descritos en el apartado 2.2.4.

**4.4.2. Microscopio electrónico.**

Todas las imágenes que se muestran tanto en este apartado como en el resto de la memoria han sido tomadas en un equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL JSM-840.





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## **5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC durante la gelificación y fusión.**

- 5.1. Influencia de las condiciones de medida.
- 5.2. Influencia del tipo de formulación.
- 5.3. Conclusiones.

## **5. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS PLASTISOLES DE PVC DURANTE LA GELIFICACIÓN Y FUSIÓN.**

Para realizar las medidas viscoelásticas del plastisol durante el proceso de gelificación y fusión se emplean normalmente ensayos oscilatorios, con amplitudes de deformación lo suficientemente pequeñas para poder aplicar las ecuaciones de viscoelasticidad lineal. Se ha estudiado la influencia de las condiciones de medida en los ensayos oscilatorios y la formulación del plastisol:

- Condiciones de medida:
  - a) Frecuencia de la oscilación
  - b) Amplitud de la deformación
  - c) Velocidad de calentamiento
  
- Tipo de formulación:
  - a) Tipo de plastificante
  - b) Concentración de plastificante
  - c) Tipo de resina

### **5.1. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE MEDIDA.**

#### **5.1.1. Influencia de la frecuencia de la oscilación.**

##### **5.1.1.1. Procedimiento experimental.**

En este apartado se ha estudiado la influencia de la frecuencia de la oscilación en los datos de viscosidad compleja, tangente de pérdidas y módulos elástico y viscoso obtenidos a partir de un plastisol *standard*.

La formulación empleada, que es una típica de las que se puedan usar en moldeo rotacional, ha sido la siguiente:

## 5. Estudio del proceso de gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

Composición	
ETINOX 450	100 phr
DOP	64 phr
ASUA 656 T 2	6.4 phr

Para la preparación del plastisol se mezclaron dichos componentes, desgasificando la mezcla mediante la utilización de una bomba de vacío. A continuación se llevaron a cabo las medidas, durante las cuales se calentó el plastisol desde 40°C hasta 180°C con una velocidad de calentamiento de 10°C /min. Se empleó un accesorio de platos paralelos de 20 mm con un espesor de muestra de 0.7 mm. Se realizó un ensayo de oscilación con frecuencias de 0.2, 1, 2, y 10 Hz, siendo la amplitud de la deformación de 0.005.

### 5.1.1.2. Resultados y discusión.

Los resultados obtenidos para la viscosidad compleja, el módulo elástico, el módulo viscoso y la tangente de pérdidas se muestran en las figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4.

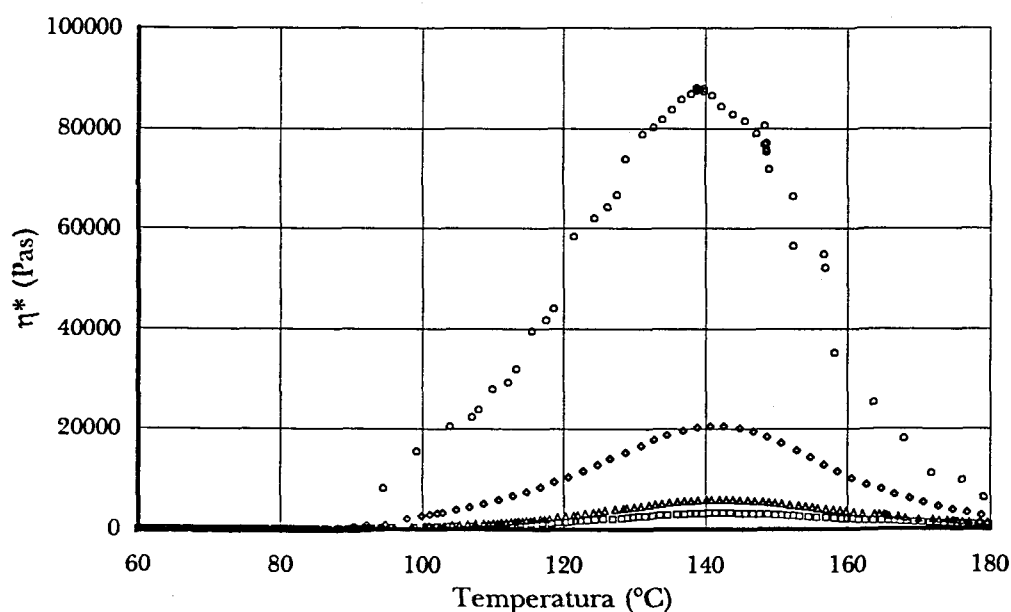


Figura 5.1. Comportamiento de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) con la frecuencia de la oscilación:  $\square$  10 Hz  $\triangle$  5 Hz  $\diamond$  1 Hz  $\circ$  0.2 Hz.

## 5.1. Influencia de las condiciones de medida

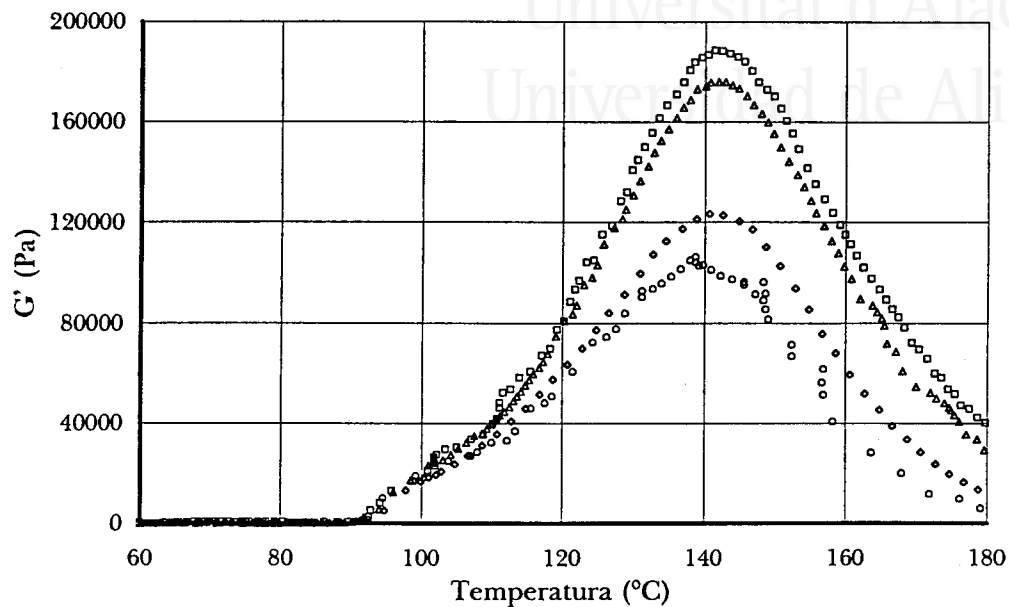


Figura 5.2. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) con la frecuencia de la oscilación:

□ 10 Hz △ 5 Hz ◇ 1 Hz ○ 0.2 Hz.

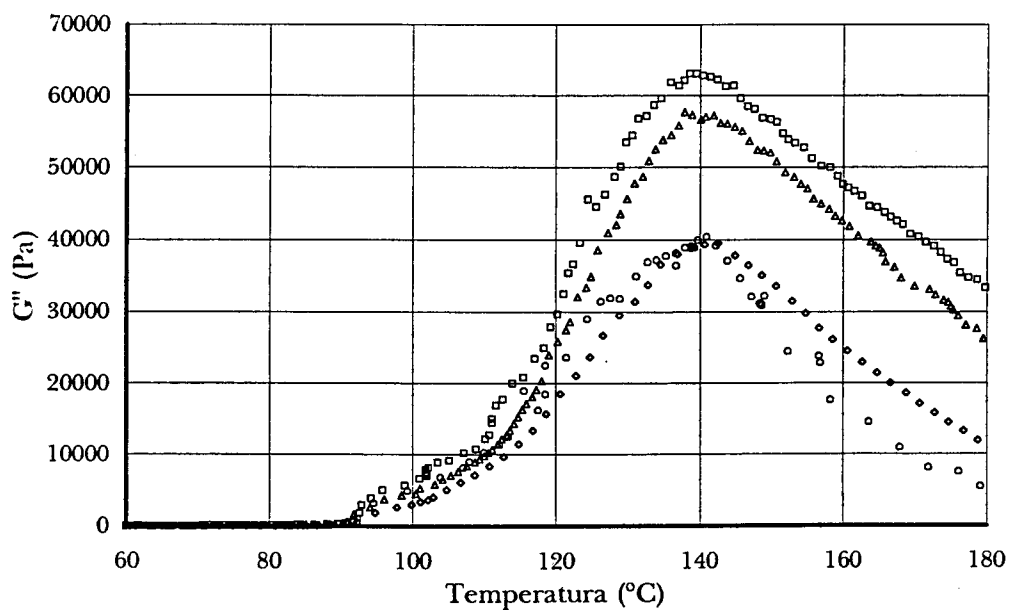


Figura. 5.3. Comportamiento del módulo viscoso ( $G''$ ) con la frecuencia de la oscilación:

□ 10 Hz △ 5 Hz ◇ 1 Hz ○ 0.2 Hz.

## 5. Estudio del proceso de gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

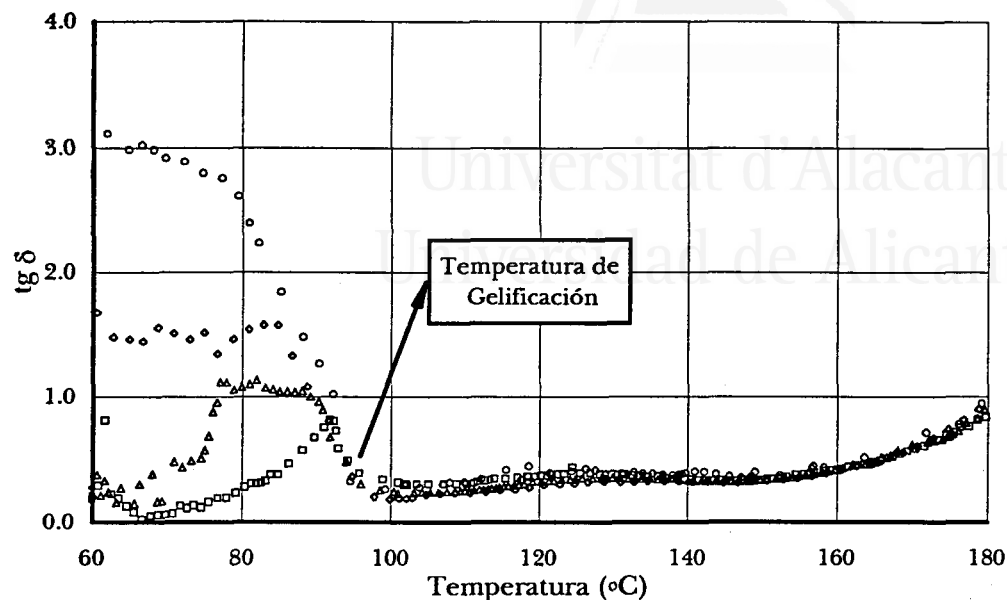


Figura 5.4. Comportamiento de la tangente de pérdidas ( $\text{tg } \delta$ ) con la frecuencia de la oscilación:  $\square$  10 Hz  $\triangle$  5 Hz  $\diamond$  1 Hz  $\circ$  0.2 Hz.

En primer lugar destacan los altos valores de módulos y viscosidad medidos (figuras 5.1-5.3), posiblemente como consecuencia de la presencia de una estructura reticulada, en la que las cristalitas de PVC actuarían, de acuerdo con Nakajima y Harrel (1986), como puntos de unión.

Se puede apreciar un aumento de la viscosidad con la temperatura hasta un determinado valor (alrededor de  $140^{\circ}\text{C}$ ), que marcaría el final de la gelificación. Al mismo tiempo aparece un "hombro", aproximadamente a  $100^{\circ}\text{C}$ , que marca un descenso en la velocidad de gelificación, debido a que existen partes en la resina que sufren la gelificación más lentamente que otras (Nakajima y Ward, 1981). Por otra parte, se puede observar que la temperatura del máximo, que indica el final de la gelificación (aproximadamente a unos  $140^{\circ}\text{C}$ ) no sufre cambios significativos al modificarse la frecuencia de la oscilación, aunque sí varíen los valores de viscosidad.

En segundo lugar, hay que destacar la reducción de los valores del módulo elástico al disminuir la frecuencia de la oscilación (figura 5.2). Del mismo modo que con la viscosidad, éste presenta un aumento hasta un punto que corresponde al final de la gelificación, independiente de la frecuencia. De igual modo que la

viscosidad, las curvas muestran un “hombro” cerca de los 100°C que corresponde a un descenso en la velocidad del proceso de gelificación.

Otro aspecto destacable se puede observar en la gráfica del módulo viscoso frente a la temperatura (figura 5.3), donde no es tan marcado el hombro que aparecía cerca de 100°C en la correspondiente al módulo elástico, sino que la curva evoluciona más uniformemente hasta alcanzar el máximo. La temperatura a la que se alcanza éste, en la curva del módulo viscoso, no necesariamente debe coincidir con la temperatura a la que lo alcanza el módulo elástico, ya que ambos módulos reflejan de forma distinta los procesos de gelificación y fusión. Por otra parte, el máximo del módulo viscoso oscila alrededor de los 140°C, presentando las curvas una mayor dispersión que el módulo elástico. Esta dispersión puede ser consecuencia de una pobre reproducibilidad, ya observada por Nakajima y col. (1981b), que puede ser achacada a la presencia de huecos interparticulares, que modifican sensiblemente las medidas. También hay que destacar que el valor del módulo viscoso en el máximo no aumenta con la frecuencia como ocurría con el módulo elástico, sino que ve invertido el orden de acuerdo a su frecuencia en los puntos intermedios: 0.2 Hz < 5 Hz < 1 Hz < 10 Hz. Este hecho podría ser esperable, ya que en polímeros en los que hay presentes enmarañamientos en las cadenas, o un cierto grado de reticulación, el módulo viscoso puede presentar un máximo relativo a frecuencias intermedias (Willey, 1980).

Se ha confirmado (figura 5.4) que todas las curvas de tangente de pérdidas frente a frecuencia se cortan en un punto. Este fenómeno fue descrito por Nijenhuis y Winter (1989). Según dichos autores, la temperatura a la que se produce esta intersección correspondería a la temperatura de gelificación, siendo el valor de la tangente de pérdidas única y exclusivamente función del tipo de gel. En nuestro caso se obtiene una temperatura del orden de 90°C, próxima a la temperatura de transición vítrea del PVC. En cuanto a la evolución de la tangente de pérdidas con la temperatura, es de destacar una marcada dependencia con la frecuencia. Si la frecuencia es elevada, presenta un máximo a bajas temperaturas y después un aumento gradual, poniendo de manifiesto que el módulo viscoso

## **5. Estudio del proceso de gelificación y fusión de los plastisoles de PVC**

---

umenta inicialmente más rápido que el elástico. Posteriormente se invierte la secuencia para volver a presentar el comportamiento inicial a mayores temperaturas. A bajas frecuencias disminuye inicialmente, indicando que el módulo elástico aumenta más que el viscoso durante la gelificación. Sin embargo, cuando el proceso de fusión empieza a tener lugar la tangente de pérdidas comienza a aumentar, lo que indica que el módulo viscoso cobra mayor importancia durante dicho proceso.

En vista de lo expuesto, se puede concluir que la frecuencia de la oscilación no afecta al proceso de gelificación en sí, ya que las temperaturas de inicio de gelificación y de fusión observadas en el módulo elástico no sufren cambios. Sin embargo sí se modifica la magnitud de la propiedad estudiada para cada temperatura sin cambiar la forma de las curvas obtenidas.

Ahora bien, la elección de una frecuencia de oscilación para estudiar la influencia de la formulación sobre el proceso de gelificación no puede realizarse al azar, siendo necesaria la elección de frecuencias de oscilación lo más bajas posibles para simular el proceso industrial (Nakajima y Harrel, 1986). Pero la utilización de frecuencias de oscilación muy bajas conlleva tiempos de medida muy altos, de forma que son necesarias velocidades de calentamiento muy lentas para poder realizar los experimentos. En este sentido, en la bibliografía consultada, se han encontrado experimentos en los que la frecuencia de oscilación empleada comprende desde los 0.1 Hz (Nakajima y col., 1979; Gallego y col., 1987) hasta 1 Hz (Nakajima y Ward, 1983; Nakajima y Kwak, 1991).

### **5.1.2. Influencia de la amplitud de la deformación.**

En la bibliografía consultada aparece un rango relativamente amplio de amplitudes de deformación. Para el estudio de la viscoelasticidad de geles de PDMS, Chambon y Winter (1987) emplearon amplitudes de deformación de 0.01 y frecuencias de oscilación de 0.5 rad/s en un reómetro de platos paralelos. Mendizabal y col. (1992) utilizaron amplitudes de deformación mucho mayores, del

## 5.1. Influencia de las condiciones de medida

orden de 1 con frecuencias de 1 rad/s en un accesorio de cono-plato, con el fin de estudiar los procesos de gelificación y fusión de plastisoles de PVC. Con el mismo fin, Nakajima y Harrel(1986) emplearon amplitudes de deformación de 0.35 con una frecuencia de 1 Hz en un reómetro de platos paralelos de 50 mm de diámetro. García y col. (1990) hicieron uso de un DMTA (análisis dinamo-termo-mecánico), trabajando con amplitudes de deformación de 0.005, 0.002 y 0.008 con frecuencias de 1 Hz para el estudio del comportamiento de las propiedades viscoelásticas de geles de PVC.

En trabajos donde se tratan en profundidad los aspectos más significativos de la viscoelasticidad de los materiales se señala la necesidad de aplicar amplitudes de deformación lo suficientemente pequeñas como para que exista una relación de proporcionalidad entre el esfuerzo aplicado y la deformación, pudiéndose aplicar de esta forma las ecuaciones básicas de la viscoelasticidad lineal (Barnes(1993)). En algunos casos (Whorlow, 1992) se ha señalado que, para ciertos materiales, las deformaciones no deberían sobrepasar el orden del 1%. En este sentido, técnicos de la casa comercial Bohlin indicaron que amplitudes del orden de  $5 \cdot 10^{-3}$  eran adecuadas para el tipo de sustancias a estudiar en el presente trabajo, empleando el accesorio de platos paralelos de 20 mm de diámetro. Por ello, del amplio intervalo de amplitudes de deformación encontradas en la bibliografía, se ha optado por estudiar la influencia de la misma en las medida de las propiedades viscoelásticas: viscosidad compleja, tangente de pérdidas y módulos elástico y viscoso.

### 5.1.2.1. Procedimiento experimental.

Para el estudio de la influencia de la amplitud de la deformación se empleó la misma formulación que en el apartado anterior. Tras preparar el plastisol de igual manera se realizó un ensayo oscilatorio entre 40 y 180°C a 10°C/min, con un accesorio de platos paralelos de 20 mm y un espesor de muestra de 0.7 mm. La frecuencia empleada fue de 1 Hz y las amplitudes de deformación de: 0.05, 0.03, 0.01, 0.008, 0.005, 0.001 y 0.0005.



## 5. Estudio del proceso de gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

### 5.1.2.2. Resultados y discusión.

El comportamiento de la viscosidad compleja, el módulo elástico, el módulo viscoso y la tangente de pérdidas pueden observarse en las figuras 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8.

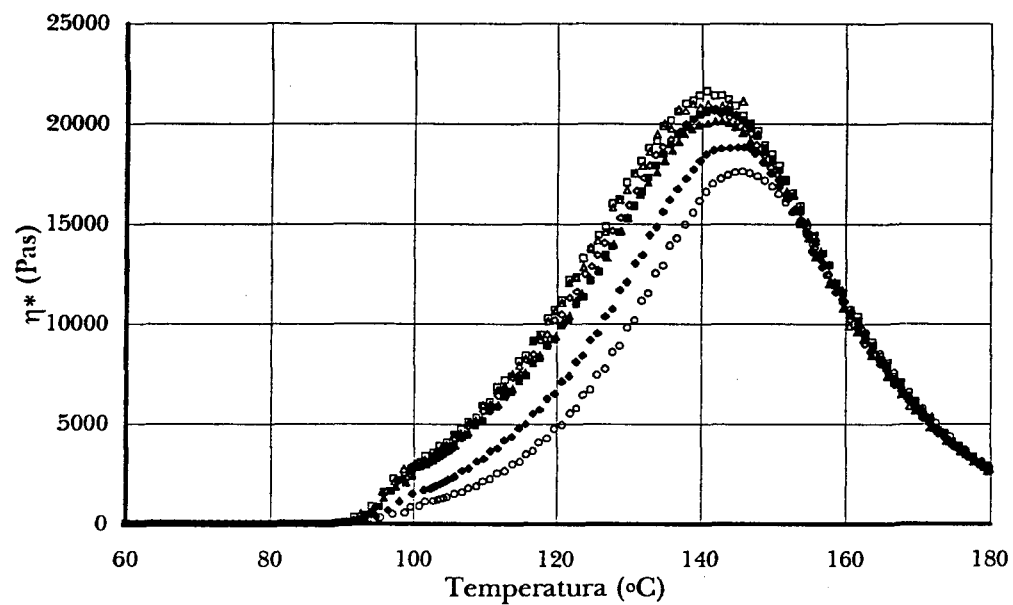


Figura 5.5. Comportamiento de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) con la amplitud de la oscilación:

$\triangle$  0.0005  $\square$  0.001  $\diamond$  0.005  $\blacktriangle$  0.008  $\blacksquare$  0.010  $\blacklozenge$  0.030  $\circ$  0.050.

## 5.1. Influencia de las condiciones de medida

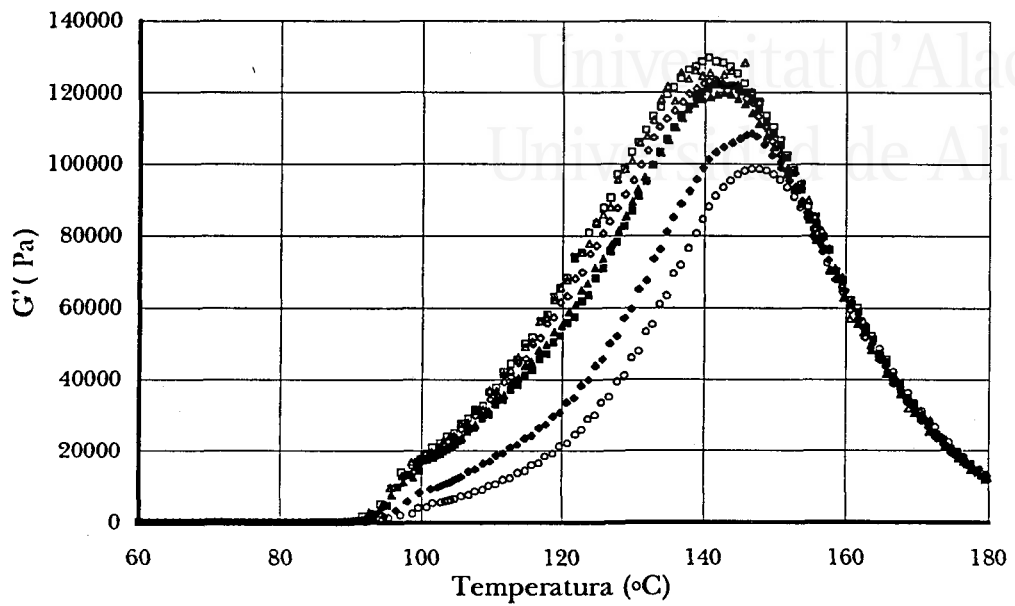


Figura 5.6. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) con la amplitud de la oscilación:

$\triangle$  0.0005  $\square$  0.001  $\diamond$  0.005  $\blacktriangle$  0.008  $\blacksquare$  0.010  $\blacklozenge$  0.030  $\circ$  0.050.

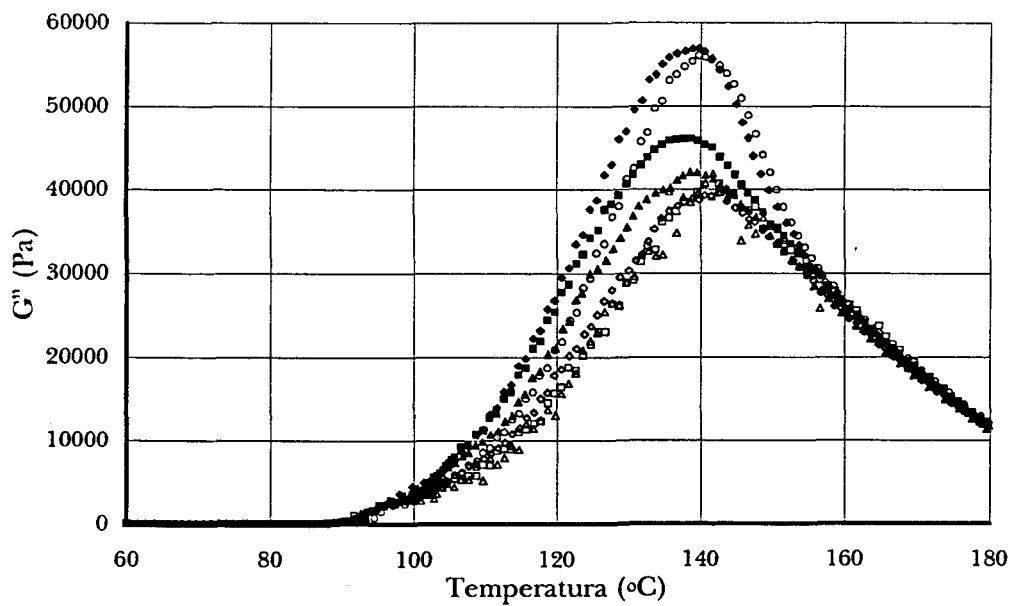


Figura 5.7. Comportamiento del módulo viscoso ( $G''$ ) con la amplitud de la oscilación:

$\triangle$  0.0005  $\square$  0.001  $\diamond$  0.005  $\blacktriangle$  0.008  $\blacksquare$  0.010  $\blacklozenge$  0.030  $\circ$  0.050.

## 5. Estudio del proceso de gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

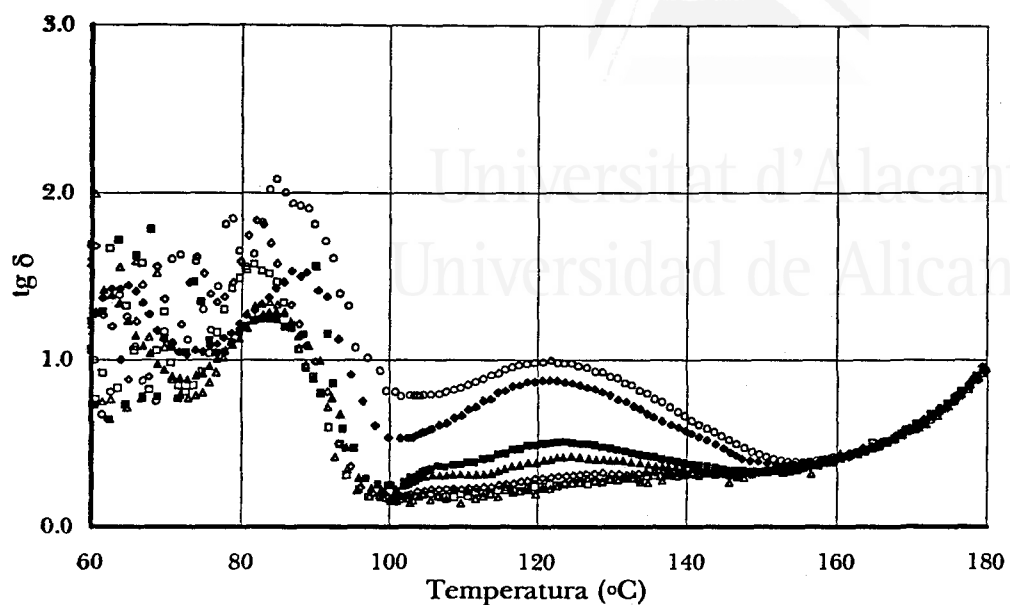


Figura 5.8. Comportamiento de la tangente de pérdidas ( $tg \delta$ ) con la amplitud de la oscilación:  $\triangle$  0.0005  $\square$  0.001  $\diamond$  0.005  $\blacktriangle$  0.008  $\blacksquare$  0.010  $\blacklozenge$  0.030  $\circ$  0.050.

En primer lugar cabe destacar una marcada dependencia de la posición del máximo en las curvas de la viscosidad compleja y del módulo elástico (figuras 5.5 y 5.6) con la amplitud de la deformación. De forma que al aumentar la amplitud de la deformación (hasta 0.03 y 0.05), el máximo se desplaza a mayores temperaturas, posiblemente como consecuencia de que al aumentar la amplitud de la deformación se está dificultando el desarrollo de una estructura en el plastisol. Sin embargo, la posición del máximo del módulo viscoso, que indicaría el inicio de la fusión, es independiente de la deformación aplicada (figura 5.7). Ahora bien su magnitud está notablemente influenciada por esta variable.

Respecto a la tangente de pérdidas (figura 5.8), se puede observar que para amplitudes relativamente bajas (hasta 0.005) las curvas presentan la misma forma, lo cual indica un comportamiento paralelo de ambos módulos; sin embargo, a mayores amplitudes de deformación comienza a aparecer un máximo aproximadamente a 130 °C que se hace más patente al aumentar la amplitud de la deformación, indicando que a dicha temperatura los módulos presentan cada vez mayores diferencias. A pesar del desplazamiento, la disminución sufrida por la tangente de pérdidas debido al inicio de la gelificación apenas modifica su

## 5.1. Influencia de las condiciones de medida

posición, indicando que ésta comienza aproximadamente a la misma temperatura en todos los casos.

Por ello, sería aconsejable, en principio, el empleo de amplitudes de deformación lo más bajas posible, ya que en estas condiciones los procesos de gelificación y de fusión apenas se ven modificados. Sin embargo, el empleo de bajas amplitudes de deformación conlleva un aumento de la dispersión en los datos obtenidos y por tanto en el error cometido en la medida de dicha amplitud. Por lo tanto hay que buscar una solución de compromiso, entre las altas amplitudes de deformación y las bajas, que nos lleva a la conclusión de que la amplitud recomendada (0.005) es un valor razonable.

### 5.1.3. Influencia de la velocidad de calefacción.

#### 5.1.3.1. Procedimiento experimental.

En este apartado se ha estudiado la influencia de la velocidad de calefacción sobre los datos de viscosidad compleja, tangente de pérdidas y módulos elástico y viscoso.

Se ha empleado la misma formulación que en los dos casos anteriores. Una vez obtenida la mezcla, y desgasificada con una bomba de vacío, el plastisol obtenido fue calentado desde 40°C hasta 180°C a velocidades de calefacción de 5, 10 y 15°C/min. Al igual que en los apartados anteriores se empleó un accesorio de platos paralelos de 20 mm con un espaciado entre platos de 0.7 mm en un ensayo de oscilación con frecuencia de 1 Hz, siendo la amplitud de la deformación de 0.005.

#### 5.1.3.2. Resultados y discusión.

Analizando la viscosidad compleja (figura 5.9), el módulo elástico (figura 5.10), el módulo viscoso (figura 5.11) y la tangente de pérdidas (figura 5.12) a

## 5. Estudio del proceso de gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

varias velocidades de calefacción, destaca el desplazamiento hacia temperaturas menores del proceso de gelificación al reducir la velocidad de calentamiento. Este comportamiento es el esperado, ya que la gelificación supone la difusión del plastificante en el interior de las partículas de resina, dependiendo este proceso de la temperatura y del tiempo (Wang y Chen, 1991), lo cual justifica que a velocidades de calefacción bajas la gelificación se produzca a menores temperaturas que a velocidades mayores.

Por otra parte, también destacan la mayor viscosidad y mayores módulos alcanzados por los plastisoles sometidos a velocidades de calentamiento más bajas, cosa que era de esperar, ya que se ha dado más tiempo para que se llevara a cabo la gelificación.

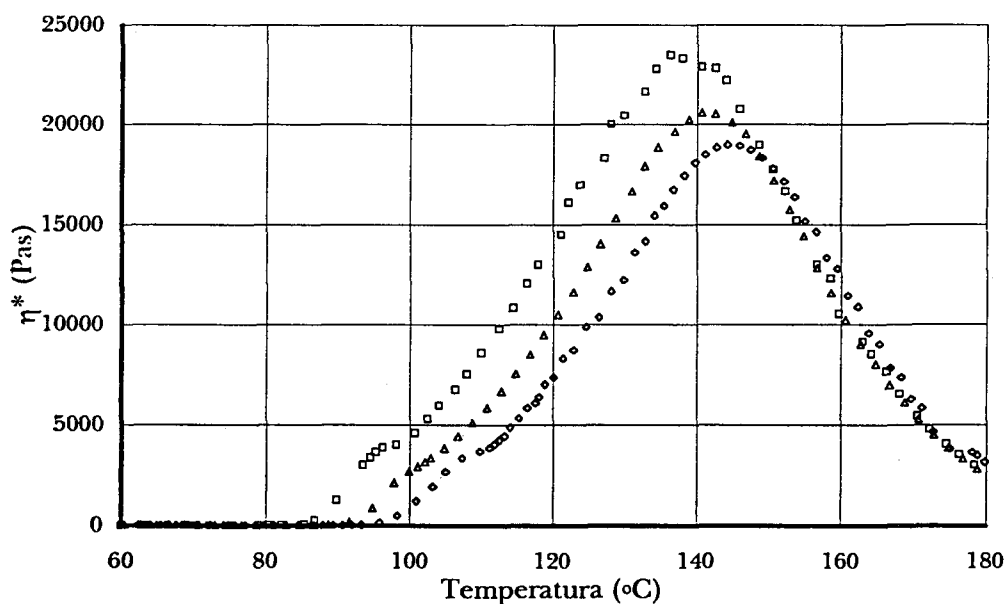


Figura 5.9. Comportamiento de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) con la velocidad de calentamiento: □ 5 °C/min △ 10 °C/min ◇ 15 °C/min.

## 5.1. Influencia de las condiciones de medida

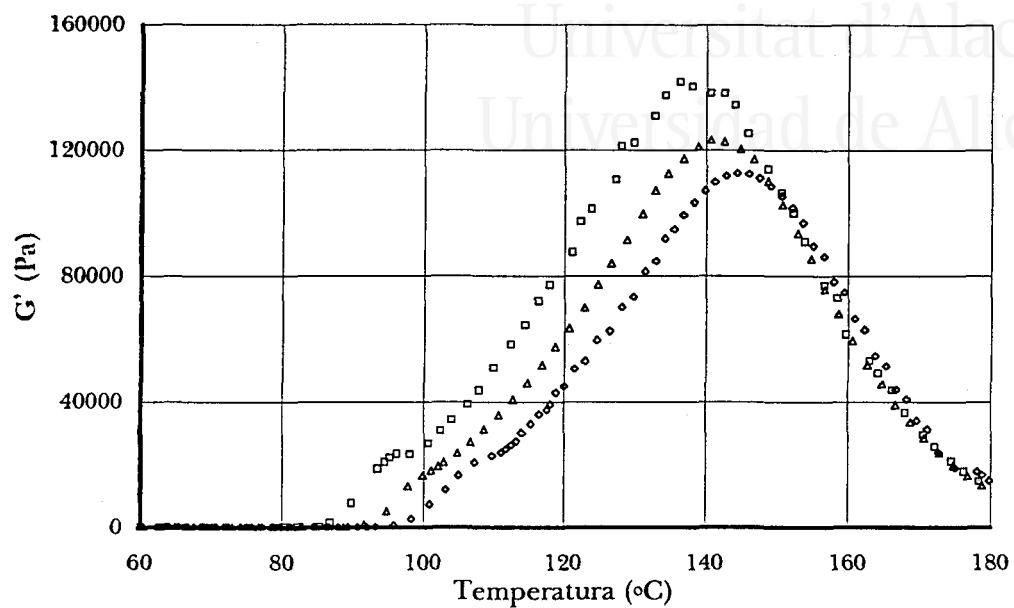


Figura 5.10. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) con la velocidad de calentamiento:

□ 5 °C/min △ 10 °C /min ◇ 15 °C /min.

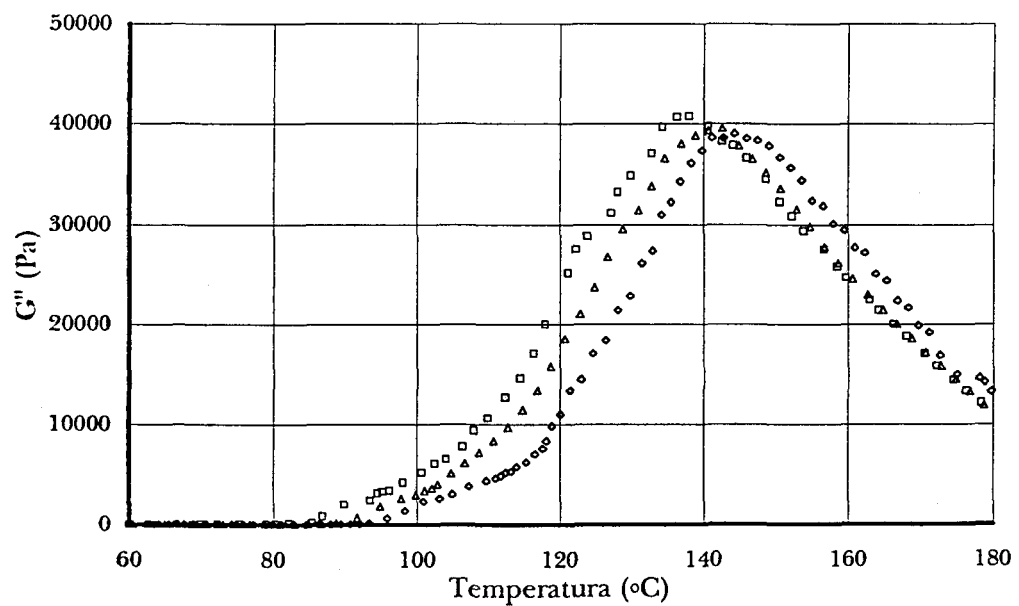


Figura 5.11. Comportamiento del módulo viscoso ( $G''$ ) con la velocidad de calentamiento:

□ 5 °C/min △ 10 °C /min ◇ 15 °C /min.

## 5. Estudio del proceso de gelificación y fusión de los plastisoles de PVC

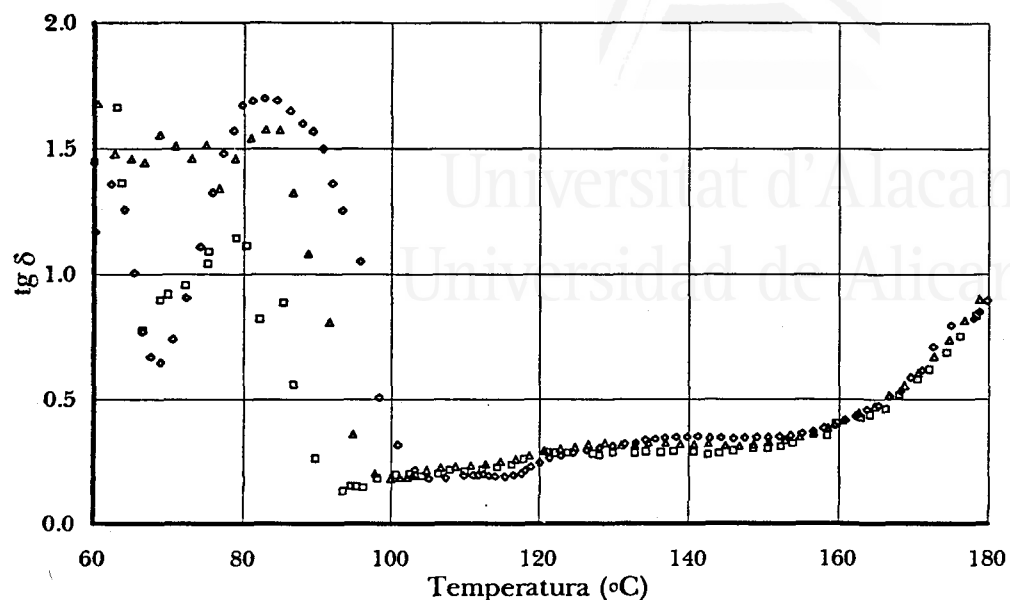


Figura 5.12. Comportamiento de la tangente de pérdidas ( $\text{tg } \delta$ ) con la velocidad de calentamiento:  $\square$  5 °C/min  $\triangle$  10 °C/min  $\diamond$  15 °C/min.

En la figura 5.12 se muestra la tangente de pérdidas en función de la temperatura, donde se puede observar como el inicio de la gelificación se ve desplazada a menores temperaturas al disminuir la velocidad de calentamiento.

### 5.2. INFLUENCIA DEL TIPO DE FORMULACIÓN.

El comportamiento de la gelificación y la fusión de los plastisoles depende, entre otras variables, de la composición de los mismos, por lo que en este apartado se estudiará este aspecto.

#### 5.2.1. Influencia del tipo de plastificante.

##### 5.2.1.1. Procedimiento experimental.

Para analizar la influencia del tipo de plastificante en las propiedades de gelificación y fusión, se han empleado los plastificantes DHP, DOP, DINP y DIDP, utilizando la siguiente formulación:

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

Composición	
ETINOX 450	100 phr
Plastificante	64 phr
ASUA 656 T2	6.4 phr

Los componentes arriba indicados fueron mezclados, obteniendo un plastisol que fue desgasificado. Posteriormente se aplicó un ensayo de oscilación en las siguientes condiciones: frecuencia 1 Hz, amplitud de deformación 0.005, accesorio de platos paralelos de 20 mm de diámetro y espesor de muestra de 0.7 mm. Los diferentes plastisoles fueron calentados desde 40°C hasta 180°C empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

## 5.2.1.2. Resultados y discusión.

El comportamiento de los módulos y de la tangente de pérdidas para los plastisoles empleados se observan en las figuras 5.13, 5.14, 5.15.

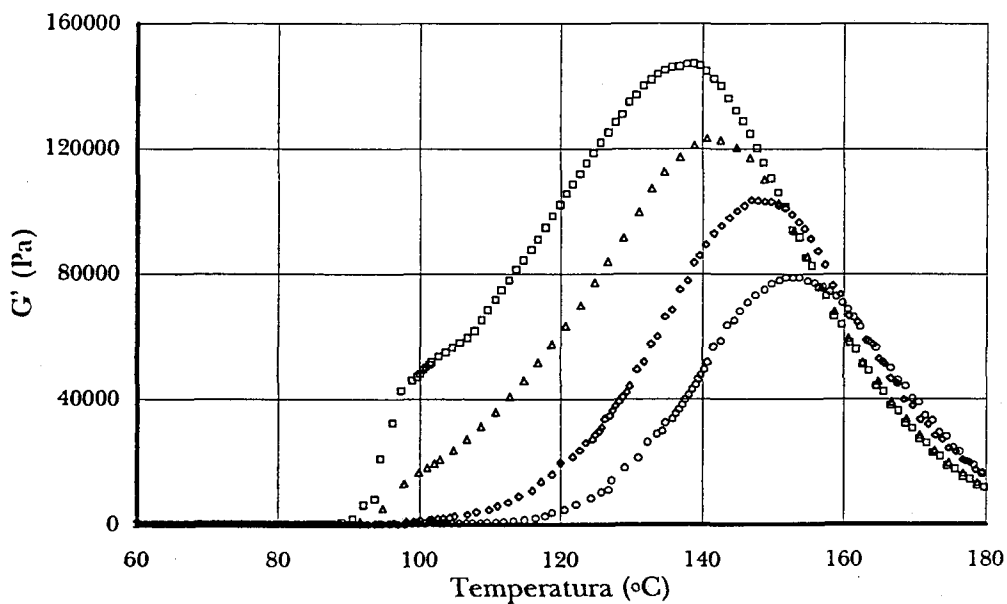


Figura 5.13. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) de plastisoles con:

□ DHP, △ DOP, ◇ DINP y ○ DIDP.



**5. Estudio del proceso de gelificación y fusión de los plastisoles de PVC**

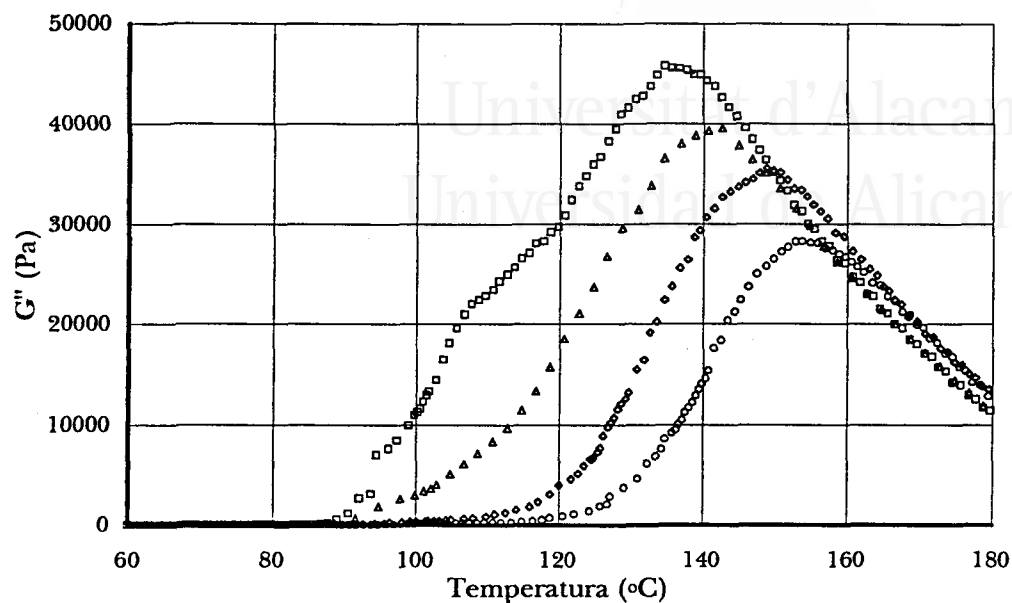


Figura 5.14. Comportamiento del módulo viscoso ( $G''$ ) de plastisoles con:  
 $\square$  DHP,  $\triangle$  DOP,  $\diamond$  DINP y  $\circ$  DIDP.

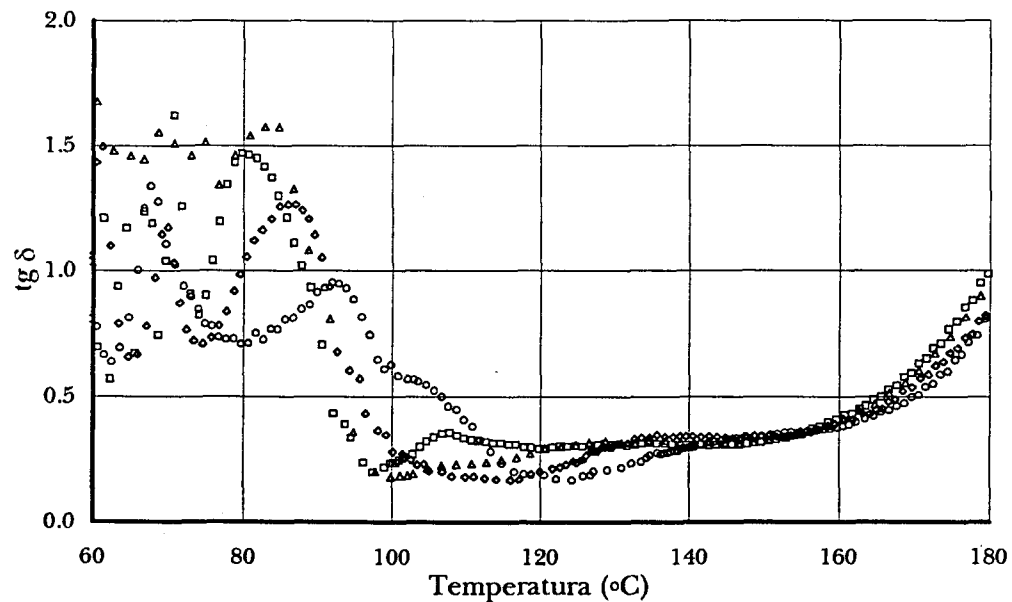


Figura 5.15. Comportamiento de la tangente de pérdidas ( $\text{tg } \delta$ ) de plastisoles con:  
 $\square$  DHP,  $\triangle$  DOP,  $\diamond$  DINP y  $\circ$  DIDP.

En las figuras 5.13 y 5.14 se muestra el comportamiento de ambos módulos, en los que se observa un adelantamiento de los procesos de gelificación y de fusión al disminuir el tamaño de la cadena alquílica de los plastificantes. Por otra parte, se

puede observar que se alcanzan mayores módulos al aumentar la compatibilidad entre el plastificante y la resina.

La tangente de pérdidas (figura 5.15) disminuye, para cada plastificante, en el mismo orden que siguen las curvas de los módulos. Aparte de este hecho, cabe destacar la presencia de un máximo o plateau en estas curvas, que aumenta de magnitud y se desplaza a temperaturas más bajas al emplear plastificantes más compatibles, y que indicaría mayores diferencias en los comportamientos de los módulos elástico y viscoso.

Según los comportamientos observados en las figuras anteriores (figuras 5.13-5.15), es posible establecer un orden de compatibilidad entre el PVC y la resina de acuerdo a la temperatura a la que concluye la gelificación. Los valores de las temperaturas a las que los módulos elástico y viscoso alcanzan un valor máximo, junto con valores de parámetros de solubilidad calculados a partir de la ecuación de Small (Enciclopedia del PVC, 1986), figuran en la tabla 5.1:

Tabla 5.1. Valores de temperaturas donde se alcanzan valores de módulos máximos.

	T <sup>a</sup> para G' max. (°C)	G' <sup>max</sup> (Pa)	T <sup>a</sup> para G'' max (°C)	G'' <sup>max</sup> (Pa)	Parám. de sol. $\delta$ (cal <sup>1/2</sup> ml <sup>-1/2</sup> )
<b>DHP</b>	138.8	1.47 10 <sup>5</sup>	135	4.50 10 <sup>4</sup>	9.03
<b>DOP</b>	142.6	1.23 10 <sup>5</sup>	142.6	3.95 10 <sup>4</sup>	8.88
<b>DINP</b>	150.0	1.03 10 <sup>5</sup>	149.7	3.51 10 <sup>4</sup>	8.84
<b>DIDP</b>	153.7	7.87 10 <sup>4</sup>	153.7	2.81 10 <sup>4</sup>	8.77

A la vista de los resultados de la tabla 5.1, y teniendo en cuenta que el parámetro de solubilidad del PVC es 9.7, se concluye que una mayor compatibilidad entre el PVC y la resina se traduce en un adelantamiento de los procesos de gelificación y fusión, así como en valores de módulos más altos, como consecuencia de una disolución más rápida del polímero (Nakajima y Kwak; 1991). Por esta

## **5. Estudio del proceso de gelificación y fusión de los plastisoles de PVC**

---

razón, el orden de compatibilidad, como el de velocidad del proceso de gelificación y fusión, es el siguiente:

DHP > DOP > DINP > DIDP

Para los plastificantes de mayor compatibilidad con la resina (en nuestro caso DHP) se observa mayores diferencias en los comportamientos entre los dos módulos, tanto en los valores en los máximos, como en las temperaturas a las que éstos tienen lugar. Dichas diferencias en los comportamientos ya han sido observadas con anterioridad (Nakajima y Kwak, 1991; Marcilla y García, 1996b), debiéndose a una distinta manera de reflejar los procesos de gelificación y de fusión.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

### 5.2.2. Influencia del tipo de resina.

#### 5.2.2.1. Procedimiento experimental.

Para ver la influencia del tipo de resina en las propiedades de gelificación y fusión, se han empleado las resinas indicadas en el apartado correspondiente a materiales, con la siguiente formulación:

	Composición
Resina de PVC	100 phr
DOP	64 phr
ASUA 656 T2	6.4 phr

Los componentes arriba indicados, fueron mezclados, obteniendo un plastisol que fue desgasificado. Posteriormente se realizó un ensayo de oscilación en las siguientes condiciones: frecuencia 1 Hz, una amplitud de deformación 0.005, accesorio de platos paralelos de 20 mm de diámetro y espesor de muestra de 0.7 mm. Los diferentes plastisoles fueron calentados desde 40°C hasta 180°C empleando una velocidad de calentamiento de 10°C /min.

#### 5.2.2.2. Resultados y discusión

Con las resinas empleadas se puede estudiar:

- La influencia del peso molecular, utilizando resinas con parecida distribución de tamaños de partícula (las resinas MIRVYL poseen distribuciones de tamaños de partícula muy parecidas).
- La influencia del tamaño de partículas, estudiando el comportamiento de las resinas ETINOX e HISPAVIC, que poseen distribuciones de tamaños de partículas distintas y algunos pesos moleculares parecidos.

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

La tabla 5.2 muestra los pesos moleculares y la fracción de partículas finas por debajo de  $1.25 \mu\text{m}$  ( $F_{1.25}$ ) para cada una de las resinas empleadas.

*Tabla 5.2. Información acerca de los pesos moleculares y distribución de tamaños de partícula de las resinas empleadas*

Resina	Mw / Valor K	$F_{1.25}$
ETINOX 430	108000 / 72	72 %
ETINOX 440	121100 / 75	24 %
ETINOX 450	101600 / 67	18 %
HISPAVIC 367 1	101300 / 67	79 %
HISPAVIC 3672	/ 67	38 %
HISPAVIC 373	111000 / 73	100 %
MIRVYL 1172	101900 / 68	67 %
MIRVYL 1302	110300 / 71	62 %
MIRVYL 1702	144400 / 80	60 %

En los apartados siguientes se estudia la influencia de ambos factores.

### 5.2.2.2.1. Influencia del peso molecular

Se han empleado las resinas MIRVYL 1172, 1302 y 1702, así como mezclas al 50% .

Con cada una de las resinas, o mezcla de resinas, se obtuvieron los plastisoles correspondientes a los que se les aplicó el ensayo de oscilación descrito anteriormente. Los resultados obtenidos se observan en las figuras 5.16, 5.17 y 5.18.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

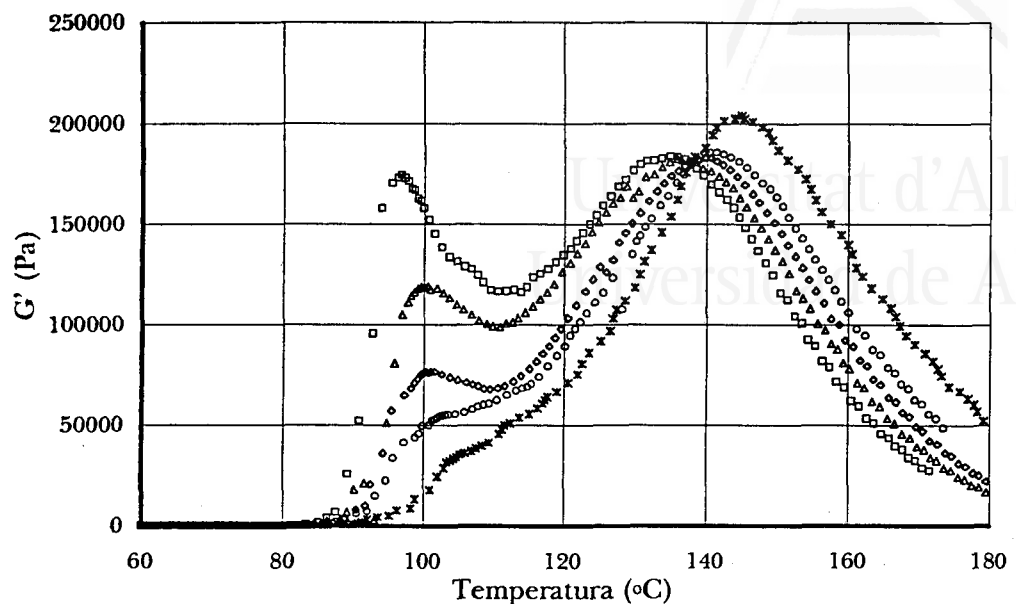


Figura 5.16. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) para plastisoles con resinas MIRVYL, de similar tamaño de partícula y distinto peso molecular:  $\square$  M1172 (101900)  
 $\triangle$  M1172 - M1302  $\diamond$  M1302 (110300)  $\circ$  M1302 - M1702  $*$  M1702 (144400).

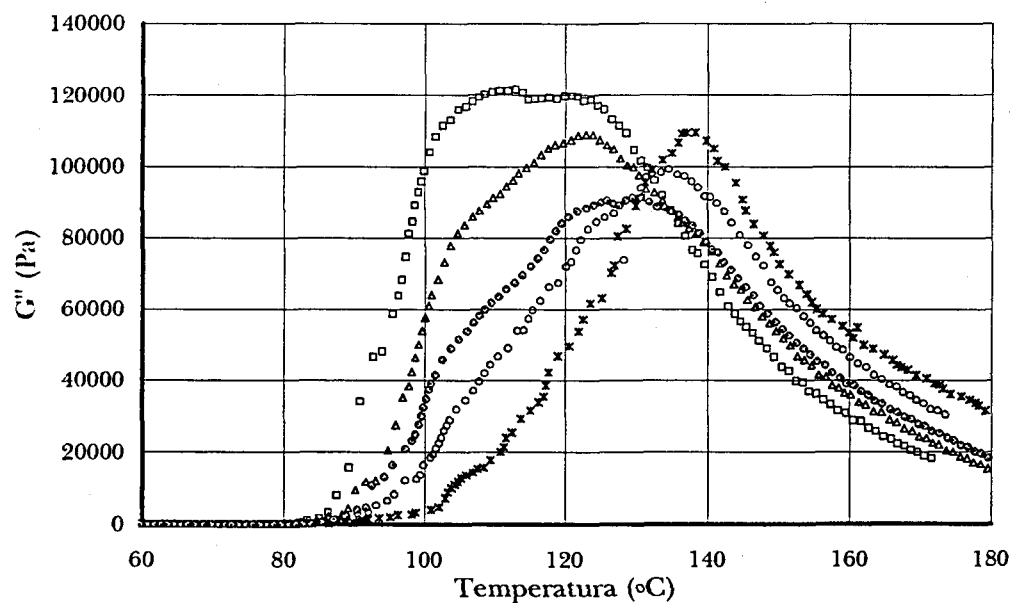


Figura 5.17. Comportamiento del módulo viscoso ( $G''$ ) para plastisoles con resinas MIRVYL, de similar tamaño de partícula y distinto peso molecular:  $\square$  M1172 (101900)  
 $\triangle$  M1172 - M1302  $\diamond$  M1302 (110300)  $\circ$  M1302 - M1702  $*$  M1702 (144400).

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

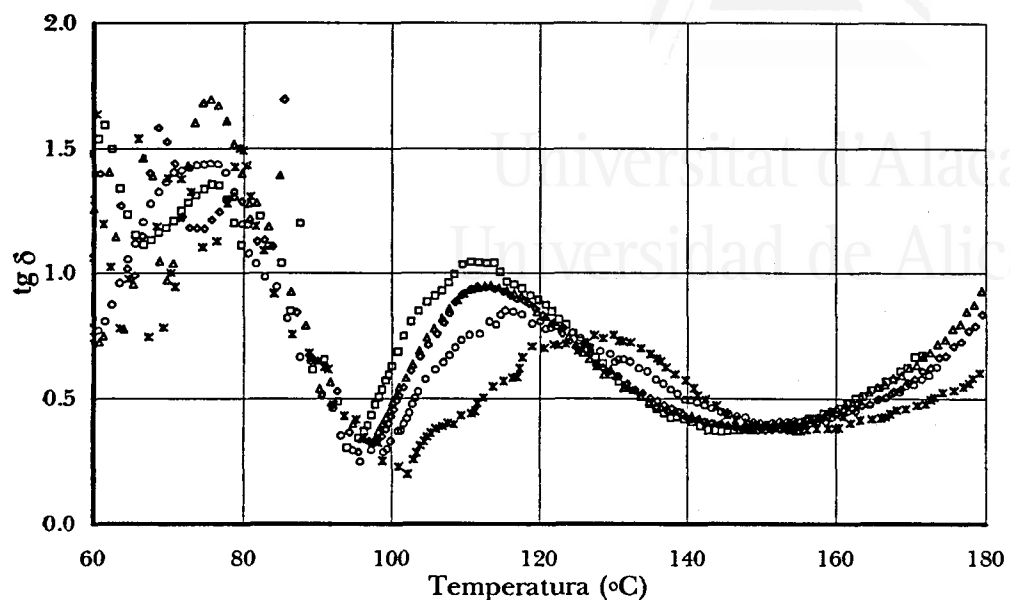


Figura 5.18. Comportamiento de la tangente de pérdidas ( $tg \delta$ ) para plastisoles con resinas MIRVYL, de similar tamaño de partícula y distinto peso molecular:  $\square$  M1172 (101900)  $\triangle$  M1172 - M1302  $\diamond$  M1302(110300)  $\circ$  M1302 - M1702  $*$  M1702 (144400).

En primer lugar destaca, como en los casos anteriores, una diferencia clara en el comportamiento del módulo elástico y viscoso en los plastisoles empleados, reflejándose claramente este hecho en la presencia de un máximo en las curvas del comportamiento de la tangente de pérdidas (figura 5.18).

Estudiando las figuras 5.16-5.18, se observa que la velocidad de gelificación, relacionada con el aumento producido en los módulos, es mayor en aquellas resinas con menor peso molecular, fenómeno ya observado por varios investigadores (Nakajima y Ward, 1983; Wang y Chen, 1991). Este hecho es justificable desde el punto de vista de que una disminución en el peso molecular de la resina supone una mejor solvatación y disolución de la misma por el plastificante. Por otra parte, también se ha observado que esta tendencia sigue el orden de acuerdo a la temperatura de transición vítrea de la resina empleada, es decir la resina con menor temperatura de transición vítrea (MIRVYL 1172, cuya  $T_g = 88.1^\circ\text{C}$ ) gelifica antes. Esta misma secuencia se observa en la figura 5.18, donde la tangente de pérdidas de

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

aquellos plastisoles cuya resina posee menor peso molecular comienza a disminuir antes.

Respecto al diferente comportamiento de los dos módulos (figuras 5.16 y 5.17) se observa la misma tendencia que la encontrada en el apartado anterior, es decir, cuanto antes se produce la gelificación mayores son las diferencias entre ambos módulos.

Por otra parte se ha observado que, cuando la fusión ha cobrado importancia (aproximadamente a 170°C), los valores de los módulos son mayores cuanto mayor es el peso molecular de la resina, ya que en este punto las cristalitas están prácticamente fundidas y el sistema es altamente amorfo (Nakajima y Ward, 1983). Si se emplean mezclas de resinas, el valor del módulo es un valor medio entre los módulos alcanzados por cada resina independientemente. Esto se refleja en los resultados obtenidos para las resinas y mezclas empleadas, en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Valores de módulos a 170°C.

Resina empleada	G' (Pa)	G'' (Pa)
M1172	2.86 10 <sup>4</sup>	1.39 10 <sup>4</sup>
M1302	3.77 10 <sup>4</sup>	2.39 10 <sup>4</sup>
M1702	4.72 10 <sup>4</sup>	2.72 10 <sup>4</sup>
M1172-M1302	6.05 10 <sup>4</sup>	3.35 10 <sup>4</sup>
M1302-M1702	8.58 10 <sup>4</sup>	4.15 10 <sup>4</sup>

### 5.2.2.2.2 Influencia de la distribución de tamaños de las partículas

Para el estudio de la influencia de la distribución de tamaños de partícula en el comportamiento de los plastisoles se han empleado, en primer lugar, resinas de valor K (o peso molecular) muy próximo: H3671, H3672 y E450. La principal diferencia entre dichas resinas es la distribución de tamaños de partícula, ya que la



## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

proporción de partículas finas disminuye según la secuencia  $H3671 > H3672 > E450$ , aunque todas ellas presentan distribuciones binodales.

Por otra parte, también se dispone de resinas con pesos moleculares mayores y distribuciones de tamaños de partículas distintos: E430, E440 y H373, en las que el valor  $K$  aumenta de la siguiente forma:  $E430 < H373 < E440$ . De estas resinas la E430 y la E440 son claramente binodales y la H373 monododal, con tamaños de partícula relativamente bajos.

Aplicando el ensayo de oscilación en las condiciones descritas anteriormente, se han obtenido los resultados que se reflejan en las figuras 5.19 - 5.24.

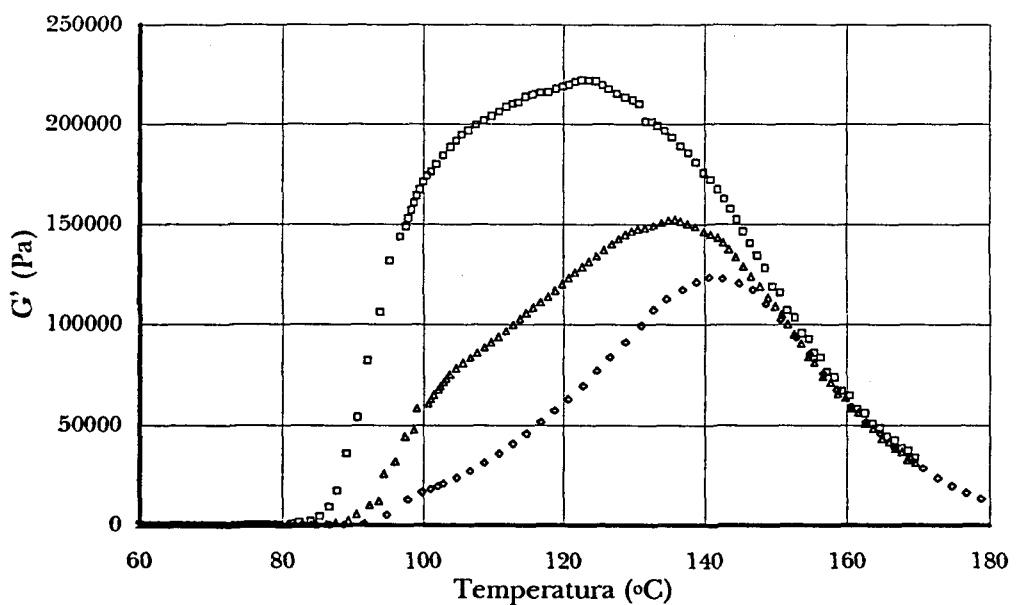


Figura 5.19. Módulo elástico de plastisoles con resinas de valor  $K$  67 y distinta fracción de partículas finas: □ H3671 ( $F_{1,25}=79\%$ ) △ H3672 ( $F_{1,25}=38\%$ ) ◇ E450 ( $F_{1,25}=24\%$ ).

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

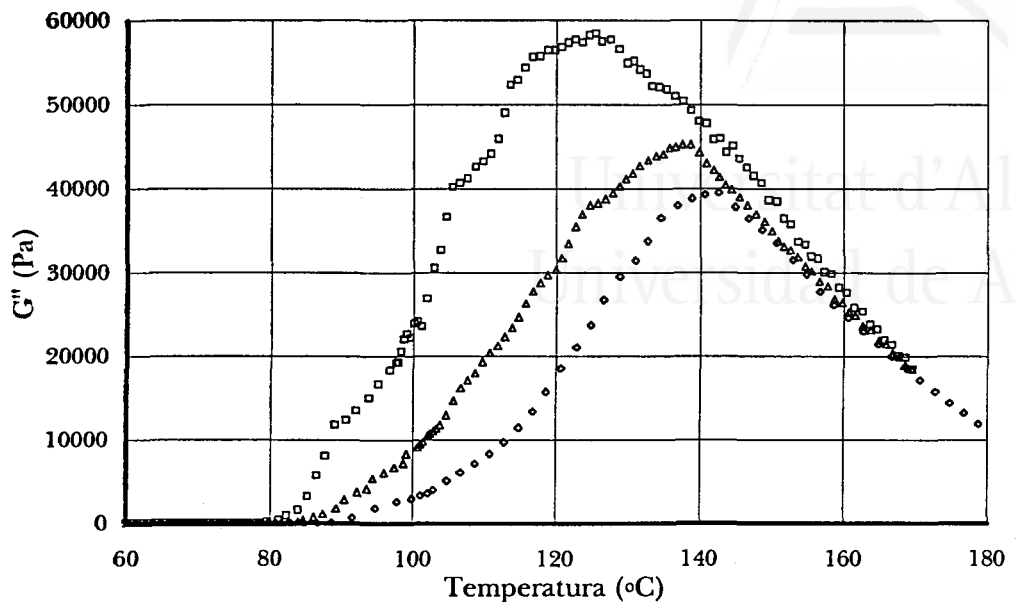


Figura 5.20. Módulo viscoso de plastisoles con resinas de valor K 67 y distinta fracción de partículas finas:  $\square$  H3671 ( $F_{1,25}=79\%$ )  $\triangle$  H3672 ( $F_{1,25}=38\%$ )  $\diamond$  E450 ( $F_{1,25}=24\%$ ).

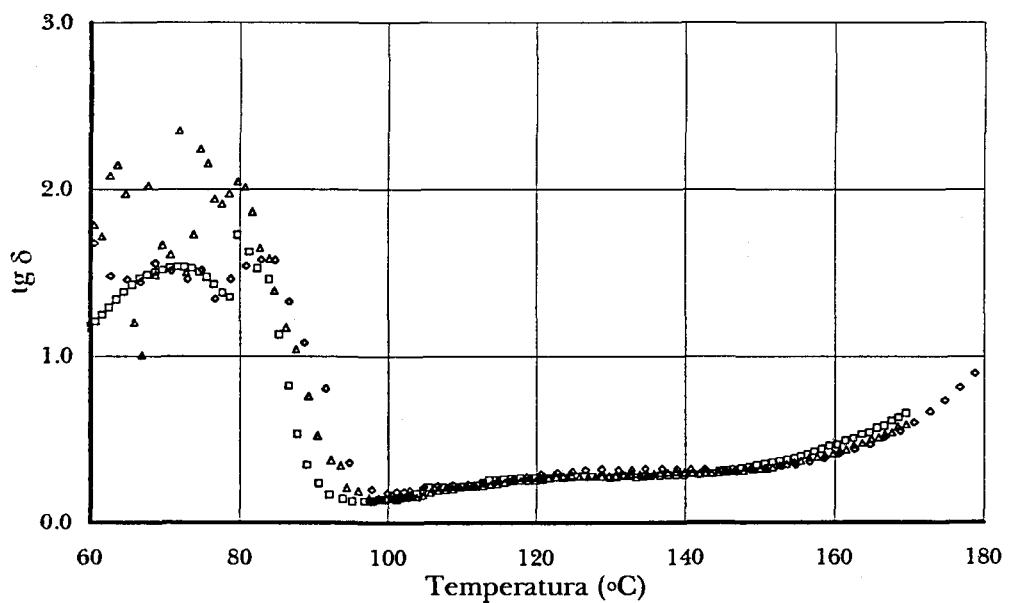


Figura 5.21. Tangente de pérdidas de plastisoles con resinas de valor K 67 y distinta fracción de partículas finas:  $\square$  H3671 ( $F_{1,25}=79\%$ )  $\triangle$  H3672 ( $F_{1,25}=38\%$ )  $\diamond$  E450 ( $F_{1,25}=24\%$ ).

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

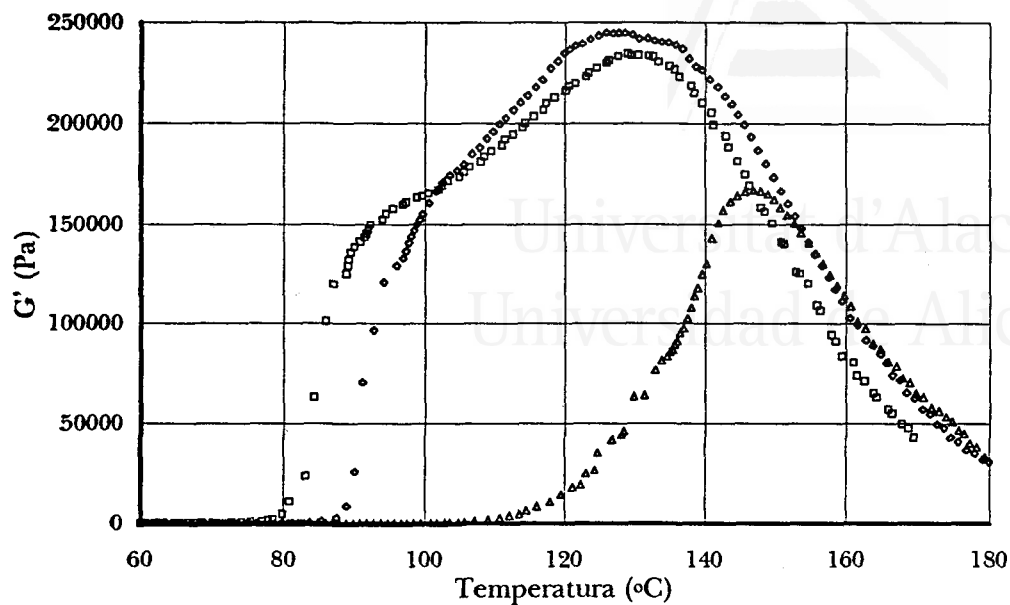


Figura 5.22. Módulo elástico de plastisoles con resinas de distinto valor  $K$  y fracción de partículas finas:  $\square$  E430 ( $K=72$ ,  $F_{1.25}=100\%$ )  $\triangle$  E440 ( $K=75$ ,  $F_{1.25}=24\%$ )  $\diamond$  H373 ( $K=73$ ,  $F_{1.25}=72\%$ ).

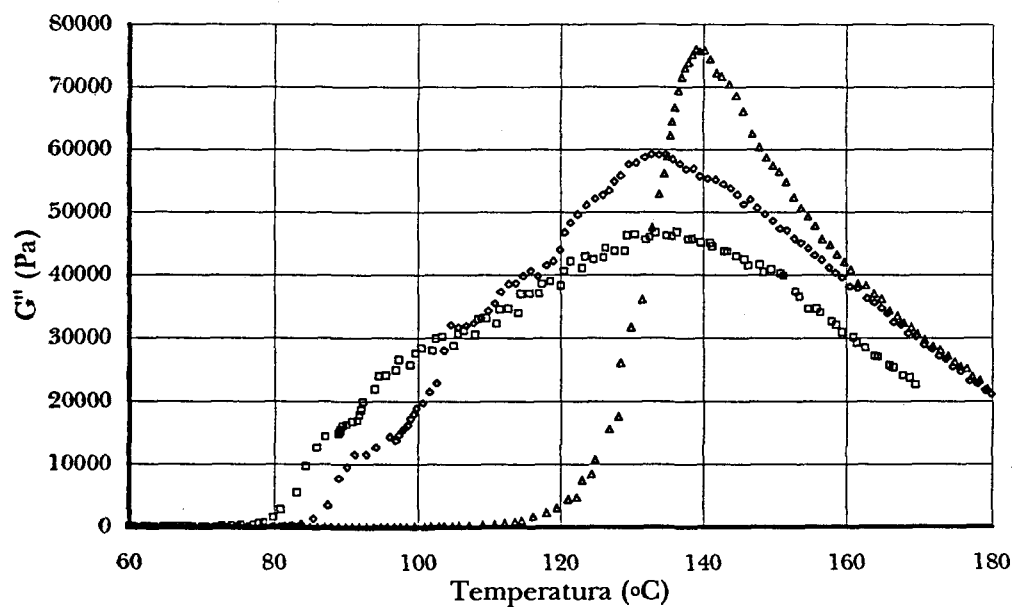


Figura 5.23. Módulo viscoso de plastisoles con resinas de distinto valor  $K$  y fracción de partículas finas:  $\square$  E430 ( $K=72$ ,  $F_{1.25}=100\%$ )  $\triangle$  E440 ( $K=75$ ,  $F_{1.25}=24\%$ )  $\diamond$  H373 ( $K=73$ ,  $F_{1.25}=72\%$ ).

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

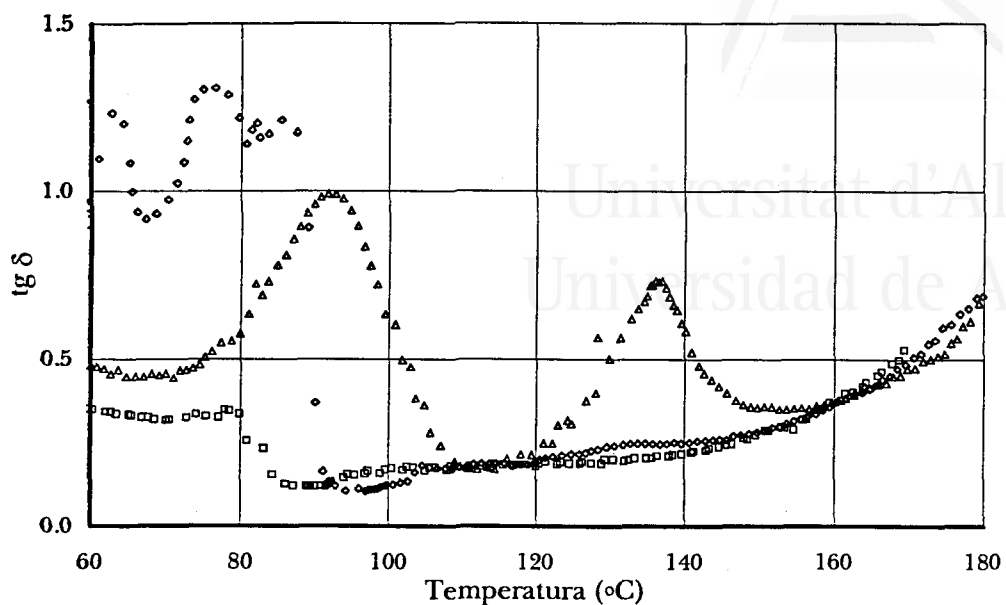


Figura 5.24. Tang. de pérdidas de plastisoles con resinas de distinto valor  $K$  y fracción de partículas finas:  $\square$  E430 ( $K=72$ ,  $F_{1.25}=100\%$ )  $\triangle$  E440 ( $K=75$ ,  $F_{1.25}=24\%$ )  $\diamond$  H373 ( $K=73$ ,  $F_{1.25}=72\%$ ).

Los resultados obtenidos con las resinas de valor  $K$  67, tanto para los módulos (figuras 5.19 y 5.20), como para la tangente de pérdidas (figura 5.21) muestran el comportamiento esperable: la velocidad de la gelificación aumenta al disminuir el tamaño de partícula, adelantándose dicho proceso como una consecuencia de una mejor absorción del plastificante (Nakajima y Harrel, 1986). Por otra parte, los módulos desarrollados son mucho más elevados para aquellos plastisoles con resinas de partículas más finas (Nakajima y col., 1981b), debido a que las partículas pequeñas establecen mayores interacciones entre sí que las grandes y a que se disuelven más rápidamente en el plastificante.

Respecto a las otras resinas estudiadas (figuras 5.22-5.24) destaca en primer lugar el comportamiento de la resina E440, cuyo plastisol presenta un aumento en los módulos (figuras 5.22 y 5.23) a temperaturas mucho mayores que las otras resinas, como consecuencia de que los procesos de gelificación se ven dificultados. Esta resina posee el mayor peso molecular y la distribución de tamaños de partículas de mayor tamaño. Otro hecho a destacar de los plastisoles obtenidos a partir de dicha resina es la presencia de un máximo en la curva de la tangente de

## **5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC**

---

pérdidas (figura 5.24) a temperaturas superiores a la gelificación, que indica una marcada diferencia en el comportamiento de ambos módulos.

En cuanto a las resinas E430 y H373, el comportamiento de ambos módulos es similar, no observándose por tanto en la curva de la tangente de pérdidas ningún máximo (figura 5.24). De esta forma, los plastisoles obtenidos a partir de la resina E430 adelantan, como era de esperar, el proceso de gelificación respecto a la H373, debido a que la primera posee un menor peso molecular. Por otra parte, los valores alcanzados por la resina HISPAVIC 373, cuando la gelificación se ha iniciado, son mayores, como consecuencia de que el gel originado posee mayor peso molecular.

Finalmente, comparando las figuras correspondientes a las resinas de valor K 67 (E450, H3671, H3672) con las de valor K 73-75 (figuras 5.19-5.24), se observa que las resinas ETINOX 430 e HISPAVIC 373, aún teniendo mayores pesos moleculares, sufren procesos de gelificación muy próximos a los de las resinas ETINOX 450, HISPAVIC 3671 y HISPAVIC 3672. Esta "alteración" en el orden esperable de acuerdo al peso molecular se justifica por el hecho que las resinas HISPAVIC 373 y ETINOX 430 poseen importantes fracciones de partículas finas que favorecen los procesos de gelificación y de fusión, haciendo que aparezcan éstos a menores temperaturas.

**5.2.3. Influencia de la concentración de plastificante**

En el presente apartado se va a estudiar la influencia de la concentración de plastificante en los procesos de gelificación y fusión de los plastisoles de PVC a partir de tres plastificantes (DOP, DINP y DIDP) y cinco resinas comerciales. Los resultados obtenidos en este apartado servirán para la validación del modelo teórico propuesto para explicar los cambios sufridos por el plastisol durante los procesos de gelificación y fusión.

**5.2.3.1. Procedimiento experimental**

Para el estudio de la influencia de la concentración de plastificante se han seleccionado cinco resinas, entre las anteriormente estudiadas, debido a sus especiales características:

- E450, resina de valor K 67 (cuyo peso molecular es 101.600), con una distribución de partículas primarias bimodal.
- H3671, resina de valor K 67 (cuyo peso molecular es 101.300), con una distribución de partículas primarias bimodal, pero con mayor fracción de partículas finas que la anterior.
- H373, resina de valor K 73 (cuyo peso molecular es de 111.000), y con una distribución de partículas primarias monomodal)
- M1172, resina de valor K 68, (cuyo peso molecular es 101.900), y con una distribución de tamaños de partículas primarias ancha.
- E440, resina de valor K 75 (cuyo peso molecular es el más elevado: 121.000), con una distribución de tamaños de partícula bimodal, pero con menor proporción de partículas finas que las dos primeras.

Conjuntamente con estas resinas se han empleado en la preparación de los plastisoles tres plastificantes con distinto poder solvatante: DOP, DINP y DIDP.

## **5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC**

---

En todos los casos se ha empleado el estabilizante térmico ASUA 656 T-2, en la proporción de 6.4 phr, junto con las resinas y los plastificantes anteriormente indicados, en proporciones comprendidas entre 45 phr y 80 phr. Todos los componentes fueron mezclados, obteniendo un plastisol que fue desgasificado a continuación. Posteriormente se aplicó un ensayo de oscilación de frecuencia 1 Hz, con una amplitud de deformación de 0.005, empleando un accesorio de platos paralelos de 20 mm de diámetro y un espesor de muestra de 0.7 mm. Los diferentes plastisoles fueron calentados desde 40°C hasta 180°C empleando una velocidad de calentamiento de 10°C /min.

### **5.2.3.2. Resultados y discusión.**

A continuación se comenta el comportamiento descrito por los plastisoles obtenidos a partir de cada una de las resinas y los plastificantes empleados en cinco concentraciones distintas.

#### **A) Resina ETINOX 450 (E450).**

El comportamiento de los plastisoles a partir de la resina ETINOX 450 y los plastificantes DOP, DINP y DIDP se puede observar en las figuras 5.25-5.27, donde se representa el módulo elástico y viscoso frente a la temperatura para las distintas concentraciones utilizadas.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

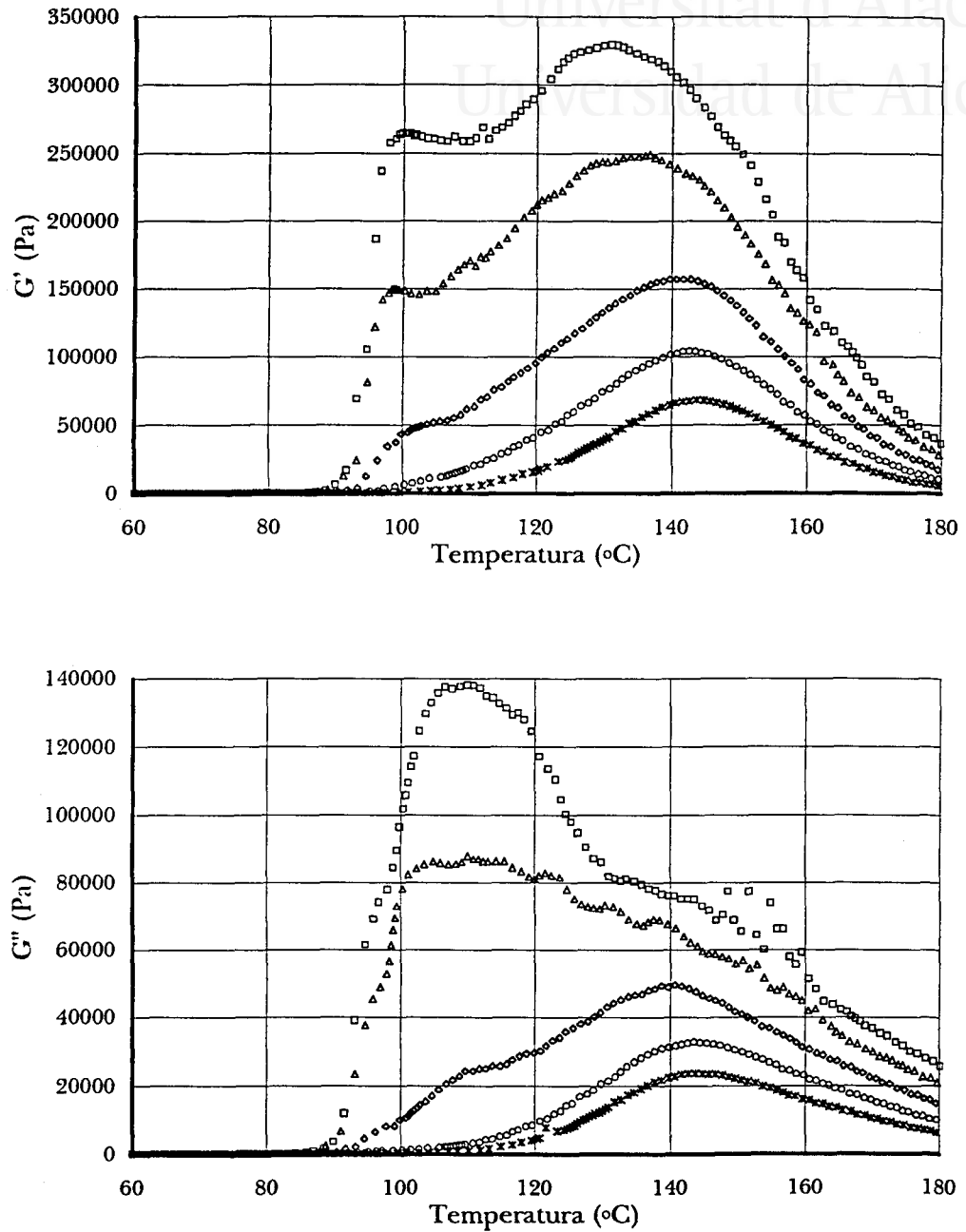


Figura 5.25. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) de los plastisoles con E450 y DOP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $\times$  80 phr.



**5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC**

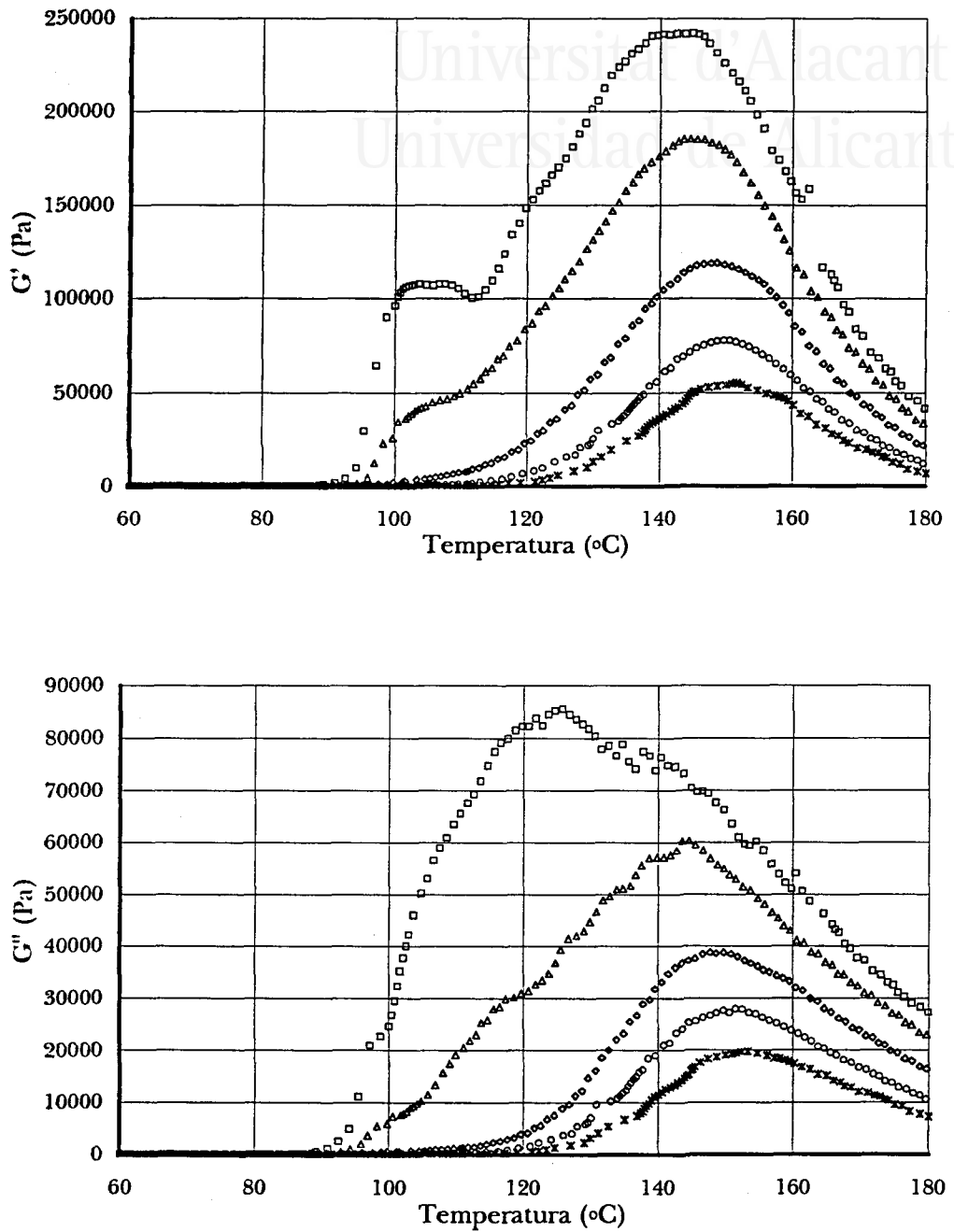


Figura 5.26. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) de los plastisoles con E450 y DINP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $\times$  80 phr.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

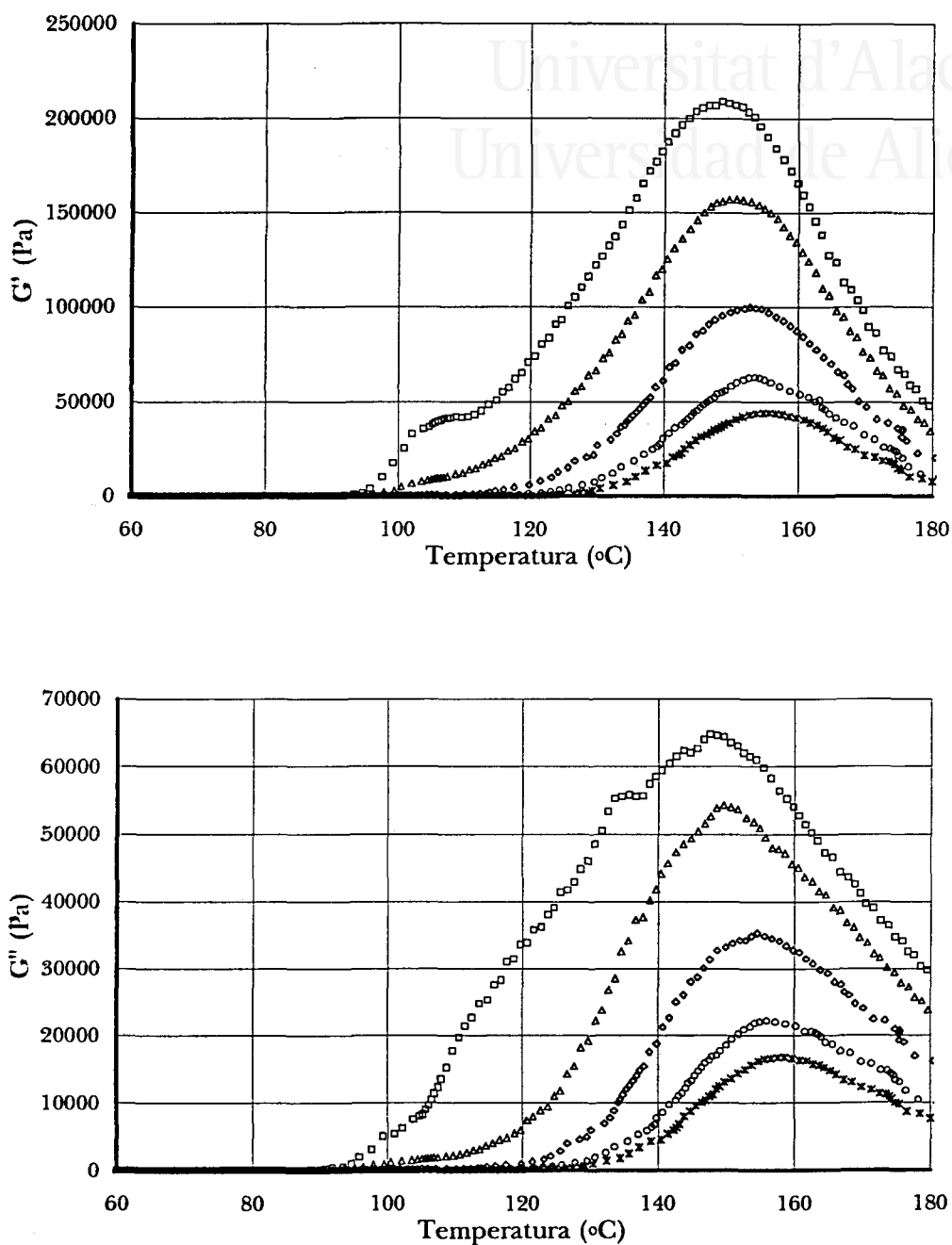


Figura 5.27. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) de los plastisoles con E450 y DIDP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $\ast$  80 phr.

En primer lugar se puede observar que la variación de los módulos es mucho más marcada al disminuir la concentración de plastificante. Asimismo, se puede observar un desplazamiento de la curva a menores temperaturas al disminuir dicha

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

---

concentración. Independientemente de este hecho, las curvas de cada uno de los módulos presentan un comportamiento similar.

En lo que respecta al módulo elástico ( $G'$ ) es posible observar la presencia de un hombro alrededor de  $100^{\circ}\text{C}$  en el caso del DOP, que se desplaza a mayores temperaturas y ve reducida su magnitud al emplear plastificantes con peor poder solvatante. Por otra parte, un aumento de la concentración de plastificante hace desaparecer dicho hombro, de forma que, independientemente de su naturaleza, ya a 70 phr no es posible observarlo en ningún caso. Esta primera etapa del proceso de gelificación ya ha sido puesta de manifiesto con anterioridad, habiendo sido atribuida a un descenso en la velocidad de la gelificación tras la solvatación de las zonas de la resina más accesibles (Nakajima y col., 1986b). Para observar más claramente el desplazamiento de las primeras etapas de la gelificación según el tipo y la concentración de plastificante, se ha representado en la figura 5.28 los valores de las temperaturas a las que el módulo elástico alcanza un valor de 1000 Pa. Como se puede observar en dicha figura se produce un aumento progresivo de la temperatura necesaria para alcanzar dicho valor cuando se aumenta la proporción de cada uno de los plastificantes empleados (DOP, DINP y DIDP). Al mismo tiempo, las curvas correspondientes a cada uno de los plastificantes se ordenan de acuerdo con su compatibilidad con el PVC, de forma que las temperaturas de la curva del DOP son menores que las del DINP, y éstas menores que las del DIDP.

A continuación del hombro (si fuera observable), el módulo elástico vuelve a aumentar como consecuencia de la solvatación del resto de partículas de PVC, hasta alcanzar un punto en que la gelificación concluye, produciéndose un máximo. Posteriormente la fusión de las microcristalitas y la expansión térmica producen un descenso progresivo en el módulo. De las figuras 5.25-5.27 se han extraído las temperaturas a las que el módulo elástico alcanza el valor máximo, mostrándose en la figura 5.29. Se puede observar claramente que la temperatura a la que aparece dicho máximo es mayor cuanto mayor es la concentración del plastificante empleado y peor su poder solvatante. Este desplazamiento del máximo a mayores temperaturas cuanto mayor es la concentración de plastificante, ya ha

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

sido observada con anterioridad por otros autores, y ha sido achacada a la necesidad de un mayor tiempo para que las resina interactúe con todo el plastificante (Wang y Chen, 1991).

Por otra parte, hay que destacar que la relación entre los módulos correspondientes al hombro y al máximo, aumenta de magnitud al reducir la concentración y al aumentar el poder solvatante del plastificante, poniendo de manifiesto que, bajo estas condiciones, los primeros procesos de gelificación son más marcados.

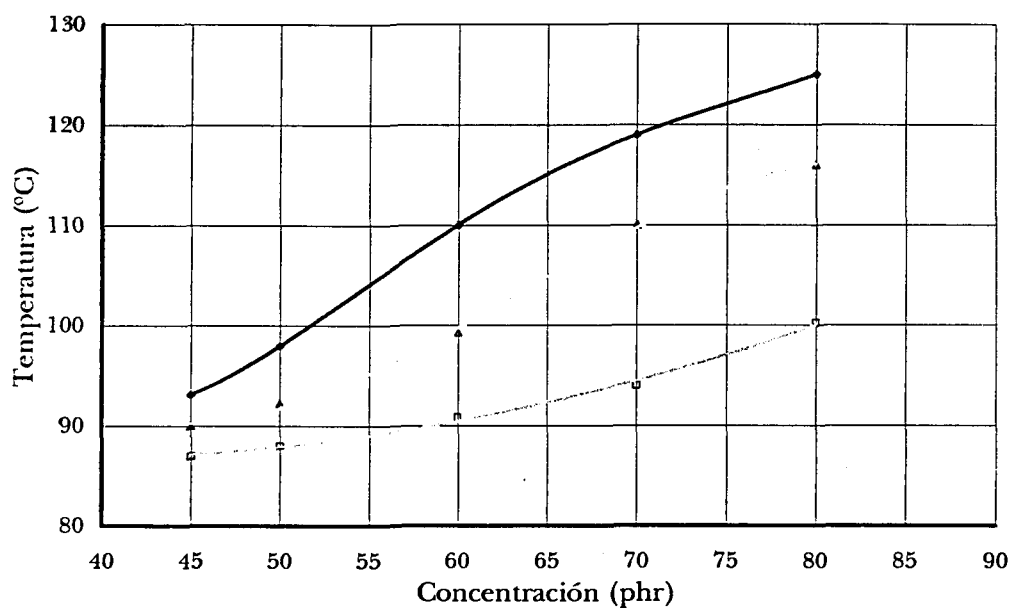


Figura 5.28. Temperatura a la que el módulo elástico ( $G'$ ) tiene un valor de 1000 Pa en plastisoles con la resina E450 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

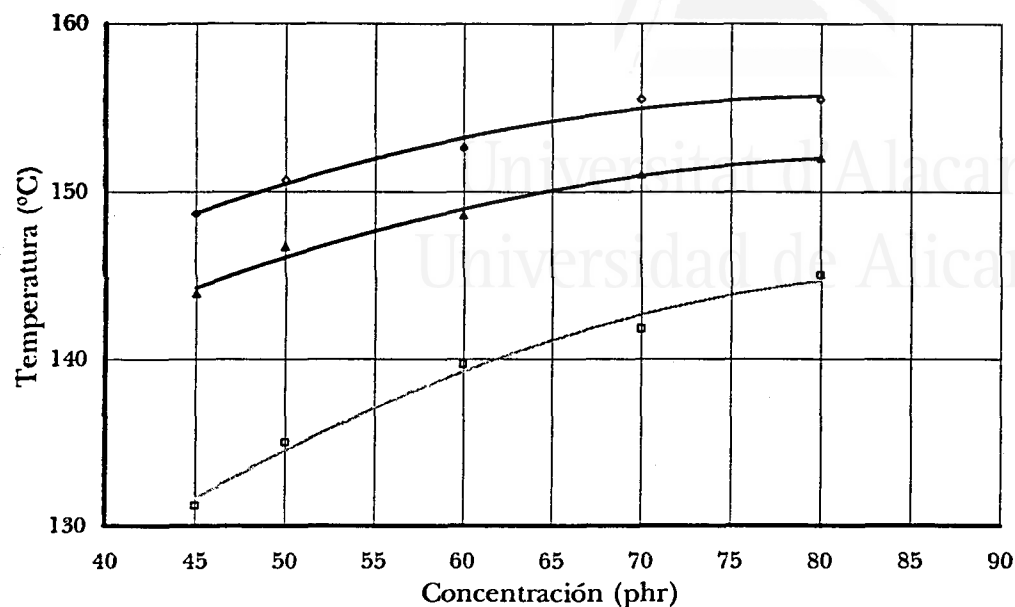


Figura 5.29. Temperatura a la que el módulo elástico ( $G'$ ) comienza a disminuir en plastisoles con la resina E450 y el plastificante: □ DOP △ DINP ◇ DIDP.

El comportamiento del módulo viscoso más complejo, pudiendo observarse, además de las dos etapas reflejadas por el módulo elástico, una tercera etapa situada entre las anteriores. Este proceso, al igual que la primera etapa, es más patente cuanto mayor es el poder solvatante del plastificante y cuanto menor es su concentración, provocando mayores diferencias en los comportamientos de ambos módulos. De esta forma, la etapa intermedia se manifiesta como un máximo en los plastisoles con 45 y 50 phr de DOP, y 45 phr de DINP, y como un hombro en los plastisoles con 60 phr de DOP o 50 phr de DINP, siendo prácticamente inapreciable en el resto de los casos. Las curvas del módulo viscoso también sufren un desplazamiento a mayores temperaturas al emplear mayores concentraciones de plastificante y/o emplear plastificantes menos compatibles con el PVC, tal y como se muestra en la figura 5.30, donde se observan las temperaturas necesarias para que el módulo alcance un valor de 1000 Pa.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

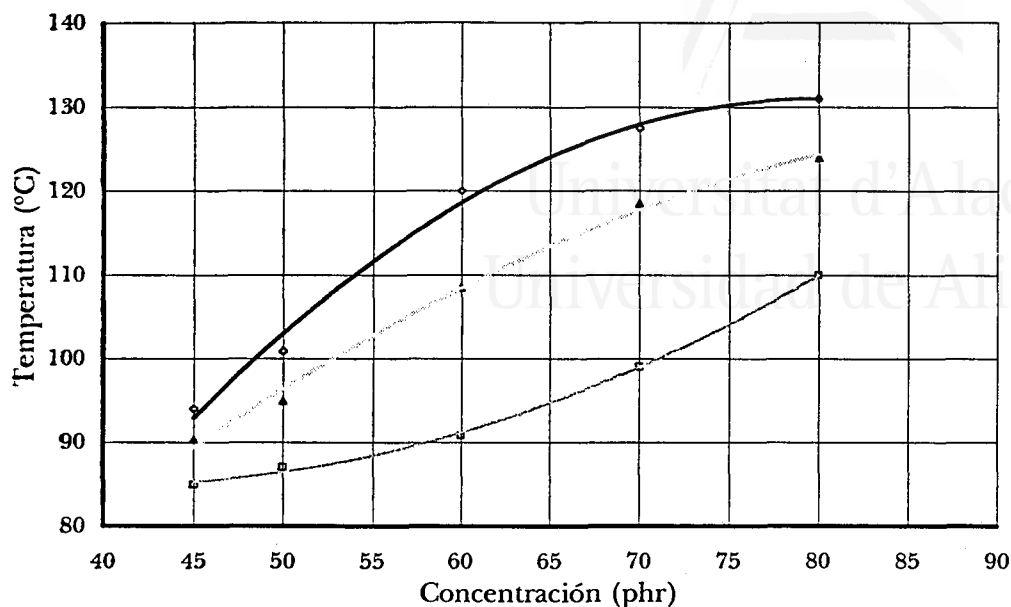


Figura 5.30. Temperatura a la que el módulo viscoso ( $G''$ ) tiene un valor de 1000 Pa en plastisoles con la resina E450 y el plastificante: □ DOP △ DINP ◇ DIDP.

La posición del máximo de la curva, no siempre coincide con el final de la gelificación, ya que en los casos en los que la etapa intermedia tiene importancia, el final de la gelificación aparece como un hombro. La figura 5.31 muestra la posición del punto correspondiente al final de la gelificación (el máximo y el hombro final en el resto de ocasiones). Se puede observar, al igual que ocurre con el módulo elástico, un desplazamiento hacia mayores temperaturas al emplear mayores concentraciones y/o plastificantes menos compatibles con el PVC.

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

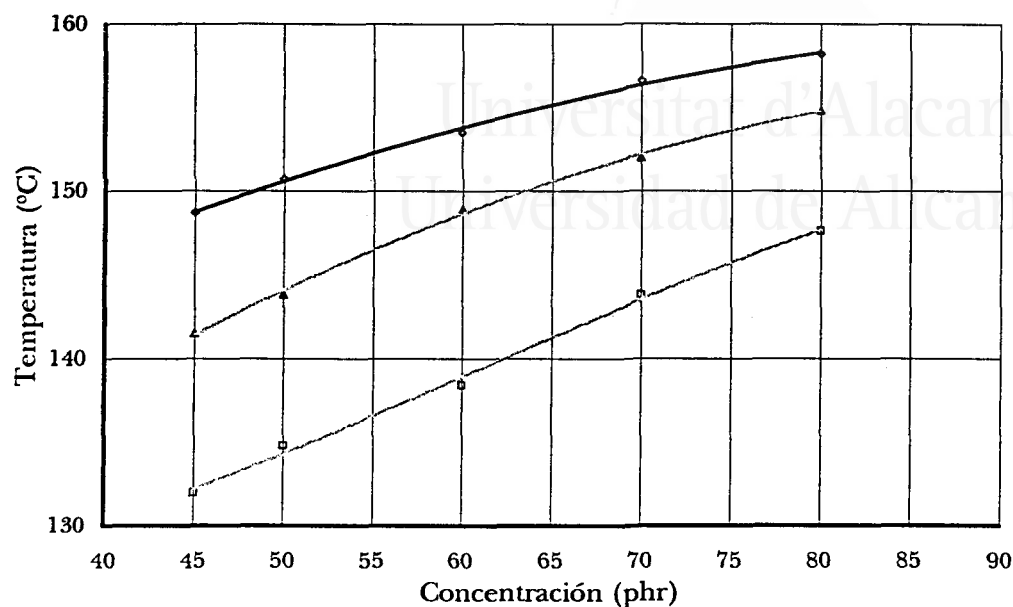


Figura 5.31. Temperatura a la que el módulo viscoso ( $G''$ ) comienza a disminuir en plastisoles con la resina E450 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

### B) Resina HISPAVIC 367 PARTIDA 1994 (H3671).

El comportamiento del módulo elástico y viscoso para los plastisoles obtenidos a partir la resina H3671 y los tres plastificantes anteriormente indicados se muestran en las figuras 5.32-5.34. Hay que destacar la ausencia de las curvas de evolución de los módulos del plastisol con 45 phr de DOP, en la que gran parte de los datos (sobre todo a partir de 100°C) han mostrado una elevada dispersión que ha hecho imposible su análisis. Una de las posibles razones de este comportamiento puede ser el hecho de que en las condiciones de trabajo empleadas, la deformación aplicada a la muestra no ha sido sinusoidal (debido a los elevados módulos de la muestra). Por esta razón y para tener una serie de cinco concentraciones se ha añadido la correspondiente a un plastisol con 64 phr de DOP.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

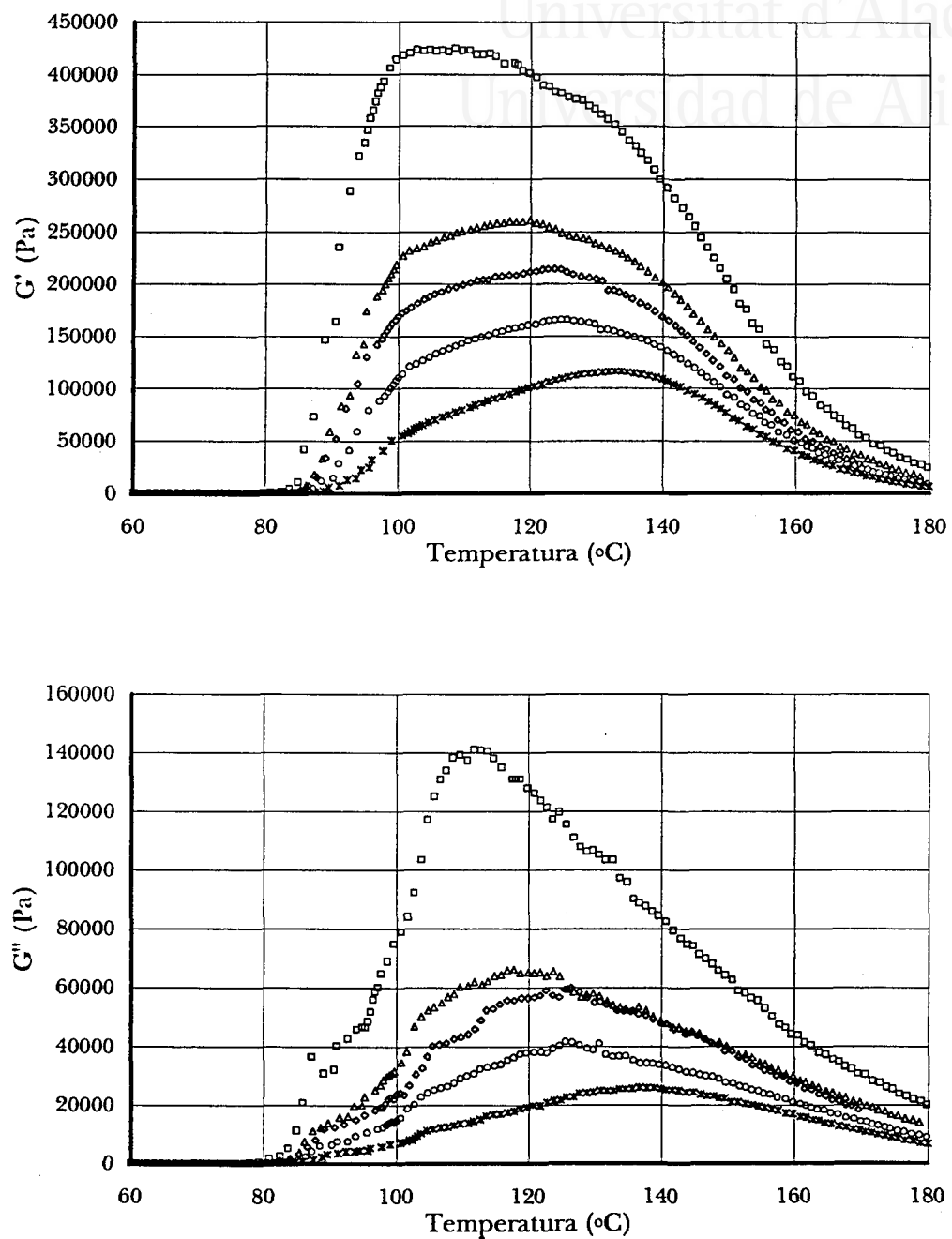


Figura 5.32. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con H3671 y DOP en las concentraciones:  $\square$  50 phr  $\triangle$  60 phr  $\diamond$  64 phr  $\circ$  70 phr  $\times$  80 phr.



## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

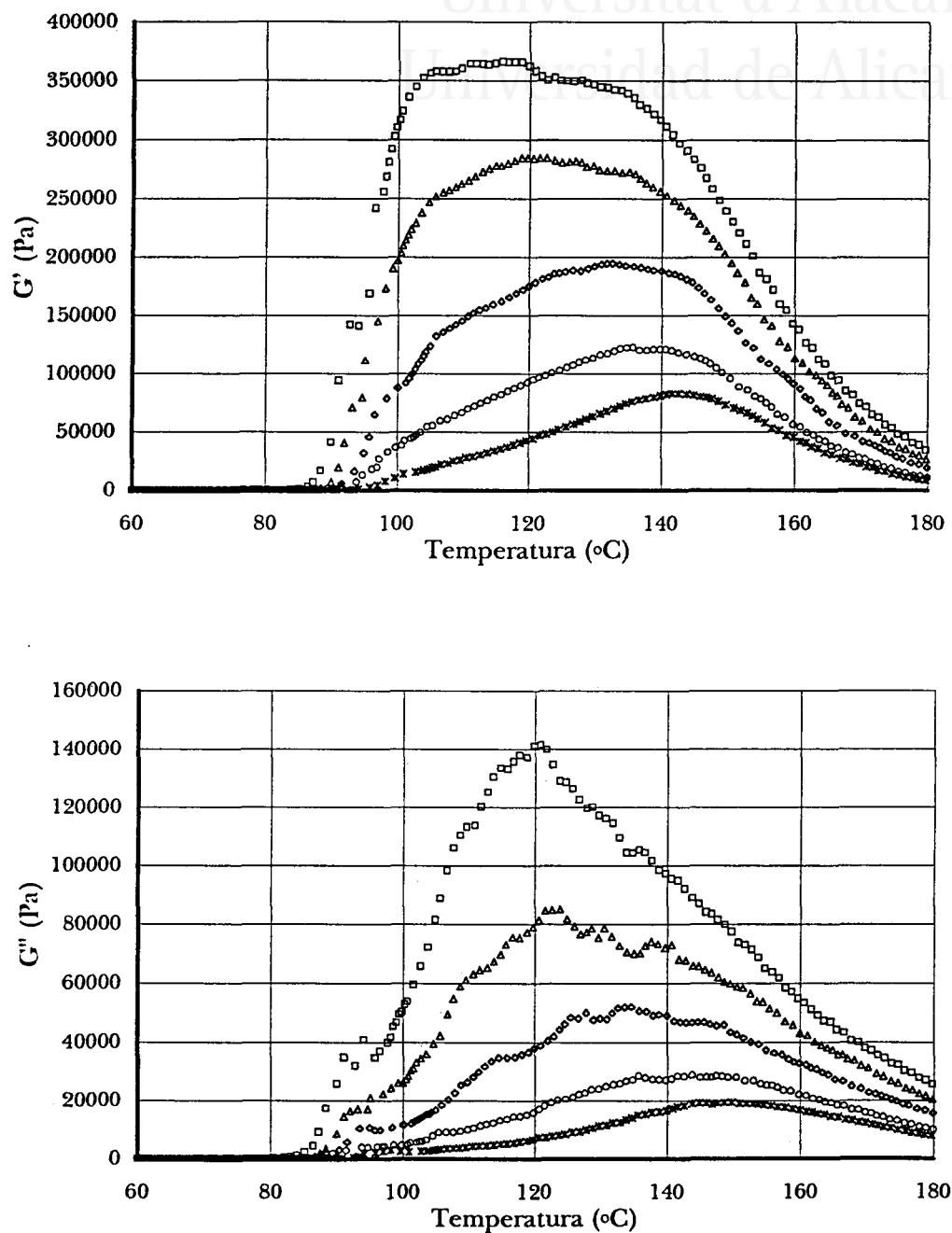


Figura 5.33. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en plastisoles con H3671 y DINP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $\times$  80 phr.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

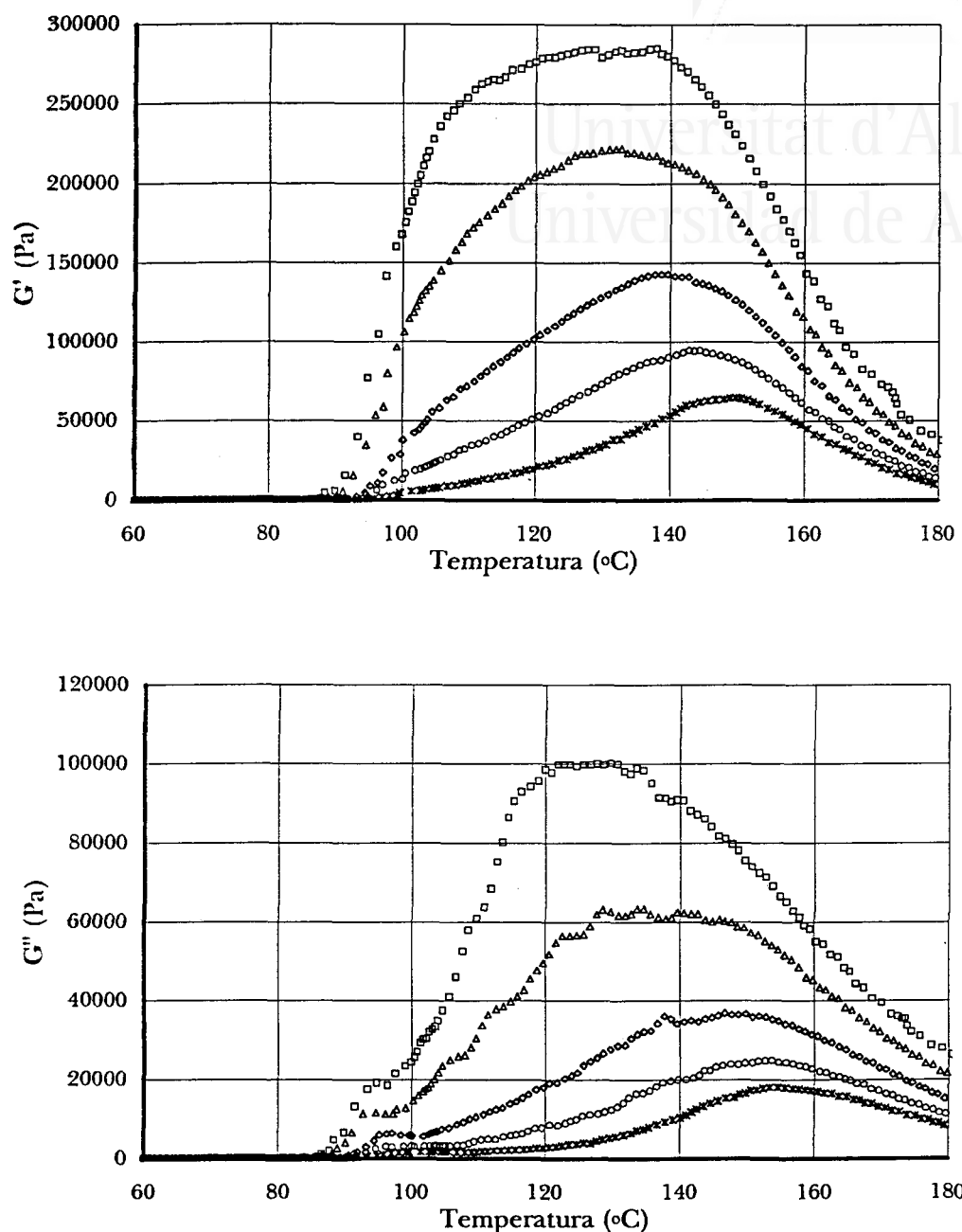


Figura 5.34. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con H3671 y DIDP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $\ast$  80 phr.

Como se puede observar en las figuras 5.32-5.34 para los tres plastificantes empleados, los módulos, y por tanto los procesos de gelificación, sufren cambios más marcados, y a menores temperaturas que los sufridos por los plastisoles obtenidos con la resina ETINOX 450, debido a su menor tamaño de partícula que facilita la solvatación de la resina por el plastificante.

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

---

En este caso hay que destacar un comportamiento más similar de ambos módulos que con la ETINOX 450. En el caso del módulo elástico se aprecia un primer aumento, más marcado con los plastificantes más compatibles y menores concentraciones, hasta una determinada temperatura (100°C con el DOP) a partir de la cual se reduce la pendiente de la curva y continúa aumentando hasta alcanzar un máximo que indica el predominio sobre el módulo de la fusión de las cristalitas y/o el efecto de la temperatura. Por otra parte también se observa que, al reducir la concentración de plastificante, la magnitud del hombro aumenta respecto a la del máximo, hasta el punto que en el plastisol con 50 phr de DOP el hombro se ha convertido en un máximo.

Respecto del módulo viscoso también se observan dos etapas. Una primera en la que se produce un aumento hasta un hombro, alrededor de 90°C en el caso del DOP, que se hace más patente al reducir la concentración de plastificante o al ser éste más compatible con el PVC. A continuación de esta primera etapa, debida probablemente a la disolución de las zonas de la resina más solubles (Nakajima y col., 1986b), se produce un aumento hasta un máximo que indica el final de la gelificación. Hay que poner de manifiesto que las dos etapas observadas en ambos módulos se producen a distintas temperaturas, indicando que estos módulos reflejan los procesos de gelificación y fusión de forma distinta..

Como con la resina ETINOX 450, se observa un desplazamiento de las curvas hacia mayores temperaturas al emplear plastificantes con peor poder solvatante, al mismo tiempo que los cambios sufridos por los módulos son menos patentes.

De igual modo que el empleo de plastificantes menos compatibles con el PVC, el empleo de mayores concentraciones supone menores módulos y procesos menos marcados. Al mismo tiempo, se produce un desplazamiento de las primeras etapas del proceso de gelificación a mayores temperaturas que se refleja en las figuras 5.35 y 5.36, donde se muestran las temperaturas a las que los módulos elástico y viscoso alcanzan un valor de 1000 Pa.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

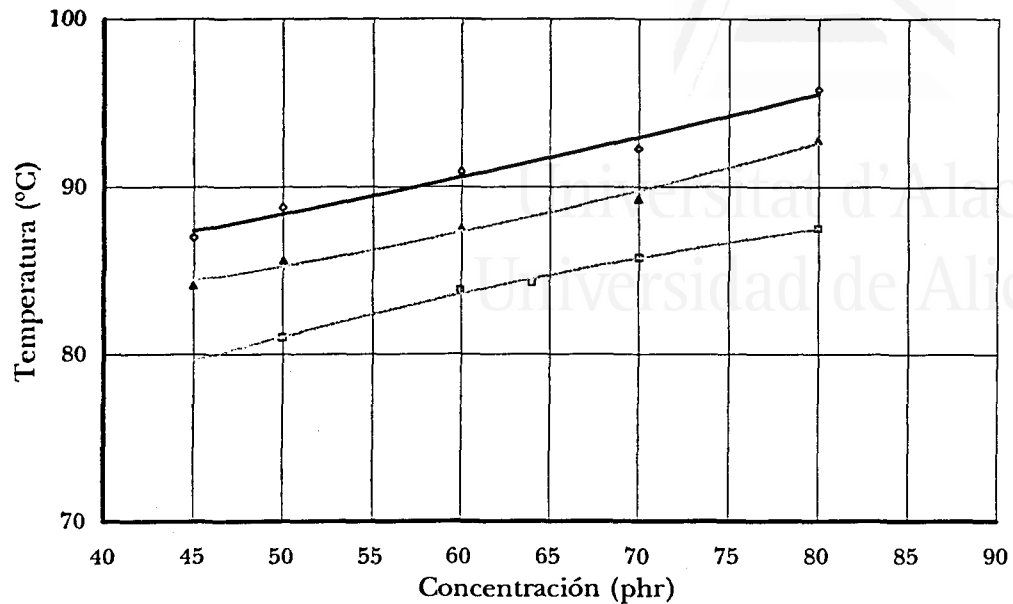


Figura 5.35. Temperatura a la que el módulo elástico ( $G'$ ) tiene un valor de 1000 Pa en plastisoles con la resina H3671 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

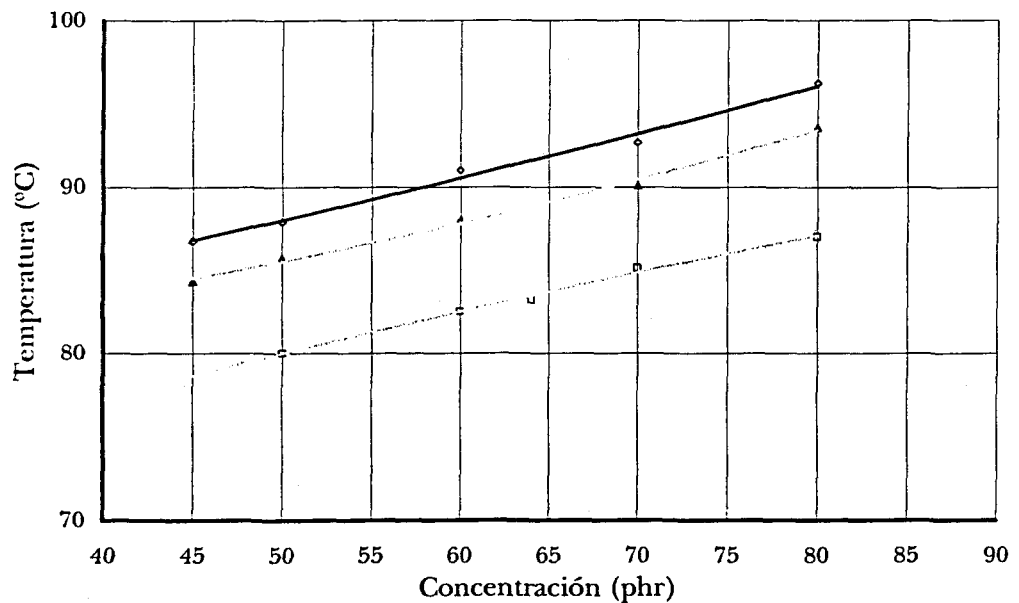


Figura 5.36. Temperatura a la que el módulo viscoso ( $G''$ ) tiene un valor de 1000 Pa en plastisoles con la resina H3671 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

Como se puede observar en dichas figuras, un aumento de la concentración de plastificante supone mayores temperaturas necesarias para conseguir dichos módulos. Por otra parte, las curvas correspondientes a cada uno de los plastificantes

### 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

empleados se pueden ordenar de acuerdo con su poder solvatante, de forma que las temperaturas siguen el orden: DOP > DINP > DIDP.

En lo que respecta al final del proceso de gelificación, a pesar de que los máximos de casi todas las curvas no son muy patentes y la obtención de un dato preciso acerca de su posición es difícil, se han extraído de las figuras 5.31-5.33 unos valores aproximados de las temperaturas a las que los módulos alcanzan el valor máximo. Estos datos se han representado frente a la concentración de plastificante en las figuras 5.37 y 5.38. En dichas figuras se observa de nuevo, que el empleo de altas concentraciones de plastificante supone el retraso del final del proceso de gelificación a temperaturas mayores, al igual que ocurre al emplear plastificantes con menor poder solvatante. Por otra parte, también se pone de manifiesto las mayores diferencias que presentan las curvas obtenidas a partir de plastisoles con bajas concentraciones de plastificante o con plastificantes más compatibles con la resina.

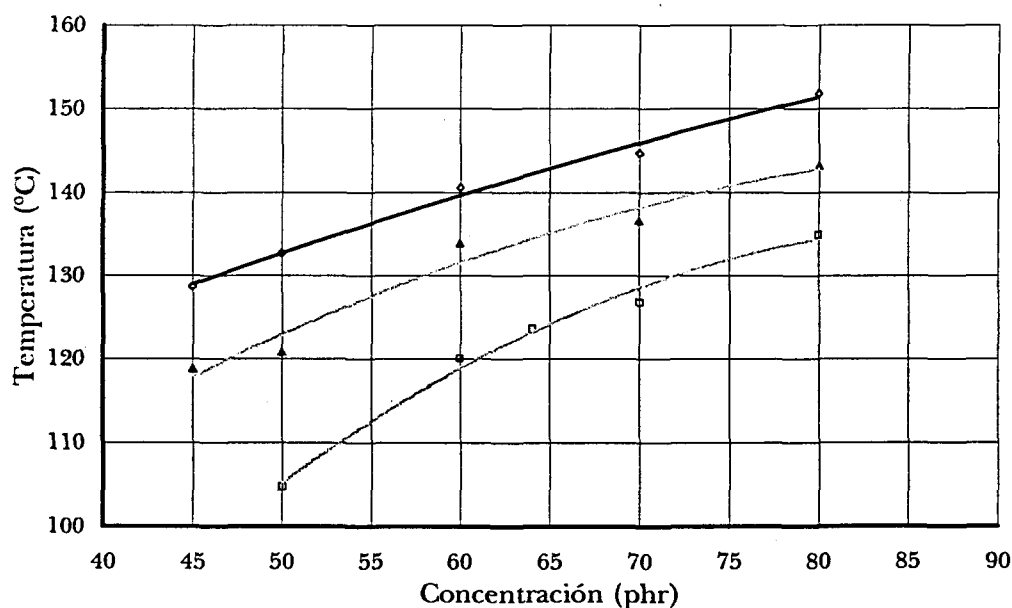


Figura 5.37. Temperatura a la que el módulo elástico ( $G'$ ) comienza a disminuir en plastisoles con la resina H3671 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

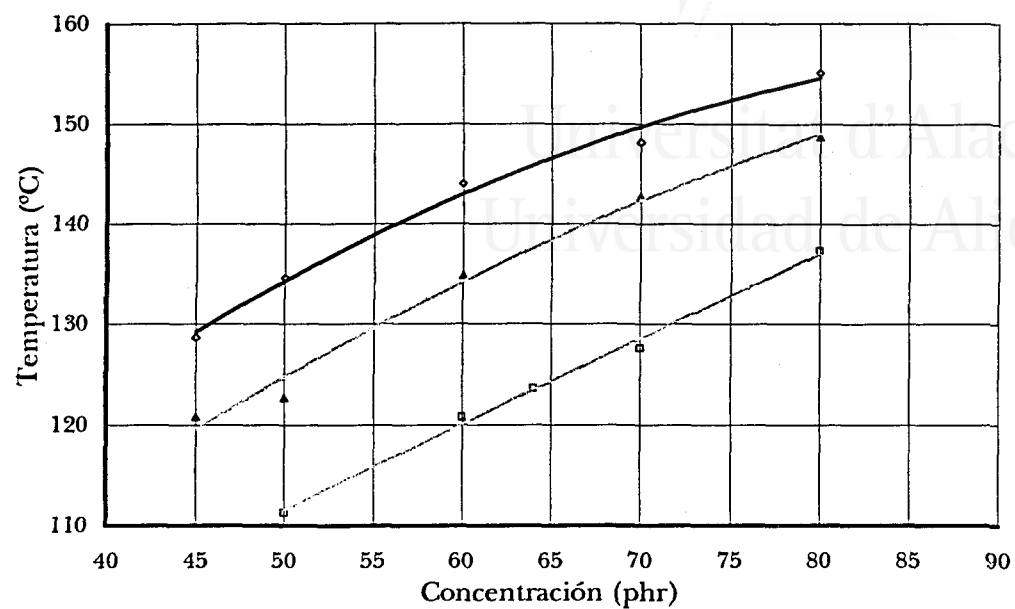


Figura 5.38. Temperatura a la que el módulo viscoso ( $G''$ ) comienza a disminuir en plastisoles con la resina H3671 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

### C) HISPAVIC 373

El comportamiento del módulo elástico y del módulo viscoso de los distintos plastisoles obtenidos a partir de la resina HISPAVIC 373 se observa en las figuras 5.39-5.41.

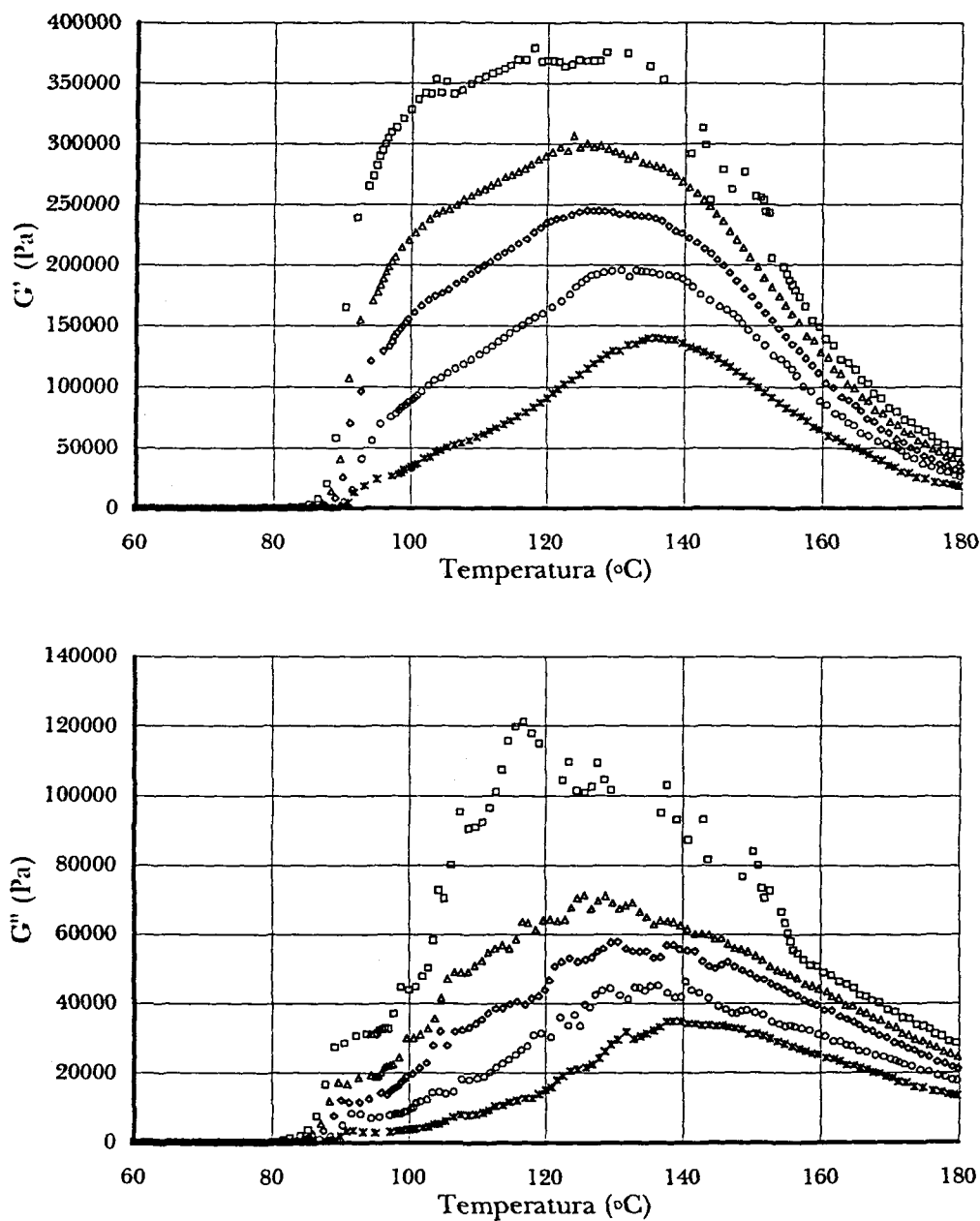


Figura 5.39. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con H373 y DOP en las concentraciones:  $\square$  55 phr  $\triangle$  60 phr  $\diamond$  64 phr  $\circ$  70 phr  $\times$  80 phr.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

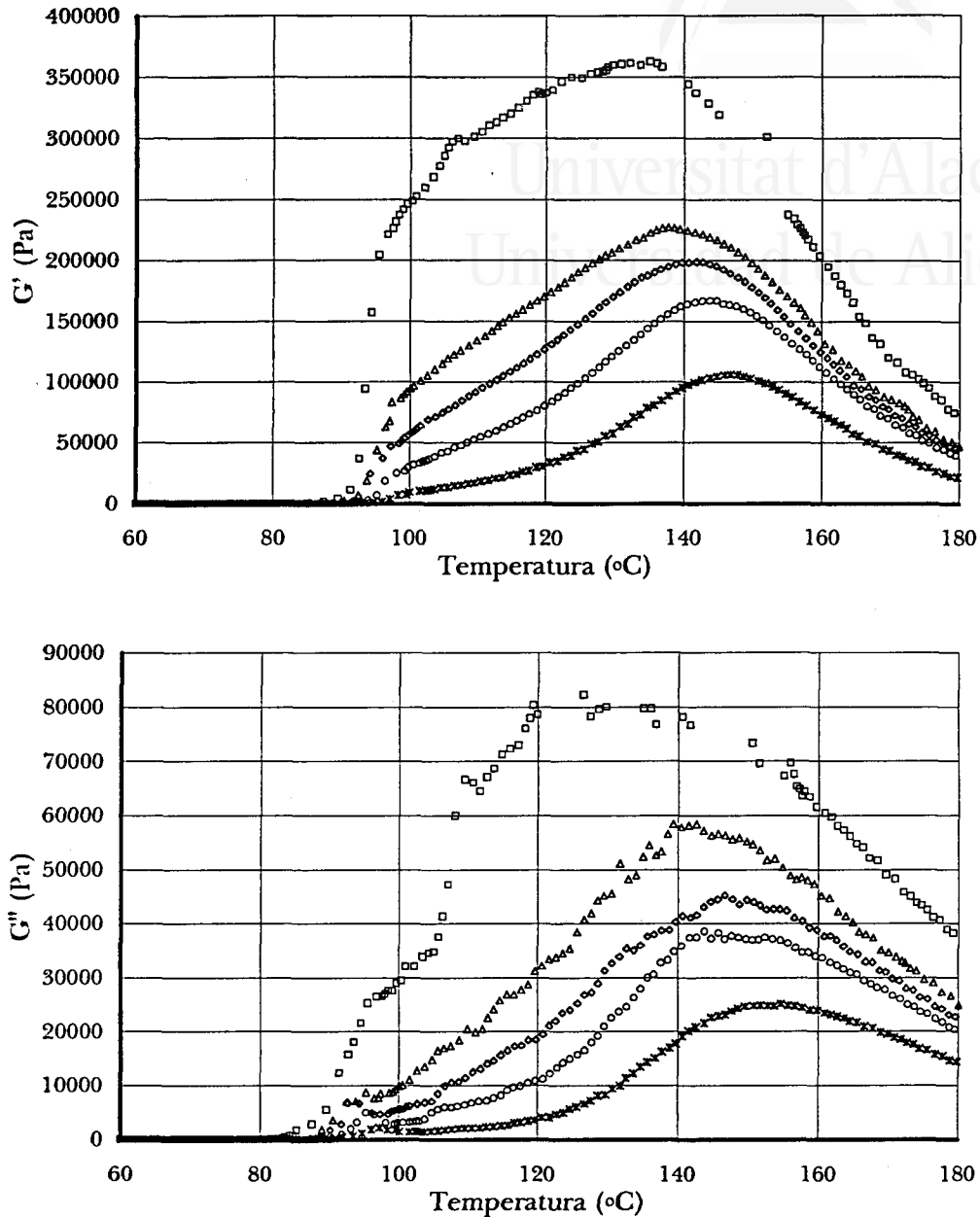


Figura 5.40. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con H373 y DINP en las concentraciones:  $\square$  50 phr  $\triangle$  60 phr  $\diamond$  64 phr  $\circ$  70 phr  $\times$  80 phr.

Al igual que ocurre con la resina HISPAVIC 367 no ha sido posible el empleo de los plastisoles con menor proporción de plastificante (45 y 50 phr de DOP o 45 phr de DINP). En su lugar se han utilizado plastisoles con 55 y 64 phr de DOP, y 50 phr de DINP. La rápida gelificación de las partículas de resina, que son más pequeñas que las del resto, ha podido originar un rápido incremento en los módulos como consecuencia de la disolución de un polímero de peso molecular relativamente elevado (mayor que el de la ETINOX 450 e HISPAVIC 367). En



## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

consecuencia, los elevados módulos obtenidos han podido ser los responsables de la incapacidad del equipo de provocar las deformaciones de oscilación programadas, originando en los casos citados datos sin sentido.

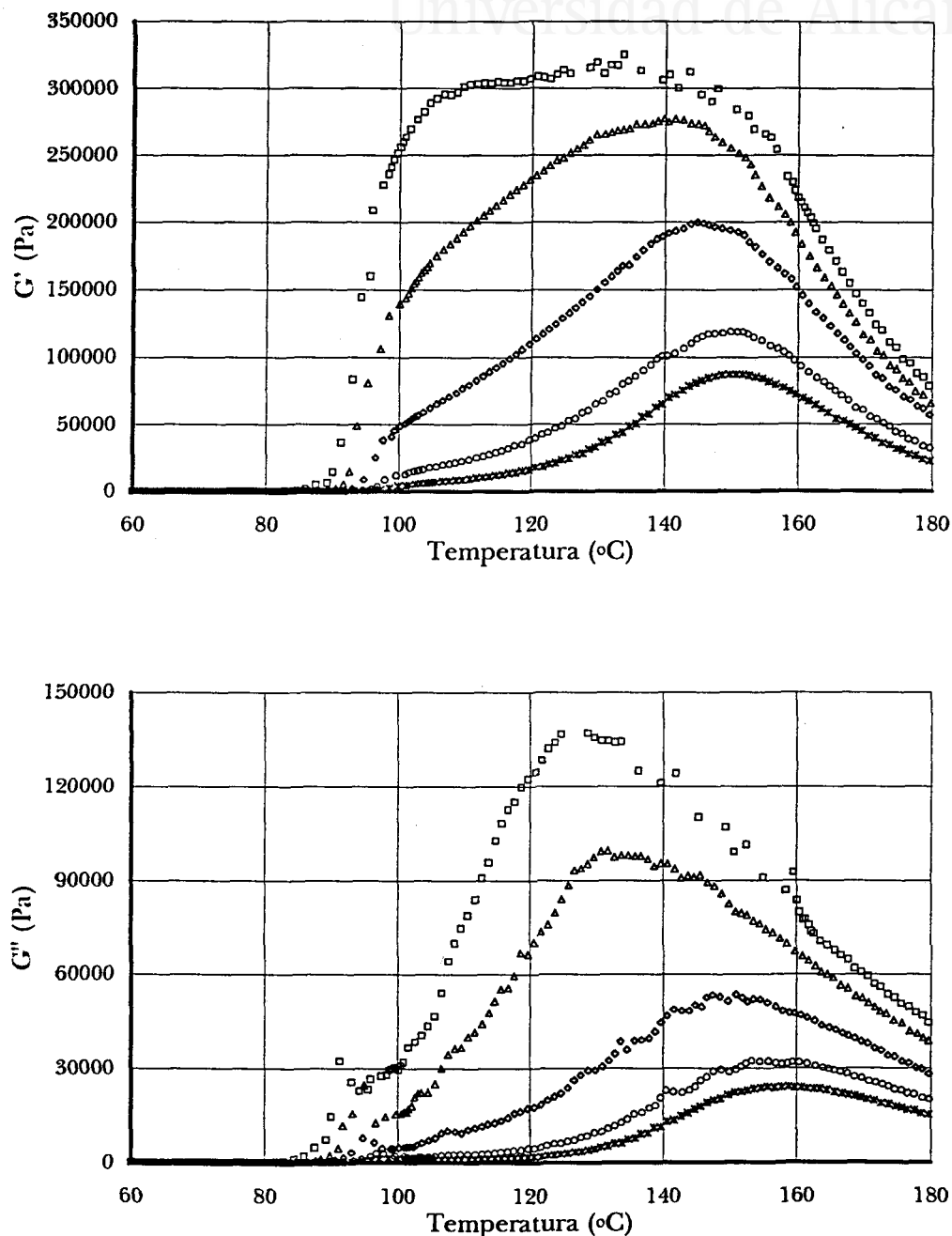


Figura 5.41. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con H373 y DIDP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $\times$  80 phr.

Como cabría esperar, se observa en las figuras 5.39-5.41 un desplazamiento hacia temperaturas mayores de los procesos de gelificación y fusión al emplear

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

plastificantes de menor poder solvatante ( $DIDP < DINP < DOP$ ), alcanzándose al mismo tiempo menores módulos. De igual modo, se observa una disminución de los valores de los módulos alcanzados al emplear mayores concentraciones de plastificante. Para poner de manifiesto este hecho, se han tomado de las gráficas anteriores los valores de las temperaturas para las que ambos módulos toman un valor de 1000 Pa, y se muestran en las figuras 5.42 y 5.43. En dichas figuras se observa un progresivo aumento de la temperatura a la que los módulos alcanzan dicho valor al aumentar la concentración de plastificante y al pasar de un plastificante a otro menos compatible con la resina.

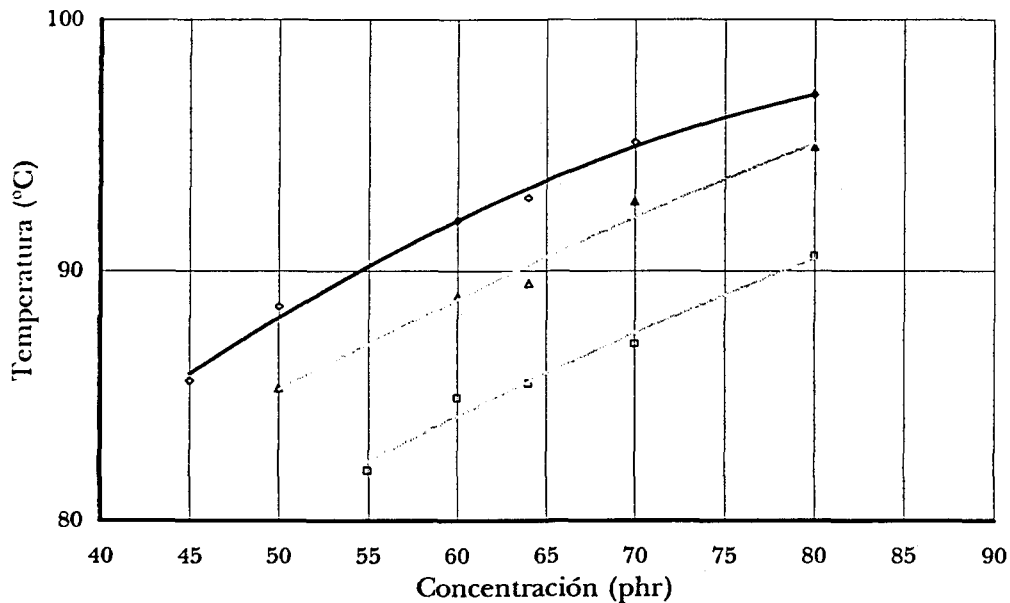


Figura 5.42. Temperatura a la que el módulo elástico ( $G'$ ) tiene un valor de 1000 Pa en plastisoles con la resina H373 y el plastificante: □ DOP △ DINP ◇ DIDP.

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

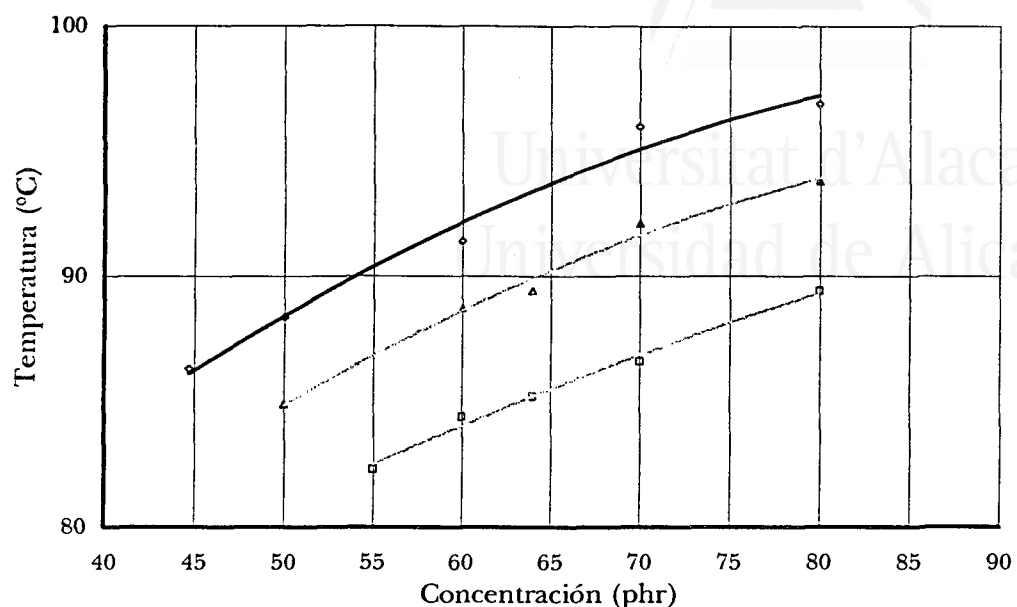


Figura 5.43. Temperatura a la que el módulo viscoso ( $G''$ ) tiene un valor de 1000 Pa en plastisoles con la resina H373 y el plastificante: □ DOP △ DINP ◇ DIDP.

En cuanto la gelificación empieza a tener lugar, el módulo elástico aumenta rápidamente hasta una temperatura (que es función del tipo de plastificante empleado) a partir de la cual lo hace más lentamente, hasta alcanzar un máximo que indica el final de la gelificación. Como en el resto de las resinas empleadas, al reducir la concentración de plastificante o al emplear uno de mayor compatibilidad con el PVC, la primera etapa cobra importancia sobre la segunda, de forma que el máximo alcanzado durante la segunda etapa puede llegar hasta casi desaparecer, como ocurre con el plastisol de 45 phr de DIDP.

Respecto al módulo viscoso, se observa al igual que en el elástico dos etapas, aunque éstas no siguen la misma evolución ni aparecen a las mismas temperaturas que las observadas en el módulo elástico, lo cual pone de manifiesto de nuevo la distinta manera de reflejar ambos módulos el proceso de gelificación. Sin embargo el grado de similitud entre las curvas de los módulos es una función del tipo y concentración de plastificante, de forma que los plastificantes menos compatibles y las mayores concentraciones de estos, provocan mayores coincidencias entre el comportamiento de ambos módulos. Así, la temperatura a la cual los módulos comienzan a disminuir, debido a la expansión térmica y/o al proceso de fusión, no

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

siempre coinciden. Dichas temperaturas pueden ser observadas en las figuras 5.44 y 5.45, donde se manifiesta un aumento de las mismas al utilizar plastificantes en mayor proporción con menor compatibilidad con el PVC.

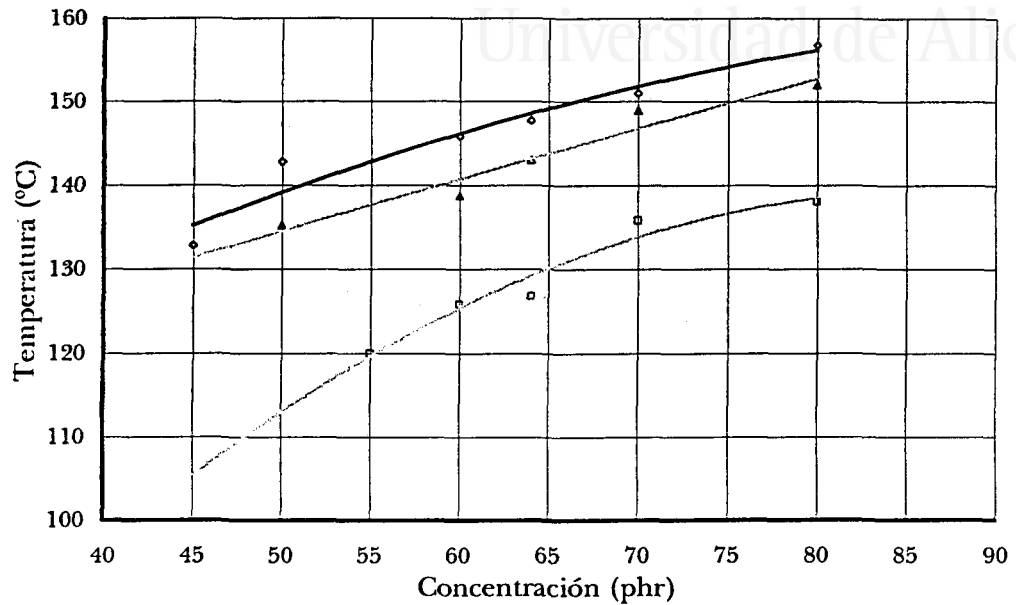


Figura 5.44. Temperatura a la que el módulo elástico ( $G'$ ) comienza a disminuir en plastisoles con la resina H373 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

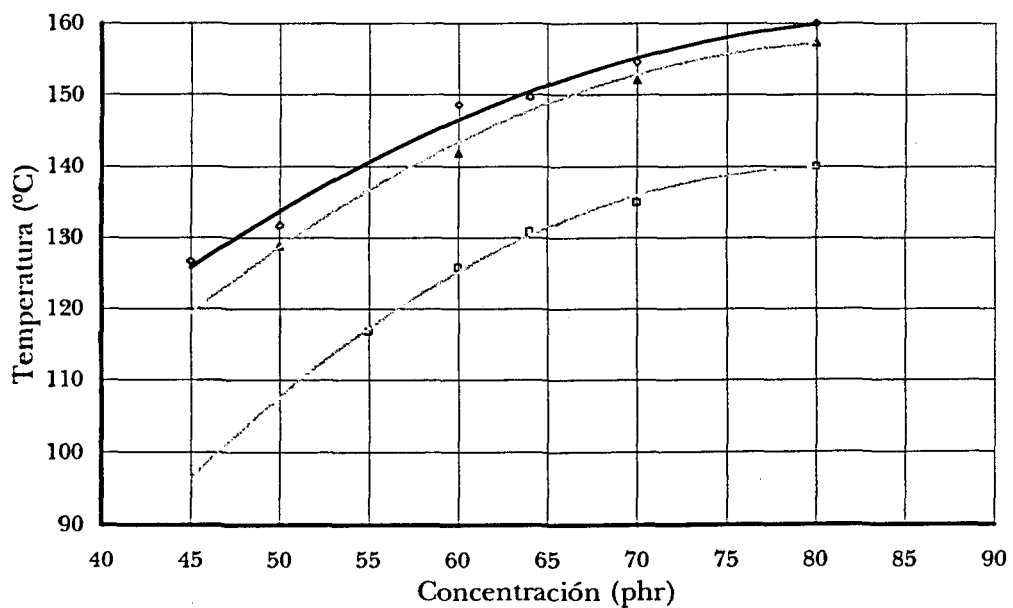


Figura 5.45. Temperatura a la que el módulo viscoso ( $G''$ ) comienza a disminuir en plastisoles con la resina H3731 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

### D) MIRVYL 1172

Los resultados para los plastisoles obtenidos a partir de la resina MIRVYL 1172 y los plastificantes DOP, DINP y DIDP se observan en las figuras 5.46-5.48.

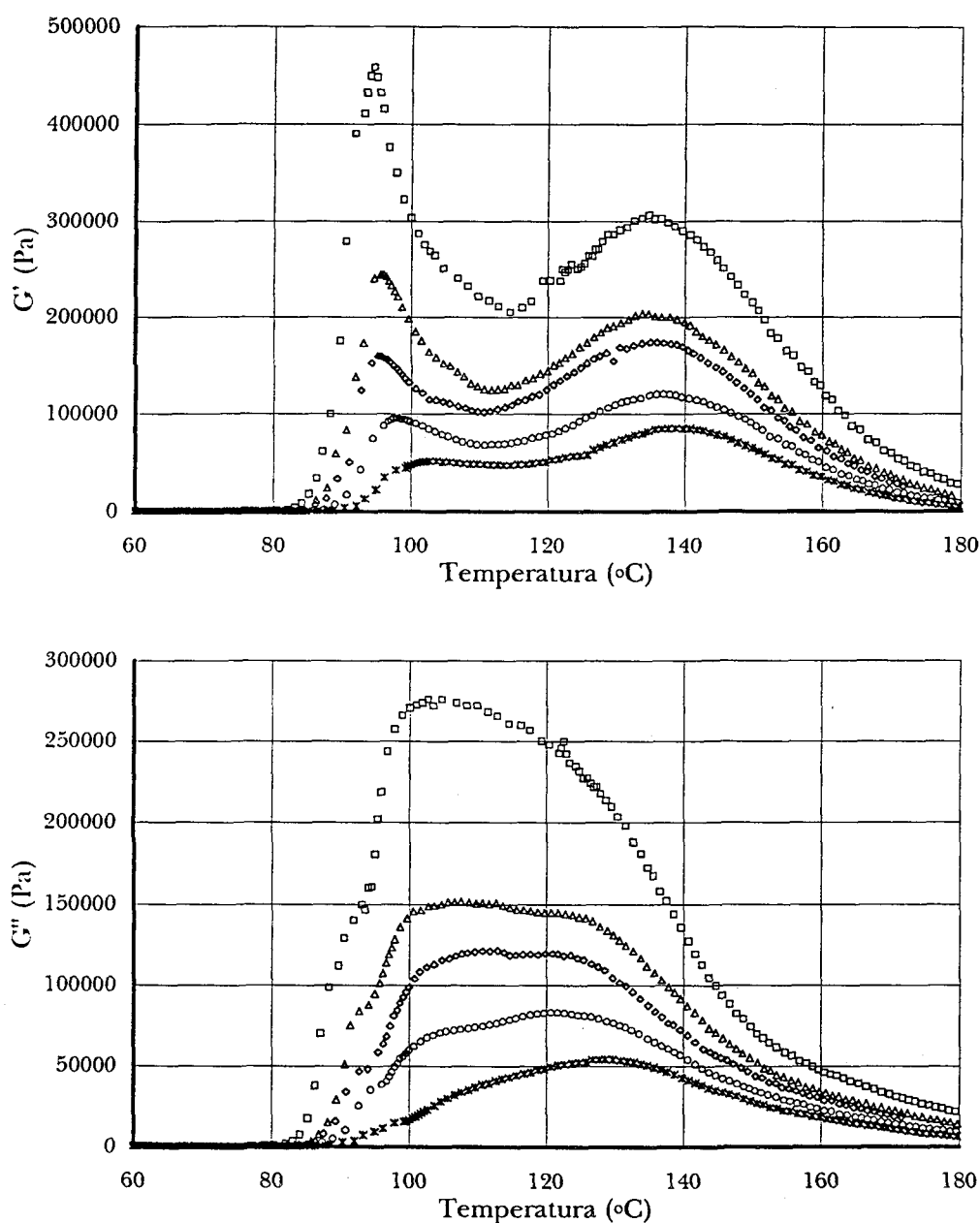


Figura 5.46. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con M1172 y DOP en las concentraciones:  $\square$  50 phr  $\triangle$  60 phr  $\diamond$  64 phr  $\circ$  70 phr  $*$  80 phr.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

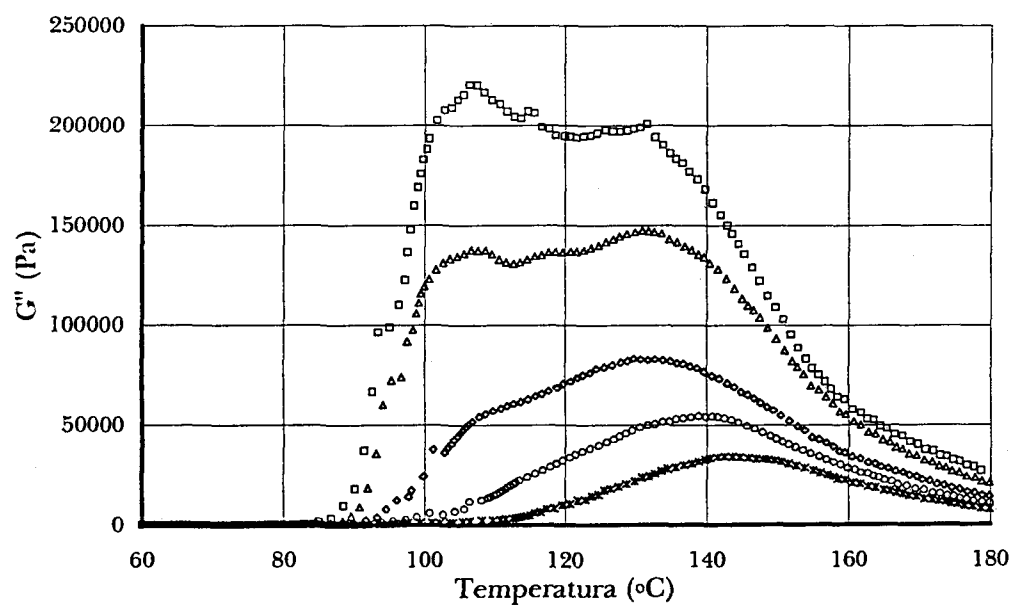
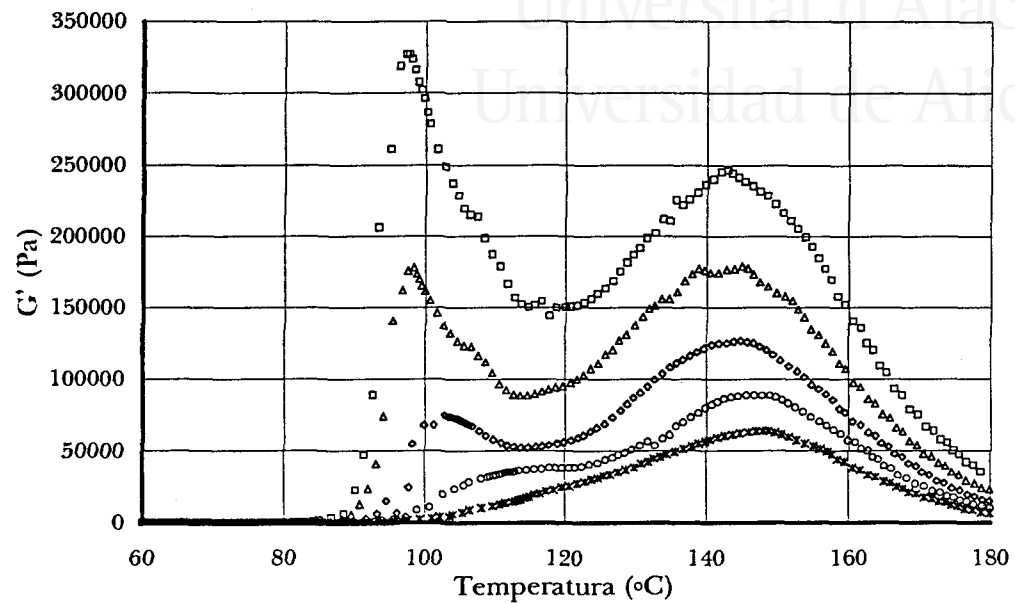


Figura 5.47. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con M1172 y DINP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $\times$  80 phr.

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

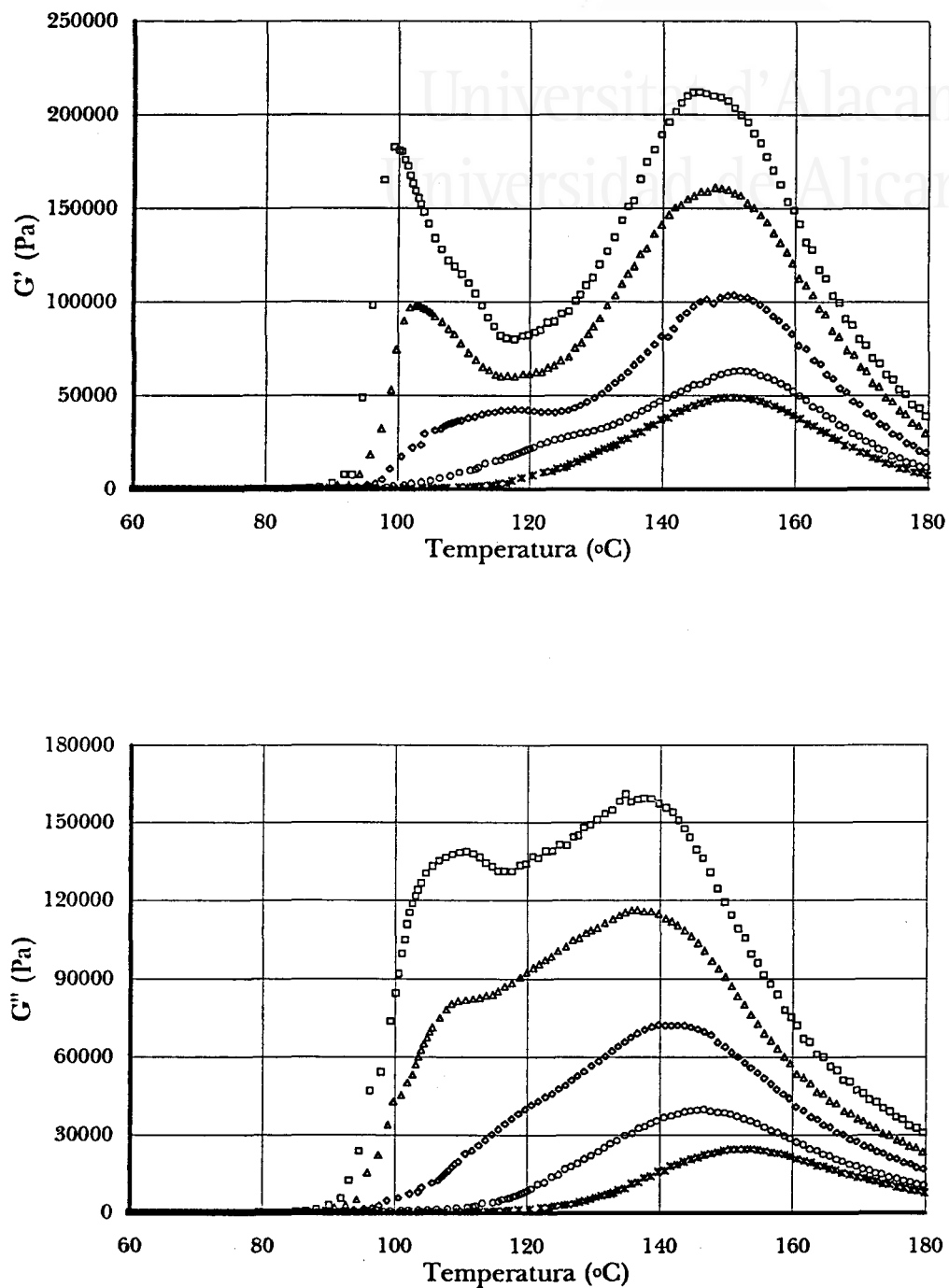


Figura 5.48. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con M1172 y DIDP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $\ast$  80 phr.

En primer lugar hay que destacar para los tres plastificantes empleados, un comportamiento completamente diferente entre las curvas correspondientes a ambos módulos, que se hace más patente al reducir la concentración de

plastificante. Por una parte, el módulo elástico presenta, como en el resto de resinas empleadas, dos etapas. Sin embargo, en esta resina, la primera de ellas es mucho más patente. El primer proceso corresponde a un rápido aumento del módulo hasta una temperatura donde presenta un hombro, o un máximo (en el caso de las menores concentraciones de plastificante) alrededor de 95°C, 98°C y 100°C respectivamente en los plastisoles con DOP, DINP y DIDP. Esta primera etapa de la gelificación podría corresponder a la solvatación de las zonas de la resina de mayor "reactividad" con el plastificante (probablemente las partículas más pequeñas y las cadenas de menor peso molecular). Tras finalizar esta primera etapa del proceso, la gelificación ve disminuida notablemente su velocidad, de forma que es la disminución del módulo provocada por el aumento de temperatura, o la fusión de una parte de las cristalitas, la que condiciona el comportamiento del módulo. Posteriormente se alcanza una temperatura en la que la gelificación se reanuda en otras partes del polímero y una nueva incorporación de éste a la fase continua origina otro aumento en el módulo. Finalmente se alcanza un punto en que finalizan estos procesos y aparece un máximo a partir del cual la fusión y/o la expansión térmica predominan sobre el comportamiento del módulo.

En cuanto al módulo viscoso, es posible distinguir, como en el caso de la resina ETINOX 450, hasta tres etapas en el proceso de gelificación. Dos de ellas corresponderían a las observadas por el módulo elástico, aunque no necesariamente a las mismas temperaturas, y una tercera entre las anteriores. La primera de las etapas aparece como un hombro en las curvas, casi a las mismas temperaturas que la primera etapa observada por el módulo elástico. La segunda aparece como un segundo hombro o como un máximo, (a alrededor de 105°C, en el caso del DOP, y a temperaturas ligeramente mayores con los plastificantes menos compatibles), que se solapa con la etapa anterior, de forma que en algunos casos puede parecer que hay un único proceso en el módulo en lugar de dos. La magnitud del hombro (o máximo) es proporcional al poder solvatante del plastificante y a la concentración de resina presente, de forma que cuanto más resina haya y cuanto más compatible sea el plastificante con la resina, más tendencia hay a que esta etapa se manifieste como un máximo.



## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

A continuación del hombro (o máximo que marca la etapa anterior), el módulo viscoso aumenta de nuevo, coincidiendo con la segunda etapa observada en el módulo elástico, y debida a una segunda etapa del proceso de gelificación, que finaliza a una determinada temperatura donde aparece un máximo, cuya posición es más parecida a la presentada por el módulo elástico cuanto mayor es la concentración de plastificante. Al finalizar el siguiente apartado se propondrá un modelo cuantitativo que podría explicar estos tres procesos y la diferencia de comportamiento de ambos módulos.

Por otra parte, también se observa, que los valores alcanzados por los módulos disminuyen al emplear plastificantes menos compatibles con la resina y/o mayores concentraciones de plastificantes. Al mismo tiempo, los procesos de gelificación y fusión se ven desplazados hacia mayores temperaturas. El desplazamiento del proceso de gelificación puede apreciarse de forma más clara en las figuras 5.49 y 5.50, donde se muestra las temperaturas necesarias para alcanzar unos módulos de 1000 Pa.

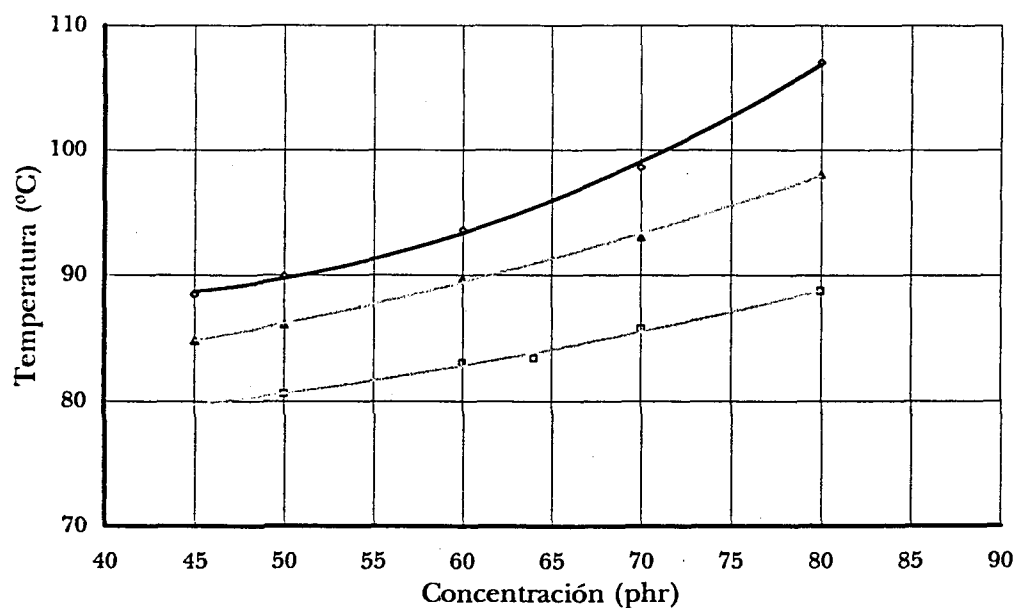


Figura 5.49. Temperatura a la que el módulo elástico ( $G'$ ) tiene un valor de 1000 Pa en plastisoles con la resina M1172 y el plastificante: □ DOP △ DINP ◇ DIDP.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

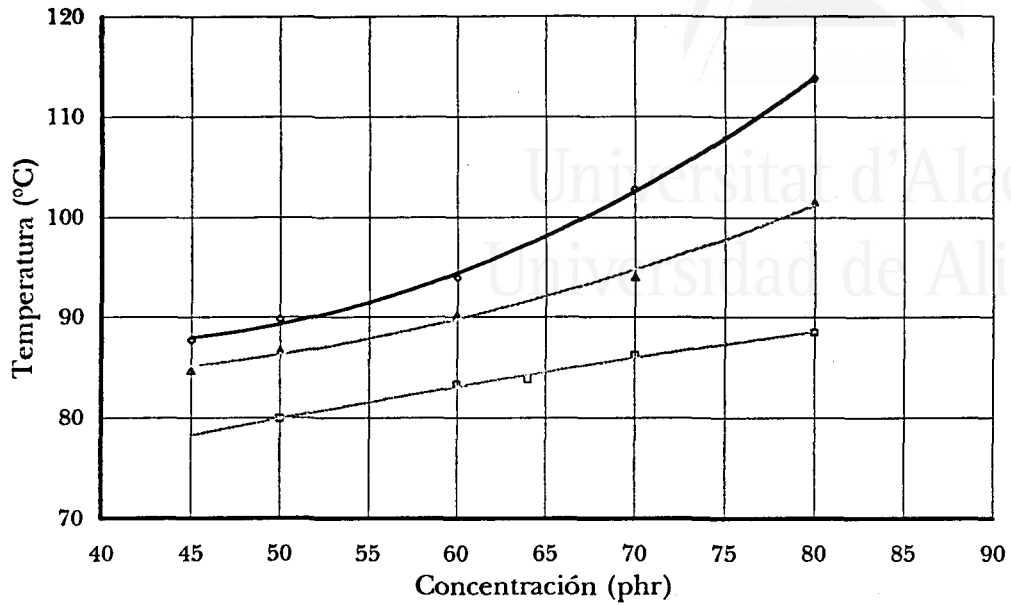


Figura 5.50. Temperatura a la que el módulo viscoso ( $G''$ ) tiene un valor de 1000 Pa en plastisoles con la resina M1172 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

Se puede observar un aumento de las temperaturas necesarias para alcanzar valores de módulos de 1000 Pa al aumentar la concentración de plastificante, encontrándose siempre las curvas correspondientes a los plastificantes menos compatibles a temperaturas mayores.

En lo que respecta al final del proceso de gelificación, en las figuras 5.51 y 5.52 se muestran las temperaturas a las que los módulos comienzan a disminuir, indicando ambos en este punto el final del proceso de la gelificación.

**5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC**

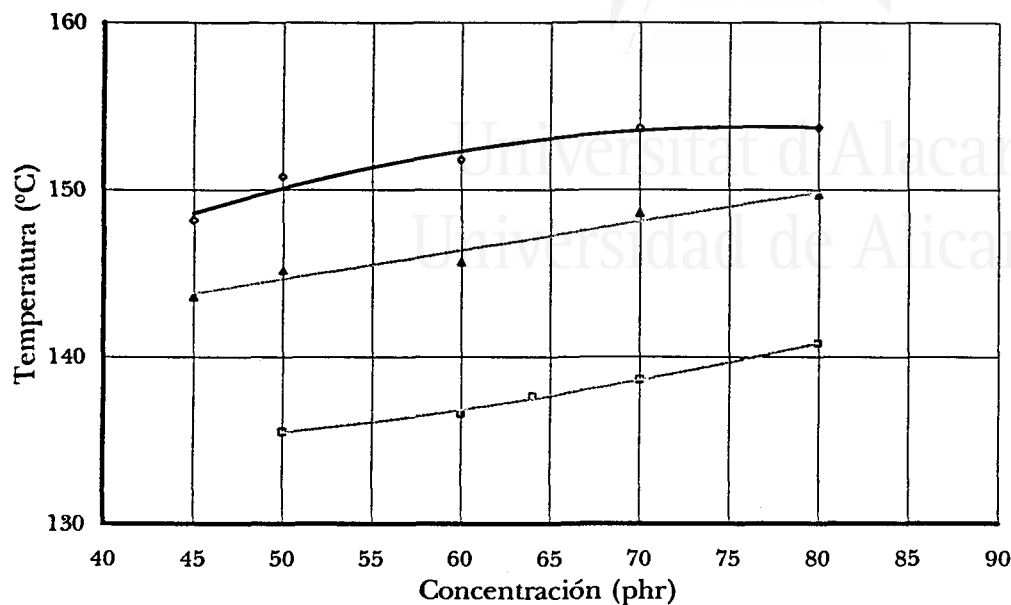


Figura 5.51. Temperatura a la que el módulo elástico ( $G'$ ) comienza a disminuir en plastisoles con la resina M1172 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

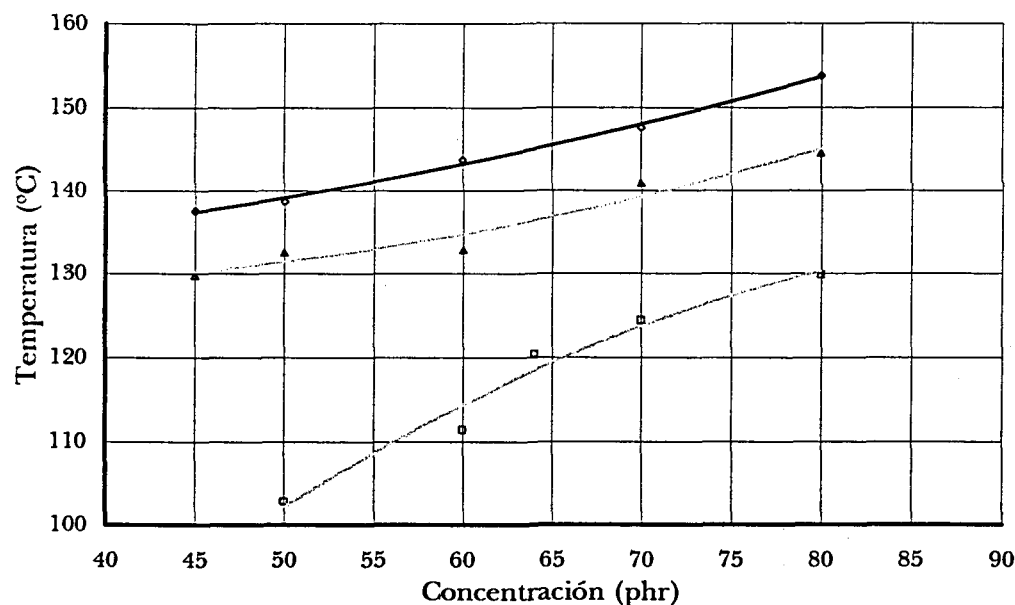


Figura 5.52. Temperatura a la que el módulo viscoso ( $G''$ ) comienza a disminuir en plastisoles con la resina M1172 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

Como se aprecia en las dos figuras anteriores, y como cabría esperar, el final de la gelificación se desplaza a temperaturas mayores al emplear mayores concentraciones de plastificante y plastificantes menos compatibles con el PVC. La forma de observar el final de la gelificación por ambos módulos no coincide y es

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

---

siempre el módulo viscoso el que empieza a disminuir antes, siendo las temperaturas correspondientes a este módulo notablemente afectadas por la concentración de plastificante y por su poder solvatante: a menor concentración de plastificante y mayor poder solvatante, la magnitud de estas diferencias aumenta. Por ejemplo, los plastisoles con 50 phr de DOP presentan mayores diferencias en las temperaturas a la que ambos módulos comienzan a disminuir que los plastisoles con 80 phr de DIDP.

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

### E) ETINOX 440

El comportamiento del módulo elástico y viscoso de los plastisoles obtenidos a partir de las resina ETINOX 440 y los plastificantes DOP, DINP y DIDP se observa en las figuras 5.53-5.55.

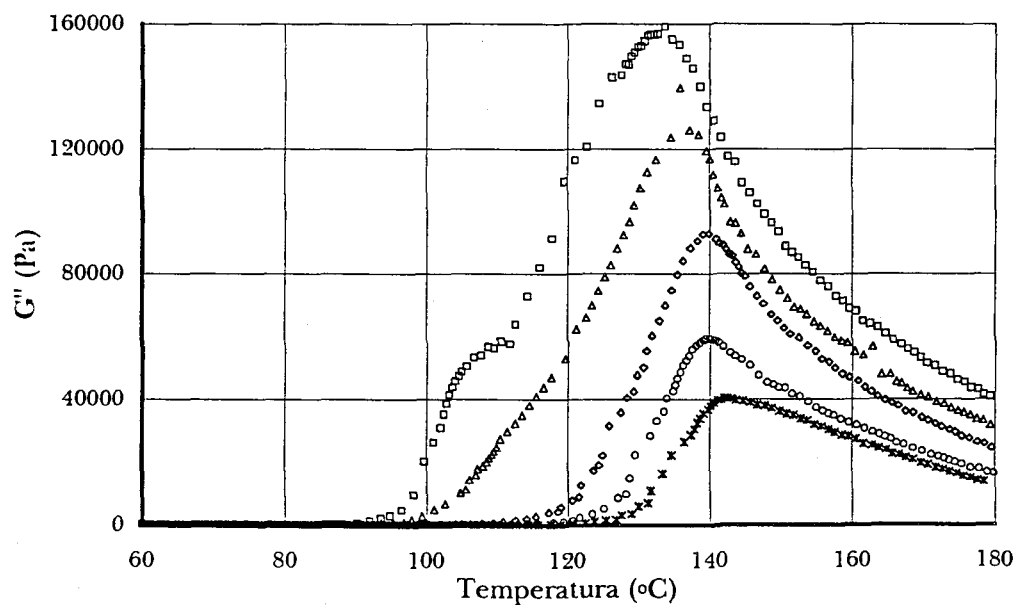
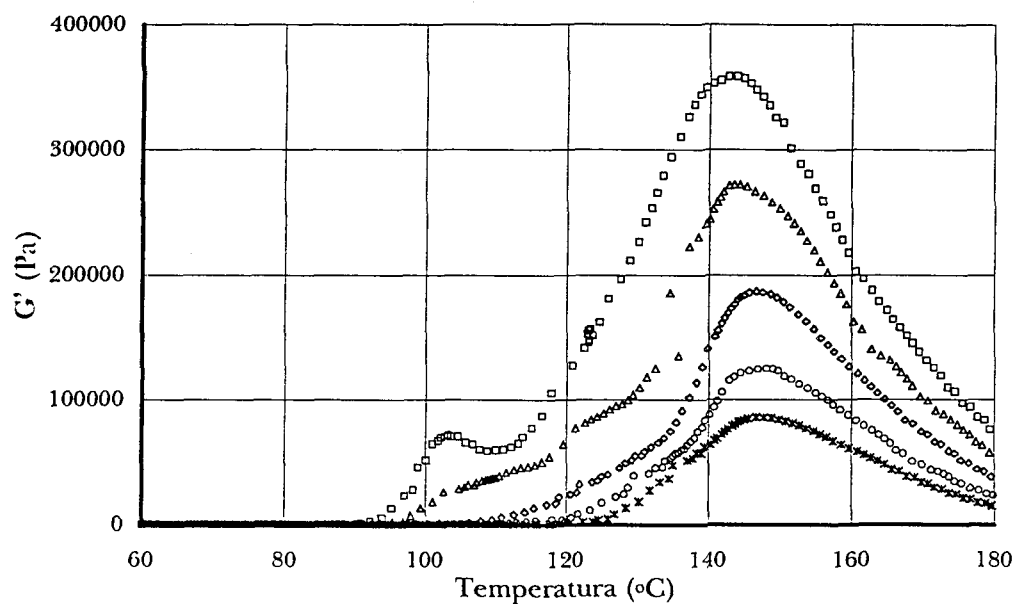


Figura 5.53. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con E440 y DOP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $*$  80 phr.

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

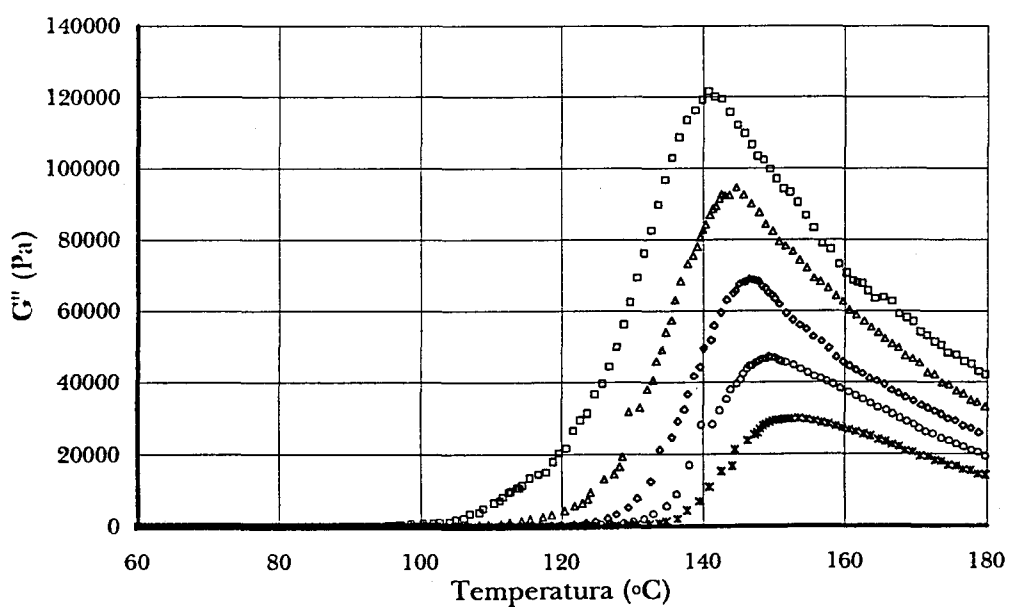
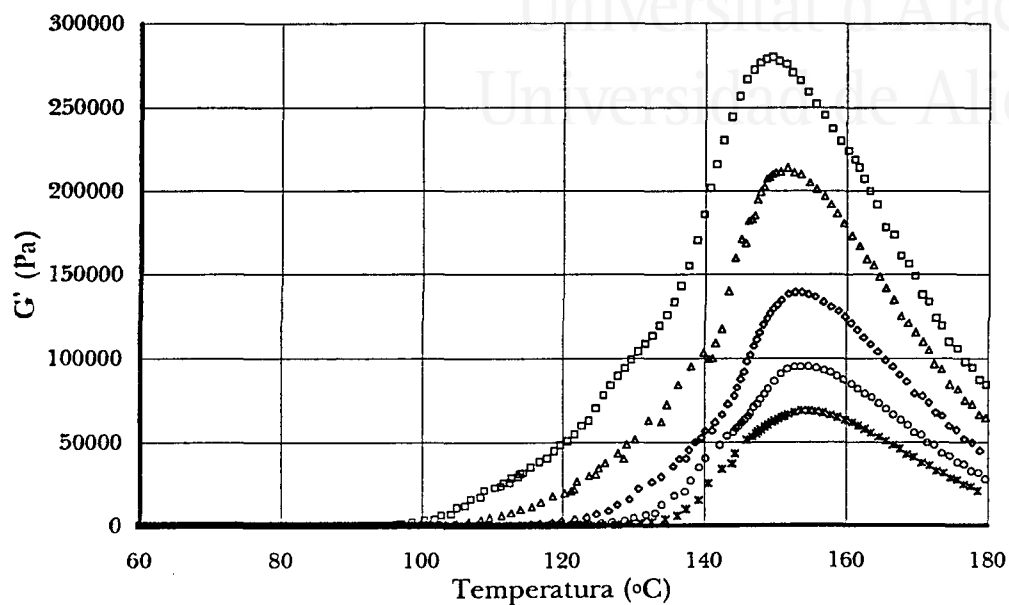


Figura 5.54. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con E440 y DINP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $\ast$  80 phr.

## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

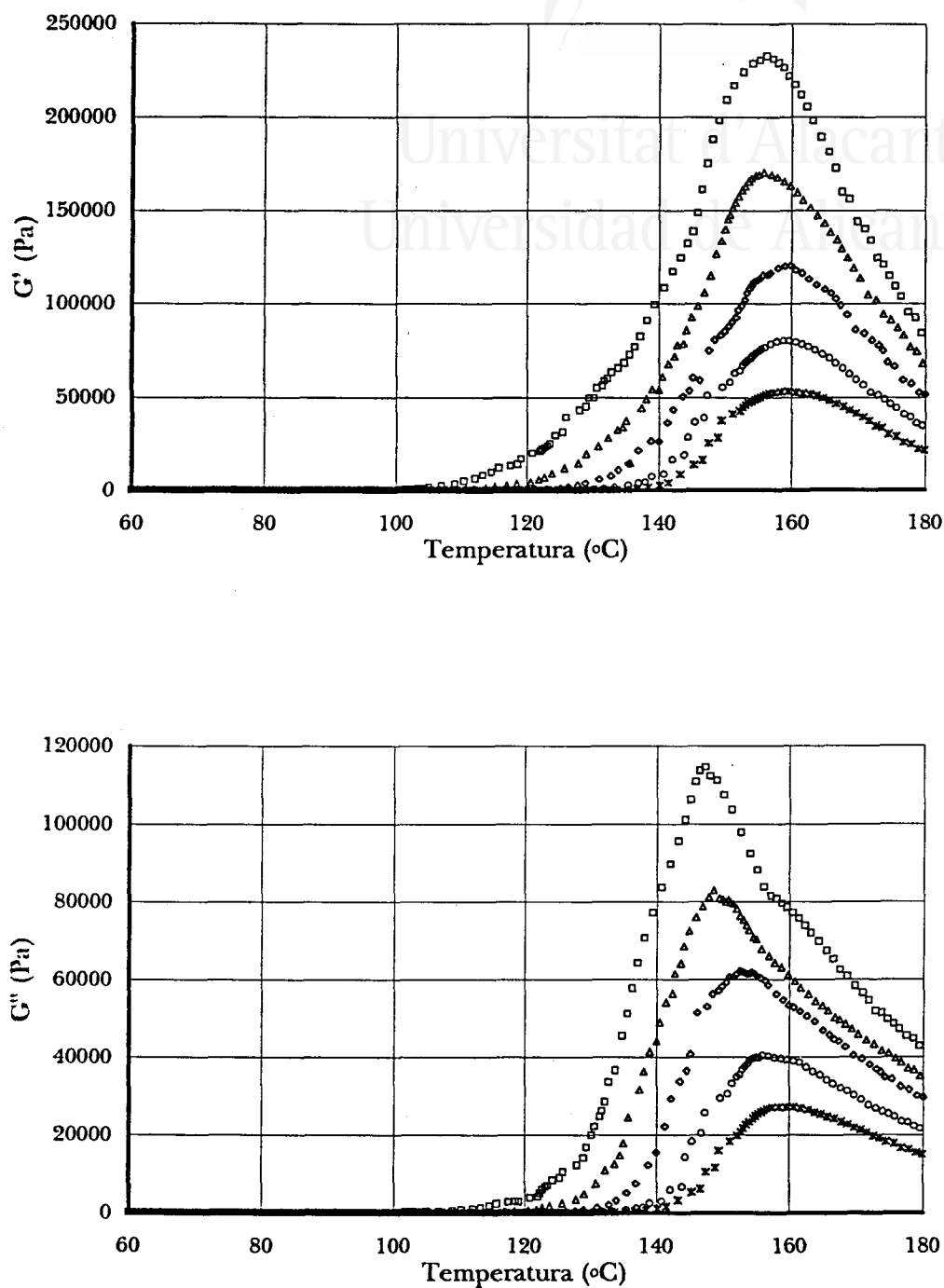


Figura 5.55. Módulo elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ) en los plastisoles con E440 y DIDP en las concentraciones:  $\square$  45 phr  $\triangle$  50 phr  $\diamond$  60 phr  $\circ$  70 phr  $\ast$  80 phr.

En las figuras anteriores se observa que, como ya se había puesto de manifiesto anteriormente, y debido a un elevado tamaño de partícula y peso molecular, los plastisoles obtenidos a partir de la resina ETINOX 440 sufren la gelificación a mayores temperaturas que los obtenidos empleando cualquier otra

## 5.2. Influencia del tipo de formulación

resina, estableciéndose interacciones más débiles entre ésta y el plastificante y, por tanto, módulos menores. Este retraso en los procesos de gelificación y los menores valores de los módulos son además función del tipo de plastificante, aunque su concentración también juega un papel importante. Un aumento en la concentración de plastificante hace necesarias mayores temperaturas para alcanzar un valor determinado del módulo. Dicho aumento se refleja en las figuras 5.56 y 5.57 donde se muestran las temperaturas a las que los módulos alcanzan un valor de 1000 Pa. Como se puede observar las temperaturas a las que esto ocurre son más altas que con las correspondientes a las resinas MIRVYL 1172, ETINOX 450, HISPAVIC 367..., donde dichas temperaturas son en algunos casos del orden de 20°C menores.

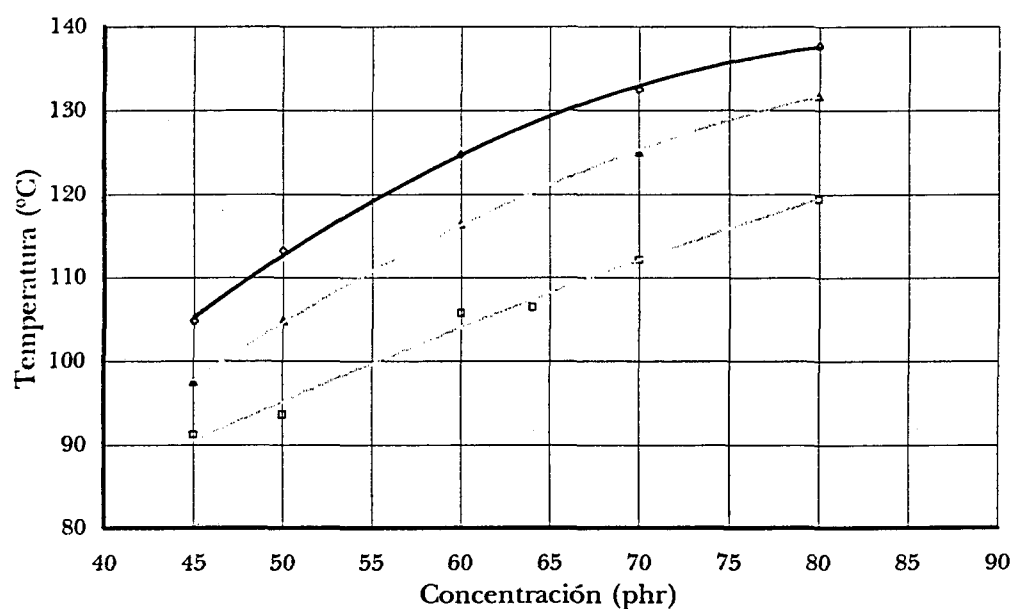


Figura 5.56. Temperatura a la que el módulo elástico ( $G'$ ) tiene un valor de 1000 Pa en plastisoles con la resina E440 y el plastificante: □ DOP △ DINP ◇ DIDP.



## 5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC

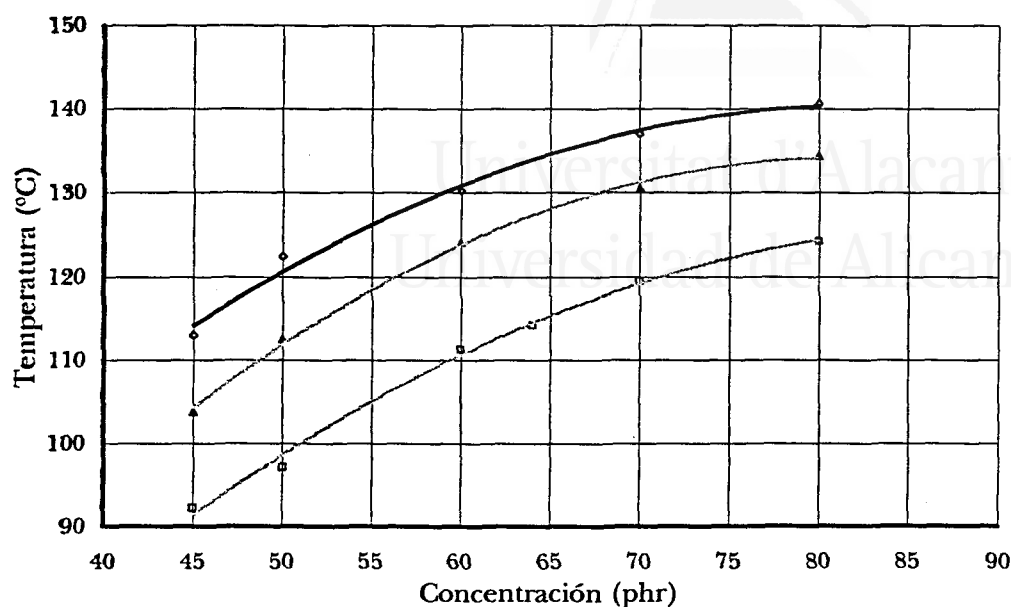


Figura 5.57. Temperatura a la que el módulo viscoso ( $G''$ ) tiene un valor de 1000 Pa en plastisoles con la resina E440 y el plastificante: □ DOP △ DINP ◇ DIDP.

Ambos módulos presentan un comportamiento más similar entre sí, de forma que es posible observar en todos los casos (excepto en los plastisoles más concentrados con DOP) un progresivo aumento de los módulos hasta una temperatura donde la gelificación concluye, marcando un máximo a partir del cual el inicio de la fusión y la expansión térmica condicionan el comportamiento de ambos módulos. Los valores de las temperaturas a las que los módulos reflejan el final de la gelificación se representa en las figuras 5.58 y 5.59. En dichas figuras se observa una mayor dependencia de la concentración y tipo de plastificante en el módulo viscoso que en el elástico, puesto que las pendientes de las curvas son mayores en el primer caso. Por otra parte, las temperaturas obtenidas mediante ambos módulos no siempre coinciden, poniendo de manifiesto la distinta manera de reflejar los procesos de gelificación y fusión. Sin embargo, como se observa en las figuras 5.53-5.55 ó en las figuras 5.58-5.59, a altas concentraciones de plastificante ambos módulos presentan un comportamiento más similar, reflejando el final de la gelificación a temperaturas más parecidas.

5.2. Influencia del tipo de formulación

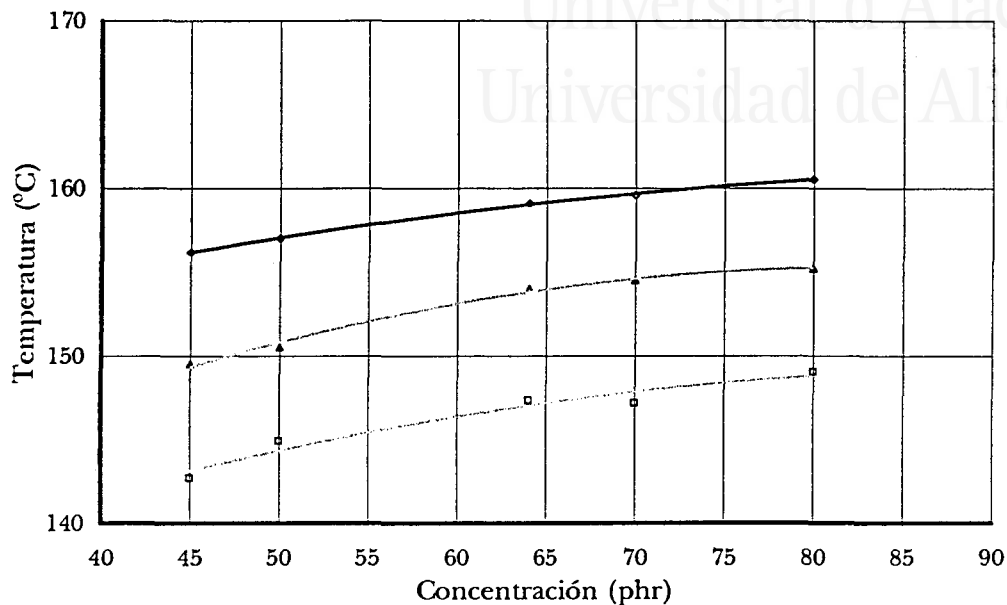


Figura 5.58. Temperatura a la que el módulo elástico ( $G'$ ) comienza a disminuir en plastisoles con la resina E440 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

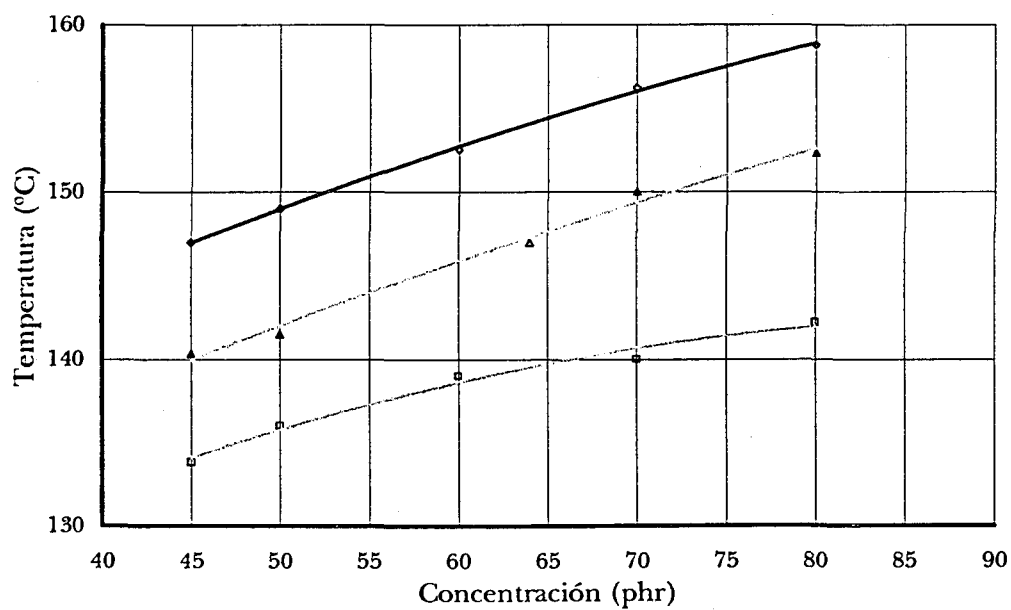


Figura 5.59. Temperatura a la que el módulo viscoso ( $G''$ ) comienza a disminuir en plastisoles con la resina E440 y el plastificante:  $\square$  DOP  $\triangle$  DINP  $\diamond$  DIDP.

## **5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC**

---

Finalmente, se observa en las concentraciones más bajas de DOP de la figura 5.52 la presencia de un hombro a aproximadamente 100°C, al igual que ocurre con otras resinas (ETINOX 450, MIRVYL 1172, HISPAVIC 367 1,...). Dicho hombro es poco marcado en este caso, y puede ser debido a que tras una primera interacción entre el plastificante y las zonas de la resina más fácilmente solvables, el proceso de gelificación ve reducida su velocidad (Nakajima y col., 1986b).

### **5.3. CONCLUSIONES.**

Con todos los ensayos realizados se ha puesto de manifiesto que cada resina y plastificante confieren a la pasta un comportamiento muy característico, de modo que la variación de las propiedades viscoelásticas de los plastisoles al aumentar la temperatura proporciona una "huella digital" de las mismas, pudiendo utilizarse con fines de control de calidad de materias primas y de procesos. Mediante los distintos ensayos realizados se ha estudiado la influencia de dos tipos de factores que condicionan la evolución de dichas propiedades:

- **Condiciones de la medida:**

a) Se ha comprobado que la frecuencia de la oscilación utilizada durante el ensayo no afecta a las temperaturas que marcan el inicio de la gelificación ni el proceso de fusión, aunque los módulos medidos sufran importantes variaciones en sus magnitudes.

b) Se ha observado que la amplitud de la deformación influye notablemente sobre la forma de las curvas obtenidas, excepto para las amplitudes de deformación más bajas, cuyas curvas no presentan una dependencia con dicho parámetro. De este modo, para poder aplicar las ecuaciones básicas de la viscoelasticidad lineal y evitar que la aplicación de la deformación modifique los procesos que tiene lugar en el plastisol, se emplearán amplitudes lo más bajas posible.

c) Al utilizar diferentes velocidades de calentamiento se ha confirmado que el proceso de gelificación es dependiente de la temperatura y del tiempo. Para velocidades de calefacción bajas, la fusión y gelificación se producen a temperaturas más bajas que a velocidades de calefacción mayores, siendo los módulos y viscosidades alcanzadas más altas cuanto más tiempo tiene el plastisol para gelificar.

#### • Tipo de formulación

Al estudiar el efecto del tipo de formulación sobre los valores de los módulos elástico y viscoso se ha encontrado un diferente comportamiento entre ambos, que se hace más patente al reducir la concentración de plastificante y al aumentar su poder solvatante.

Independientemente de este hecho, se han extraído las siguientes conclusiones acerca de la influencia de la formulación:

a) Al modificar el tipo de plastificante se ha observado que los procesos de gelificación y fusión se llevan a cabo de acuerdo a la compatibilidad entre los plastificantes y la resina. En la serie de ftalatos empleada, se observa que dicha compatibilidad aumenta cuanto menos voluminosas son las cadenas alquílicas de los plastificantes, de esta forma, el DOP es más compatible que el DINP, y éste más compatible que el DIDP.

b) Sobre la resina se han estudiado dos factores: el peso molecular, y la distribución de tamaños de partícula. Un aumento en el peso molecular de la resina hace que los procesos de gelificación y fusión se produzca a temperaturas más altas. Por otra parte, al disminuir el tamaño de las partículas de la resina se produce el efecto opuesto, es decir, hay una reducción de las temperatura de gelificación y fusión.

c) Se ha encontrado que un aumento en la concentración del plastificante produce un aumento en la temperatura a la que la gelificación termina, al mismo

## **5. Estudio del comportamiento reológico de los plastisoles de PVC**

---

tiempo que los cambios producidos en los módulos son más suaves. Por otra parte, el empleo de formulaciones con distintas resinas y plastificantes ha puesto de manifiesto la diferente forma de reflejar ambos módulos el proceso de gelificación. Por una parte, el módulo elástico suele presentar dos procesos, más o menos marcados, que son atribuidos a sucesivas incorporaciones de polímero, desde zonas de la resina con distinta solubilidad, a la fase continua. Por otra parte, el módulo viscoso puede presentar en ocasiones hasta tres procesos, dos de los cuales pueden corresponder a los observados en el módulo elástico.

## **6. Estudio de los cambios morfológicos sufridos por los plastisoles de PVC durante la gelificación y la fusión.**

- 6.1. Procedimiento experimental.
- 6.2. Resultados y discusión.
- 6.3. Modelo cualitativo de la evolución del módulo elástico y viscoso durante la gelificación y fusión.
- 6.4. Conclusiones.

## 6. ESTUDIO DE LOS CAMBIOS MORFOLÓGICOS SUFRIDOS POR LOS PLASTISOLES DE PVC DURANTE LA GELIFICACIÓN Y LA FUSIÓN.

En el presente apartado se va a emplear la microscopía electrónica de barrido para estudiar los cambios morfológicos que sufren los plastisoles de PVC durante los procesos de gelificación y de fusión. Estos cambios se encuentran asociados a cambios en las propiedades reológicas estudiadas en apartados anteriores. Para la observación de dichos cambios se va a emplear la microscopía electrónica de barrido, técnica cuya validez ha sido sobradamente demostrada con anterioridad por otros autores (p.e. Nakajima y col., 1981b y 1981c; Nakajima y Shadeghi., 1989).

### 6.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para el estudio de los cambios observados se han extraído probetas del reómetro a distintas temperaturas, que han sido introducidas en nitrógeno líquido, fracturadas, recubiertas por un baño de oro, y posteriormente, se observaron al microscopio electrónico. En la obtención de dichas probetas se han empleado las resinas MIRVYL 1172 y ETINOX 450 con dos plastificantes de diferente capacidad solvatante, DOP y DIDP a distintas concentraciones

### 6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 6.2.1. Plastisoles con la resina ETINOX 450 y el plastificante DOP.

Para la resina ETINOX 450 y el plastificante DOP se han estudiado tres concentraciones distintas: 64 phr (que ha sido empleada como *standard* a lo largo de la presente investigación), 45 phr y 80 phr. Cada uno de los plastisoles ha sido sometido a una etapa de calentamiento hasta las temperaturas siguientes (figura 6.1):

## 6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión

- ⇒ 110°C, temperatura a la que la gelificación ya ha comenzado, encontrándose antes de llegar al máximo que marca la viscosidad.
- ⇒ 140°C, temperatura a la que se ha sobrepasado el máximo de la curva de la viscosidad en el plastisol de 45 phr, mientras que en los plastisoles de 64 y 80 phr está antes de llegar al máximo.
- ⇒ 160°C, temperatura a la que el proceso de fusión, en los tres casos, ya ha alcanzado un alto grado de avance.

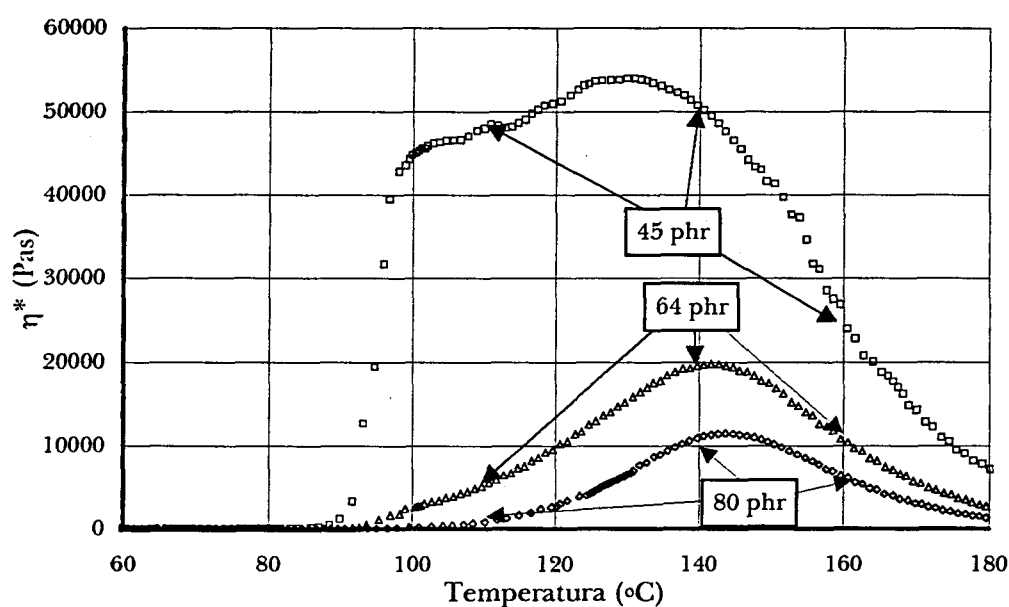


Figura 6.1. Probetas extraídas del reómetro en las curvas de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) frente a la temperatura para su observación al microscopio.

El aspecto a 5000 aumentos de las probetas de los plastisoles con 45, 64 y 80 phr de DOP, calentadas a 110, 140 y 160°C, se muestra en las figuras 6.2, 6.3 y 6.4.

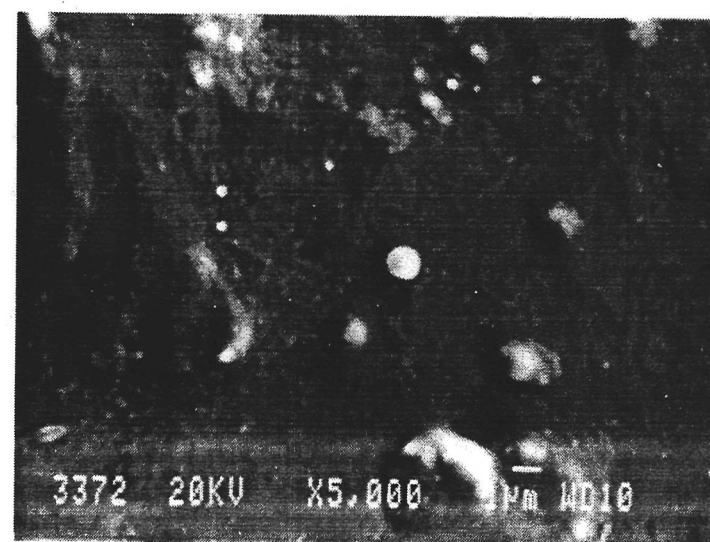
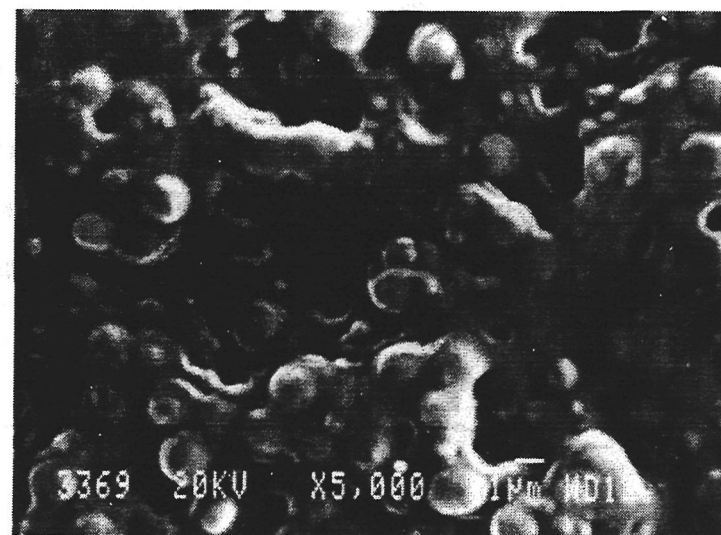
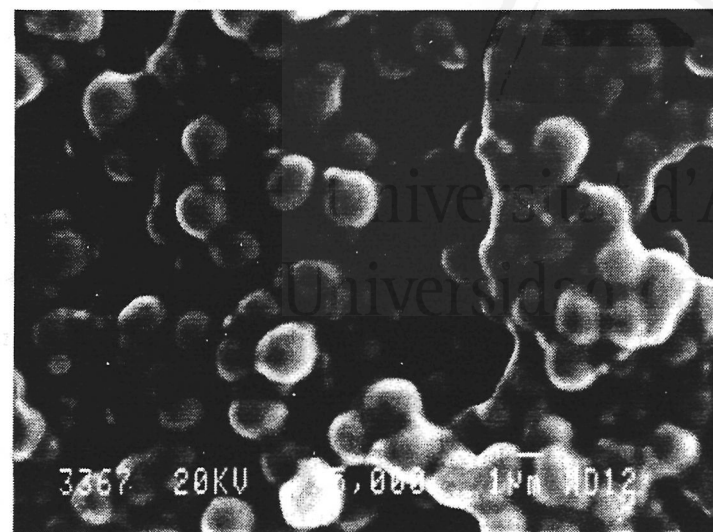
En primer lugar se puede destacar, en los tres plastisoles empleados, que un aumento de la temperatura conlleva una disolución de las partículas de PVC en la fase continua hasta su desaparición (160°C). De esta forma, para las tres concentraciones empleadas se observa claramente a 110°C parte de la estructura de la suspensión inicial, donde aún es posible observar partículas de PVC sin disolver. Las partículas en los tres casos son partículas aproximadamente del mismo tamaño. Lógicamente en el plastisol con menos plastificante aparecen en mayor número.



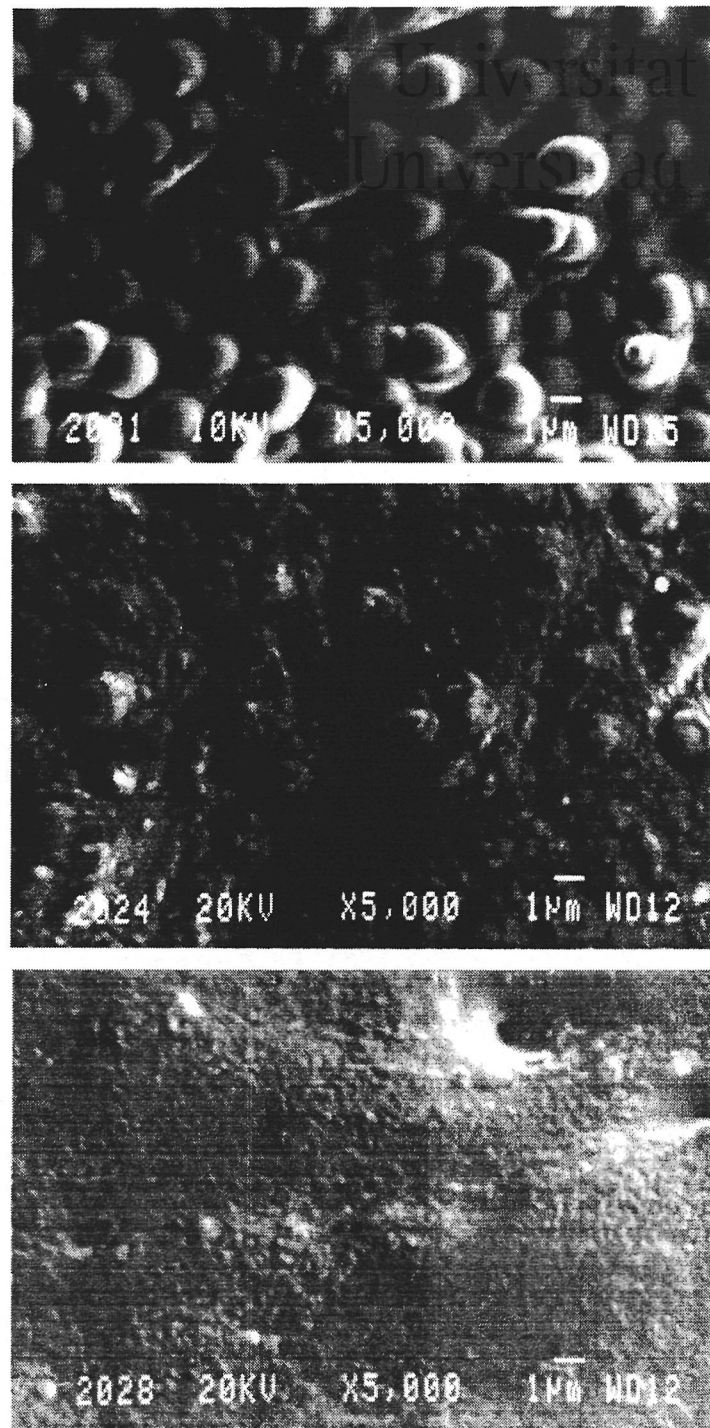
Un aumento de la temperatura, hasta 140°C, provoca un mayor avance en la gelificación, de forma que la fase continua ha aumentado, quedando partículas sin gelificar, aunque en menor número y tamaño que a 110°C. Por otra parte, hay que poner de manifiesto en el plastisol de 45 phr, a 140°C la presencia de partículas de PVC sin interaccionar, a pesar de que a esta temperatura ya se ha sobrepasado el máximo (figura 6.1) de la curva que indicaría el final de la gelificación. Este hecho podría ser justificado teniendo en cuenta que en el máximo de la curva la gelificación ha sufrido un claro descenso en la velocidad, debido a que la baja concentración de plastificante, que dificulta la interacción con algunas zonas de la resina que aún siguen inalteradas, siendo necesarios mayores tiempos y temperaturas para que tenga lugar su disolución.

Finalmente, a 160°C, la fusión ha progresado de manera notable, de forma que ya ha desaparecido toda estructura que recuerde a la suspensión inicial, y la fase continua es la que predominantemente se observa en las fracturas.

## 6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión

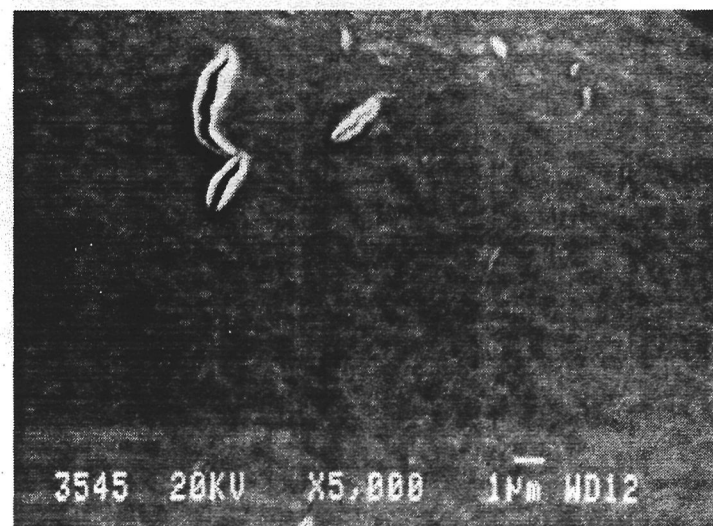
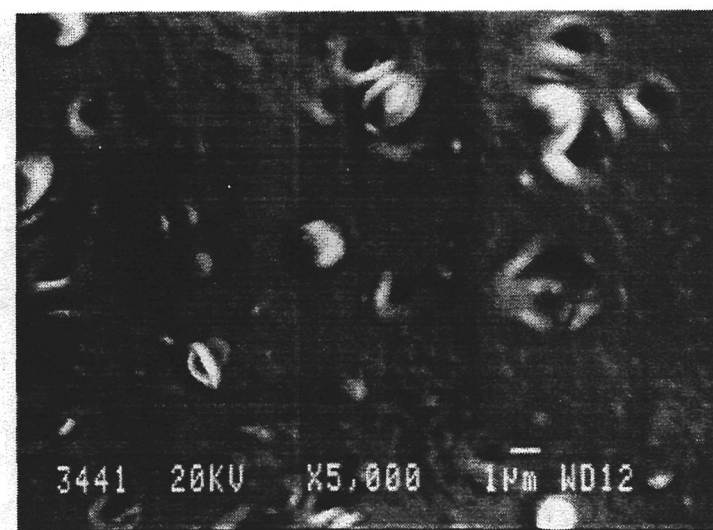
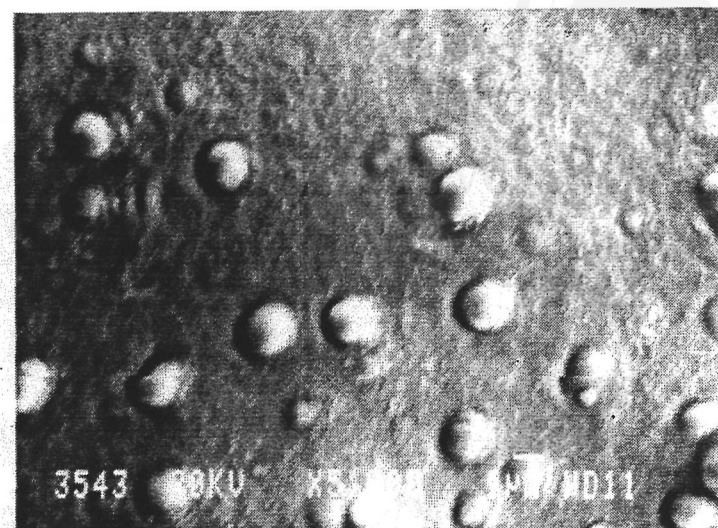


*Figura 6.2. Aspecto de las probetas a 5000 aumentos de plastisoles con la resina E450 y 45 phr de DOP a 110, 140 y 160°C respectivamente.*



*Figura 6.3. Aspecto de las probetas a 5000 aumentos de plastisoles con la resina E450 y 64 phr de DOP a 110, 140 y 160°C respectivamente.*

## 6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión



*Figura 6.4. Aspecto de las probetas a 5000 aumentos de plastisoles con la resina E450 y 80 phr de DOP a 110, 140 y 160°C respectivamente.*

### 6.2.2. Plastisoles con la resina ETINOX 450 y el plastificante DIDP.

La concentración de los plastisoles empleados con DIDP ha sido de 45 y 80 phr. Se han extraído, al igual que en el caso anterior, muestras a 110, 140 y 160°C para comparar las diferencias que se puedan producir al emplear distintos plastificantes.

En la figura 6.5 se observa la posición de las probetas obtenidas en las curva de la viscosidad compleja frente a la temperatura.

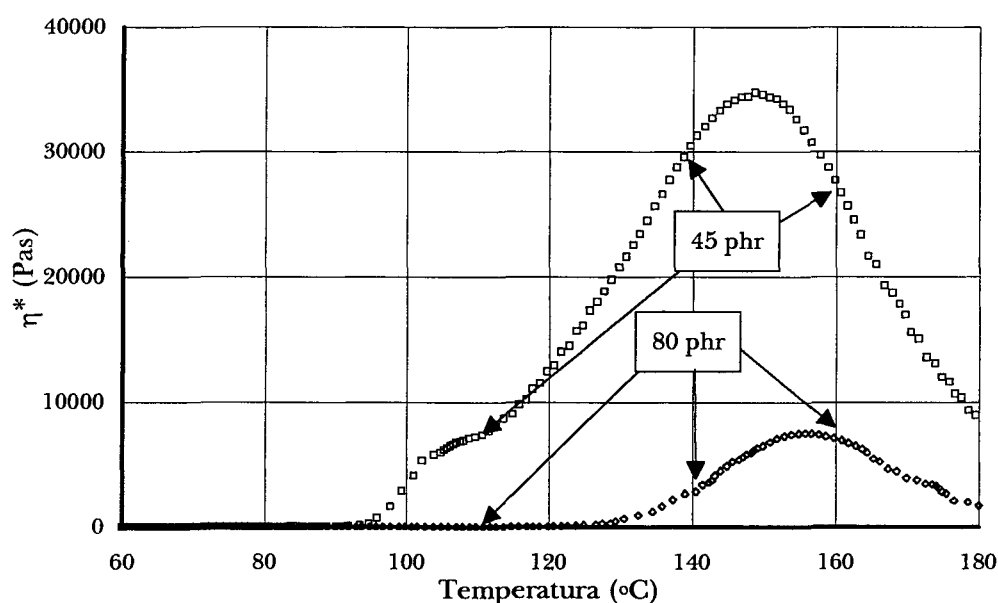
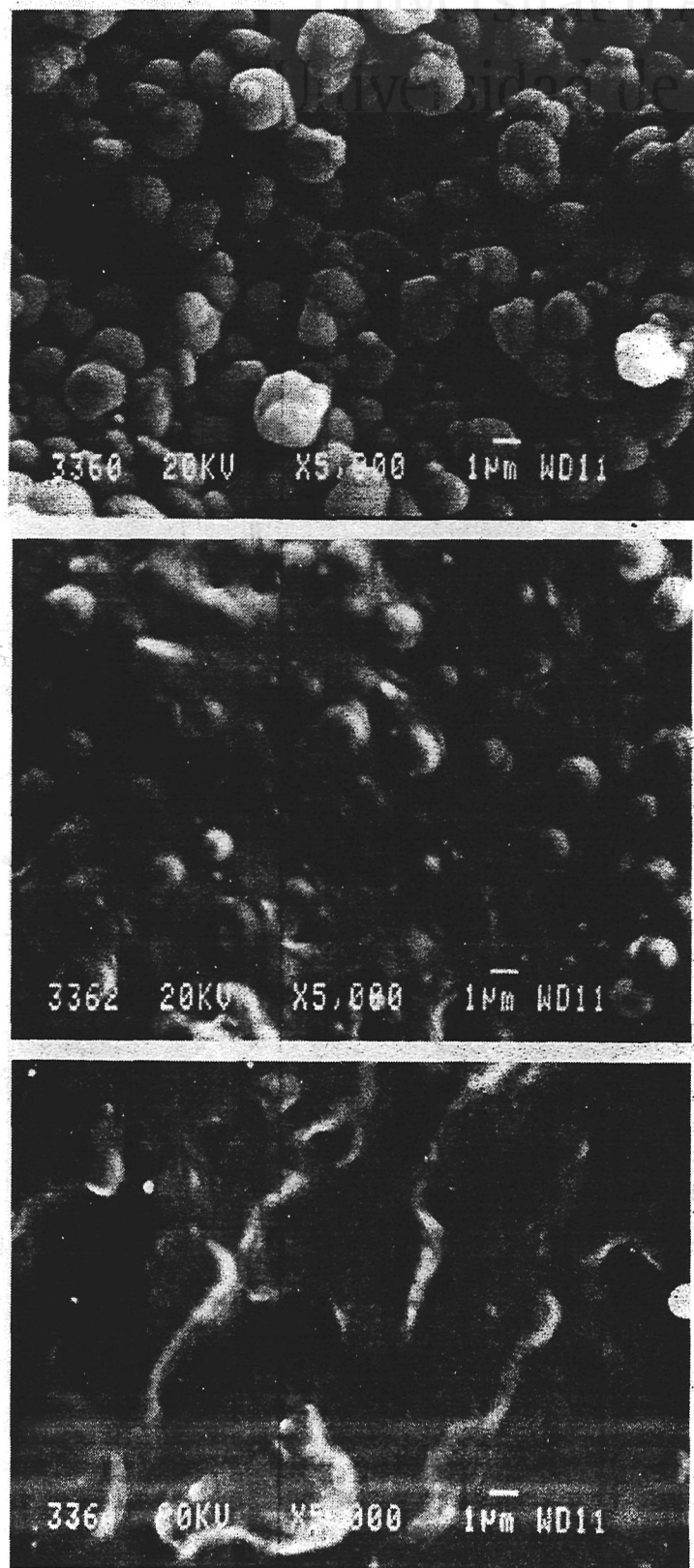


Figura 6.5. Probetas extraídas del reómetro en las curvas de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) frente a la temperatura para su observación al microscopio.

En dicha figura se observa que debido a un menor poder solvatante del DIDP frente al DOP, la posición de las probetas se encuentra desplazada respecto al caso del DOP hacia mayores temperaturas (figura 6.1). De esta forma, las probetas correspondientes a 140°C se encuentran mucho antes del máximo, en la zona donde la gelificación está teniendo lugar, mientras que la probeta de 160°C, que con el DOP se encuentra en la zona donde la fusión predomina, con el DIDP se encuentra más próxima al máximo de la curva, que corresponde al final de la gelificación.

## 6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión

Las fracturas de las probetas de los plastisoles con 45 y 80 phr de DIDP, observadas a 5000 aumentos se muestran en las figuras 6.6 y 6.7.



*Figura 6.6. Aspecto de las probetas a 5000 aumentos de plastisoles con la resina E450 y 45 phr de DIDP a 110, 140 y 160°C respectivamente.*

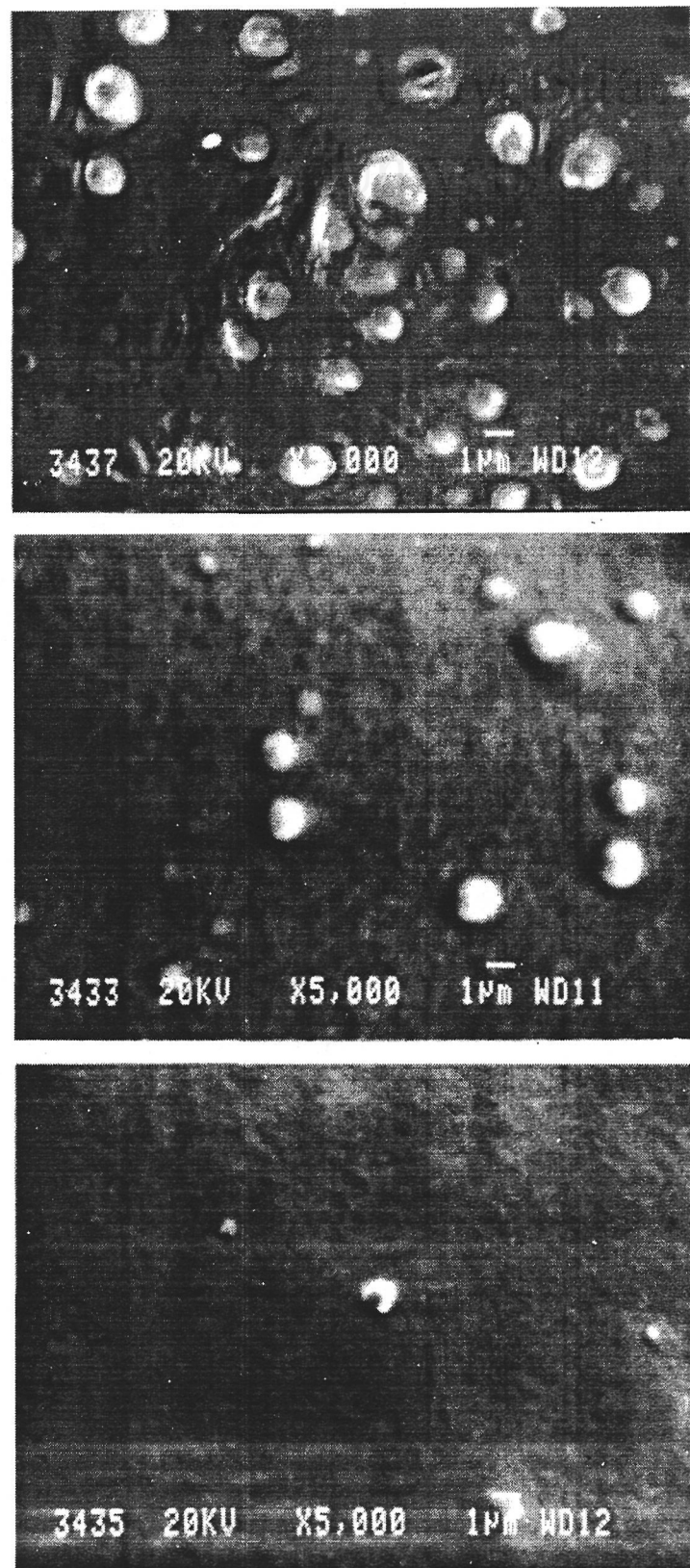


Figura 6.7. Aspecto de las probetas a 5000 aumentos de plastisoles con la resina E450 y 80 phr de DIDP a 110, 140 y 160°C respectivamente.

## 6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión

---

El desplazamiento de la curva de la viscosidad compleja (figura 6.5) hacia mayores temperaturas, como consecuencia del peor poder solvatante, se traduce, en las imágenes observadas, en un retraso de los procesos de gelificación y de fusión. Como se muestra en la figura 6.6, a 110°C es posible observar un porcentaje elevado de partículas sin disolver, que se mantienen unidas por una pequeña cantidad de fase continua, a diferencia del plastisol con DOP (figura 6.2), en el que aparecía una mayor proporción. A 140°C se ha producido la disolución de un número importante de partículas, aunque aún es posible distinguir (figura 6.6) un cierto número de algunas cuyo tamaño es del orden de la décima de micra (que apenas se observan en la figura 6.2, empleando DOP), y otras cuyo tamaño es del orden de la micra. Un mayor calentamiento, hasta 160°C, produce un mayor avance en la disolución de las partículas, de forma que sólo es posible distinguir algunas huellas que podrían corresponder a las últimas fracciones de la resina que se están disolviendo en el plastificante.

Respecto al plastisol con 80 phr de DIDP (figura 6.7), se observa también una progresiva disolución de las partículas de resina, aunque la comparación con el plastisol obtenido a partir del DOP (figura 6.4) es más difícil, ya que la fase continua que se crea en ambos casos está en una proporción relativamente elevada, dificultando la comparación de los procesos que sufre la resina. Al mismo tiempo, y como consecuencia de la baja proporción de resina, se observa en los plastisoles con 80 phr de plastificante (figuras 6.4 y 6.7) menores diferencias entre sus comportamientos, como ya se había puesto de manifiesto en el capítulo 5. al estudiar sus propiedades reológicas.



### 6.2.3. Plastisoles obtenidos a partir de la resina MIRVYL 1172 y DOP.

Al igual que en los casos anteriores, para la resina MIRVYL 1172 y el plastificante DOP, se han extraído probetas del reómetro a 110, 140 y 160°C, con plastisoles de 45 y 80 phr, cuya posición en la curvas de la viscosidad compleja frente a la temperatura se muestra en la figura 6.8.

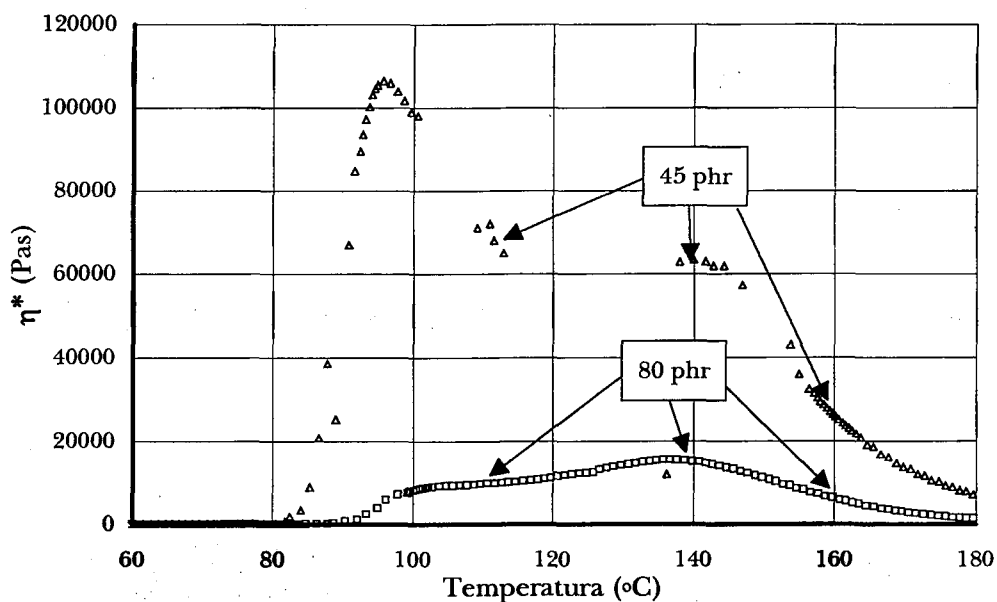
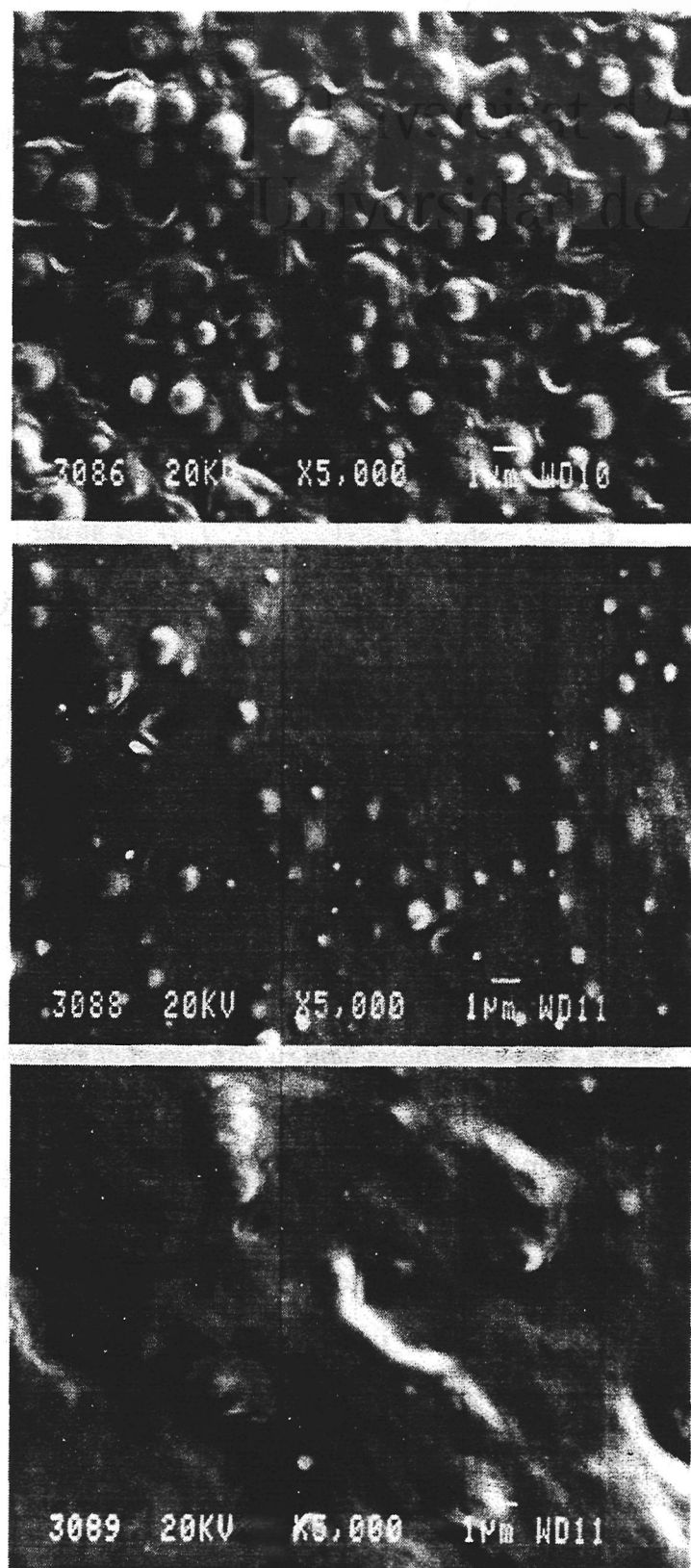


Figura 6.8. Probetas extraídas del reómetro en las curvas de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) frente a la temperatura para su observación al microscopio.

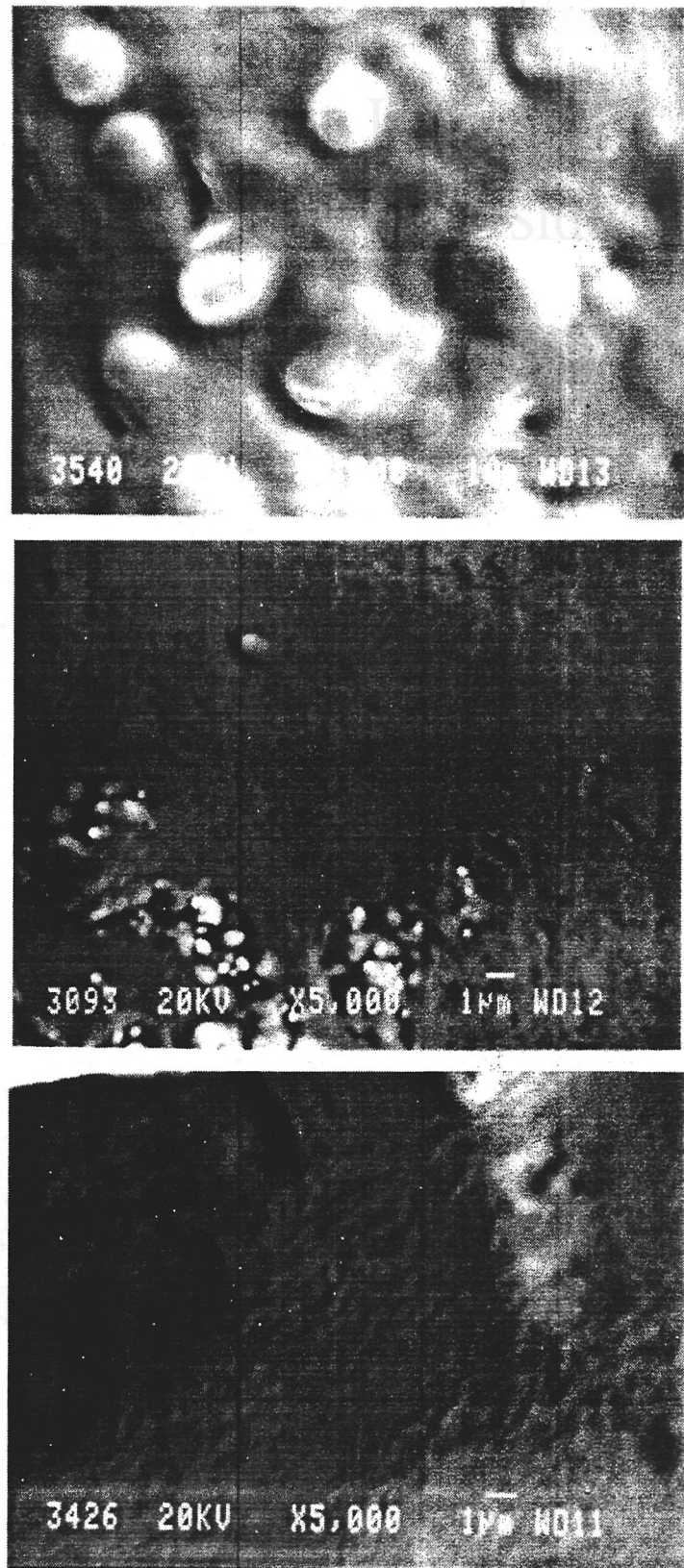
Como se aprecia en dicha figura, a 110°C ambos plastisoles se encuentran en una posición intermedia durante el proceso de gelificación, aunque en el plastisol de 45 phr no se aprecie del todo bien, debido a que no se han podido tomar puntos experimentales desde 100°C hasta unos 150°C. A 140°C la gelificación en ambos casos está concluyendo para dar lugar a una etapa en que la fusión es el proceso predominante, como ocurre a 160°C.

Las imágenes tomadas de las probetas de los plastisoles con 45 y 80 phr de DOP a 5000 aumentos se muestran en las figuras 6.9 y 6.10.

## 6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión



*Figura 6.9. Aspecto de las probetas a 5000 aumentos de plastisoles con la resina M1172 y 45 phr de DOP a 110, 140 y 160°C respectivamente.*



*Figura 6.10. Aspecto de las probetas a 5000 aumentos de plastisoles con la resina M1172 y 80 phr de DOP a 110, 140 y 160°C respectivamente.*

## **6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión**

---

A la vista de las imágenes anteriores cabe destacar en primer lugar que el empleo de altas concentraciones de plastificante (figura 6.10) dificulta la observación de los procesos que sufre la resina debido, entre otras razones, a que se produce un enmascaramiento de dichos procesos, por encontrarse ésta en concentraciones relativamente bajas. A pesar de ello, en la figura 6.10 se observa al igual que en la 6.9, y en las anteriores, una disolución de las partículas de resina en la fase continua.

Con respecto al plastisol con 45 phr de plastificante, se observa que ya a 110°C (figura 6.9) existe una fracción importante de partículas que se han disuelto para dar lugar a una fase continua que mantiene unidas al resto. A 140°C las partículas han visto reducido notablemente su tamaño, debido a la disolución de las partes más externas que han seguido originando una mayor fracción de fase continua. Finalmente, a 160°C apenas quedan partículas sin disolver, observándose únicamente una masa en la que no es posible distinguir nada que recuerde a la suspensión inicial.

Por otra parte, comparando los plastisoles con la resina ETINOX 450 (figura 6.2) y la resina MIRVYL 1172 (figura 6.9), se observa a 110°C como los plastisoles con la resina ETINOX 450 presentan un estado del proceso de gelificación más retrasado, al haber menos gel formado, ya que esta resina posee más partículas de mayor tamaño (más difícil de disolver) que la MIRVYL. Este hecho es paralelo a lo observado mediante el análisis de sus propiedades reológicas, al presentar los plastisoles de esta última resina mayores módulos y viscosidad, al mismo tiempo que los aumentos producidos tienen lugar a menores temperaturas.

### 6.2.4. Plastisoles obtenidos a partir de la resina MIRVYL 1172 y DIDP.

Con la resina MIRVYL 1172 y el plastificante DIDP se han empleado también plastisoles con 45 y 80 phr, a 110, 140 y 160°C, cuya posición se muestra en las curvas de viscosidad compleja frente a la temperatura de la figura 6.11. En dicha figura cabe destacar la presencia de dos máximos en el plastisol de 45 phr que indican dos diferentes etapas del proceso de gelificación. Para llevar a cabo un estudio más exhaustivo de este comportamiento se han extraído también probetas a 90 y 100°C, de forma que se tienen imágenes antes del primer máximo, cerca de él y una vez que se ha rebasado.

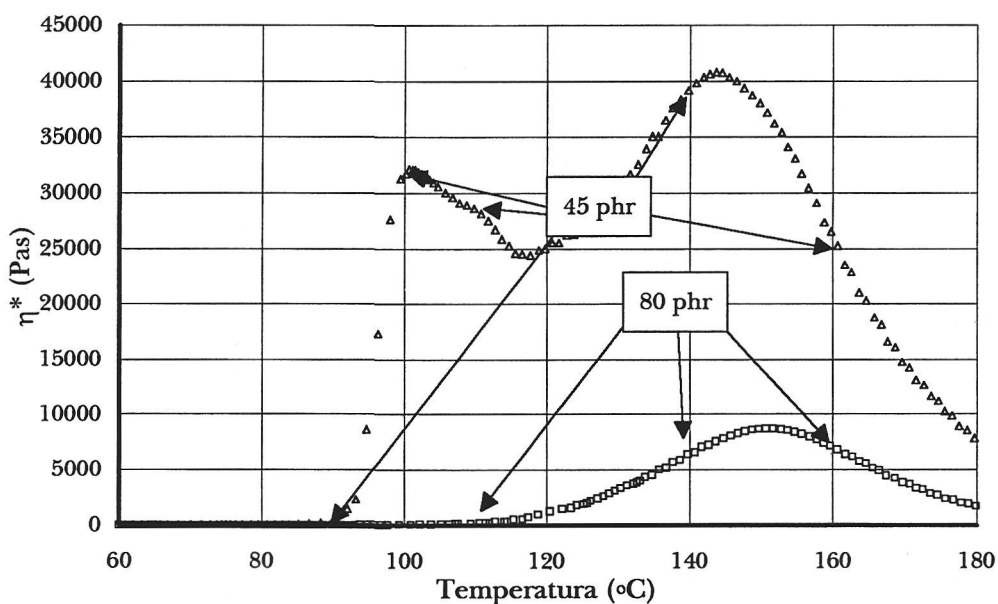
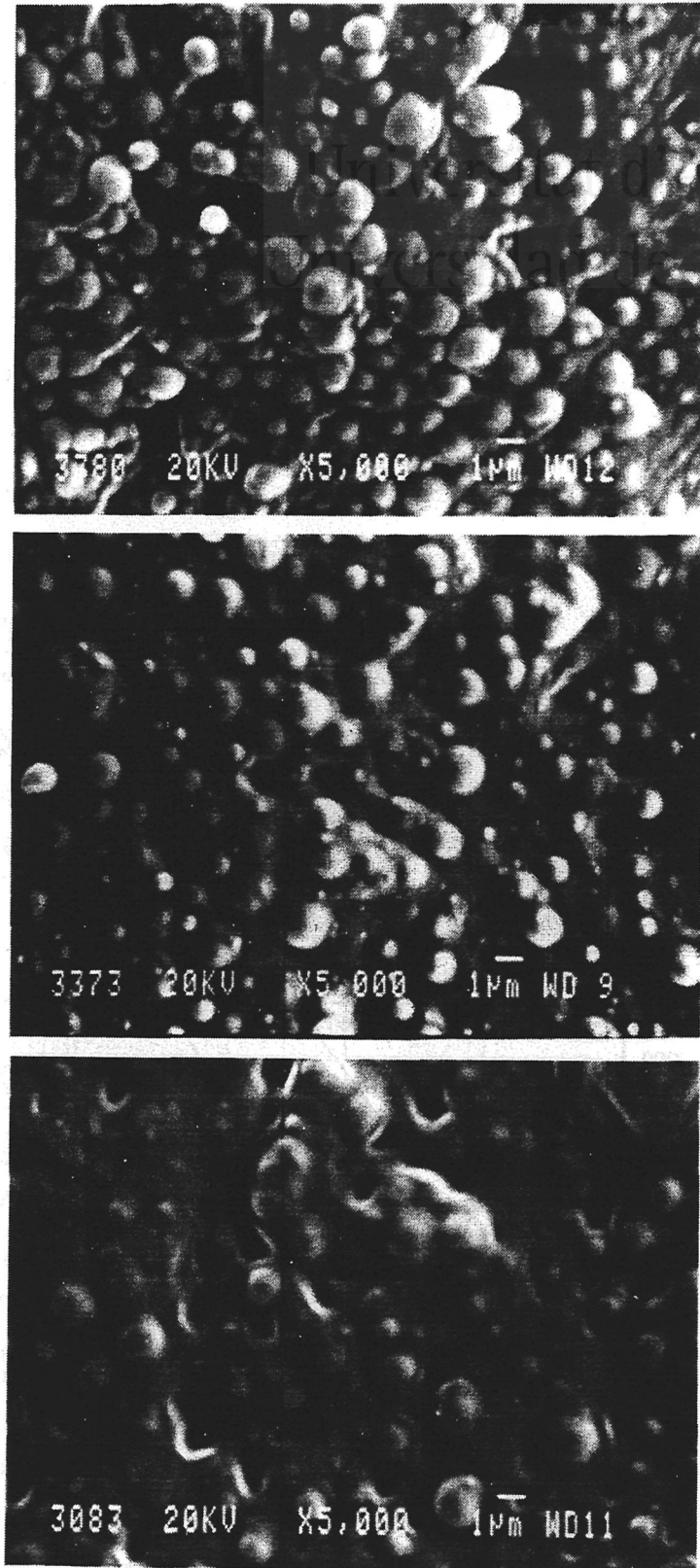


Figura 6.11. Probetas extraídas del reómetro en las curvas de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) frente a la temperatura para su observación al microscopio.

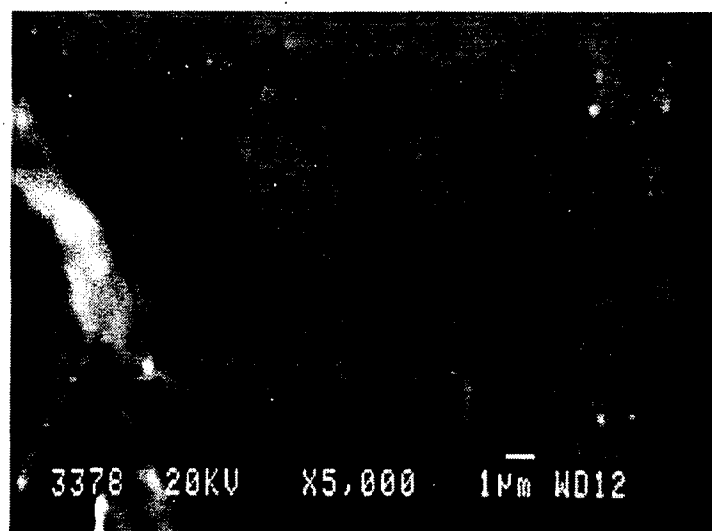
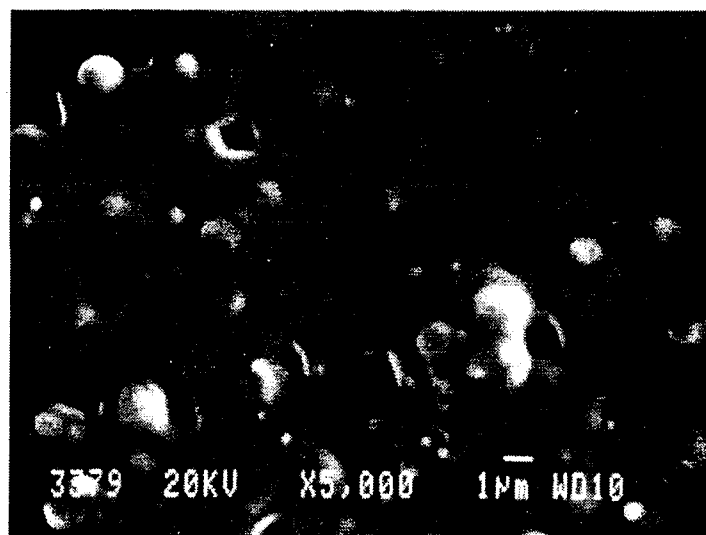
El aspecto de los plastisoles con 45 y 80 phr de DIDP a distintas temperaturas y a 5000 aumentos se muestran en las figuras 6.12, 6.13 y 6.14.

## 6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión



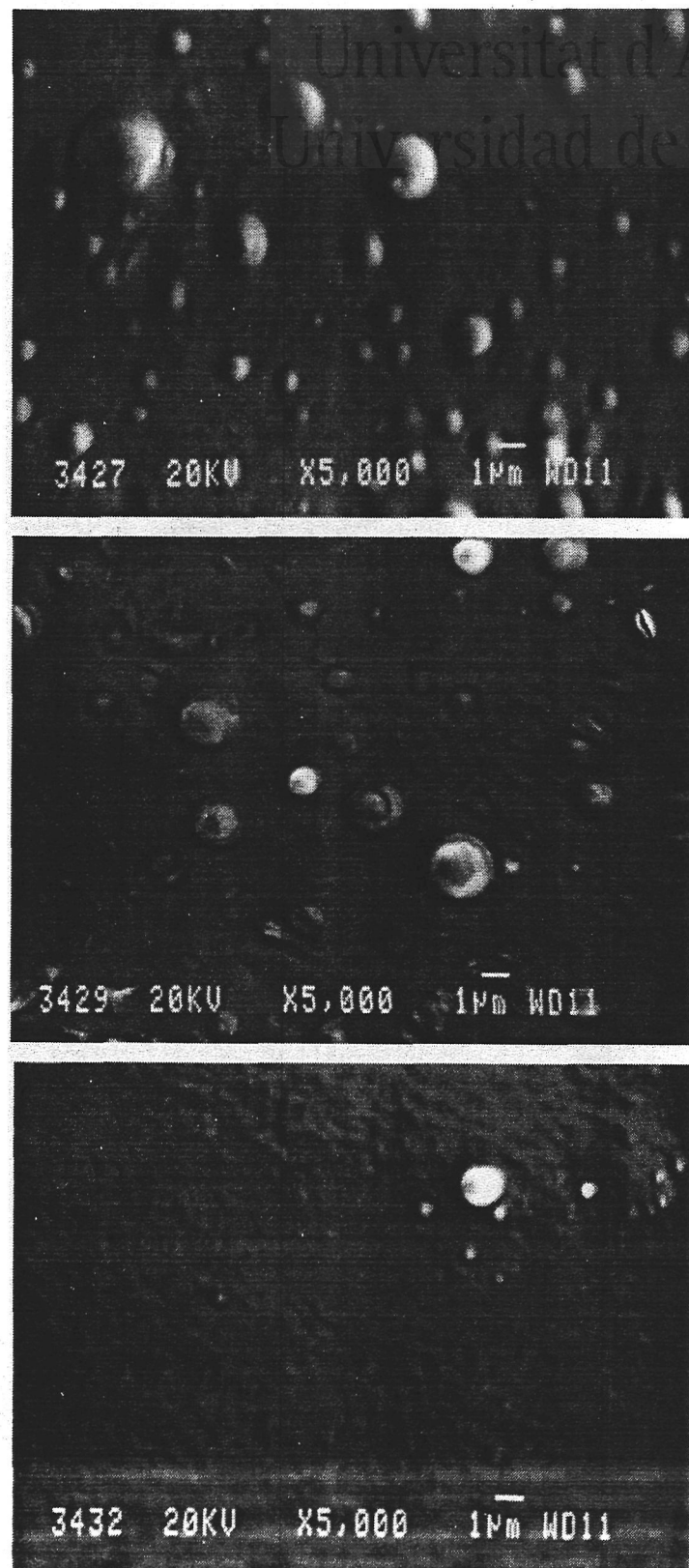
*Figura 6.12. Aspecto de las probetas a 5000 aumentos de plastisoles con la resina M1172 y 45 phr de DIDP a 90, 100 y 110°C respectivamente.*

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



*Figura 6.13. Aspecto de las probetas a 5000 aumentos de plastisoles con la resina M1172 y 45 phr de DIDP a 140 y 160°C respectivamente.*

## 6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión



*Figura 6.14. Aspecto de las probetas a 5000 aumentos de plastisoles con la resina M1172 y 80 phr de DIDP a 110, 140 y 160°C respectivamente.*



En primer lugar, comparando con los plastisoles con DOP (figuras 6.9 y 6.10) se observa que las partículas de resina sin disolver son de mayor tamaño para una misma temperatura, debido a una peor disolución del PVC en el plastificante con menor poder solvatante (DIDP). Este retraso en el proceso de gelificación, se refleja, como era de esperar, en las curvas de la viscosidad compleja, al llevarse a cabo los aumentos en la viscosidad a temperaturas mayores en el caso del DIDP (figura 6.11) que en el del DOP (figura 6.8)

Al igual que con los otros plastisoles, se ha observado en las figuras 6.12-6.14 una disolución de las partículas de PVC que se aprecia de forma más patente al emplear una menor concentración de plastificante. Aunque en el plastisol con 80 phr de plastificante (figura 6.14) se identifican más claramente las partículas de resina que en los casos anteriores.

Respecto al plastisol con 45 phr de DIDP, se observa que durante el primer máximo, que tiene lugar entre 90°C y 110°C (figura 6.12), se ha producido la disolución de las partículas más pequeñas que han pasado a formar parte de la fase continua. Dicho proceso alcanza un mayor grado de extensión a temperaturas más altas, durante el segundo máximo, como ha ocurrido a 140°C (figura 6.13) donde el número de partículas que quedan sin disolver es mucho menor. Finalmente, ya a 160°C (figura 6.13), la disolución casi ha concluido, observándose que todas las partículas que había inicialmente se han incorporado a la fase continua.

Comparando la posición de los máximos en la evolución de la viscosidad compleja (o análogamente el módulo elástico, cuya contribución es la mayoritaria), con las imágenes tomadas en el presente apartado, se puede concluir que cada uno de estos máximos pueden ser atribuidos a la disolución de dos fracciones del PVC con distinta solubilidad en el plastificante.

## **6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión**

---

### **6.3. Modelo cualitativo de la evolución del módulo elástico y viscoso durante la gelificación y fusión.**

Analizando conjuntamente todos los resultados obtenidos en el anterior apartado y en base a observaciones realizadas mediante el microscopio electrónico se ha propuesto un posible mecanismo para explicar el comportamiento de los módulos de un plastisol durante los procesos de gelificación y fusión que considera que está condicionado por la combinación de contribuciones, así como de la cohesión de las distintas fases existentes en el plastisol:

- La fase continua, que inicialmente es el plastificante y va incorporando polímero conforme avanza la gelificación. Este hecho debería reflejarse en un aumento de ambos módulos.

- La fase dispersa, constituida por las partículas de PVC que al final del proceso acaban por disolverse en la fase continua. Sin embargo, la participación de esta fase en cualquiera de los módulos está muy determinada por el grado de cohesión entre las dos fases. De esta forma, una pobre interacción entre la fase continua y la dispersa provoca que los módulos estén totalmente influenciados por la fase continua, mientras que una fuerte interacción entre las dos fases conduce a que se aprecie algo más el efecto provocado por la fase dispersa. La magnitud de dicha interacción depende, como es obvio, de la resina, el plastificante y la proporción de ambos. Los plastificantes más compatibles y las mayores concentraciones de resina originan mayores interacciones entre las fases continua y dispersa.

El mecanismo propuesto consta de una serie de etapas que se esquematizan en la figura 6.15.

**Etapas:** La primera etapa, produce un marcado aumento en los módulos del plastisol, como consecuencia de la disolución de las partículas de resina más solubles en el plastificante (probablemente las más pequeñas) y de las zonas

externas de las partículas menos solubles o más grandes. Durante esta primera etapa, y como consecuencia de la disolución parcial de las zonas más externas de las partículas menos solubles se ha iniciado un aumento de las interacciones entre la fase continua y la dispersa, y posiblemente de su cohesión.

**Etapa b:** Una vez que la fase anterior está concluyendo, la disminución de los módulos por el efecto de la temperatura sobre la fase continua puede adquirir mayor importancia que el posible aumento producido por la incorporación de polímero a dicha fase, de forma que el resultado neto puede ser un máximo o un hombro partir del cual los módulos aumentan más suavemente o bien disminuyen. Por otra parte, si la interacción ya establecida entre las dos fases es de cierta magnitud, la contribución de la fase dispersa a los módulos se ve incrementada, de forma que su comportamiento también puede influir. Durante el posterior calentamiento las partículas de PVC sin gelificar no permanecen inertes, y se puede producir un reblandecimiento o "transición", que se manifiesta como un aumento en el módulo viscoso. Este aumento es más patente cuanto mayor sea la proporción de resina y cuanto mayor sea la cohesión entre las dos fases. El aumento que se produce en el módulo viscoso continúa hasta un punto en que dicha "transición" ha finalizado y la siguiente etapa, o bien la disminución del módulo con la temperatura comienza a cobrar importancia. El efecto producido por dicho reblandecimiento en el módulo elástico también puede causar, como era de esperar, una disminución. Dicha "transición" o reblandecimiento podría estar relacionada con la temperatura de transición vítrea, aunque los valores de las temperaturas a las que se observa son mayores de lo que le correspondería (unos 20°C mayores). Por otra parte, dicha transición sólo sería observable si a la temperatura a la que se produce hay una suficiente cohesión entre la fase continua y la dispersa, y esto es más factible cuando se emplean los plastificantes más compatibles. De esta forma, en los plastificantes con menor poder solvatante las interacciones establecidas entre las dos fases a la temperatura que se produciría la transición podrían no ser suficientes como para permitir la observación de esta etapa. De esta forma, los plastisoles, que gelifican a temperaturas relativamente bajas, y en los que el plastificante y la resina presentan gran afinidad, debería

## **6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión**

---

observarse esta etapa, como ocurre con los obtenidos a partir de las resinas ETINOX 450 y MIRVYL 1172. Sin embargo, los plastisoles con la resina HISPAVIC 367 1 no la presentan, debido probablemente a que el reducido tamaño de partícula de la resina, provoca que durante la primera etapa de la gelificación se haya consumido gran parte de la resina, de forma que la restante no influye lo suficiente en el módulo como para observar ningún proceso asociado a ella. Por otra parte, los plastisoles en los que se establezcan interacciones más débiles entre el plastificante y la resina (con las resinas HISPAVIC 373, ETINOX 440) tampoco son capaces de reflejar esta etapa. Este hecho puede deberse a que la interacción fase discreta - fase continua es débil, y cuando ésta comienza a tener cierta importancia, la temperatura alcanzada es demasiado alta como para observar la transición sufrida por la resina.

Etapa c: A continuación, o simultáneamente a la etapa anterior, se lleva a cabo la disolución las partículas de resina más grandes, produciéndose una nueva incorporación de polímero que se traduce en un nuevo aumento de los módulos.

Etapa d: Una vez que las partículas de PVC han desaparecido prácticamente, y el proceso anterior ha reducido significativamente su velocidad, la disminución provocada por la expansión térmica y la fusión de las últimas cristalitas predomina, apareciendo un máximo en ambas curvas, tras el cual ambos módulos disminuyen progresivamente.

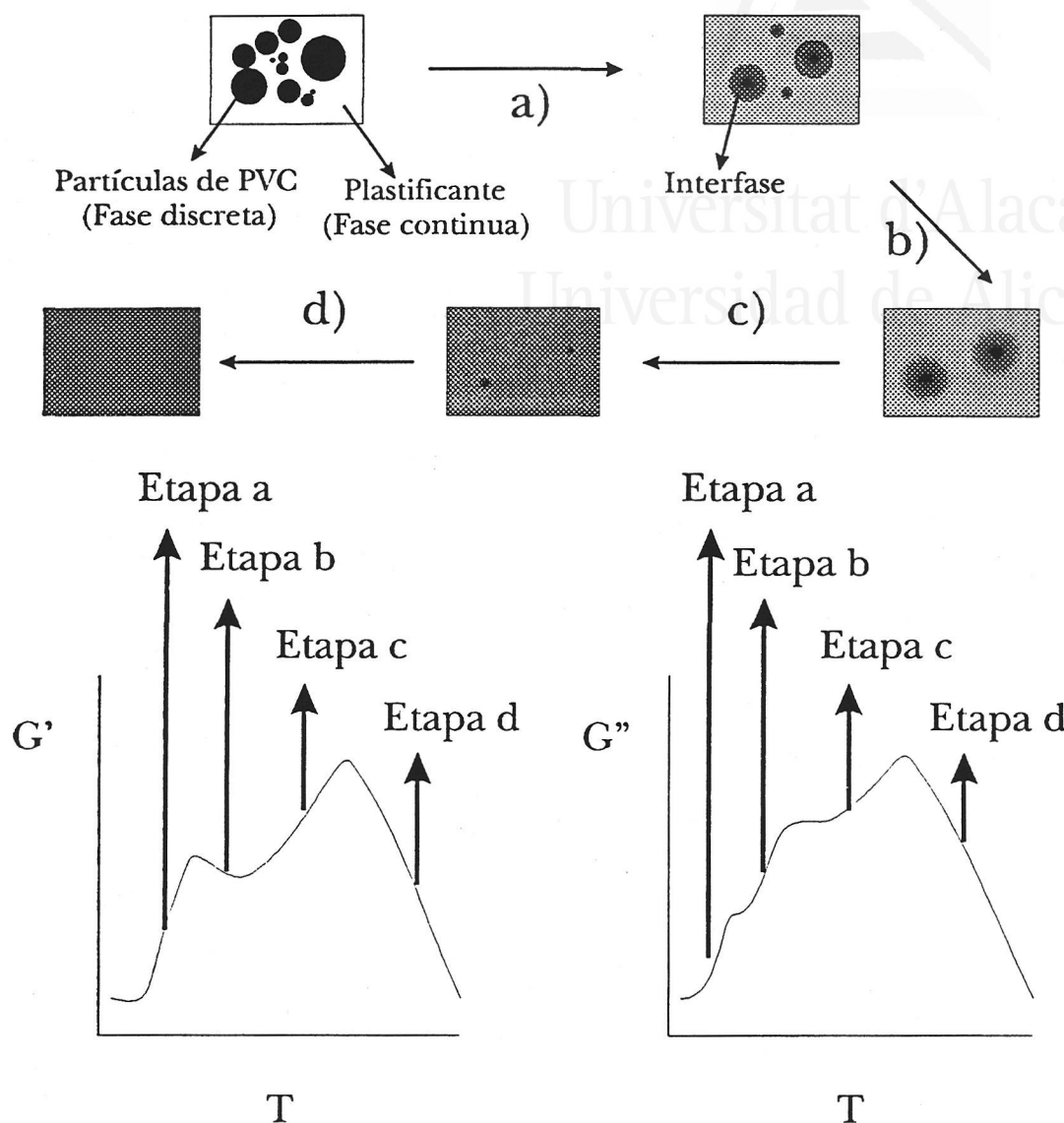


Figura 6.15. Mecanismo propuesto para explicar el comportamiento de los módulos.

## 6.4. CONCLUSIONES

Se han obtenido las siguientes conclusiones en relación a los cambios morfológicos que sufren los plastisoles estudiados durante los procesos de gelificación y de fusión:

- La microscopía electrónica es capaz de establecer una correspondencia entre los resultados obtenidos mediante otras técnicas (reología), ofreciendo una mejor comprensión de los procesos que tienen lugar, aunque presenta el

## **6. Cambios morfológicos durante la gelificación y la fusión**

---

inconveniente de que sólo se observan pequeñas zonas de la muestra y el análisis del comportamiento de plastisoles muy diluidos se ve dificultado.

- Se ha observado que los procesos de gelificación y de fusión suponen una progresiva disolución de las partículas de PVC en una creciente fase continua que finalmente es la única especie existente (cuando la gelificación ha concluido y la fusión ha alcanzado un alto grado de avance). Por otra parte, en la gelificación se produce una disolución progresiva de las partículas de PVC, de forma que durante el calentamiento se produce en una primera etapa la disolución de las partículas de mayor solubilidad en el plastificante (las más pequeñas). Al mismo tiempo, o a continuación, la disolución del resto, que suelen ser las más grandes. Cada una de estas etapas puede traducirse en el módulo elástico (o en el viscoso) como la presencia de hombros o máximos, los cuales estarán más o menos solapados dependiendo de la solubilidad de las partículas de resina.

- Para las dos resinas de PVC empleadas, se ha observado que en la resina con mayor fracción de partículas finas (MIRVYL 1172), a una misma temperatura de calentamiento, hay una mayor cantidad de fase continua y una menor fracción de partículas de PVC sin gelificar, indicando una mayor interacción entre el plastificante y la resina. Este hecho también se ha observado en apartados anteriores mediante el estudio de las propiedades reológicas.

- El empleo de altas concentraciones de plastificante supone cambios más uniformes en el aspecto de la muestra, a diferencia de los menos concentrados en plastificante que cambian notablemente su aspecto al modificar la temperatura.

- La utilización de los plastificantes menos compatibles con el PVC (DIDP) provoca un retraso en la disolución de la resina en el plastificante (ya observado mediante el estudio de sus propiedades reológicas), de forma que a la misma temperatura de calentamiento, el DIDP muestra una mayor fracción de partículas que no se han incorporado a la fase continua.

- Como consecuencia del estudio reológico y morfológico se ha propuesto un modelo que explica cualitativamente los cambios observados en los módulos elástico y viscoso.

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## **7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC.**

7.1. Modelo teórico propuesto.

7.2. Conclusiones



## 7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC

### 7. MODELO TEÓRICO DEL PROCESO DE GELIFICACIÓN DE LOS PLASTISOLES DE PVC.

En la bibliografía consultada, no se ha encontrado prácticamente ningún modelo teórico que permita justificar ni predecir el comportamiento de los plastisoles durante la gelificación y la fusión. Algunos artículos que intentan abordar el problema, se limitan a la medida de velocidades de absorción y difusión de plastificante en el interior de las partículas de PVC, entre 25 y 100°C (Robson y col., 1987; Robson y col., 1989).

Por otra parte, existen trabajos precedentes a la presente investigación (Marcilla y García, a) donde ya se trató el problema, y se propuso un modelo teórico que representaba satisfactoriamente el comportamiento de plastisoles obtenidos a partir de la resina comercial ETINOX 450 y el plastificante DOP en distintas proporciones. Sin embargo, la extensión del análisis a otras resinas y plastificantes ha puesto de manifiesto que los procesos de gelificación y fusión son más complejos de lo considerado en dicho trabajo, por lo que ha sido necesario la reconsideración del modelo propuesto. Para contrastar la validez del modelo se ha aplicado a un mayor número de resinas y plastificantes, con lo que se ha conseguido una mejor representación de los procesos que sufren los plastisoles durante su procesado. Los experimentos utilizados han sido los presentados en el apartado 5.2.3., en los cuales se utilizaron los siguientes materiales:

**RESINAS:** ETINOX 440, ETINOX 450, HISPAVIC 3671, HISPAVIC 3672 y MIRVYL 1172.

**PLASTIFICANTES:** DOP, DINP y DIDP.

En el apartado 6 se analizaron y comentaron las observaciones al microscopio de fracturas de muestras de distintos plastisoles obtenidas a distintas temperaturas. De acuerdo con observaciones similares de otros autores ( Nakajima y Sadeghi, 1989 ; Nakajima y Harrell, 1986a ) se han establecido una serie de etapas

## **7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC**

que puede sufrir un plastisol hasta que se convierte en una masa homogénea por disolución y fusión del polímero por efecto de la temperatura.

Se ha elegido la viscosidad para seguir la evolución de estos procesos y para la correlación de los datos experimentales, puesto que engloba a ambos módulos y tiene un comportamiento más sencillo que ambos por separado.

Por otra parte, hay que destacar la dificultad que conlleva el empleo de una magnitud de este tipo, que a pesar de poseer un claro sentido físico es mucho más difícil de vincular con ecuaciones cinéticas que otras como el peso, pH, conductividad..., relacionadas directamente con concentraciones de especies que aparecen o desaparecen durante una reacción. De esta forma, el estudio de una reacción que se lleva a cabo en condiciones no isotermas mediante el análisis de la viscosidad conlleva, además del problema de la determinación de los parámetros correspondientes a las ecuaciones cinéticas, el hallar respuesta a las siguientes preguntas:

- ¿ Cómo se relaciona la viscosidad del producto o productos de la reacción con su masa presente en el medio de la reacción?
- ¿ Cómo se modifica la viscosidad de dichos productos con la temperatura ?

Para el desarrollo del presente modelo, se han aplicado ecuaciones encontradas en la bibliografía, de uso general para cualquier polímero fundido o disuelto; en la discusión de resultados se ha interpretado el comportamiento de los módulos elástico y viscoso en función de las interacciones entre la fase continua y dispersa, así como de las características de ambas fases. Ahora bien, a la hora de cuantificar el comportamiento de la viscosidad de los plastisoles se ha optado por un modelo simplificado (a pesar de que se es consciente de que realmente debe tratarse de un proceso mucho más complejo) que supone que la viscosidad de la mezcla es el resultado de la incorporación de la resina a la fase continua. Tener en cuenta otros posibles mecanismos y relaciones podría suponer complicar

excesivamente el problema y el empleo de un mayor número de parámetros a optimizar.

### 7.1. MODELO TEÓRICO PROPUESTO.

En primer lugar se ha supuesto que el proceso de gelificación responde a la disolución de partículas de resina en una fase continua, distinguiendo dos fracciones que se disuelven a distintas velocidades:

a) Partículas con mayor solubilidad en el plastificante, que sufren el proceso de gelificación a temperaturas relativamente bajas ( $\cong 90^{\circ}\text{C}$ )

b) Partículas con menor solubilidad en el plastificante, cuya velocidad de gelificación es menor en comparación con las del grupo a, disolviéndose a temperaturas más altas ( $\cong 120^{\circ}\text{C}$ ).

Independientemente de esto, la velocidad de la disolución (gelificación) de cualquiera de las partículas de resina, viene dada por la ecuación 7.1:

$$\frac{d m_p}{dt} = -k \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \times m_p^n \times F [\text{PLAS}] \quad (7.1)$$

donde:

$E_a$  es la energía de activación del proceso (J/mol).

R es la constante universal de los gases (J/mol K)

F[PLAS] es una función de la concentración inicial de plastificante.

k es el factor preexponencial ( $\text{s}^{-1} \text{kg}^{-n+1}$ )

$m_p$  es la masa de la partícula de PVC sin disolver (kg).

n es el orden de la reacción.

t es el tiempo (s).

T es la temperatura (K).

## 7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC

Suponiendo que las partículas son esferas, la masa de las mismas ( $m_p$ ) relaciona con su radio mediante la ecuación:

$$m_p = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (7.2)$$

$$\Rightarrow \frac{dm_p}{dt} = \rho 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (7.3)$$

donde  $r$  es el radio de la partícula a un tiempo  $t$  y  $\rho$  su densidad.

Teniendo además en cuenta que para un plastisol  $F[\text{PLAS}]$  es constante, y considerando el cociente entre el radio de la partícula ( $r$ ) y su radio inicial ( $R_0$ ) la ecuación 7.1 se puede reescribir como:

$$\frac{d\left(\frac{r}{R_0}\right)}{dt} = -K \times e^{-E_a/RT} \times \left(\frac{r}{R_0}\right)^{n'} \quad (7.4)$$

donde  $K$  es el factor preexponencial ( $s^{-1}$ ) referido al radio y  $n'$  el orden de la reacción.

Integrando la ecuación 7.4, se puede obtener la variación del radio de la partícula con el tiempo:

$$\frac{r}{R_0} = 1 - \int_0^t K \times e^{-E_a/RT} \times \left(\frac{r}{R_0}\right)^{n'} \times dt \quad (7.5)$$

Por otra parte, para las  $N$  partículas que constituyen una masa de PVC ( $m$ ), la ecuación 7.2 se convierte en la expresión 7.6:

$$m = N \rho \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (7.6)$$

Además, inicialmente para  $r = R_0$ , se cumple:

$$m_0 = N \rho \frac{4}{3} \pi R_0^3 \quad (7.7)$$

donde  $m_0$  es la masa inicial de PVC.

Combinando ambas ecuaciones, se obtiene la variación de la masa de PVC con el radio, el cual se relaciona con el tiempo mediante la ecuación (7.8):

$$m = m_0 \left( \frac{r}{R_0} \right)^3 = m_0 \left( 1 - \int_0^t K \times e^{-E_a/RT} \times \left( \frac{r}{R_0} \right)^{n'} \times dt \right)^3 \quad (7.8)$$

Sin embargo, la resina posee dos tipos de partículas que se comportan de manera distinta, de forma que para cada una de ellas es posible escribir la ecuación 7.8 como:

$$m_1 = m_{01} \times \left( 1 - \int_0^t K_1 \times e^{-E_{a1}/RT} \times \left( \frac{r_1}{R_{01}} \right)^{n_1} \times dt \right)^3 \quad (7.9)$$

$$m_2 = m_{02} \times \left( 1 - \int_0^t K_2 \times e^{-E_{a2}/RT} \times \left( \frac{r_2}{R_{02}} \right)^{n_2} \times dt \right)^3 \quad (7.10)$$

donde  $m_{01}$  y  $m_{02}$  son las masas iniciales de cada una de las distribuciones, que se relacionan mediante el parámetro  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{m_{01}}{m_{02}} \quad (7.11)$$

cumpléndose al mismo tiempo:

$$m_0 = m_{01} + m_{02} \quad (7.12)$$

de donde:

$$m_{01} = \frac{\alpha \times m_0}{1 + \alpha} \quad \text{y} \quad m_{02} = \frac{m_0}{1 + \alpha} \quad (7.13)$$

## 7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC

De esta forma, la masa de PVC disuelto ( $m_d$ ) procedente de ambas fracciones puede calcularse mediante la expresión siguiente:

$$m_d = (m_{01} - m_1) + (m_{02} - m_2) \quad (7.14)$$

donde  $m_1$  y  $m_2$  se pueden calcular respectivamente mediante las ecuaciones 7.9 y 7.10. A partir de la masa disuelta es posible calcular la fracción másica del PVC ( $w_d$ ) en el gel y su peso molecular ( $M_w$ ), éste último a partir de los pesos moleculares del plastificante ( $M_p$ ) y de la resina ( $M_{PVC}$ ):

$$w_d = \frac{m_d}{m_d + m_{\text{plastificante}}} \quad (7.15)$$

$$M_w = w_d * M_{PVC} + (1 - w_d) * M_p \quad (7.16)$$

donde se ha despreciado el efecto del estabilizante térmico (componente minoritario) en el cálculo del peso molecular del gel.

Por otra parte, la viscosidad de cualquier polímero fundido o disuelto, se relaciona con su peso molecular mediante la ecuación:

$$\eta = K_v \times M_w^{n_v} \quad (7.17)$$

donde  $K_v$  (Pas) y  $n_v$  son constantes características del fluido.

Al mismo tiempo, la disminución de la viscosidad de dicho polímero con la temperatura, puede expresarse mediante una ecuación del tipo de Arrhenius:

$$\eta = K' \times e^{E_v/T} \quad (7.18)$$

donde  $K'$  (Pas) y  $E_v$  ( $K^{-1}$ ) son constantes características del fluido.

Sin embargo, esta ecuación no siempre reproduce el comportamiento de la viscosidad con la temperatura, por lo que en su lugar, se ha optado por emplear una modificación de la misma, que sea más flexible, y pueda ser aplicada a un mayor número de casos

$$\eta = K' \times e^{E_v/T^c} \quad (7.19)$$

donde  $C$  es un parámetro a optimizar.

Combinando las ecuaciones 7.17 y 7.19, se obtiene la ecuación 7.20:

$$\eta = K'_v \times \left( (1 - w_d) + \frac{M_{PVC}}{M_p} w_d \right)^{n_v} \times e^{E_v/T^C} \quad (7.20)$$

donde  $K'_v$  (Pas),  $E_v$  ( $K^{-1}$ ) y  $n_v$  son constantes características del fluido.

Esta ecuación relaciona la viscosidad del gel resultante con su peso molecular, el cual se puede calcular mediante la resolución de las ecuaciones cinéticas 7.9 y 7.10.

De esta forma, la correlación de cada curva de la viscosidad frente a la temperatura, supone el cálculo de once parámetros:  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $K'_v$ ,  $n_v$ ,  $E_v$ ,  $\alpha$  y  $C$ .

Como método de optimización para la determinación de dichas constantes se ha utilizado el método simplex flexible (Himmelblau, 1968), resolviendo las integrales de las ecuaciones 7.9 y 7.10 mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden, y empleando como función objetivo la ecuación 7.21:

$$F.O. = \sum_{\text{conc.}} \left( \frac{\sum_i (\eta_{\text{exp } i} - \eta_{\text{calc } i})}{\bar{\eta}_{\text{curva de conc. cte.}}} \right)^2 \quad (7.21)$$

Esta ecuación, determina la suma de las diferencias de las viscosidades experimental ( $\eta_{\text{exp } i}$ ) y calculada ( $\eta_{\text{calc } i}$ ) para todas las curvas en las que la concentración de plastificante es constante; al mismo tiempo, se ha empleado como factor de ponderación la viscosidad media ( $\bar{\eta}_{\text{curva de conc. cte.}}$ ) correspondiente a cada curva, para que todas las curvas contribuyan igual a la función objetivo.

Finalmente, el coeficiente de variación puede calcularse mediante la ecuación 7.22:

## 7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC

$$C.V.(%) = 100 \times \sqrt{\sum_{\text{conc.}} \left( \frac{\sum_i (\eta_{\text{exp } i} - \eta_{\text{calc } i})^2}{(\eta_{\text{media}})^2 * (N_{\text{datos}} - N_{\text{parámetros}})} \right)} \quad (7.22)$$

donde :

$\eta_{\text{media}}$  es la media de todas las viscosidades experimentales.

$N_{\text{datos}}$  es el número de datos empleados en la correlación.

$N_{\text{parámetros}}$  es el número de parámetros optimizados.

No obstante se han probado distintas modificaciones, como por ejemplo considerar las energías de activación como una función de la fracción másica inicial de PVC en el plastisol o los factores preexponenciales como una función del tamaño de partícula y considerar su distribución. Sin embargo las mejoras obtenidas han sido solo marginales y no justifican mayor consideración o análisis. Por ello sólo se presentan resultados del modelo propuesto.

### 7.1.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se ha aplicado el modelo directamente a cada una de las curvas de viscosidad compleja por separado frente a la temperatura. En la figura 7.1 se muestra un esquema muy simplificado de los pasos a seguir para la realización de los cálculos.



## 7.1. Modelo propuesto

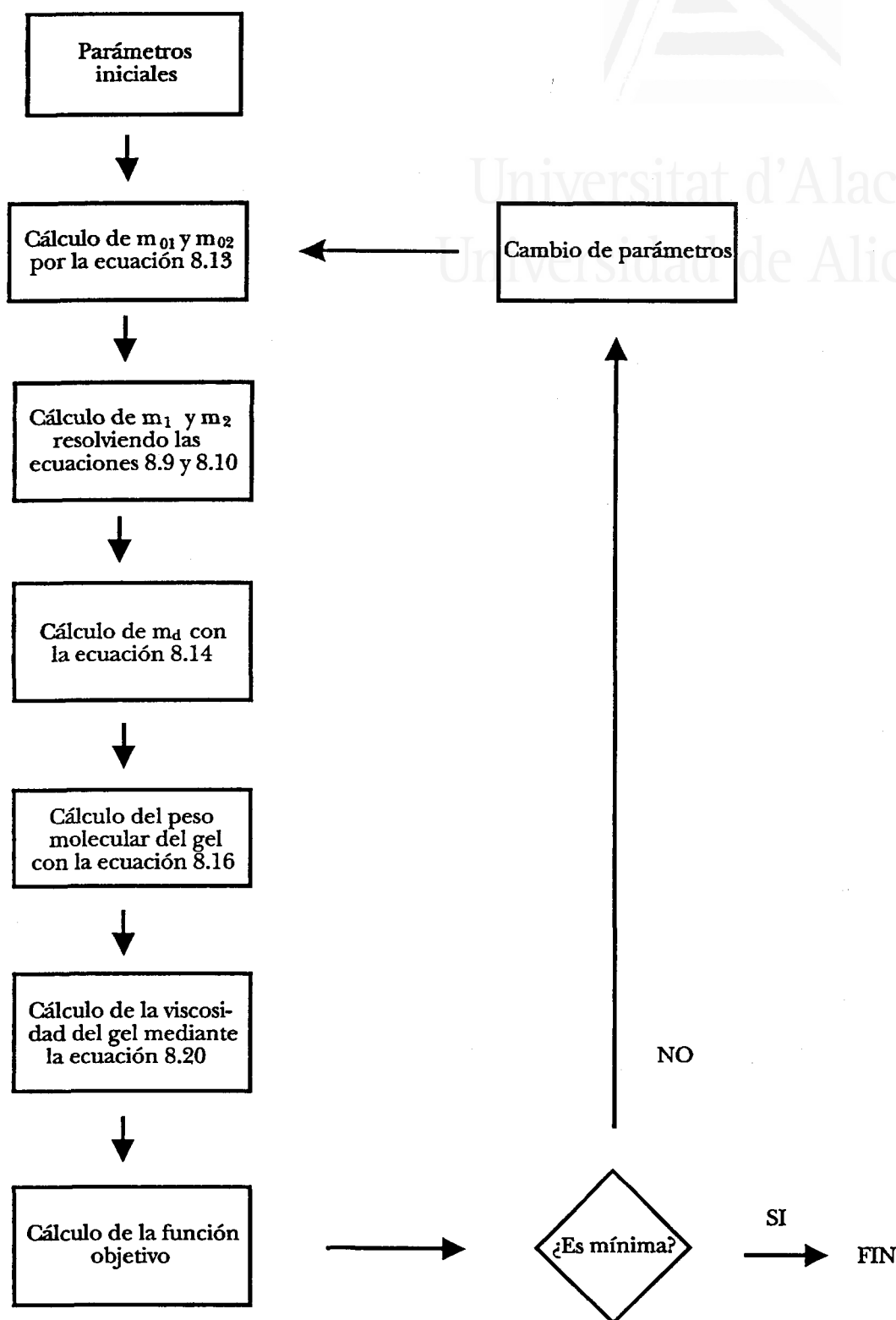


Figura 7.1. Esquema de los cálculos realizados.

Las figuras 7.2 a 7.6 muestran los resultados obtenidos para algunos plastisoles, incluyendo en la tabla 7.1 los parámetros calculados y el correspondiente coeficiente variación.

### 7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC

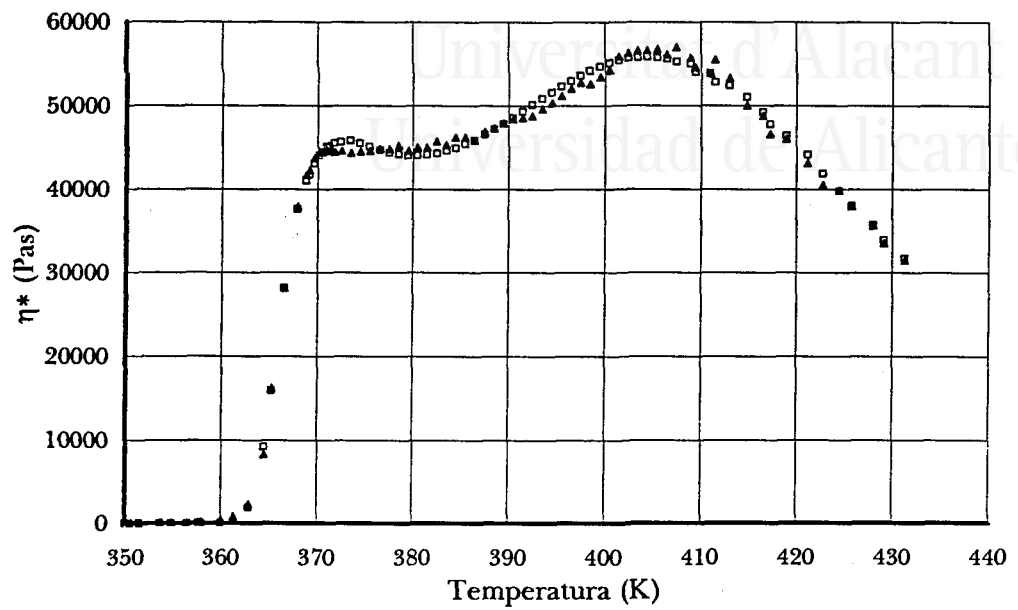


Figura 7.2. Comportamiento de la viscosidad compleja de un plastisol con E450 y 45 phr de DOP: ▲ Experimental □ Calculado.

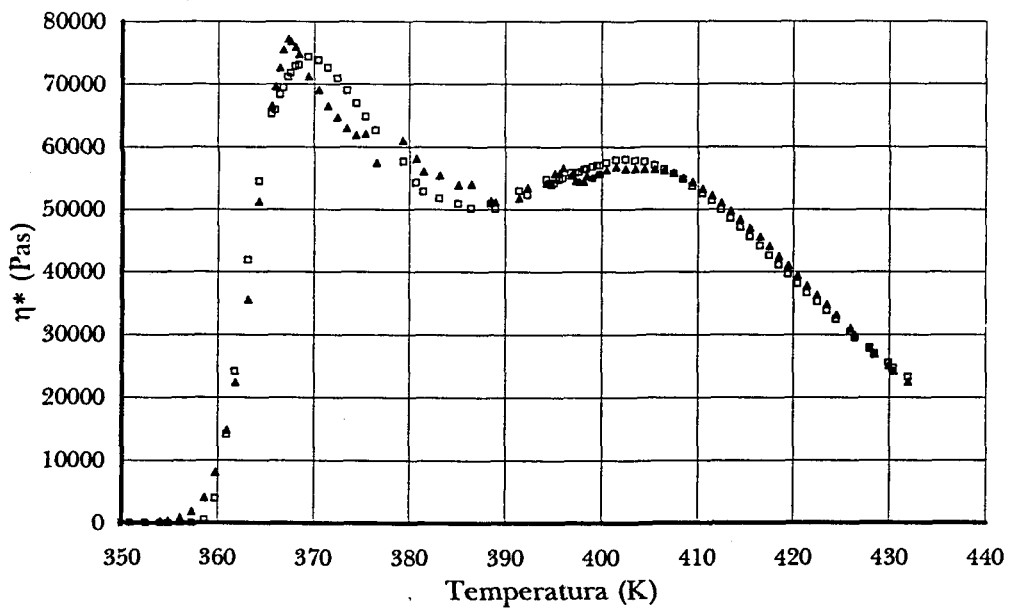


Figura 7.3. Comportamiento de la viscosidad compleja de un plastisol con M 1172 y 50 phr de DOP: ▲ Experimental □ Calculado.

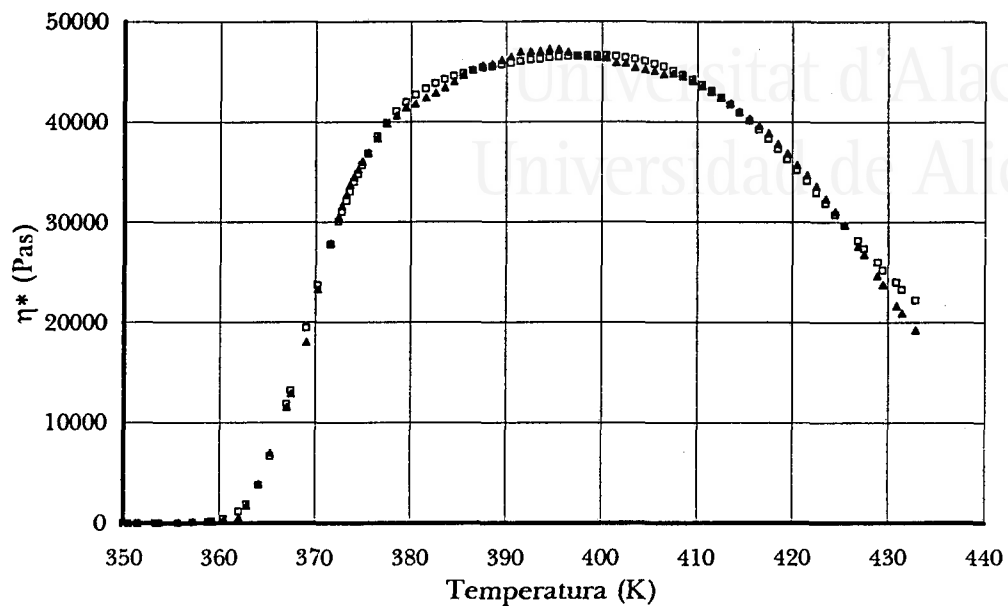


Figura 7.4. Comportamiento de la viscosidad compleja de un plastisol con H367 1 y 60 phr de DINP:  $\blacktriangle$  Experimental  $\square$  Calculado.

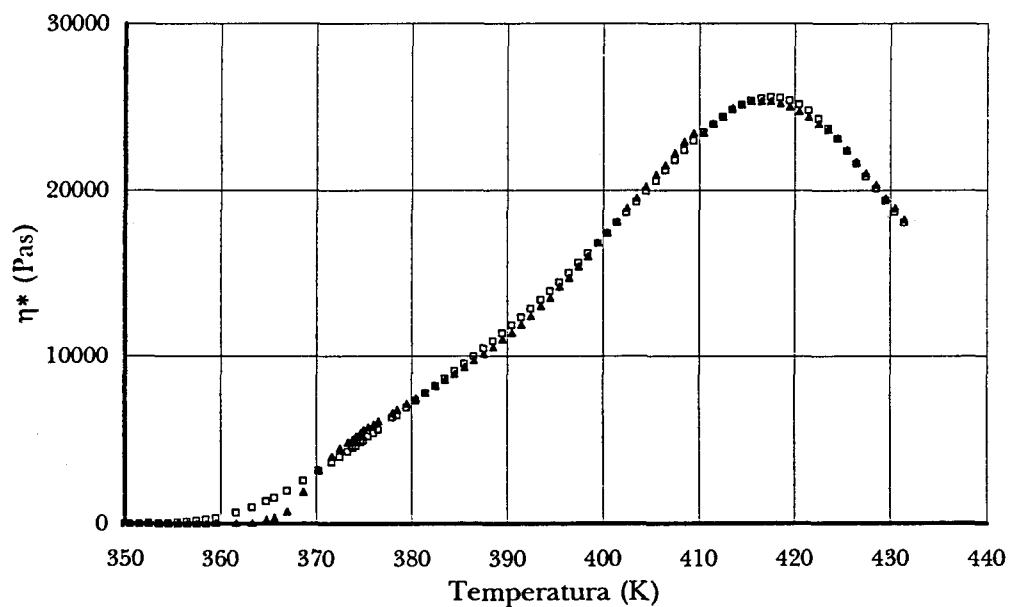


Figura 7.5. Comportamiento de la viscosidad compleja de un plastisol con H373 y 70 phr de DINP:  $\blacktriangle$  Experimental  $\square$  Calculado.

## 7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC

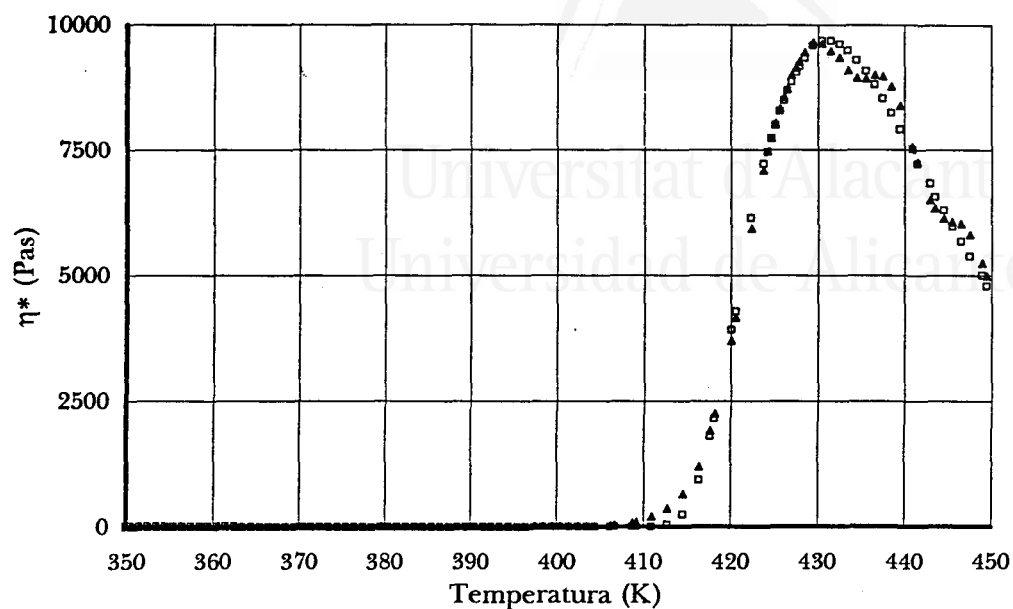


Figura 7.6. Comportamiento de la viscosidad compleja de un plastisol con E440 y 80 phr de DIDP: ▲ Experimental □ Calculado.

Como se puede observar la correlación es en todos los casos excelente, obteniendo coeficientes de variación relativamente bajos. Sin embargo, es aconsejable ajustar simultáneamente varias curvas, con distinta concentración inicial de plastificante, con objeto de disminuir la interrelación entre el gran número de parámetros del modelo. De esta forma, se ha aplicado la correlación a distintos grupos de plastisoles con distinta concentración de plastificante, que figuran en el apartado 5.2.

## 7.1. Modelo propuesto

Tabla 7.1. Parámetros calculados de plastisoles con distintas resinas y plastificantes.

Parámetro	E450-DOP (45 phr)	M1172-DOP (50 phr)	H3671-DINP (60 phr)	H373-DINP (70 phr)	E440-DIDP (80 phr)
$\ln K_1$	276.9	562.0	140.3	82.6	268.6
$E_{a1}/R$	101183	201997	52059	31175	112189
$n_1$	6.18	22.69	10.33	62.83	24.37
$\ln K_2$	25.0	45.5	20.3	26.7	47.9
$E_{a2}/R$	11805	19559	9823	12520	18249
$n_2$	9.01	6.89	0.36	0.00	1.17
$\ln K_v$	36.3	35.4	26.7	26.7	29.9
$n_v$	4.64	4.68	3.91	3.85	4.07
$E_v$	11805	19559	9823	12520	18249
$C$	1.11	1.10	1.03	1.03	1.35
$\alpha$	0.15	0.40	0.45	1.64	0.19
F.O.	0.050	0.360	0.035	0.115	0.515
C.V. (%)	2.5	6.4	2.7	3.7	6.9

Para la correlación de dichos datos, se ha considerado que todos los parámetros son comunes, excepto los factores preexponenciales, que se admite ser una función de la concentración inicial de plastificante. Sin embargo, el tipo de función que los relaciona no es conocida, por lo que en un principio se han tomado cada una de dichas constantes como parámetros a optimizar y se ha estudiado para algunos de los grupos de curvas el tipo de función al que podría corresponder la relación entre las constantes y la concentración de plastificante. Como ejemplo, se muestra en las figuras 7.7 y 7.8 y en la tabla 7.2 las correlaciones y los parámetros obtenidos para las curvas correspondientes a MIRVYL 1172-DOP y ETINOX 450-DOP.

## 7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC

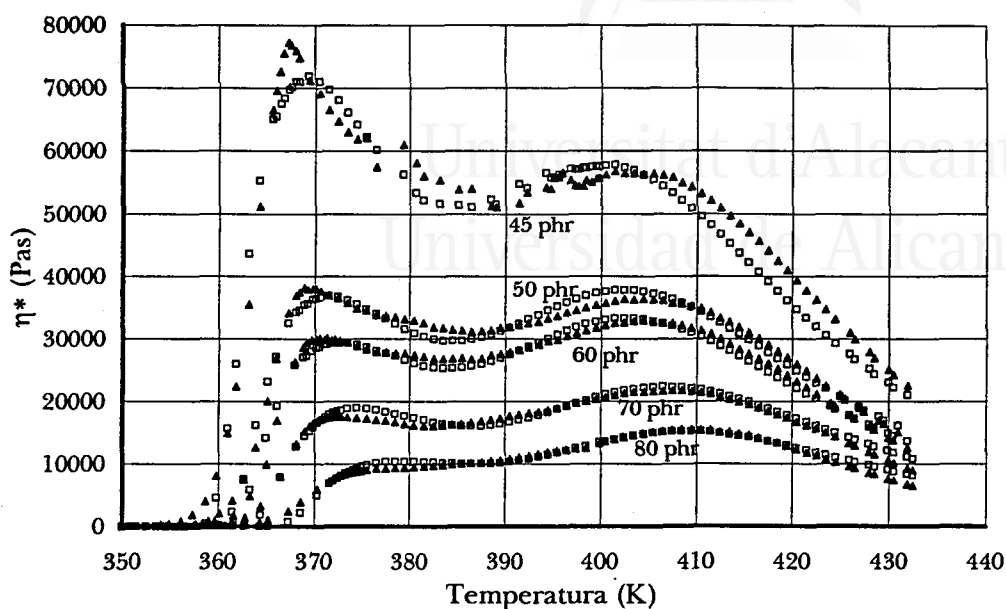


Figura 7.7. Comportamiento de los plastisoles con DOP y M1172 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

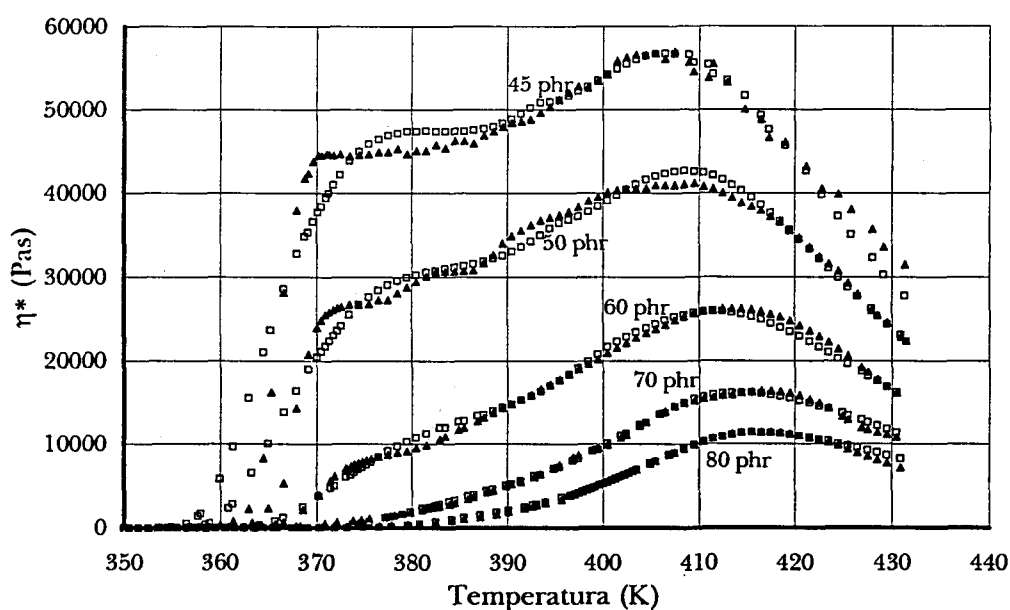


Figura 7.8. Comportamiento de los plastisoles con DOP y E450 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

Como se observa en las figuras 7.7 y 7.8 el grado de coincidencia de los puntos experimentales y calculados es bastante alto, originando coeficientes de variación (tabla 7.2) del 7.8 y 11.0%. Se puede concluir que el modelo sencillo simula adecuadamente la evolución de la viscosidad con la temperatura.

## 7.1. Modelo propuesto

Tabla 7.2. Parámetros calculados de los plastisoles con distintas concentraciones de DOP con las resinas MIRVYL 1172 Y ETINOX 450.

Parámetro	M1172-DOP	E450-DOP
Ln $K_{11}$	564.8	285.3
Ln $K_{12}$	562.4	284.0
Ln $K_{13}$	561.2	280.3
Ln $K_{14}$	558.4	274.9
Ln $K_{15}$	553.6	271.7
Ln $K_{21}$	47.1	53.8
Ln $K_{22}$	47.0	53.6
Ln $K_{23}$	47.1	53.5
Ln $K_{24}$	46.7	53.3
Ln $K_{25}$	46.5	53.2
$E_{a1}/R$	203013	102341
$E_{a2}/R$	20074	23082
$n_1$	21.5	54.0
$n_2$	6.89	8.12
Ln $K_v$	34.7	36.1
$n_v$	4.62	4.71
$E_v$	17115	20877
$\alpha$	0.42	0.52
C	1.11	1.13
F.O.	9.05	11.50
C.V.(%)	7.8	11.0

En las figuras 7.9 y 7.10 se muestra a título de ejemplo la dependencia del factor preexponencial con la fracción másica inicial de la resina ( $w_{p0}$ ) de los plastisoles con MIRVYL 1172 y el plastificante DOP, observándose que en ambos casos podría corresponder a un polinomio de 2º grado. Por otra parte, los resultados obtenidos para la resina ETINOX 450 y el mismo plastificante (tabla 7.2) son análogos, pudiendo corresponder también a un polinomio de este orden.

## 7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC

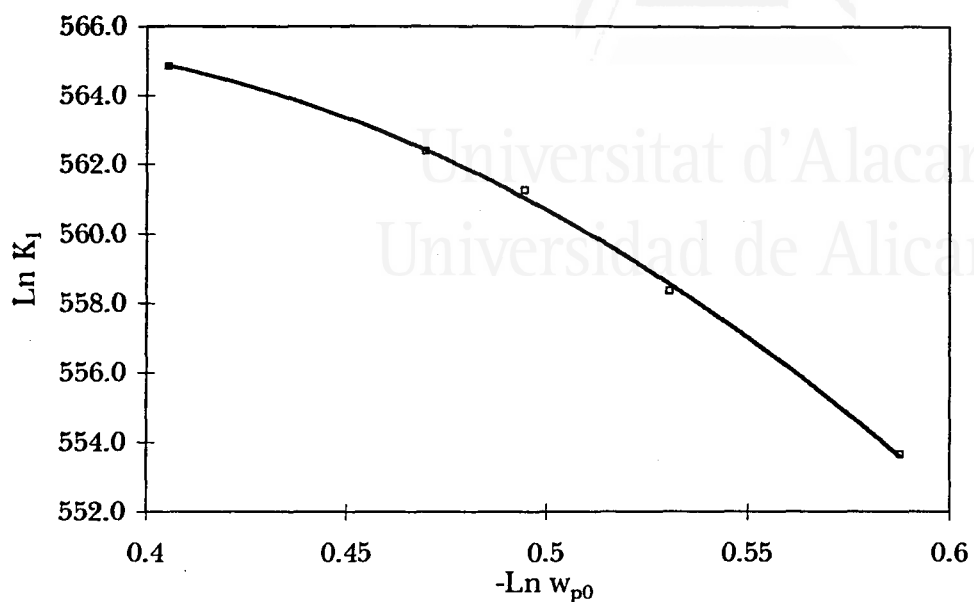


Figura 7.9. Representación de los factores preexponenciales de la primera etapa como una función de la concentración inicial de PVC ( $w_{p0}$ ) para plastisoles con M1172 y DOP.

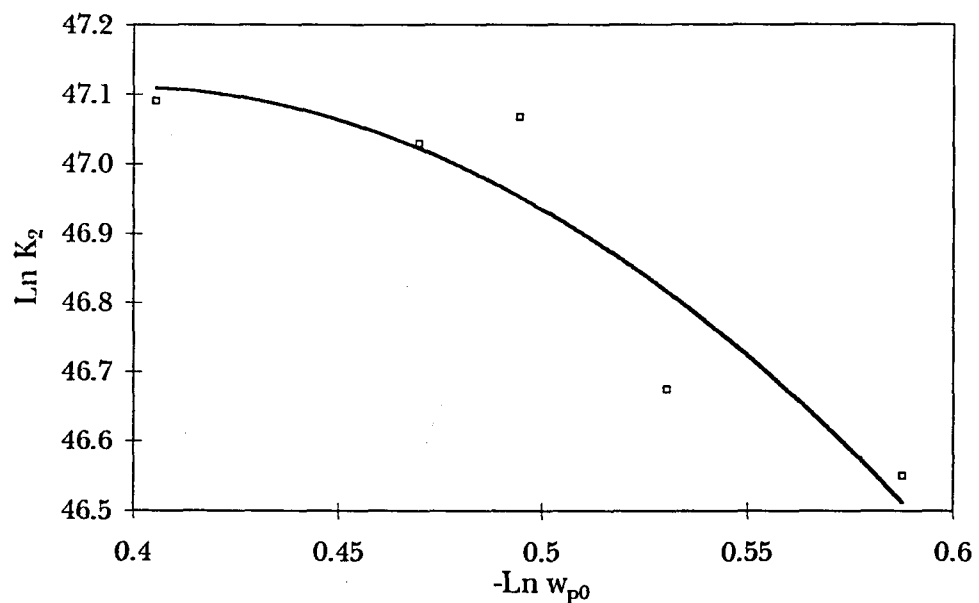


Figura 7.10. Representación de los factores preexponenciales de la segunda etapa como una función de la concentración inicial de PVC ( $w_{p0}$ ) para plastisoles con M1172 y DOP.

De esta forma, se han tomado como válidas, ecuaciones del tipo de 7.23 y 7.24, que relacionan en escala logarítmica los factores preexponenciales y las fracciones másicas del PVC en el plastisol.



$$K_1 = e^{(+E_1 + E_2 \times (\text{Ln}w_{p0}) + E_3 \times (\text{Ln}w_{p0})^2)} \quad (7.23)$$

$$K_2 = e^{(+F_1 + F_2 \times (\text{Ln}w_{p0}) + F_3 \times (\text{Ln}w_{p0})^2)} \quad (7.24)$$

donde  $w_{p0}$  es la fracción másica inicial de PVC en el plastisol.

Introduciendo estas ecuaciones en el modelo y tomando las constantes  $E_i$  y  $F_i$  como parámetros a optimizar, se puede obtener la correlación de cada uno de los diferentes grupos de curvas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los grupos de plastisoles empleados.

#### 7.1.1.1. Plastisoles obtenidos a partir de la resina ETINOX 450.

Los ajustes para los distintos plastisoles con DOP, DINP y DIDP se muestran en las figuras 7.11-7.13, los parámetros obtenidos se presentan en la tabla 7.3.

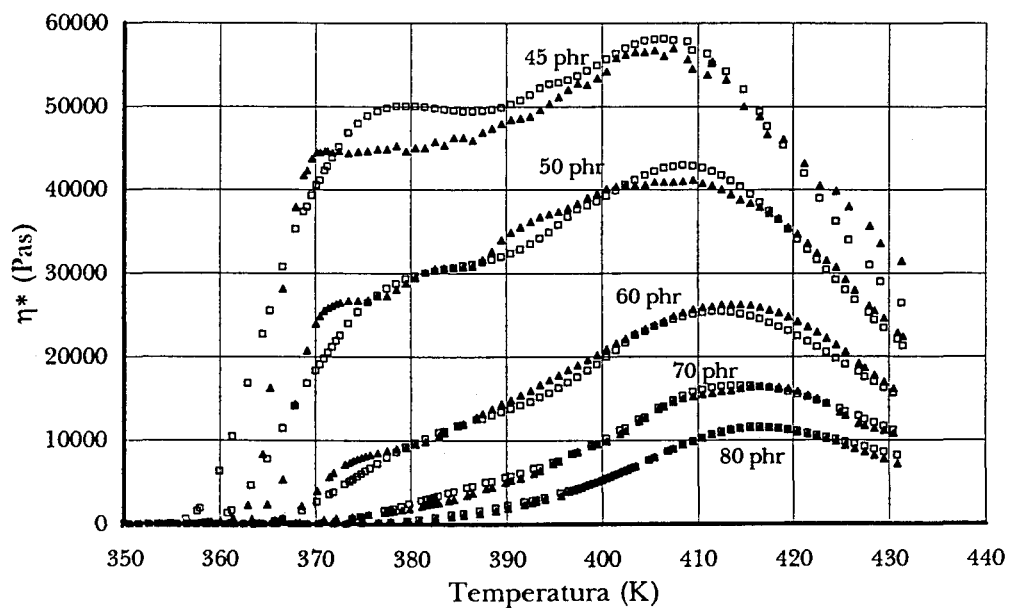


Figura 7.11. Comportamiento de los plastisoles con DOP y E450 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

**7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC**

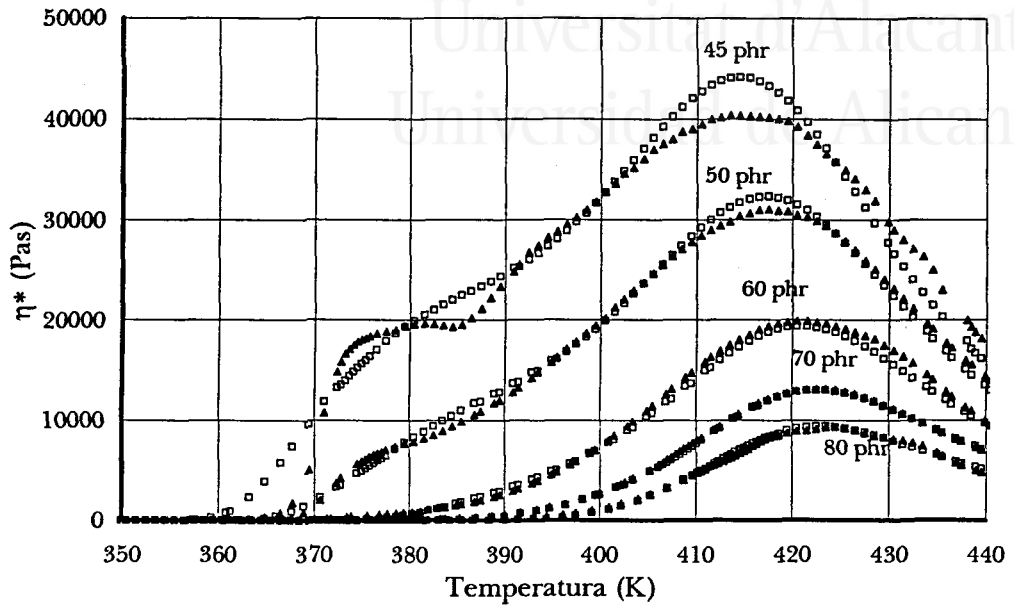


Figura 7.12. Comportamiento de los plastisoles con DINP y E450 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

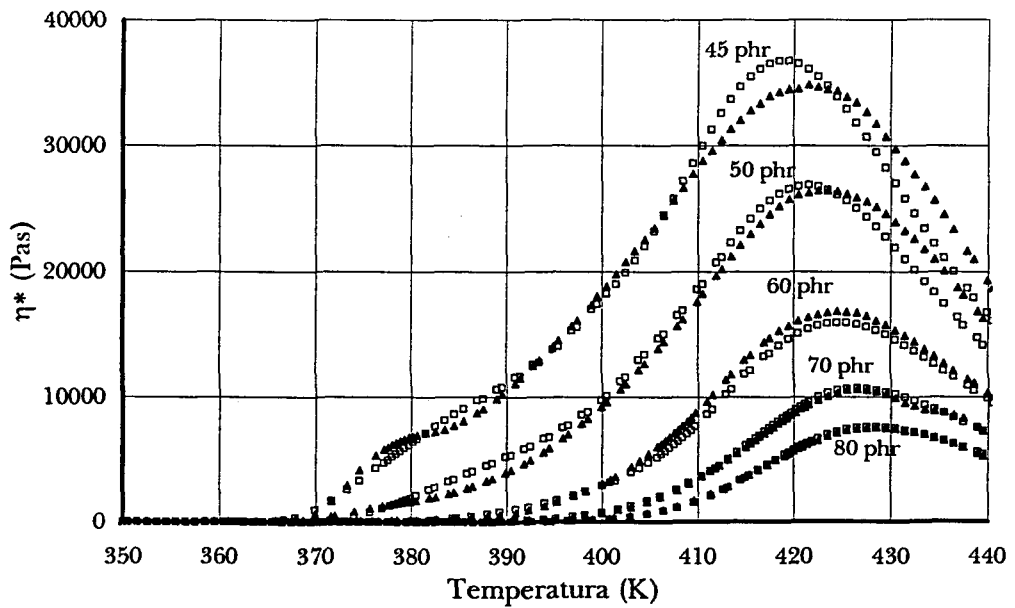


Figura 7.13. Comportamiento de los plastisoles con DIDP y E450 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

Tabla 7.3. Parámetros calculados para los plastisoles con E450.

Parámetro	E450 - DOP	E450 - DINP	E450 - DIDP
$E_1$	0.804	0.419	0.459
$E_2$	61.055	70.061	103.735
$E_3$	302.839	199.587	347.406
$F_1$	12.818	20.311	19.850
$F_2$	15.291	20.318	21.427
$F_3$	58.869	41.225	49.289
$E_{21}/R$	100594	63369	113886
$E_{22}/R$	23547	16487	19630
$n_1$	55.35	41.97	63.75
$n_2$	6.82	1.26	2.24
$\ln K_v$	36.63	36.69	37.50
$n_v$	4.67	4.72	4.96
$E_v$	19993	21097	19302
$\alpha$	0.57	0.49	0.40
$C$	1.12	1.13	1.11
F.O.	3.45	2.71	6.65
C.V.(%)	12.71	11.14	12.31

En este caso, el ajuste simultáneo de todas las curvas conduce, como es de esperar, a coeficientes de variación más altos que cuando se ajustaron las curvas independientemente, poniendo de manifiesto el efecto de la dispersión de los datos experimentales en el ajuste. A pesar de ello, los coeficientes de variación obtenidos son muy aceptables, teniendo en cuenta el número de curvas, y el rango de concentraciones a las que se aplica el modelo. Independientemente de este hecho, se puede observar en las figuras 7.11-7.13 que las curvas correspondientes a las concentraciones más bajas de los tres plastificantes son las que peor se ajustan, debido fundamentalmente a que su comportamiento difiere notablemente respecto del resto.

## 7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC

### 7.1.1.2. Plastisoles obtenidos a partir de la resina MIRVYL 1172.

Los ajustes conseguidos para los distintos plastisoles con DOP, DINP y DIDP se muestra en las figuras 7.14-7.16. La tabla 7.4 muestra los parámetros obtenidos.

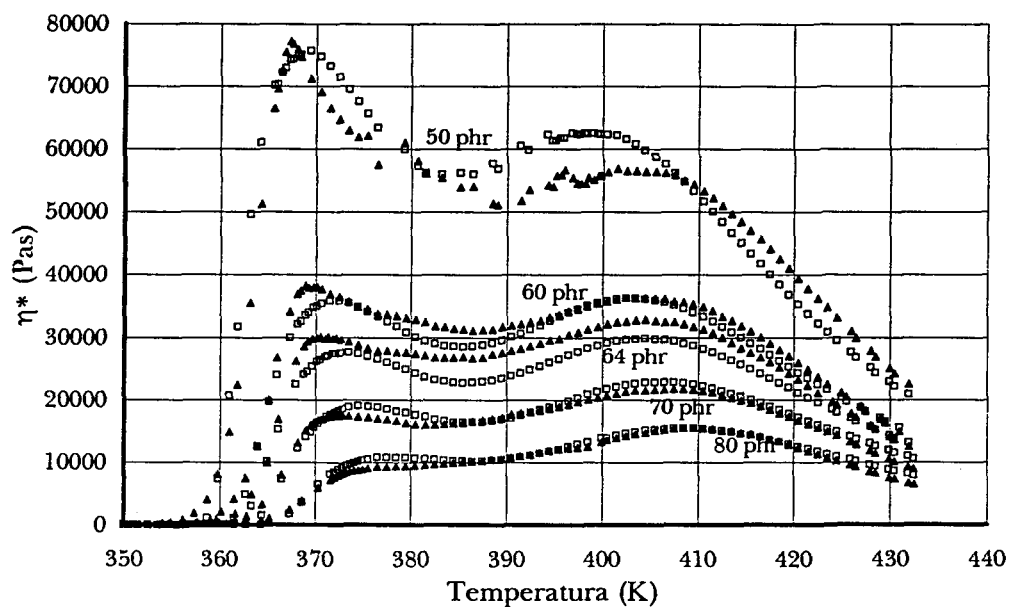


Figura 7.14. Viscosidad de plastisoles con DOP y M1172 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante):  $\blacktriangle$  Experimental  $\square$  Calculado.

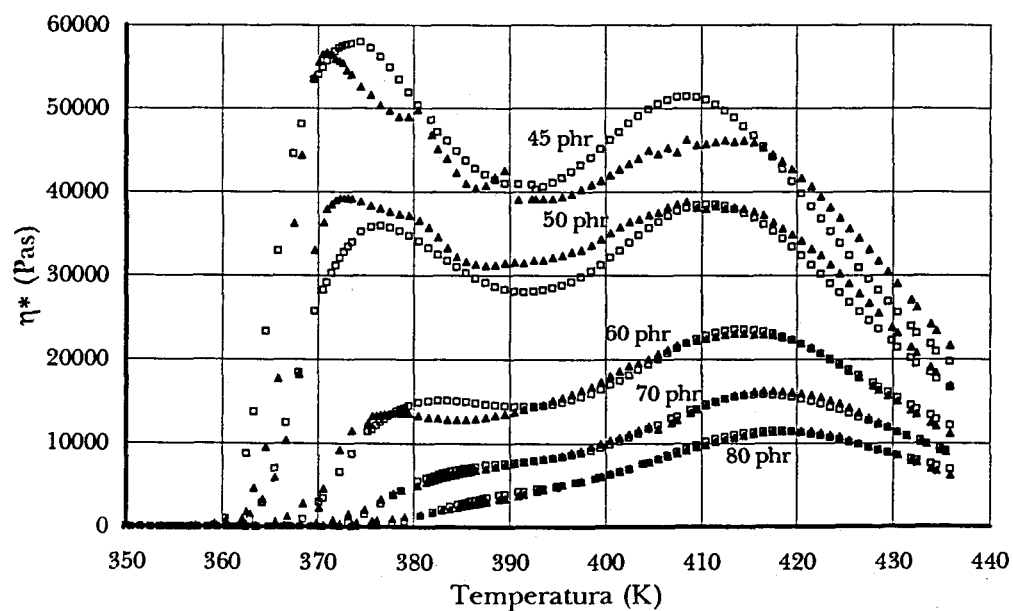


Figura 7.15. Comportamiento de los plastisoles con DINP y M1172 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante):  $\blacktriangle$  Experimental  $\square$  Calculado.

## 7.1. Modelo propuesto

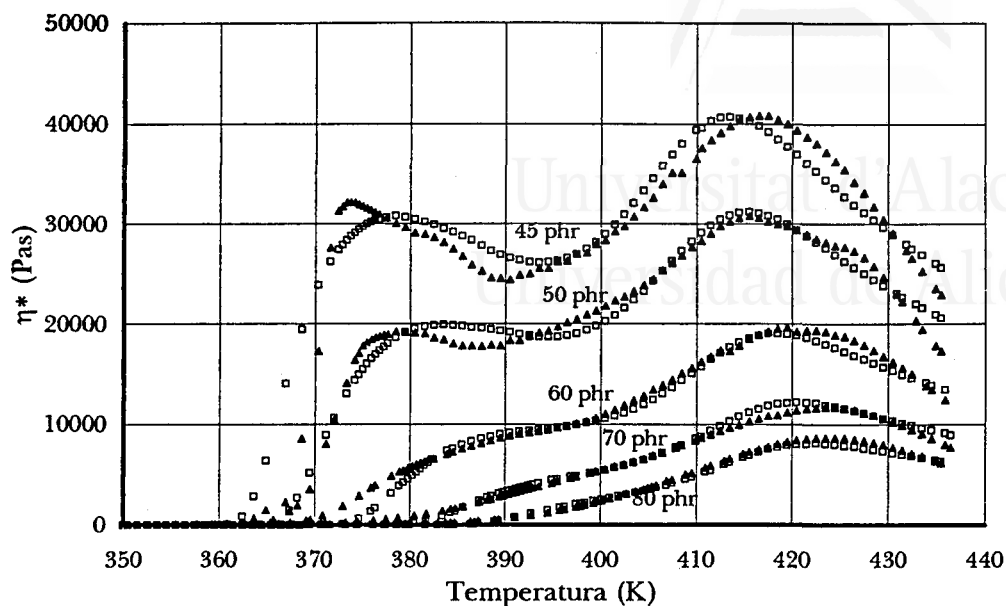


Figura 7.16. Comportamiento de los plastisoles con DIDP y M 1172 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

Tabla 7.4. Parámetros calculados para los plastisoles con M1172.

Parámetro	M1172 - DOP	M1172 - DINP	M1172 - DIDP
$E_1$	0.318	0.837	56.902
$E_2$	57.503	64.177	168.817
$E_3$	585.469	357.207	459.695
$F_1$	10.331	15.036	10.425
$F_2$	13.720	17.462	15.046
$F_3$	50.832	56.552	64.860
$E_{a1}/R$	201874	120793	146763
$E_{a2}/R$	19972	22458	25881
$n_1$	21.57	21.53	22.96
$n_2$	6.82	5.00	1.62
$\ln K_v$	35.45	35.32	29.59
$n_v$	4.67	4.58	6.45
$E_v$	17089	16954	76739
$\alpha$	0.41	0.41	1.41
$C$	1.10	1.10	1.54
F.O.	4.35	5.04	5.24
C.V.(%)	12.06	13.96	12.17

## 7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC

Como consecuencia de una mayor complejidad del comportamiento de la viscosidad compleja, los coeficientes de variación obtenidos son ligeramente mayores que en el caso de la resina ETINOX 450. A pesar de ello, los puntos experimentales y calculados siguen comportamientos bastante semejantes.

### 7.1.1.3. Plastisoles obtenidos a partir de la resina HISPAVIC 367 de 1994.

Los ajustes para los distintos plastisoles con DOP, DINP y DIDP se muestran en las figuras 7.17-7.19. Los parámetros obtenidos constan en la tabla 7.5.

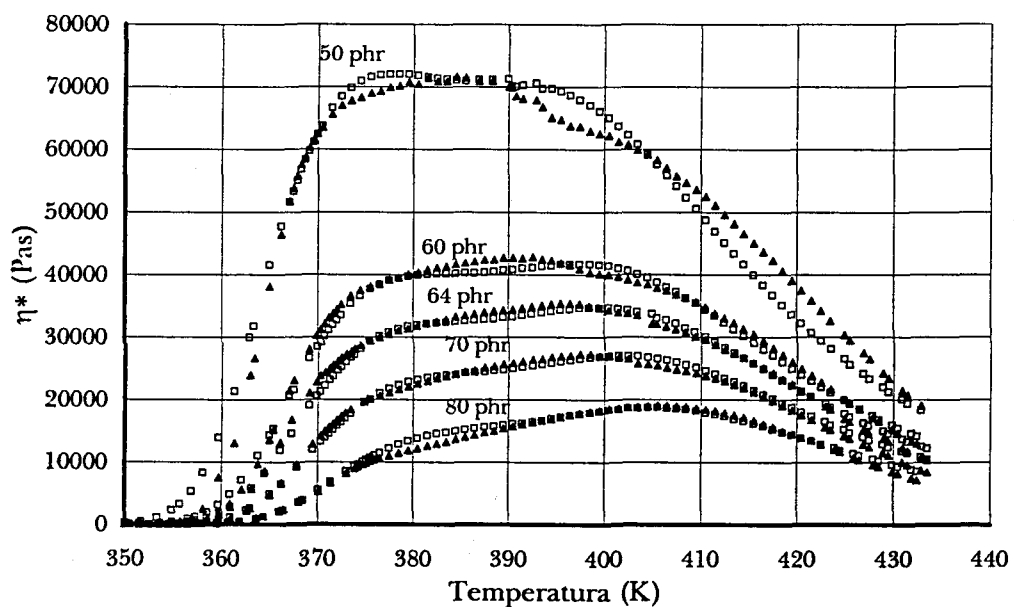


Figura 7.17. Comportamiento de los plastisoles con DOP y H 3671 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

## 7.1. Modelo propuesto

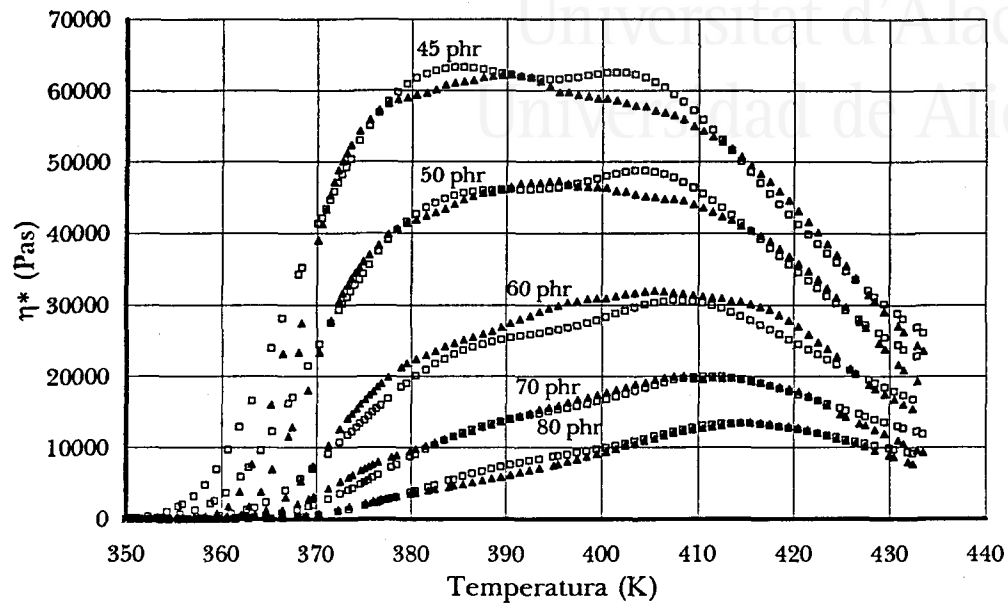


Figura 7.18. Comportamiento de los plastisoles con DINP y H 3671 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

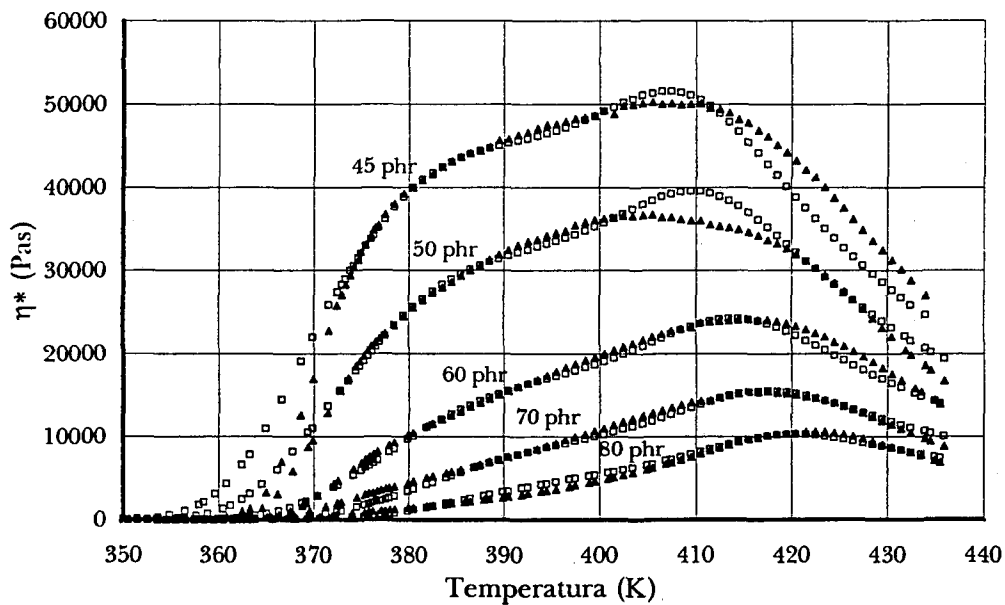


Figura 7.19. Comportamiento de los plastisoles con DIDP y H 3671 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

**7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC***Tabla 7.5. Parámetros calculados para los plastisoles con H3671.*

Parámetro	H3671 - DOP	H3671 - DINP	H3671 - DIDP
$E_1$	0.003	0.001	0.002
$E_2$	6.3551	9.5141	9.2787
$E_3$	65.350	67.872	55.565
$F_1$	11.190	0.034	6.211
$F_2$	15.747	7.785	12.449
$F_3$	48.841	99.626	62.902
$E_{a1}/R$	23763	24610	20280
$E_{a2}/R$	18832	39850	25160
$n_1$	5.32	26.41	16.84
$n_2$	3.98	5.06	1.43
$\ln K_v$	30.17	26.70	27.26
$n_v$	4.13	3.94	4.52
$E_v$	14039	8803	12251
$\alpha$	0.69	4.39	2.78
C	1.09	1.03	1.11
F.O.	1.46	3.97	4.30
C.V.(%)	7.13	9.96	9.41

Con la resina HISPAVIC 3671 los coeficientes de variación obtenidos son los más bajos ( hasta un 7.13%) indicando, como se observa en dichas figuras, una muy buena correlación de los datos experimentales.

**7.1.1.4. Plastisoles obtenidos a partir de la resina HISPAVIC 373.**

Los ajustes para los distintos plastisoles con DOP, DINP y DIDP se muestran en las figuras 7.20-7.22. Los parámetros obtenidos constan en la tabla 7.6.



## 7.1. Modelo propuesto

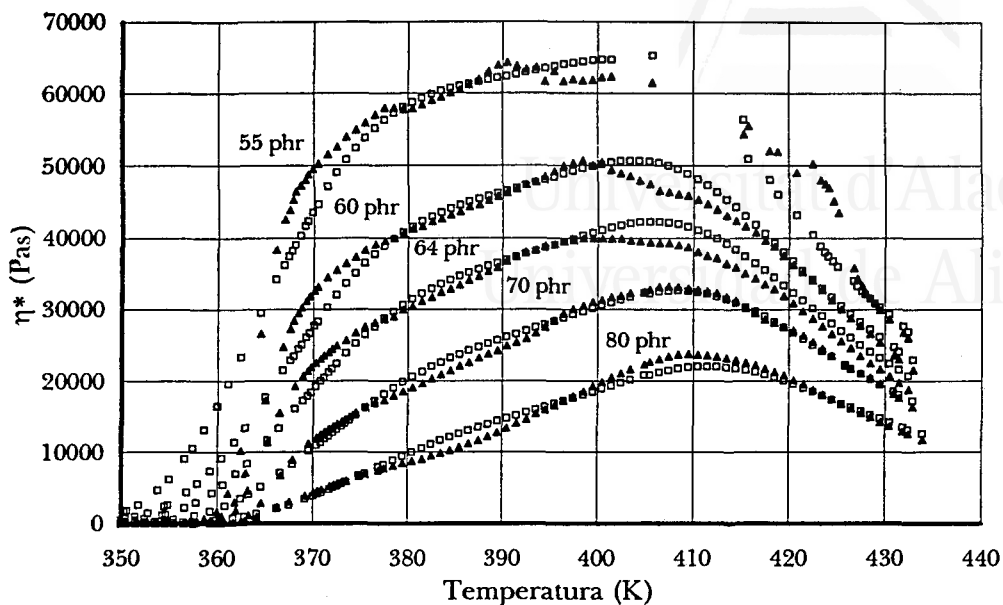


Figura 7.20. Comportamiento de los plastisoles con DOP y H373 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

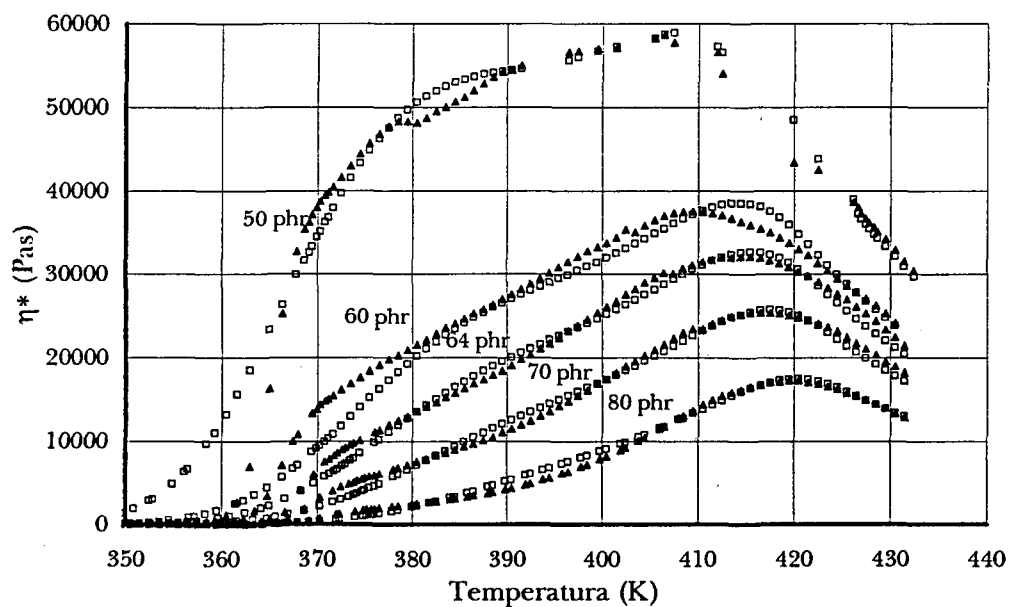


Figura 7.21. Comportamiento de los plastisoles con DINP y H373 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

**7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC**

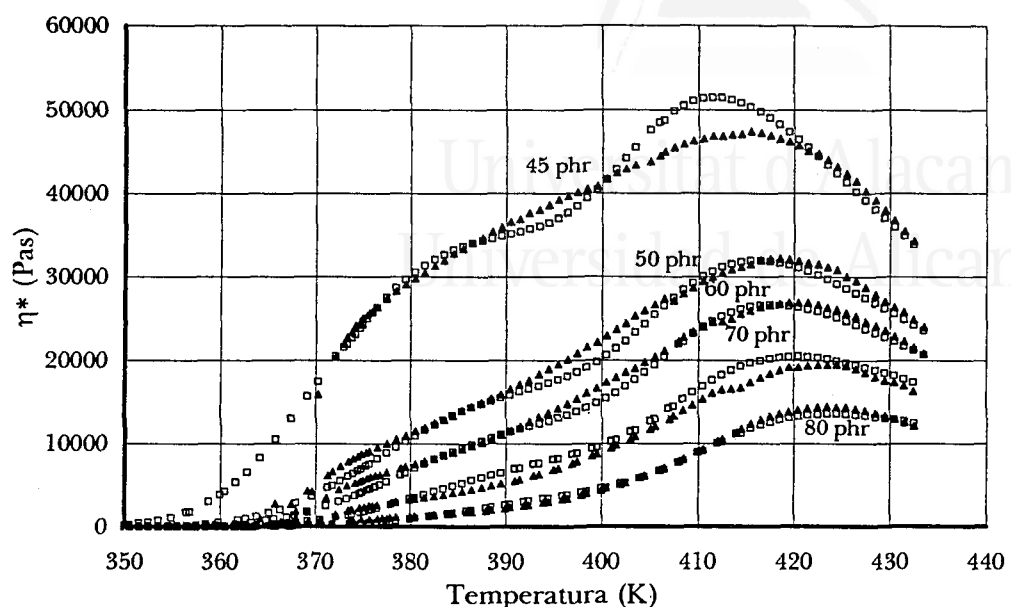


Figura 7.22. Comportamiento de los plastisoles con DIDP y H373 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

Tabla 7.6. Parámetros calculados para plastisoles con H373.

Parámetro	H373 - DOP	H373 - DINP	H373 - DIDP
$E_1$	0.001	0.039	0.000
$E_2$	7.287	9.679	10.171
$E_3$	44.636	39.080	43.927
$F_1$	7.742	0.002	1.423
$F_2$	12.074	7.662	10.690
$F_3$	49.236	61.939	105.242
$E_{a1}/R$	16288	14250	16033
$E_{a2}/R$	19592	24511	42097
$n_1$	14.42	13.45	17.78
$n_2$	2.14	5.47	13.38
$\ln K_v$	28.31	26.82	25.57
$n_v$	4.14	3.79	3.74
$E_v$	10803	9317	8959
$\alpha$	2.07	1.82	1.44
$C$	1.06	1.03	1.03
F.O.	4.34	4.57	4.75
C.V.(%)	11.66	12.27	11.80

Como se puede apreciar en las figuras 7.20-7.22, los cálculos realizados con la resina HISPAVIC 373 muestran una adecuada correlación para las curvas de distinta concentración de plastificante, excepto para los plastisoles con menor proporción del mismo, en los que existen diferencias apreciables en el primer aumento de la viscosidad (aproximadamente a 365 K).

#### 7.1.1.5. Plastisoles obtenidos a partir de la resina ETINOX 440.

Los ajustes para los distintos plastisoles con DOP, DINP y DIDP se muestran en las figuras 7.23-7.25. Los parámetros obtenidos constan en la tabla 7.7.

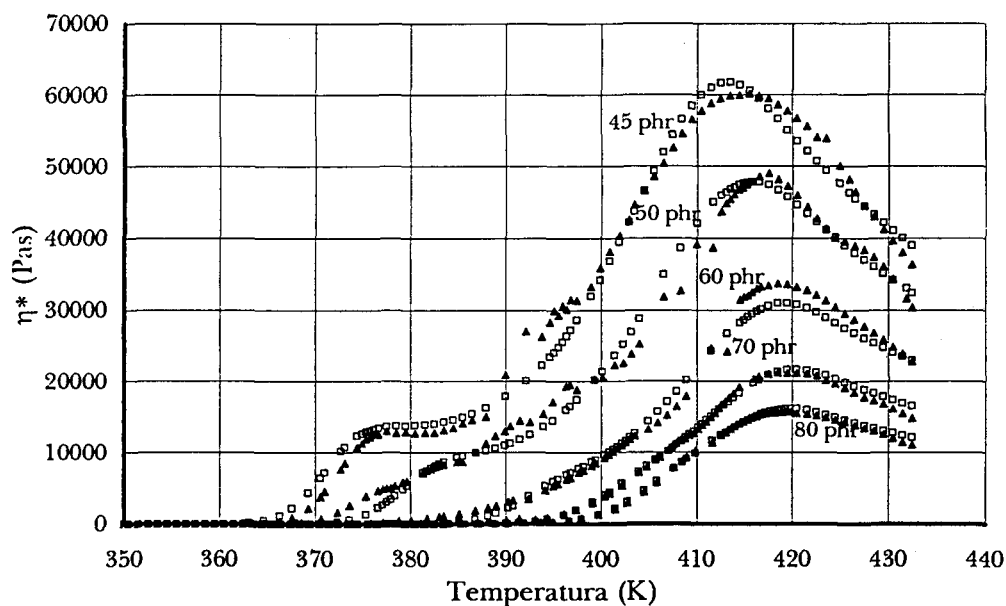


Figura 7.23. Comportamiento de los plastisoles con DOP y E440 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental □ Calculado.

**7. Modelo teórico del proceso de gelificación de los plastisoles de PVC**

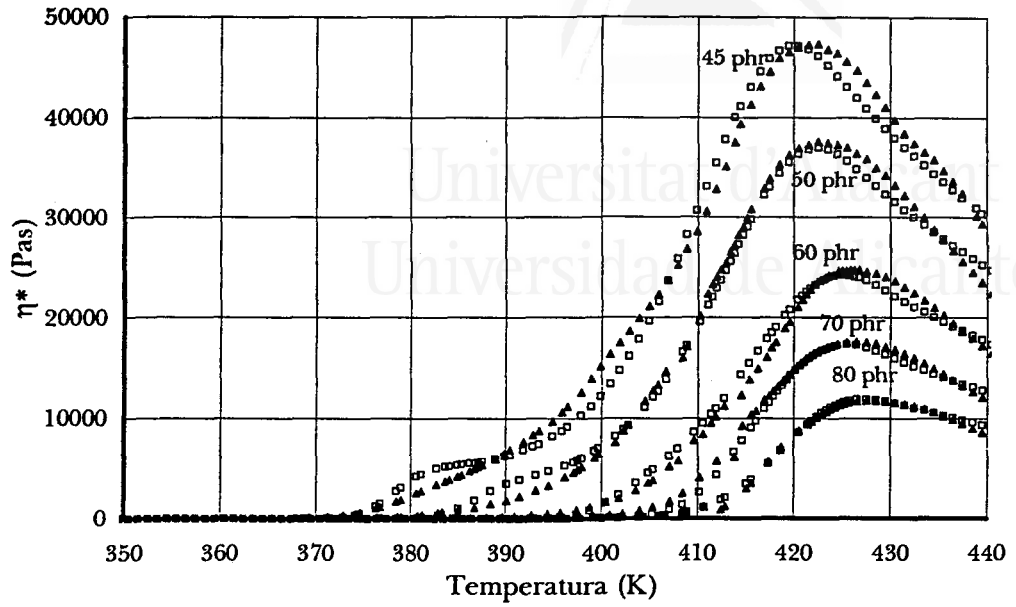


Figura 7.24. Comportamiento de los plastisoles con DINP y E440 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental ◻ Calculado.

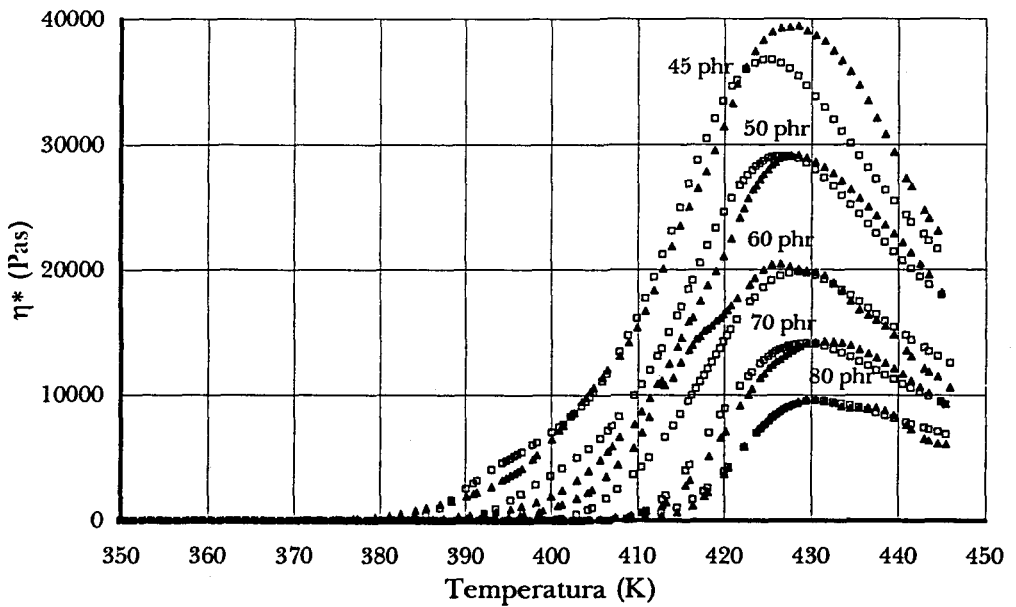


Figura 7.25. Comportamiento de los plastisoles con DIDP y E 440 en distintas proporciones (el número indica las phr de plastificante): ▲ Experimental ◻ Calculado.

Tabla 7.7. Parámetros calculados para plastisoles con E440.

Parámetro	E440 - DOP	E440 - DINP	E440 - DIDP
$E_1$	92.172	69.288	0.002
$E_2$	114.645	116.264	103.284
$E_3$	96.488	127.678	281.848
$F_1$	24.845	28.126	24.627
$F_2$	2.423	1.996	0.001
$F_3$	55.834	77.316	982.760
$E_{a1}/R$	25579	36262	94186
$E_{a2}/R$	17098	17509	22095
$n_1$	0.87	1.47	12.18
$n_2$	0.28	0.24	1.38
$\ln K_v$	26.60	26.36	26.84
$n_v$	5.43	5.49	5.14
$E_v$	34908	33123	50933
$\alpha$	0.43	0.33	0.33
$C$	1.38	1.38	1.39
F.O.	4.37	4.42	18.31
C.V.(%)	10.92	9.27	19.04

En este caso, la correlación de los datos experimentales es bastante buena, obteniendo coeficientes de variación del orden del 10%. Hay que destacar el comportamiento del plastisol de 60 phr de DIDP, que no sigue estrictamente la tendencia marcada por el resto de plastisoles, lo cual puede ser la causa del elevado coeficiente de variación obtenido para este grupo de plastisoles.

## 7.2. CONCLUSIONES

En la presente investigación se ha propuesto un modelo teórico que, con relativa sencillez es capaz de explicar los cambios sufridos por la viscosidad de la pasta durante los procesos de gelificación y fusión. Dicho modelo ha permitido correlacionar satisfactoriamente los resultados obtenidos a partir de plastisoles con distintas resinas y plastificantes, empleando también los resultados de grupos de plastisoles con distintas concentraciones de plastificante.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## **8. Reciclado de plastisoles de PVC.**

8.1. Procedimiento experimental.

8.2. Resultados y discusión.

8.3. Conclusiones.

## 8. RECICLADO DE PLASTISOLES DE PVC.

Durante el procesado de los plastisoles de PVC hay un porcentaje de las piezas (hasta un 5% en algunos casos) que, por problemas de reparto en el molde o por falta de tiempo de "cocción", no pasan el control de calidad. Este material suele ser molido y destinado a otros procesos como la extrusión, donde es incorporado en pequeñas proporciones al material virgen.

En la bibliografía consultada tan sólo se han encontrado referencias donde se propone la extrusión (Riahi, 1988) como método de reciclado de los artículos fabricados a partir de los plastisoles de PVC. Por esta razón, y dada la colaboración existente entre el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante y la empresa juguetera FAMOSA, ha sido de interés estudiar la posibilidad de reutilizar las mermas procedentes del proceso de rotomoldeo para la obtención de juguetes, de nuevo, en plastisoles para dicha aplicación.

### 8.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para el estudio de la influencia de las mermas en el comportamiento del plastisol se sometió a calentamiento de 200°C durante unos 10 minutos un plastisol cuya formulación se indica a continuación:

	Concentración (phr)
ETINOX 450	100
DOP	64
ASUA 6565 T 2	6.4
Colorante	0.3

## 8. Reciclado de plastisoles de PVC

El PVC plastificado así obtenido sufrió un proceso de molienda criogénica que originó, mediante tamizado, cuatro fracciones:

Fracción	Diámetro de Partícula
1	$\Phi < 0.210$ mm
2	$0.210 < \Phi < 0.297$ mm
3	$0.297 < \Phi < 0.420$ mm
4	$0.420 < \Phi < 0.500$ mm

Por otra parte, se procedió a examinar dichas fracciones al microscopio electrónico para conseguir una mejor caracterización de las mismas. En las figuras 8.1, 8.2, 8.3 y 8.4 se observa respectivamente el aspecto de las fracciones 1, 2, 3 y 4.

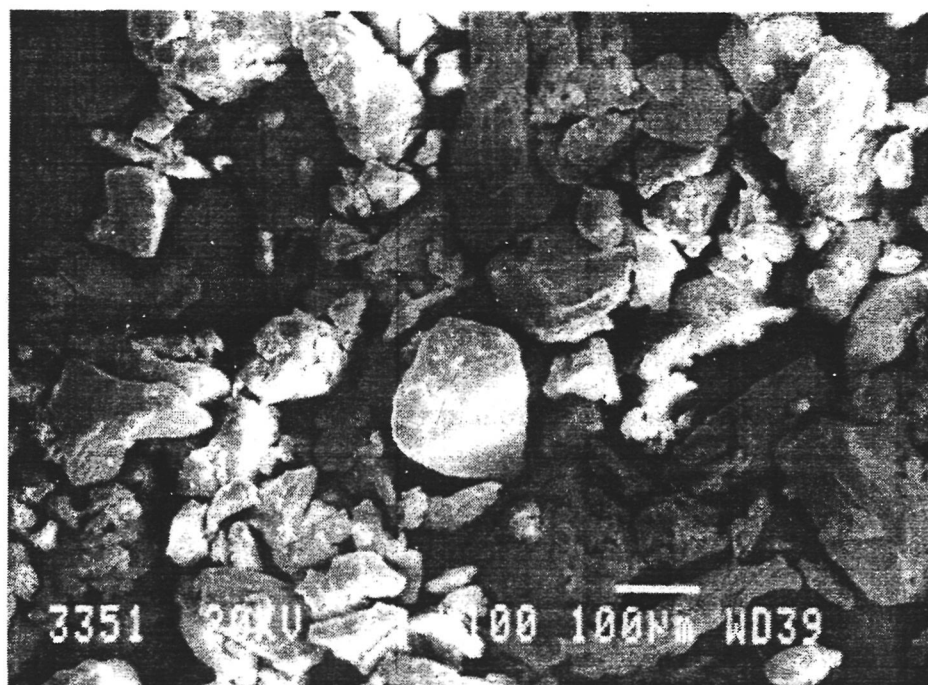
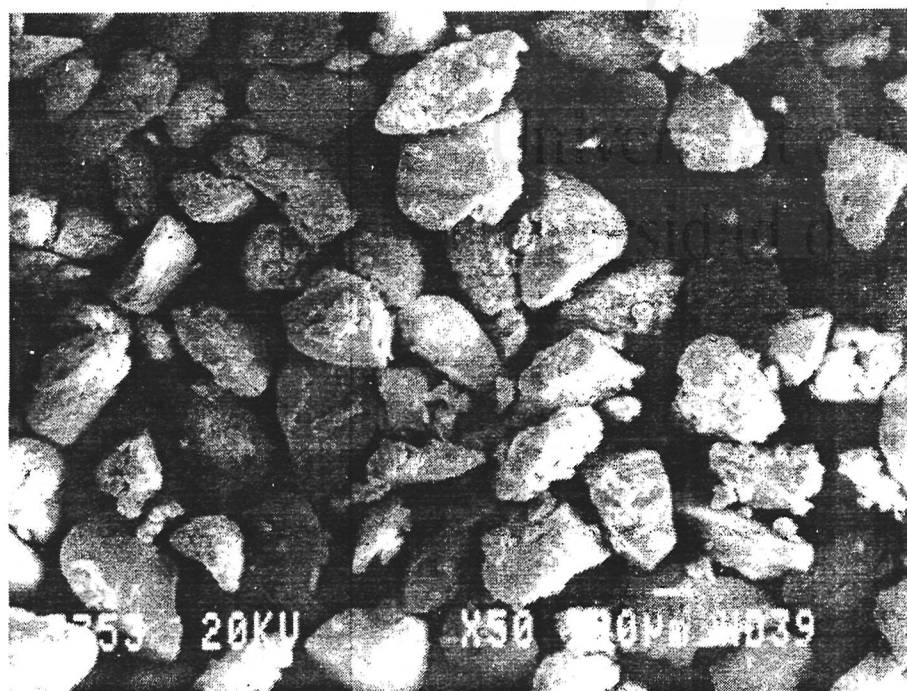


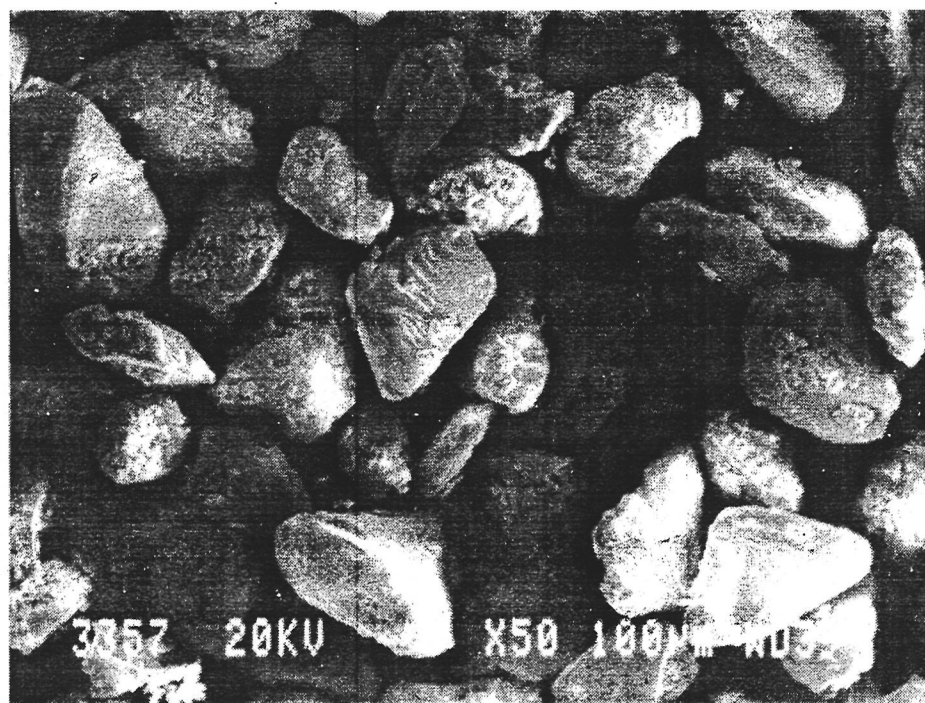
Figura 8.1. Aspecto de la fracción 1 a 100 aumentos.



## 8.1. Procedimiento experimental



*Figura 8.2. Aspecto de la fracción 2 a 50 aumentos.*



*Figura 8.3. Aspecto de la fracción 3 a 50 aumentos.*

## 8. Reciclado de plastisoles de PVC



*Figura 8.4. Aspecto de la fracción 4 a 50 aumentos.*

Como se puede apreciar en las figuras 8.1-8.4 las partículas generadas mediante la molienda criogénica presentan formas diversas. Por otra parte las fracciones 2, 3 y 4 poseen tamaños acordes con los tamices empleados en cada caso, aunque presentan partículas muy pequeñas adheridas a su superficie, posiblemente por efecto de la electricidad estática. Por otra parte, la fracción 1 es quizá la que presenta una mayor diversidad en sus tamaños de partícula, como se puede observar en la figura 8.1, donde se aprecia un amplio rango de tamaños de partícula, desde el orden de la micra hasta el orden de las 100 micras.

Cada una de dichas fracciones fue mezclada en distintas proporciones (1% , 5% y 10% ) con un plastisol de composición:

**8.1. Procedimiento experimental**

	<b>Concentración (phr)</b>
<b>ETINOX 450</b>	100
<b>DOP</b>	64
<b>ASUA 656 T2</b>	6.4

La mezcla formada por el plastisol y la correspondiente fracción fue desgasificada en una bomba de vacío, procediéndose a medir su viscosidad a temperatura ambiente y a estudiar su comportamiento durante los procesos de gelificación y fusión. Dichas medidas fueron realizadas sobre el plastisol recién preparado y sobre el plastisol envejecido durante 24 horas a temperatura ambiente.

Para la medida de la viscosidad se ha empleado el reómetro BOHLIN con unos accesorios de platos paralelos de 20 mm de diámetro, para los plastisoles más viscosos (sobre todo a las 24 horas) y 40 mm de diámetro para los menos viscosos (plastisoles recién preparados). En ambos casos se emplearon espesores de muestras de 0.7 mm.

Para el estudio de la influencia de las mermas en los procesos de gelificación y fusión se llevaron a cabo ensayos oscilatorios entre 40 y 180°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, una frecuencia de oscilación de 1 Hz y amplitudes de deformación de 0.005. Por otra parte, y como complemento de las medidas llevadas a cabo con el reómetro, se extrajeron probetas a distintas temperaturas que fueron fracturadas con nitrógeno líquido y observadas mediante microscopía electrónica de barrido.

## 8. Reciclado de plastisoles de PVC

### 8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 8.2.1. Estudio de las propiedades de Flujo.

El comportamiento de la viscosidad de los plastisoles recién preparados y a las 24 horas, conteniendo respectivamente 10%, 5% y 1% de cada una de las fracciones obtenidas mediante la molienda del PVC plastificado se observa en las figuras 8.5, 8.6 y 8.7.

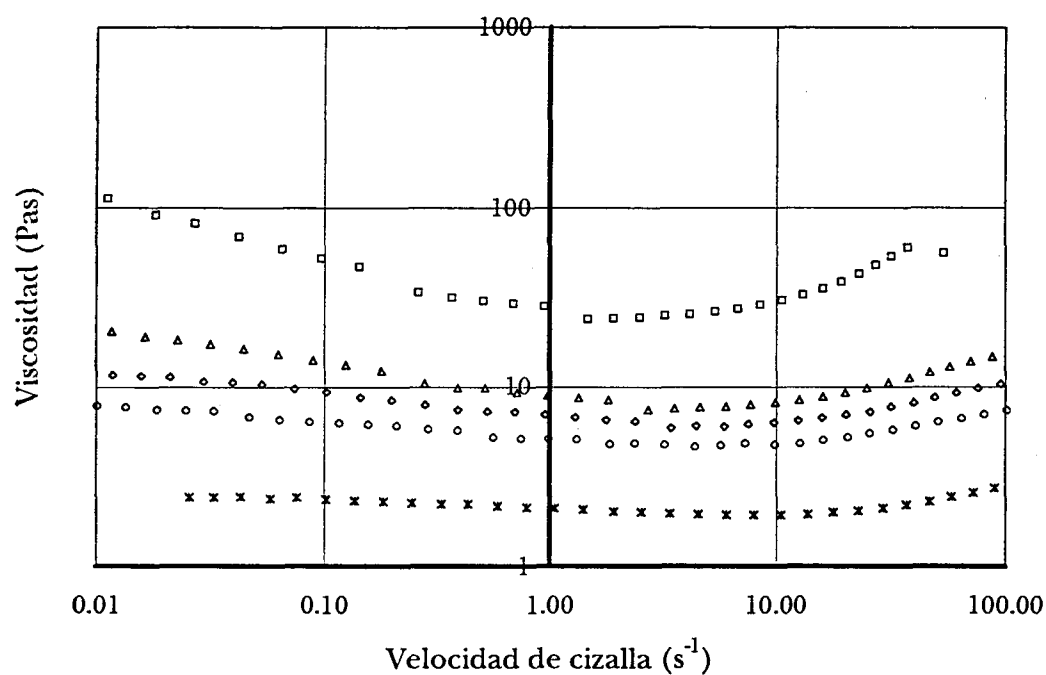


Figura 8.5. Comportamiento de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de plastisoles con un 10% de: □ Fracción 1 △ Fracción 2 ◇ Fracción 3 ○ Fracción 4 y \* Sin mermas.

8.2. Resultados y discusión

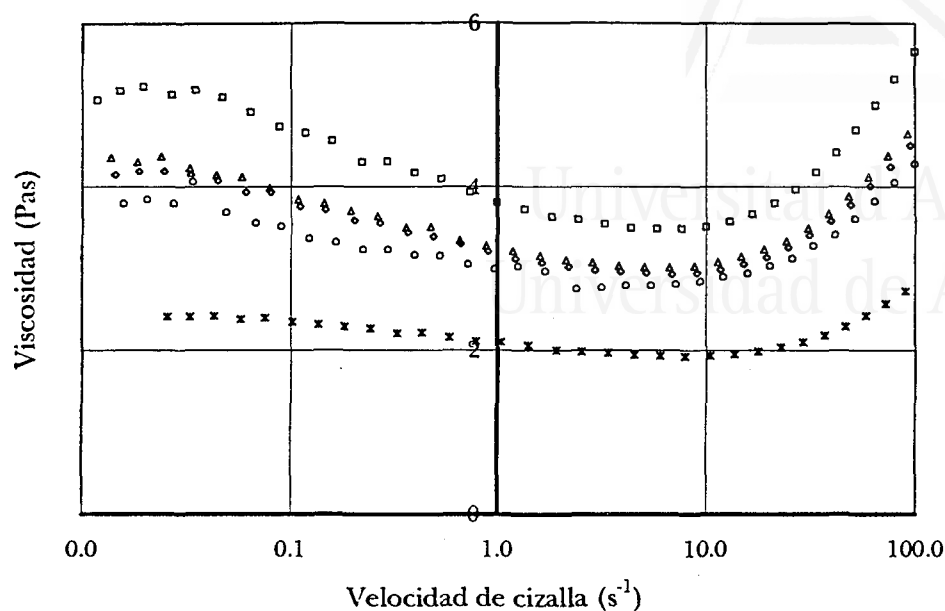


Figura 8.6. Comportamiento de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de plastisoles con un 5% de:  $\square$  Fracción 1  $\triangle$  Fracción 2  $\diamond$  Fracción 3  $\circ$  Fracción 4 y  $*$  Sin mermas.

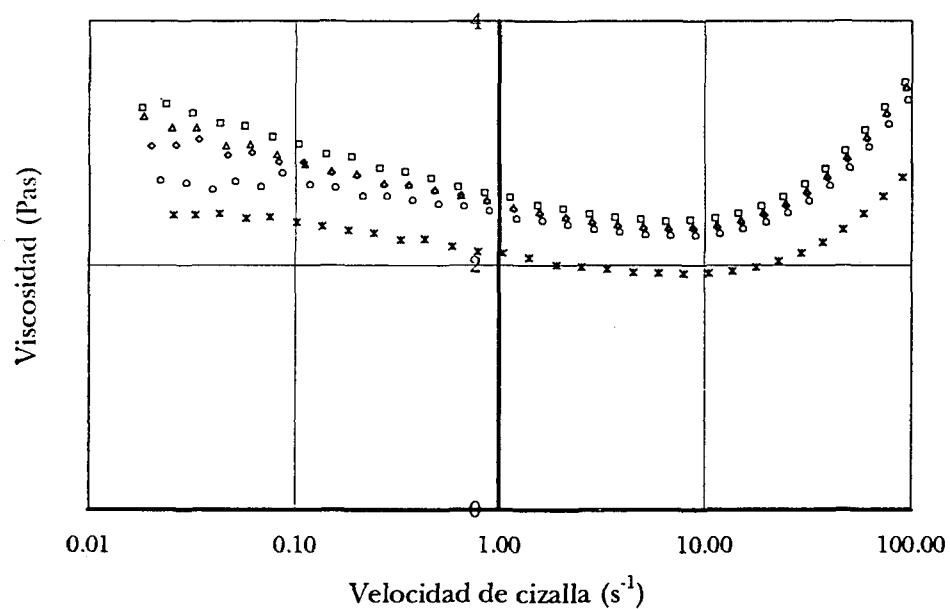


Figura 8.7. Comportamiento de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de plastisoles con un 1% de:  $\square$  Fracción 1  $\triangle$  Fracción 2  $\diamond$  Fracción 3  $\circ$  Fracción 4 y  $*$  Sin mermas.

Para una mejor comparación de los distintos plastisoles, se han extraído de las figuras anteriores los valores de las viscosidades de los distintos plastisoles a una velocidad de cizalla aproximada de  $1 s^{-1}$  (tabla 8.1).

**8. Reciclado de plastisoles de PVC***Tabla 8.1. Valores de viscosidades (Pas) a una velocidad de cizalla aproximada de  $1 \text{ s}^{-1}$ .*

	10%	5%	1%	0 %
<b>Fracción 1</b>	28.3	3.8	2.6	2.1
<b>Fracción 2</b>	9.0	3.2	2.5	2.1
<b>Fracción 3</b>	7.0	3.2	2.5	2.1
<b>Fracción 4</b>	5.1	3.0	2.4	2.1

En las figuras 8.5-8.7 se observa claramente un comportamiento pseudoplástico de los plastisoles, que pasa a ser dilatante a altas velocidades de cizalla.

Por otra parte, a la vista de dichas figuras, y de la tabla 8.1, destaca un aumento en la viscosidad de los plastisoles por la adición de mermas, como consecuencia de un aumento de la concentración de sólidos en la suspensión, incluso para el porcentaje más bajo (1%), que afecta sensiblemente la viscosidad de la pasta. Al mismo tiempo, se observa que un descenso en el diámetro de las partículas de las mermas produce mayores viscosidades en los plastisoles, como es típico en suspensiones de partículas, donde una disminución del tamaño supone una mayor superficie de interacción entre las mismas (Collins y Hoffmann, 1979). De esta forma, los plastisoles que contienen partículas de la fracción 1 siempre son más viscosos que los que contienen la fracción 4, dependiendo la magnitud de dicha diferencia de la concentración en que se encuentren. Así pues, las mezclas con un 10% presentan más diferencias que las de un 5% y éstas más que las de un 1%.

Cabe destacar, por otra parte, los valores de viscosidad relativamente elevados de los plastisoles con un 10% de mermas en comparación con el plastisol sin mermas. El plastisol obtenido a partir de la fracción 1, con tamaños de partícula mucho menores que las otras fracciones, origina plastisoles con una viscosidad mucho más variable que el resto. En cuanto a los plastisoles con un 5% y un 1% de

mermas, los valores de viscosidad son más bajos, pudiendo ser mucho más apropiados para el proceso de rotomoldeo, en el que son aconsejables plastisoles de baja viscosidad (apartado 2.).

Los plastisoles obtenidos empleando el material reciclado presentan un marcado incremento en su viscosidad con el tiempo, posiblemente como una consecuencia del reblandecimiento, hinchamiento y disolución de las partículas de merma. El plastisol en cuya formulación no se han incluido mermas, presenta una mayor estabilidad ya que su viscosidad apenas se modifica. Para poder comparar cualitativamente la extensión de dicho envejecimiento los plastisoles se almacenaron a temperatura ambiente durante 24 horas, tras las que se volvieron a repetir los ensayos realizados el día anterior. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 8.8, 8.9 y 8.10.

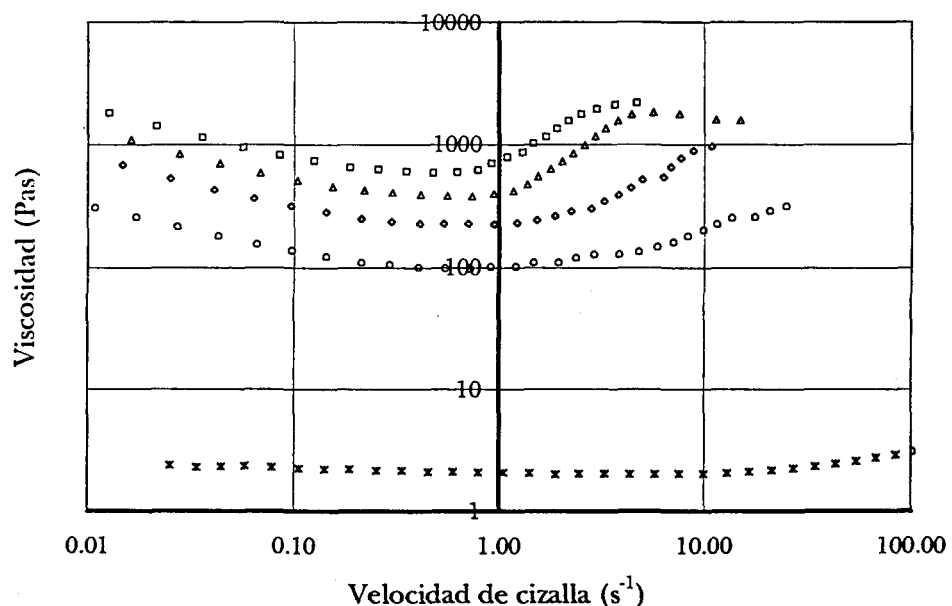


Figura 8.8. Comportamiento de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de plastisoles envejecidos 24 horas con un 10% de:  $\square$  Fracción 1  $\triangle$  Fracción 2  $\diamond$  Fracción 3  $\circ$  Fracción 4 y  $\times$  Sin mermas.

8. Reciclado de plastisoles de PVC

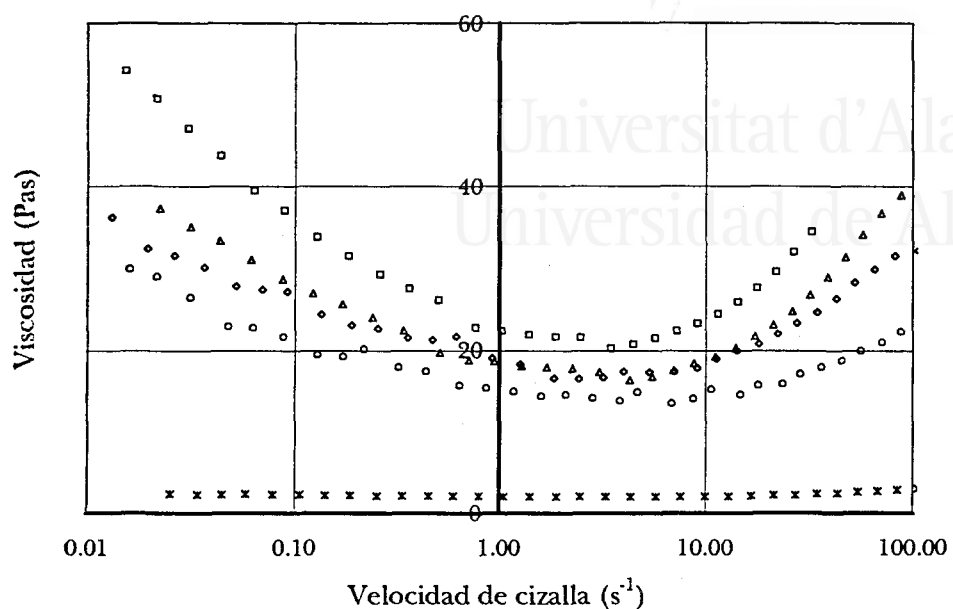


Figura 8.9. Comportamiento de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de plastisoles envejecidos 24 horas con un 5% de: □ Fracción 1 △ Fracción 2 ◇ Fracción 3 ○ Fracción 4 y \* Sin mermas.

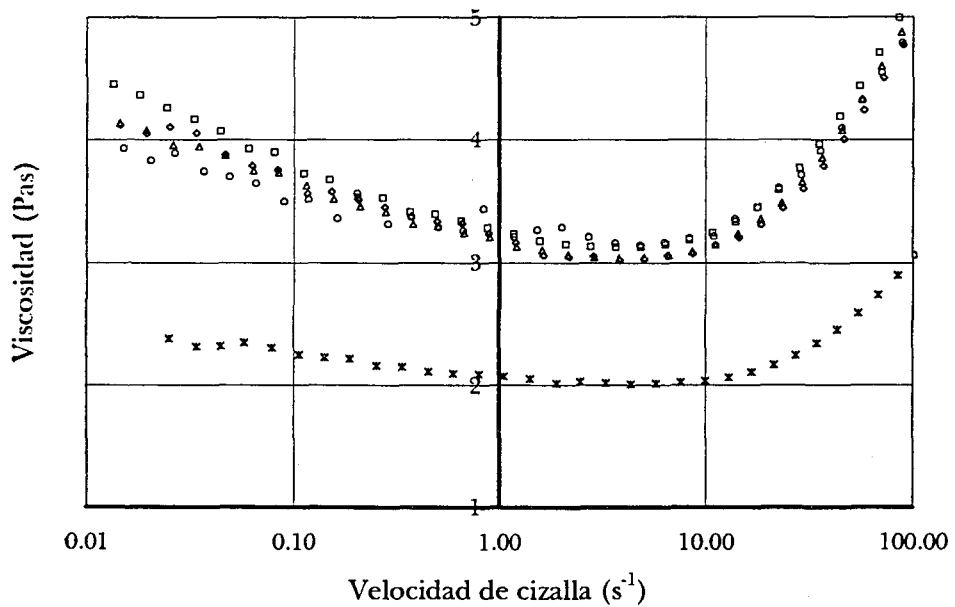


Figura 8.10. Comportamiento de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de plastisoles envejecidos 24 horas con un 1% de: □ Fracción 1 △ Fracción 2 ◇ Fracción 3 ○ Fracción 4 y \* Sin mermas.



Al igual que para los plastisoles recién preparados, se han obtenido a partir de las correspondientes figuras los valores de las viscosidades a una velocidad de cizalla aproximada de  $1 \text{ s}^{-1}$  (tabla 8.2).

*Tabla 8.2. Valores de viscosidades (Pas) a una velocidad de cizalla aproximada de  $1 \text{ s}^{-1}$  de los plastisoles envejecidos 24 horas.*

	10%	5%	1%	0 %
<b>Fracción 1</b>	781	22.4	3.2	2.8
<b>Fracción 2</b>	395	20.2	3.2	2.8
<b>Fracción 3</b>	224	19.1	3.2	2.8
<b>Fracción 4</b>	101	14.9	3.2	2.8

Como se observa en las figuras 8.8-8.10 el comportamiento pseudoplástico a bajas velocidades de cizalla y el dilatante a altas velocidades de cizalla también se encuentra en los plastisoles envejecidos, aunque se ha producido un desplazamiento de ambas zonas a velocidades de cizalla más bajas.

Por otra parte, en las figuras 8.8-8.10 y en la tabla 8.2 se observa un aumento importante en la viscosidad de los plastisoles con un 10 y un 5% de mermas, que han visto incrementada notablemente sus viscosidades (hasta 300 veces) respecto del plastisol sin mermas, siendo la magnitud de este envejecimiento proporcional a la concentración de mermas en el plastisol. Como se puede apreciar en la tabla 8.2 los plastisoles con fracciones de menor tamaño (fracción 1) sufren mayores envejecimientos, debido probablemente a que los menores tamaños favorecen el hinchamiento y disolución de las partículas de merma por el plastificante.

A diferencia de dichos plastisoles, los que incluyen un 1% de mermas no han sufrido envejecimientos tan importantes, y aún poseen viscosidades mucho más acordes con las de los empleados en rotomoldeo.

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

### 8.2.2. Estudio reológico de los procesos de gelificación y fusión.

Los resultados obtenidos en los ensayos oscilatorios descritos anteriormente se muestran en las figuras 8.11, 8.12 y 8.13.

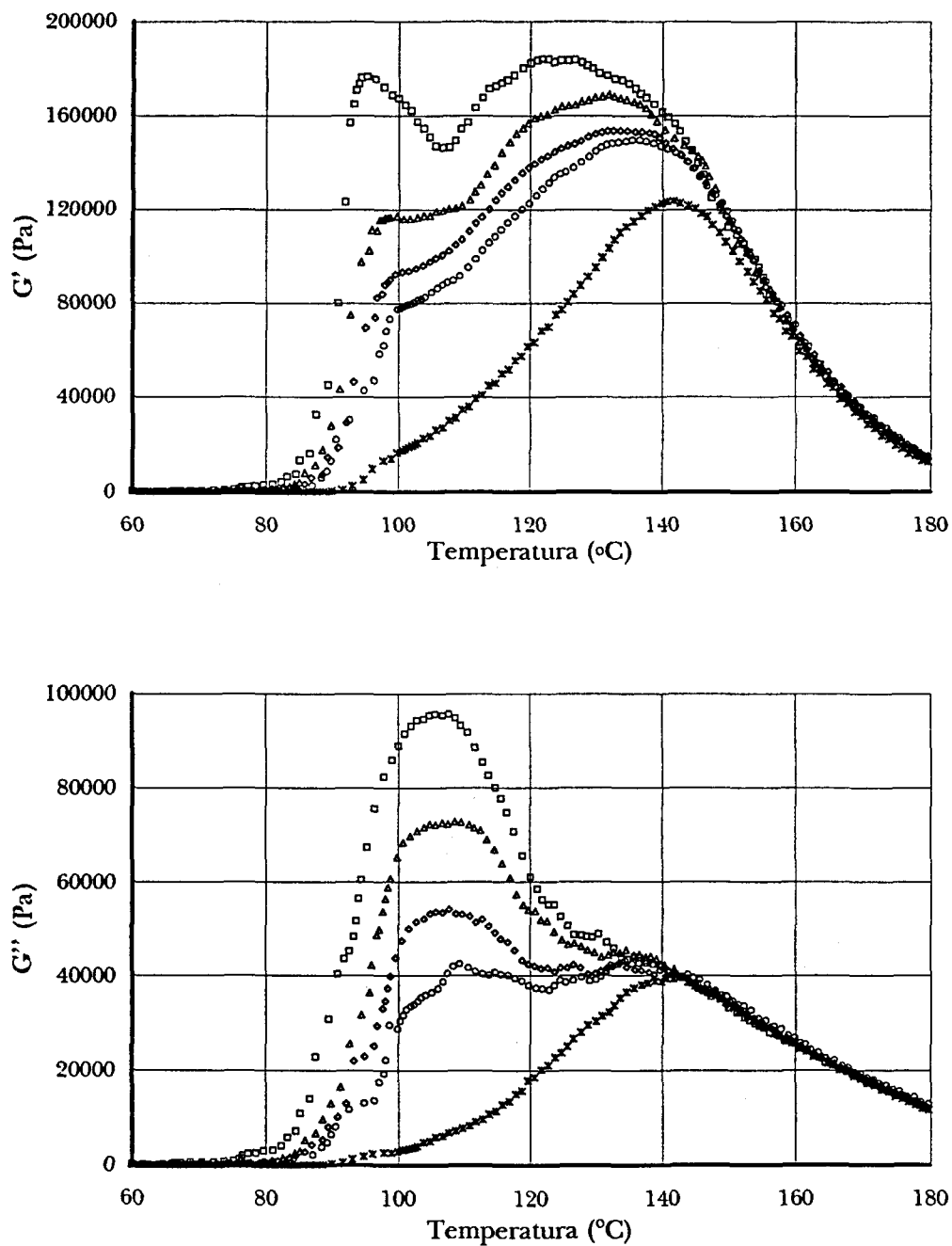


Figura 8.11. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) de plastisoles con un 10% de: □ Fracción 1 △ Fracción 2 ◇ Fracción 3 ○ Fracción 4 y \* Sin mermas.

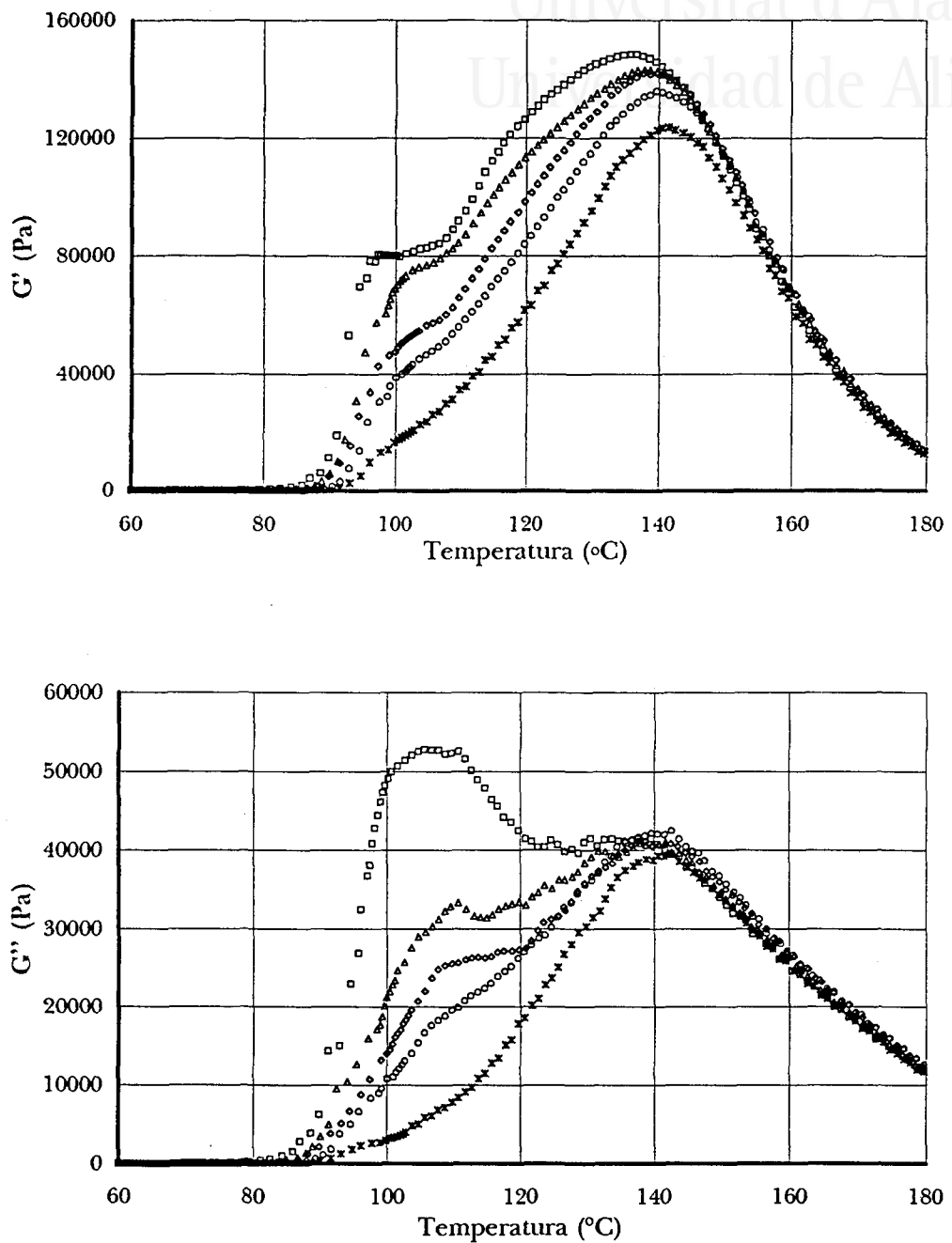


Figura 8.12. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) de plastisoles con un 5% de:  $\square$  Fracción 1  $\triangle$  Fracción 2  $\diamond$  Fracción 3  $\circ$  Fracción 4 y  $*$  Sin mermas.

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

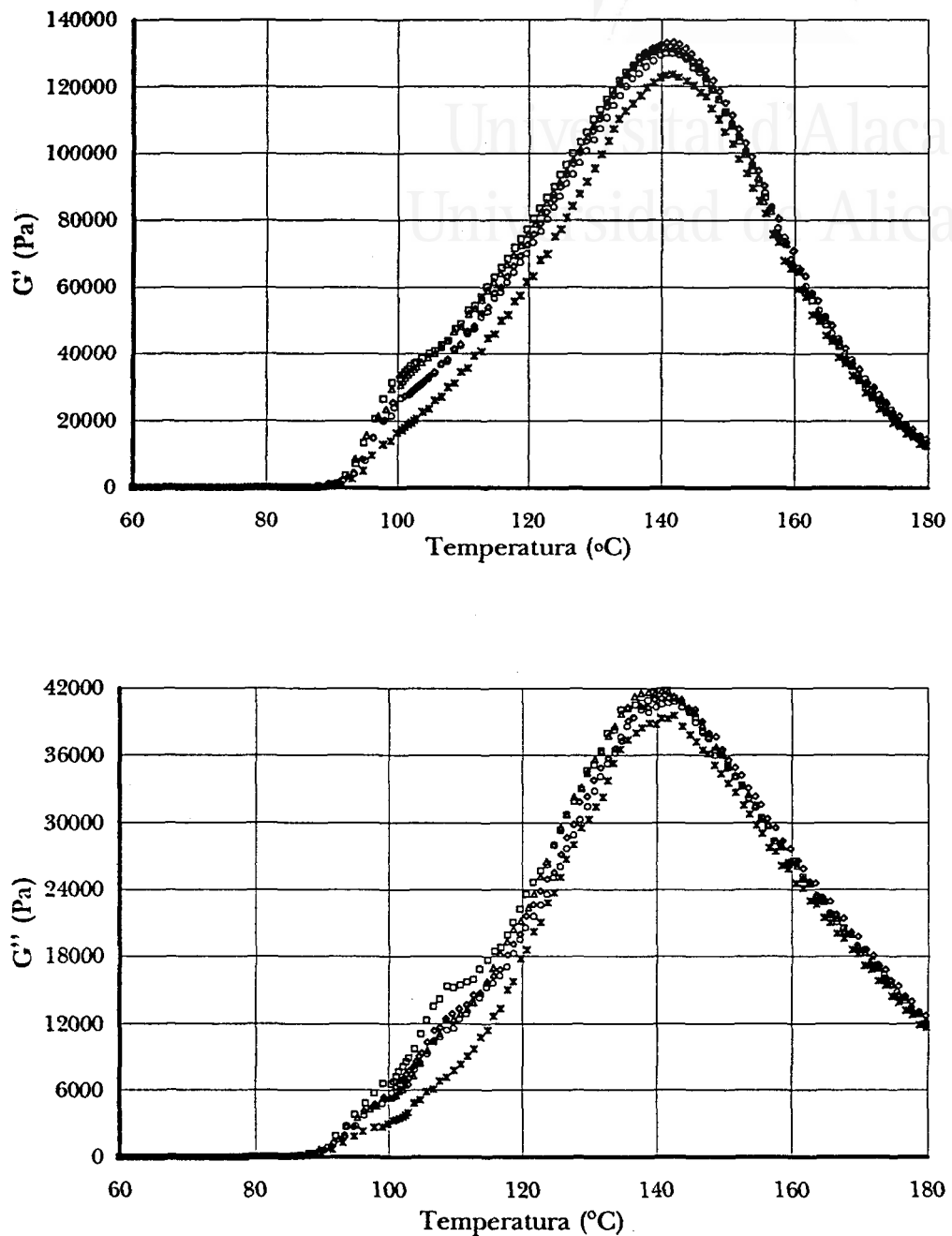


Figura 8.13. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) de plastisoles con un 1% de: □ Fracción 1 △ Fracción 2 ◇ Fracción 3 ○ Fracción 4 y \* Sin mermas.

A la vista de las figuras 8.11, 8.12 y 8.13, hay que poner de manifiesto un marcado adelantamiento de los procesos de gelificación. Los módulos de los plastisoles con mermas comienzan a aumentar a temperaturas menores que los de los plastisoles sin ellas. Al mismo tiempo, los módulos alcanzados son siempre mayores cuando se adicionan las más altas proporciones de las partículas más finas. De esta forma, sobre el módulo elástico el efecto de las mermas es apreciable

incluso en los plastisoles que incluyen un 1% de mermas, manifestándose principalmente en la presencia de un hombro a aproximadamente 100°C, que aumenta de magnitud al aumentar la proporción de mermas y al disminuir su tamaño. Este hombro llega a convertirse en un primer máximo en el caso más extremo (10% de la fracción 1). Respecto del módulo viscoso, la adición de mermas produce el mismo efecto, aunque ya a un 5% de la fracción 1 el hombro presente se ha convertido en un máximo.

El máximo en el módulo elástico, o en su caso el hombro, podrían indicar un descenso en la velocidad del proceso de gelificación, tras una primera incorporación al gel de PVC, procedente de la resina y del PVC reciclado. Este PVC plastificado, debido a su mayor solubilidad en el plastificante, ha establecido mayores interacciones con la fase continua, de forma que las partículas de merma (cuyo módulo elástico es mucho mayor que el de la fase continua) comienzan a contribuir al módulo, siendo el grado de esta contribución mayor cuanto menor sea el tamaño de partícula, y mayor su concentración en el plastisol. A continuación del primer proceso, el módulo puede disminuir por el efecto de la temperatura, hasta un punto en que la disolución de la resina vuelve a tener importancia, provocando un nuevo aumento en el módulo (figuras 8.11-8.13) que concluye con la disolución de prácticamente toda la resina. A partir de este momento, la expansión térmica y/o la fusión controlan el comportamiento del módulo.

Respecto del módulo viscoso, el comportamiento puede ser distinto, puesto que es capaz de reflejar procesos que el módulo elástico no contempla. En el módulo viscoso, se observa al igual que en el elástico un primer aumento debido a una primera incorporación de PVC a la fase continua, procedente de la resina, y de las partículas de merma (que interactúan fuertemente con la fase continua). Como consecuencia de dicha interacción, la cohesión entre las dos fases (partículas de reciclado-gel) ha aumentado, incrementando al mismo tiempo su contribución al módulo viscoso, siendo ésta una función del tamaño y la concentración de las mermas. Un posterior calentamiento puede provocar dos procesos que influyen en el comportamiento del módulo de forma bien distinta: por una parte, el

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

reblandecimiento de la fase continua, que provoca una disminución del módulo viscoso y por otra parte, el módulo puede aumentar por una nueva incorporación de PVC a la fase continua, procedente de la resina. En cualquier caso, el comportamiento observado sería el resultante de la superposición de los dos anteriores, predominando uno u otro, según la proporción y el tamaño de las mermas presentes.

Sin embargo, cuando la fusión ha cobrado importancia (a partir aproximadamente de 150°C) los módulos de todos los plastisoles presentan un comportamiento similar, poniendo de manifiesto que ya ha desaparecido, por efecto de la temperatura, la estructura inicial de la suspensión, siendo el peso molecular del gel el factor que condiciona su comportamiento.

Para evaluar cuantitativamente el adelantamiento en la gelificación que supone el empleo de PVC reciclado, se han tomado de las figuras 8.11-8.13 las temperaturas a las que los módulos alcanzan un valor de 1000 Pa, representándose dichas temperaturas, para cada fracción, en función de la concentración de mermas en las figuras 8.14-8.17.

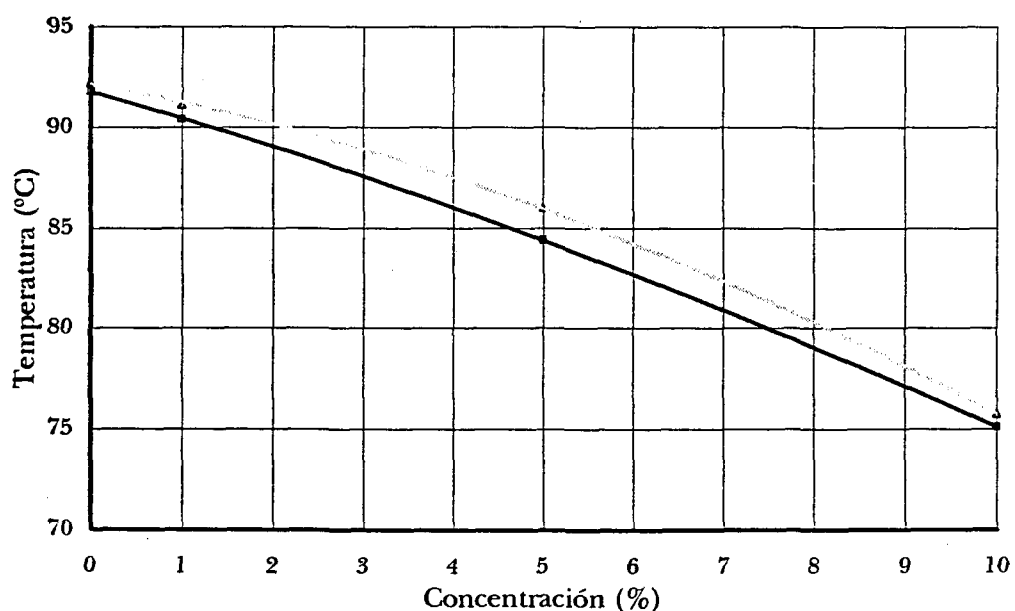


Figura 8.14. Temperaturas a la que los módulos (□) elástico ( $G'$ ) y (△) viscoso ( $G''$ ) alcanzan un valor de 1000 Pa en plastisoles con mermas de la fracción 1.

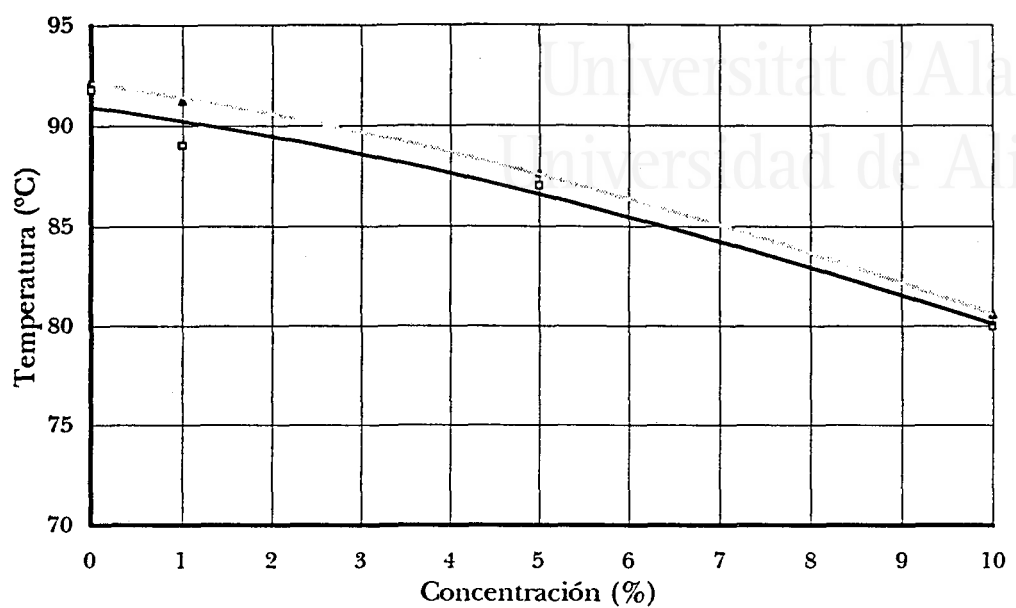


Figura 8.15. Temperaturas a la que los módulos (□) elástico ( $G'$ ) y (△) viscoso ( $G''$ ) alcanzan un valor de 1000 Pa en plastisoles con mermas de la fracción 2.

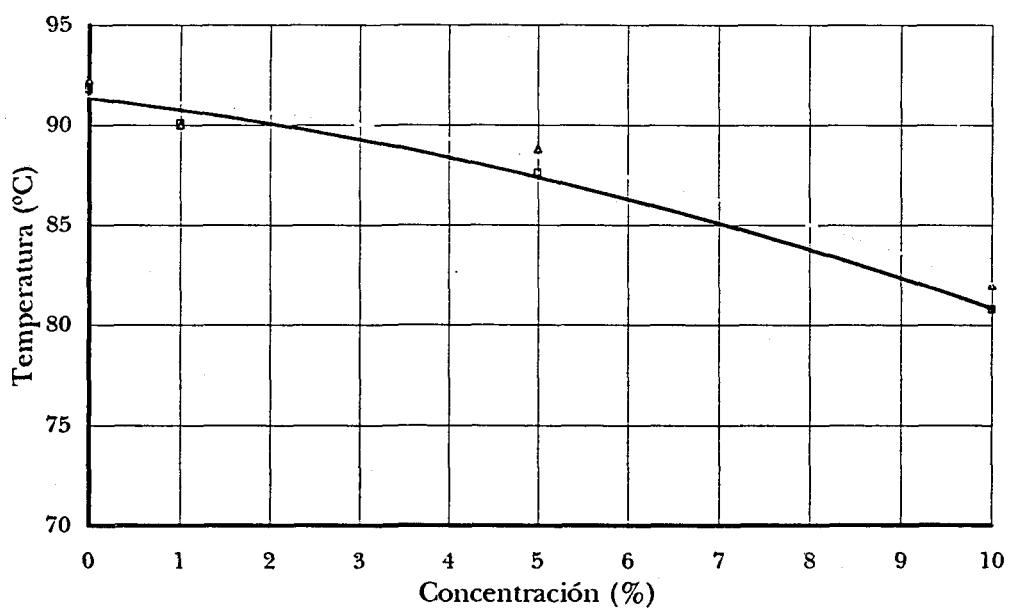


Figura 8.16. Temperaturas a la que los módulos (□) elástico ( $G'$ ) y (△) viscoso ( $G''$ ) alcanzan un valor de 1000 Pa en plastisoles con mermas de la fracción 3.

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

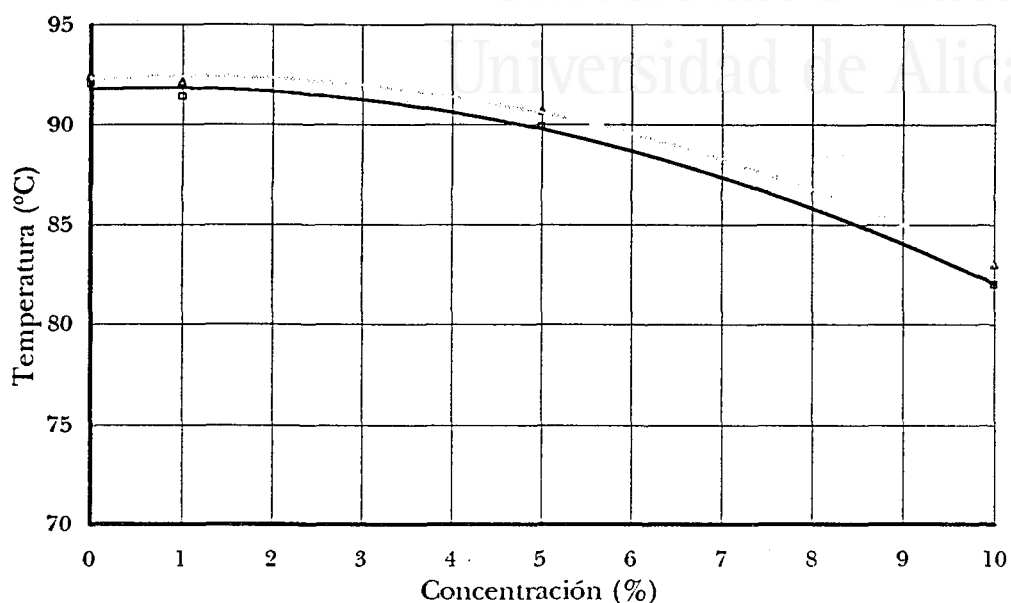


Figura 8.17. Temperaturas a la que los módulos (□) elástico ( $G'$ ) y (△) viscoso ( $G''$ ) alcanzan un valor de 1000 Pa en plastisoles con mermas de la fracción 4.

En las figuras 8.14-8.17 se observa, en primer lugar, que la presencia de las mermas afecta casi de forma similar en el inicio de la gelificación a ambos módulos, puesto que las tendencias que presentan son casi coincidentes.

En segundo lugar, hay que poner de manifiesto las reducciones producidas en las temperaturas por la adición de mermas, que son más patentes en los casos de mayores concentraciones y menores tamaños. Así por ejemplo, en el caso de la fracción más fina (fracción 1) y para la máxima concentración empleada supone casi unos 17°C de diferencia, que pasan a ser 12°C para la fracción 2, 11°C para la fracción 3 y 10°C para la fracción 4. Al mismo tiempo, analizando dichas diferencias, destaca la fracción 1 que, como consecuencia de su bajo tamaño de partícula (bastante distinto del de las otras), provoca un proceso de gelificación considerablemente más temprano que el resto, cuyos tamaños presentan menos diferencias.



Por otra parte, se ha observado que el proceso de gelificación está notablemente afectado por el tiempo que la mezcla de plastisol y merma ha estado almacenado. Para estudiar la influencia del tiempo de almacenamiento en el comportamiento de los procesos de gelificación y fusión, los plastisoles empleados fueron almacenados durante 24 horas, tras lo que fueron mezclados de nuevo y desgasificados.

Los resultados de los ensayos oscilatorios descritos anteriormente, se muestran en las figuras 8.18-8.20. En dichas figuras, cabe destacar para ambos módulos y cada una de las concentraciones un comportamiento mucho más similar de todas las fracciones, debido a que tras 24 horas de envejecimiento las partículas del PVC reciclado han venido sufriendo procesos de hinchamiento/disolución que las han deformado y reblandecido, de forma que el tamaño de partícula en este momento no coincide con el inicial.

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

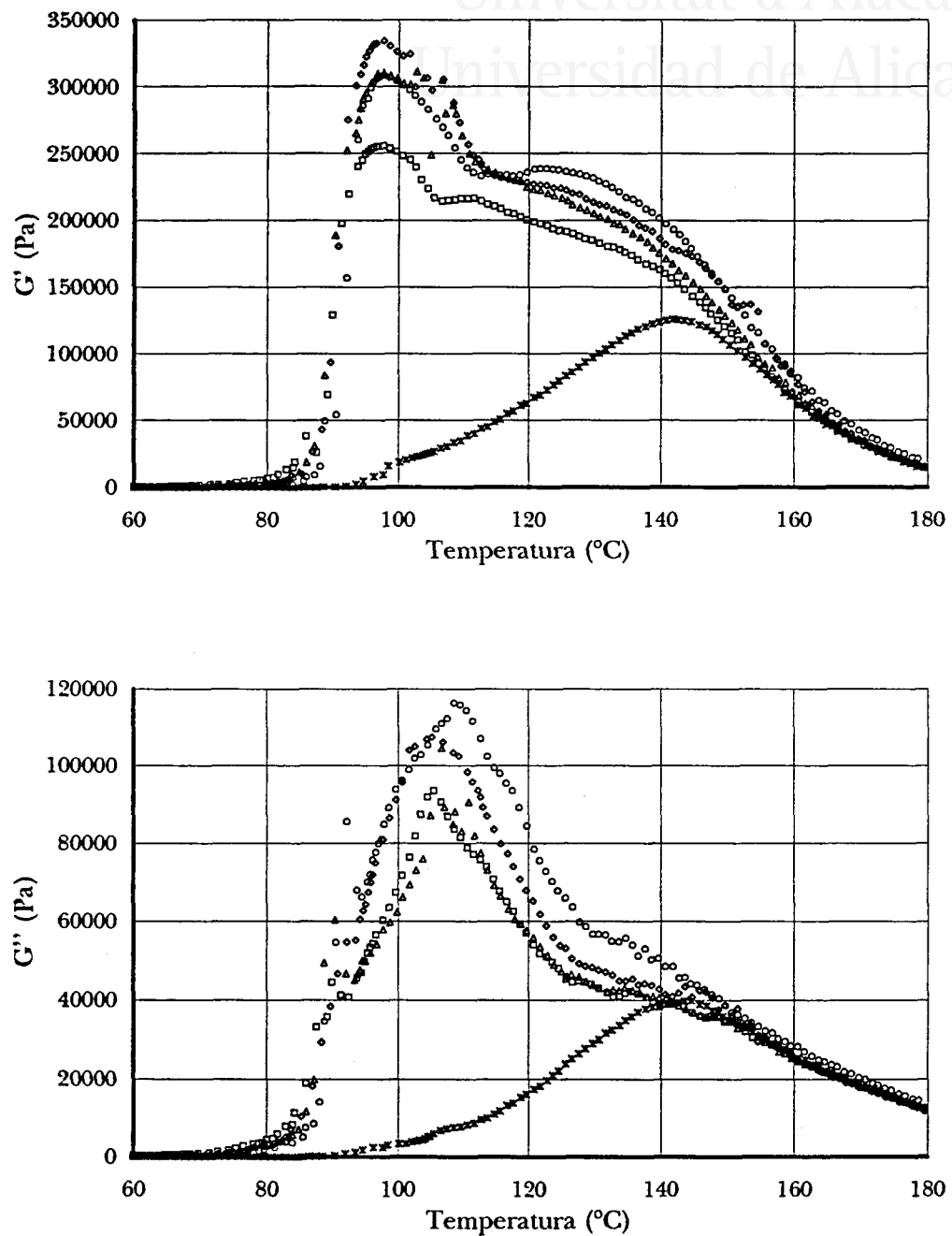


Figura 8.18. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) de plastisoles envejecidos 24 horas con un 10% de:  $\square$  Fracción 1  $\triangle$  Fracción 2  $\diamond$  Fracción 3  $\circ$  Fracción 4 y  $\ast$  Sin mermas.

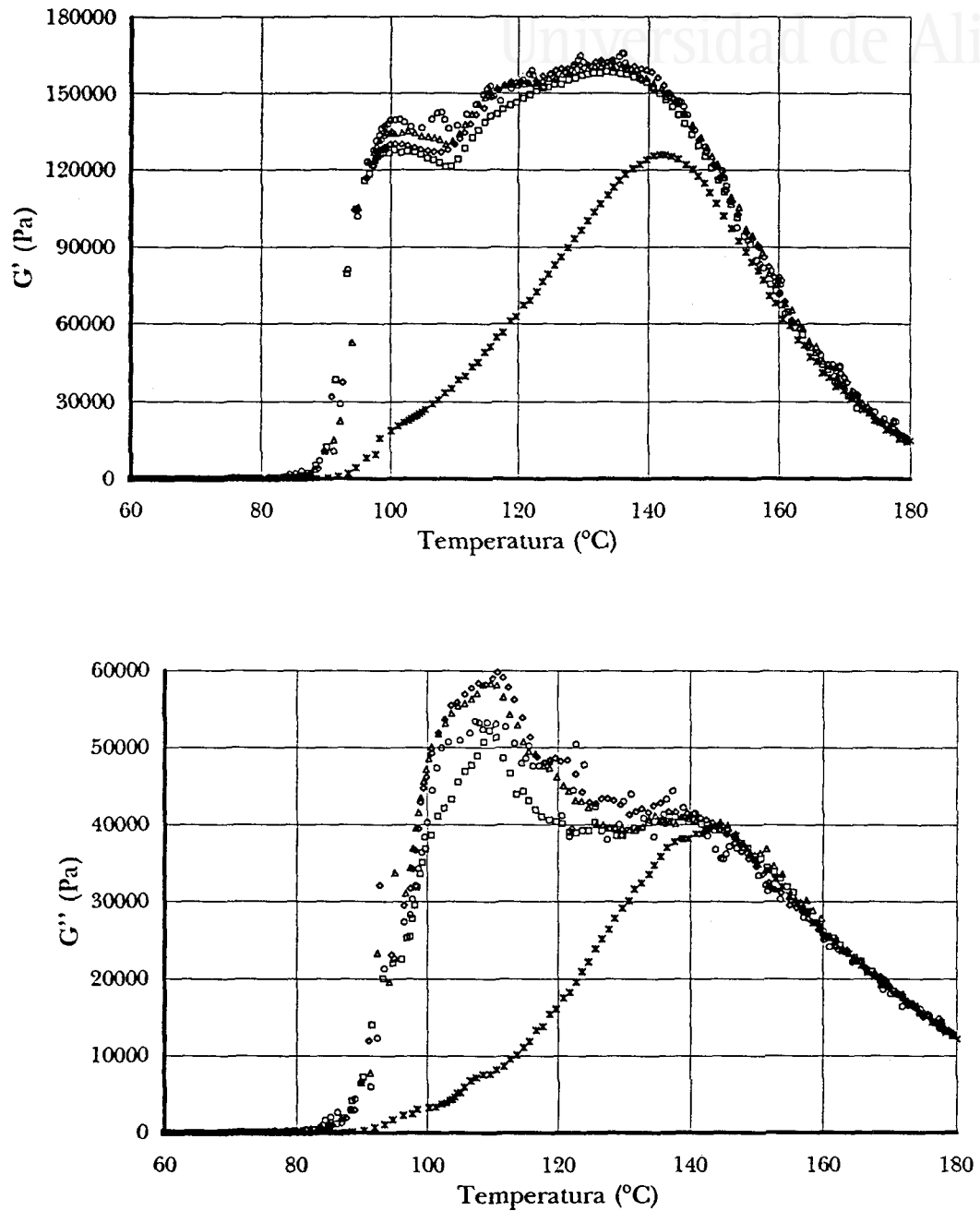


Figura 8.19. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) de plastisoles envejecidos 24 horas con un 5% de:  $\square$  Fracción 1  $\triangle$  Fracción 2  $\diamond$  Fracción 3  $\circ$  Fracción 4 y  $*$  Sin mermas.

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

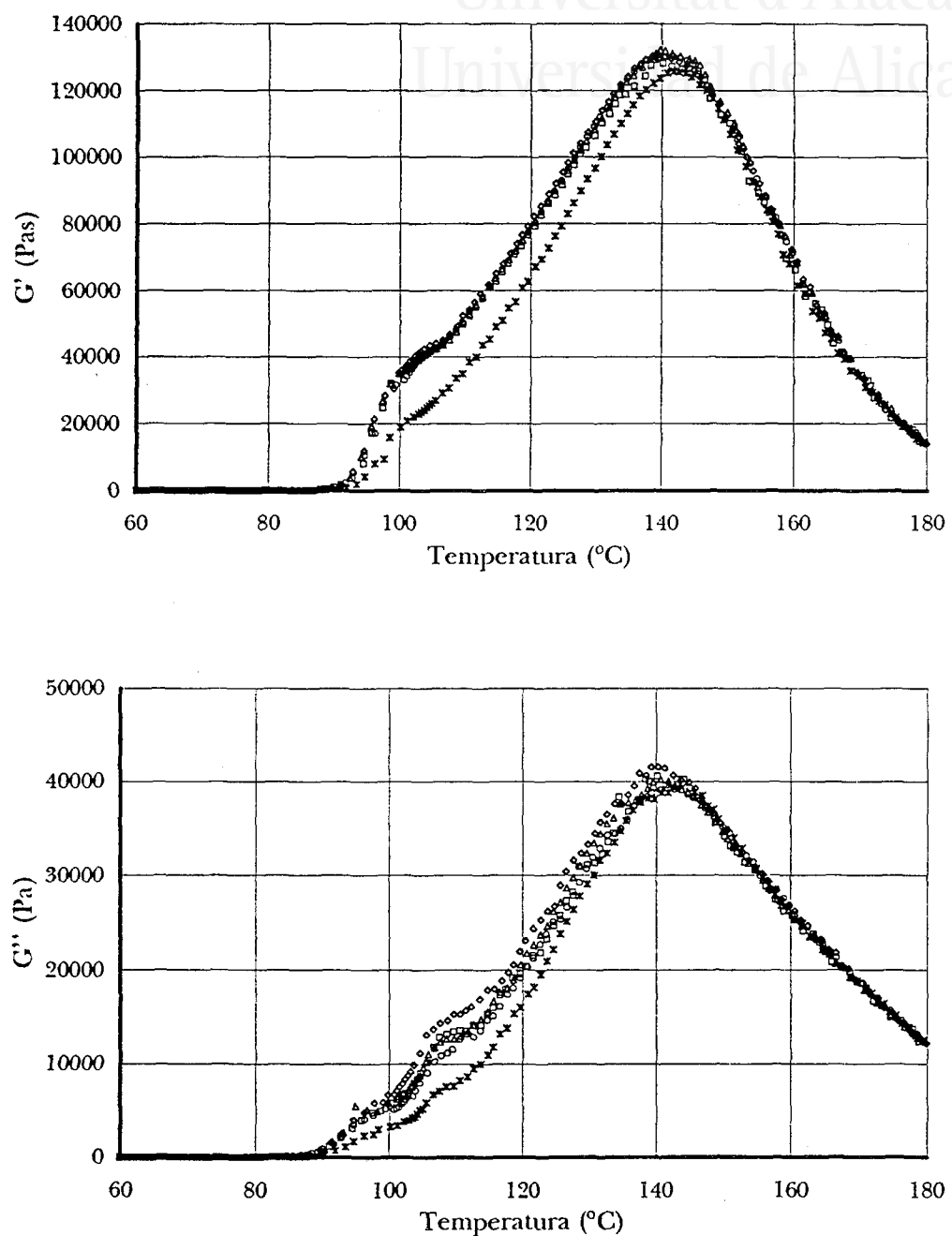


Figura 8.20. Comportamiento del módulo elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) de plastisoles envejecidos 24 horas con un 1% de:  $\square$  Fracción 1  $\triangle$  Fracción 2  $\diamond$  Fracción 3  $\circ$  Fracción 4 y  $\times$  Sin mermas.

Respecto de los plastisoles más concentrados (10 ó 5% de mermas) ambos módulos presentan un máximo a aproximadamente  $110^{\circ}\text{C}$ , cuya posición coincide

con la del hombro que aparecen en las curvas del plastisol recién preparado (figuras 8.11 y 8.12), lo cual hace suponer que durante el tiempo de almacenamiento el hombro pasa a convertirse en un máximo. De igual forma, el máximo que presenta el módulo viscoso para las cuatro fracciones, ya aparece en el plastisol sin envejecer como un máximo en la fracción más fina (fracciones 1 y 2), y como un hombro en el resto de fracciones. Por otra parte, en los plastisoles con el 5% (figura 8.19) y el 1% (figura 8.20) de mermas, se observan los procesos descritos en el plastisol del 10%, aunque en menor magnitud, de acuerdo a la concentración de mermas presentes, de forma que para la menor concentración (1%) se observan pocas desviaciones respecto del plastisol de partida.

Todo esto hace pensar que los procesos que tienen lugar en el plastisol envejecido son los mismos que en el plastisol recién preparado, aunque el reblandecimiento e hinchamiento que han sufrido las partículas del PVC reciclado durante el almacenamiento, hace que las interacciones establecidas con la fase continua sean más fuertes, y por tanto, la participación del módulo de las partículas de merma en el del plastisol sea mucho mayor, enmascarando en algunos casos los procesos sufridos por la resina (sobre todo el final de la gelificación).

Por otra parte, en los plastisoles con un 5 y 10% de mermas (figuras 8.18 y 8.19), se observa en primer lugar que los valores de los módulos alcanzados alrededor de los máximos, no siguen un orden según el tamaño de partícula de las mermas, debido posiblemente a dos motivos, uno sería una mala desgasificación de los plastisoles envejecidos, dada su elevada viscosidad, y otro podría ser la posible desigual deformación de las partículas de mermas durante su hinchamiento - disolución. A pesar de ello, las curvas del módulo elástico y del viscoso siguen una tendencia muy similar en todos los casos, de forma que ambos módulos alcanzan un máximo, o un hombro, tras el cual comienzan a descender lentamente. Posteriormente alcanzan valores más parecidos a los del plastisol sin mermas, indicando que en este punto la estructura inicial de la suspensión prácticamente ha desaparecido e influye mucho más el peso molecular del gel presente.

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

Finalmente, al igual que en los plastisoles recién preparados, para evaluar cuantitativamente el avance que sufre la gelificación, se han representado en las figuras 8.21-8.24 las temperaturas a las que ambos módulos presentan un valor de 1000 Pa.

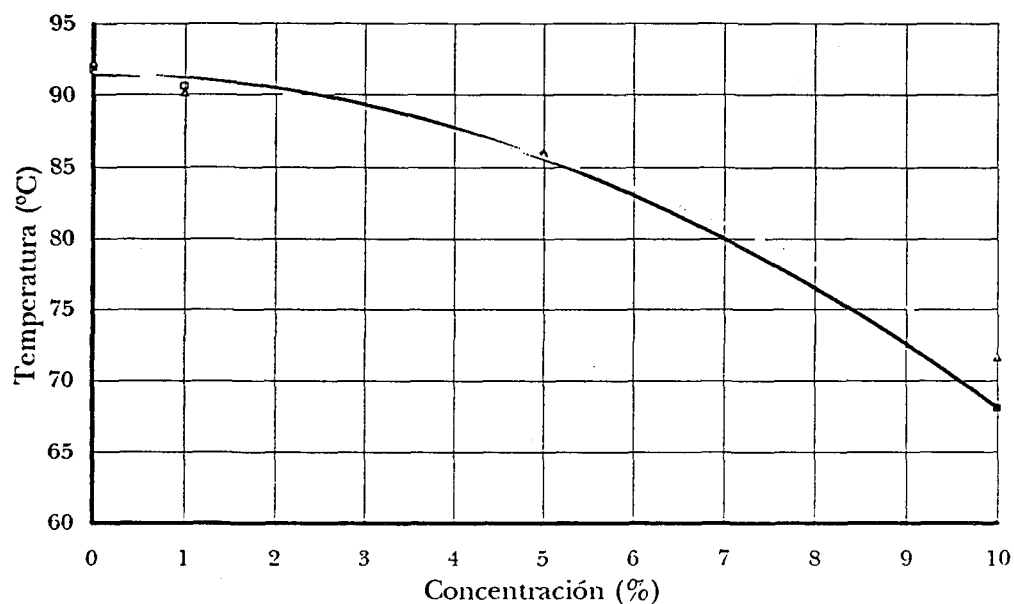


Figura 8.21. Temperaturas a la que los módulos ( $\square$ ) elástico ( $G'$ ) y ( $\Delta$ ) viscoso ( $G''$ ) alcanzan un valor de 1000 Pa en plastisoles con mermas de la fracción 1.

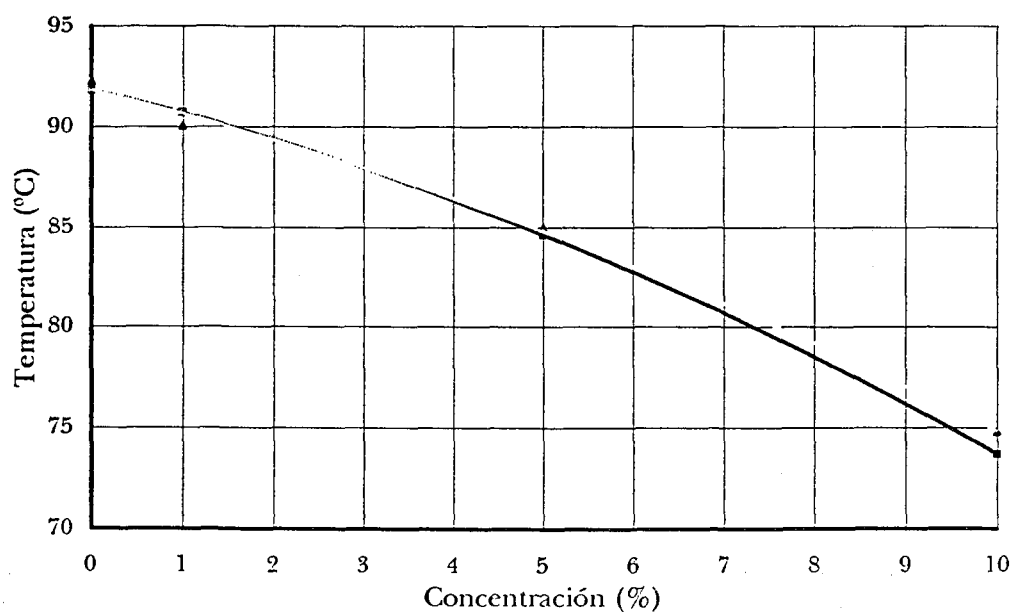


Figura 8.22. Temperaturas a la que los módulos ( $\square$ ) elástico ( $G'$ ) y ( $\Delta$ ) viscoso ( $G''$ ) alcanzan un valor de 1000 Pa en plastisoles con mermas de la fracción 2.

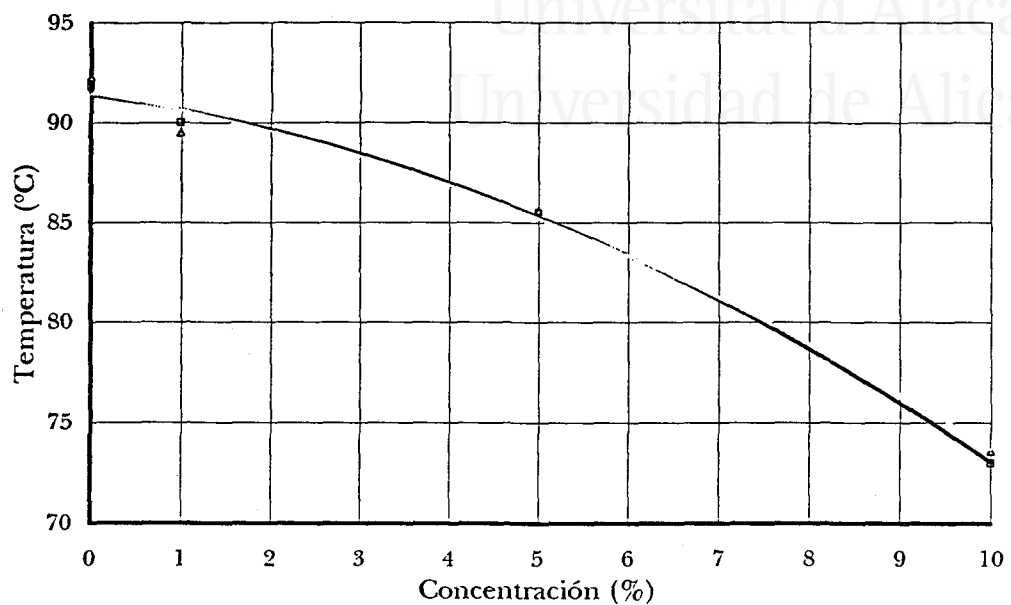


Figura 8.23. Temperaturas a la que los módulos ( $\square$ ) elástico ( $G'$ ) y ( $\triangle$ ) viscoso ( $G''$ ) alcanzan un valor de 1000 Pa en plastisoles con mermas de la fracción 3.

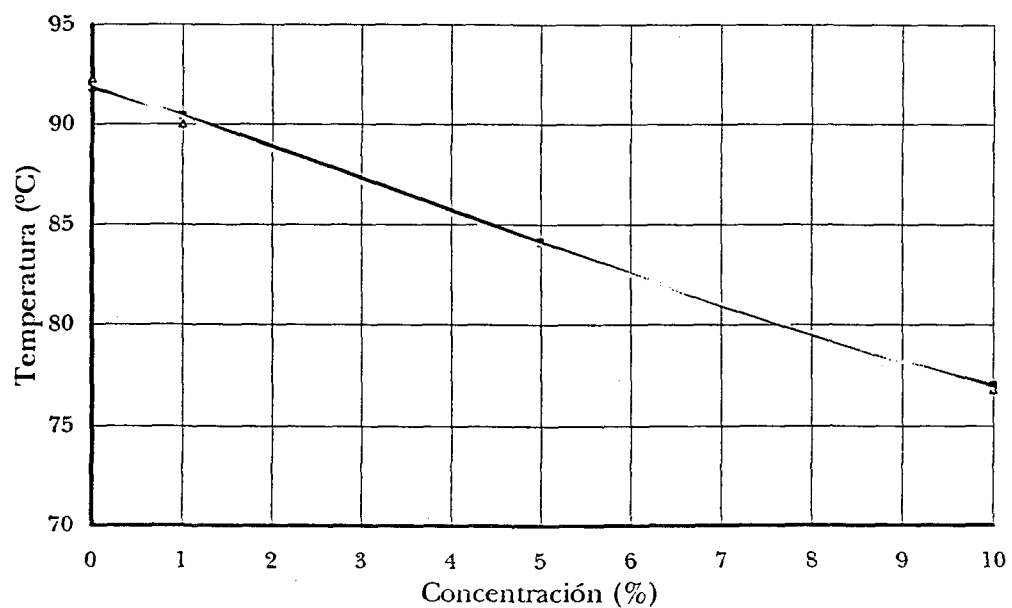


Figura 8.24. Temperaturas a la que los módulos ( $\square$ ) elástico ( $G'$ ) y ( $\triangle$ ) viscoso ( $G''$ ) alcanzan un valor de 1000 Pa en plastisoles con mermas de la fracción 4.

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

---

Se puede observar un comportamiento similar entre ambos módulos, encontrándose que en los plastisoles envejecidos las temperaturas a las que los módulos alcanzan un valor de 1000 Pa son aún menores que en el caso de los plastisoles sin envejecer (figuras 8.14-1.17). Así por ejemplo, por el efecto del envejecimiento, el módulo elástico en los plastisoles con un 10% de la fracción 1 ve reducida la temperatura desde aproximadamente 75°C (figura 8.14) hasta 68°C (figura 8.21). Por otra parte, al comparar el comportamiento que presentan distintos tamaños de partículas en plastisoles envejecidos 24 horas (figuras 8.21-8.24) hay que destacar que existe una relación entre la concentración y el tamaño de la merma, de forma que a mayor concentración y menor diámetro de partícula, las desviaciones respecto del plastisol sin envejecer son mayores.

Por otra parte, en las figuras 8.18-8.20 no se observa una clara tendencia del valor máximo de los módulos con el tamaño de partícula, lo cual parece indicar que durante los primeros momentos de la gelificación aún quedan partículas que mantienen su identidad e influyen como les corresponde en el proceso de gelificación, pero tras una continuación del calentamiento interaccionan con el gel formado, quedando únicamente partículas hinchadas y/o reblandecidas, cuyo comportamiento frente a la gelificación nada tiene que ver con el esperable de acuerdo con su tamaño inicial.

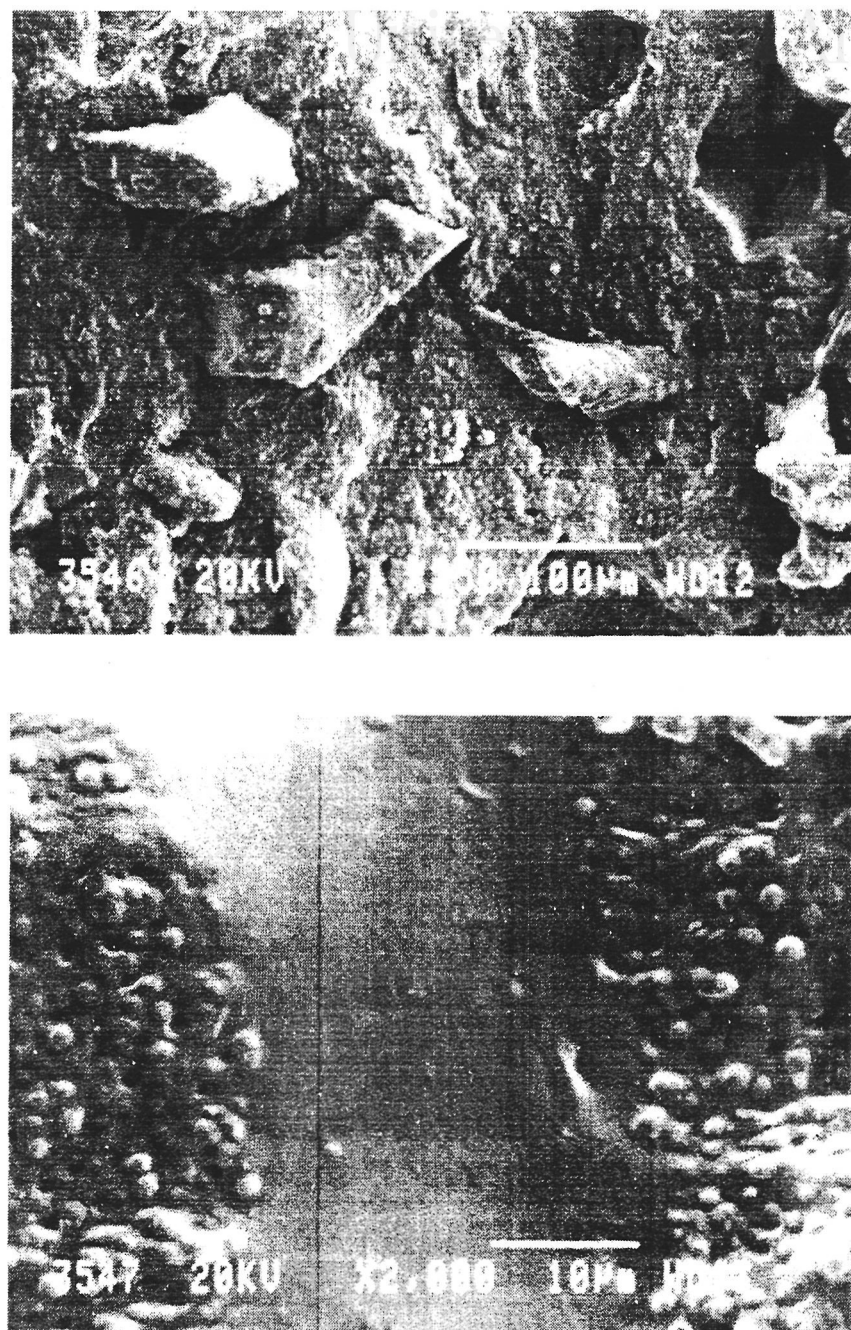


### 8.2.3. Cambios estructurales durante los procesos de gelificación y fusión.

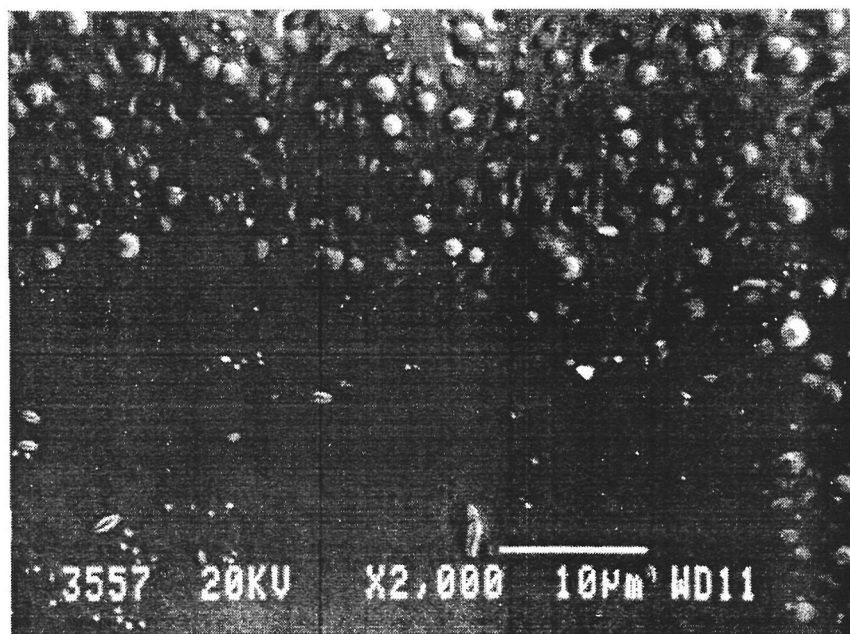
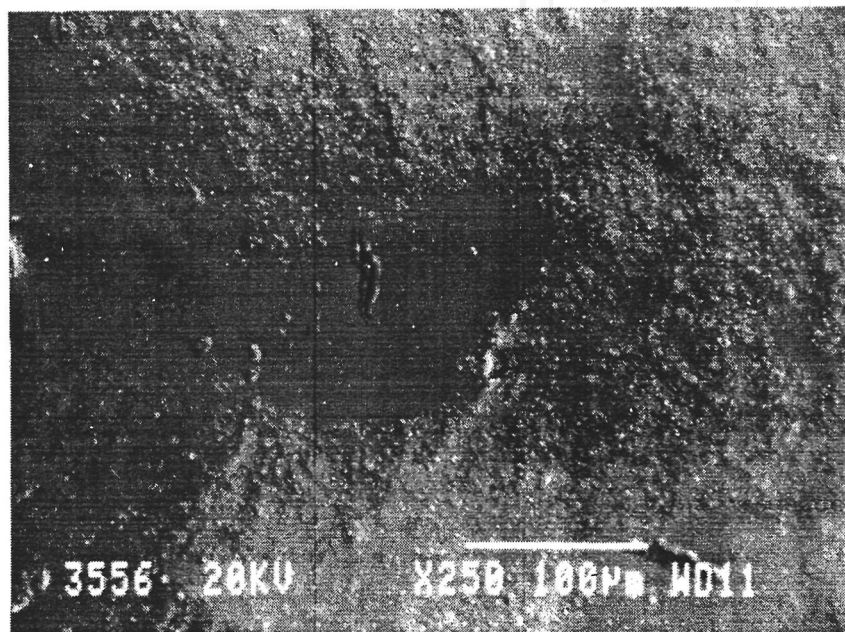
Para el estudio de los cambios morfológicos sufridos por las partículas de las mermas durante su reutilización, se han extraído probetas del reómetro a distintas temperaturas (110°C, 140°C y 160°C), que han sido fracturadas en nitrógeno líquido y observadas al microscopio electrónico.

Hasta 110°C, y observando las probetas de las distintas fracciones a 250 aumentos, es posible distinguir en la fractura (figuras 8.25-8.28) la presencia de marcas o huellas que corresponden a las partículas de las mermas que aún siguen manteniendo su identidad, independientemente del tamaño de partícula. Sin embargo, un examen más exhaustivo de las probetas (a 2000 aumentos), parece indicar que la fase continua del plastisol, que está gelificando, interacciona con la partícula de merma, de forma que no es posible distinguir un límite claro entre dicha partícula y la fase continua del plastisol, a no ser por la presencia de las partículas de PVC que existen sin gelificar en la fase continua.

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC



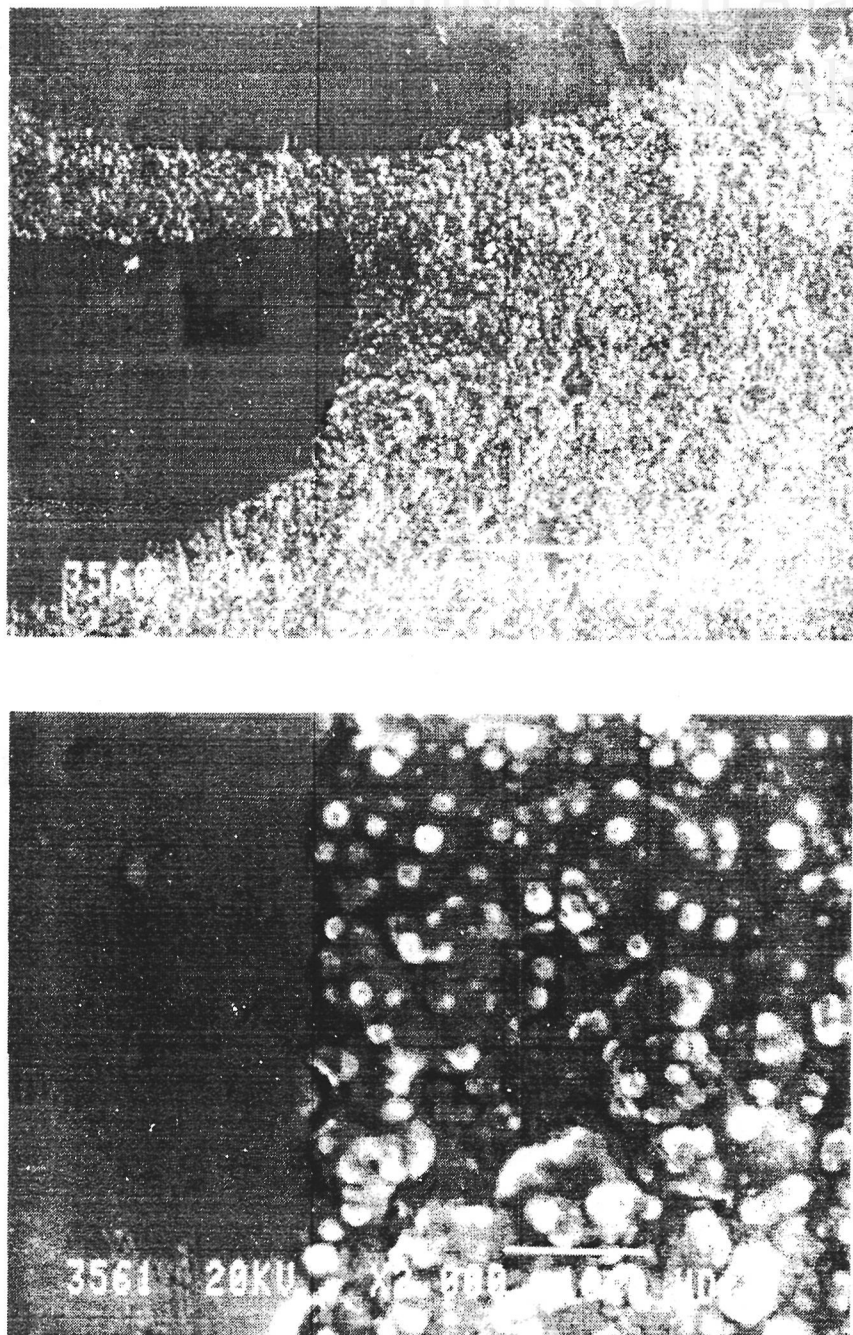
*Figura 8.25. Probeta observada a 250 y 2000 aumentos, y obtenida a partir de la fracción 1 hasta una temperatura de 110°C.*



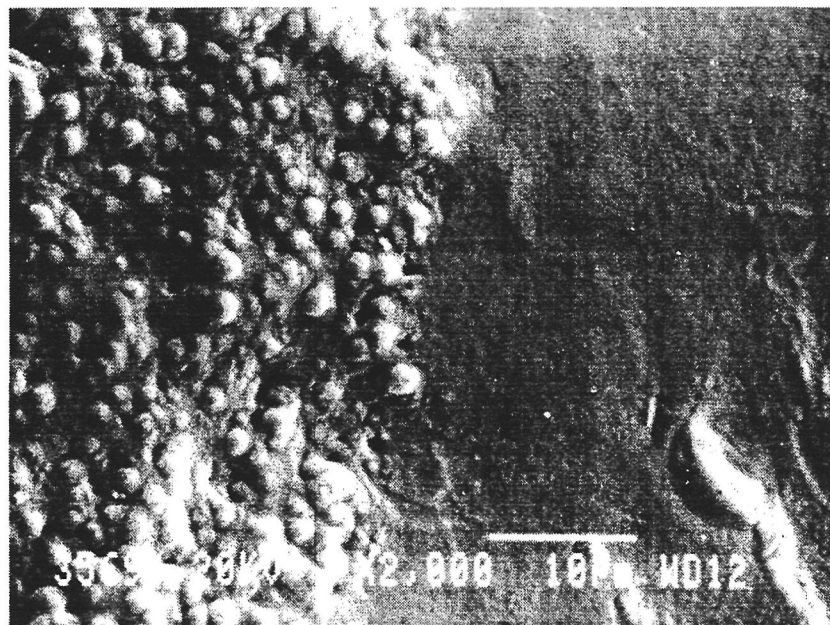
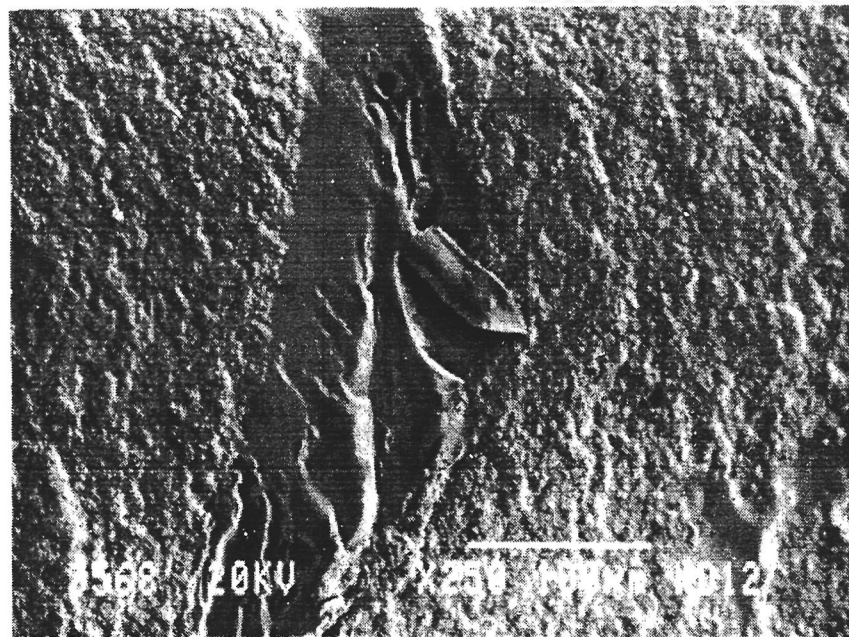
*Figura 8.26. Probeta observada a 250 y 2000 aumentos, y obtenida a partir de la fracción 2 hasta una temperatura de 110°C.*

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

---



*Figura 8.27. Probeta observada a 250 y 2000 aumentos, y obtenida a partir de la fracción 3 hasta una temperatura de 110°C.*



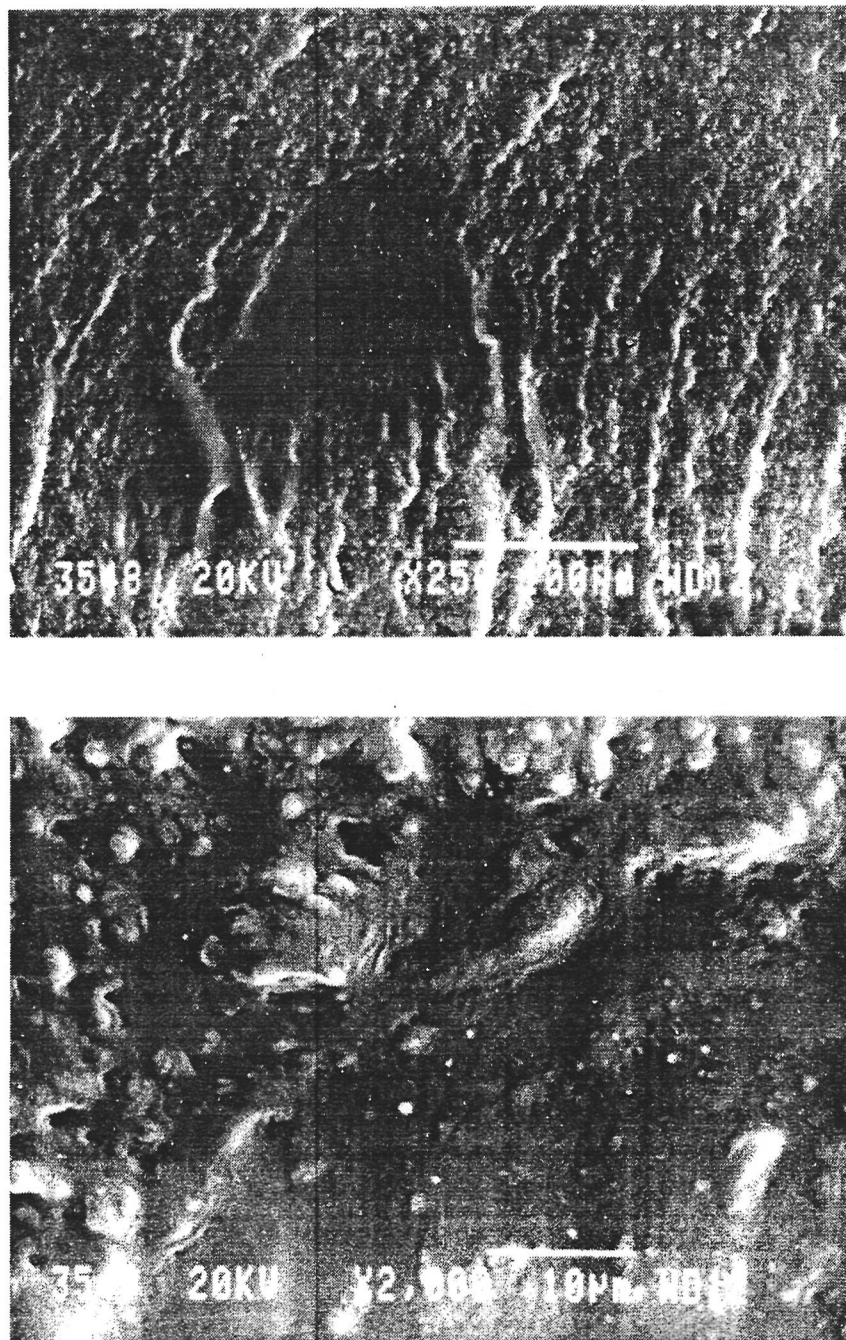
*Figura 8.28. Probeta observada a 250 y 2000 aumentos, y obtenida a partir de la fracción 4 hasta una temperatura de 110°C.*

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

---

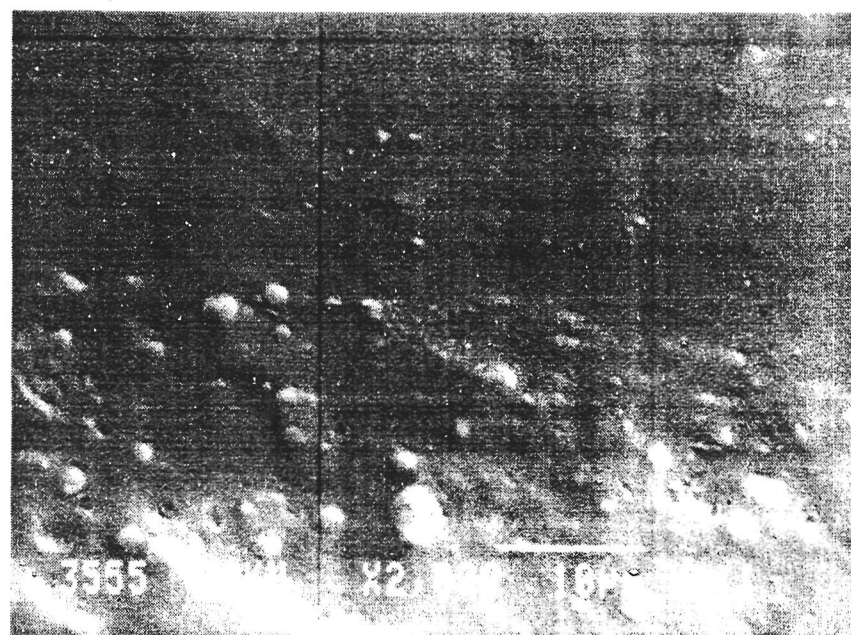
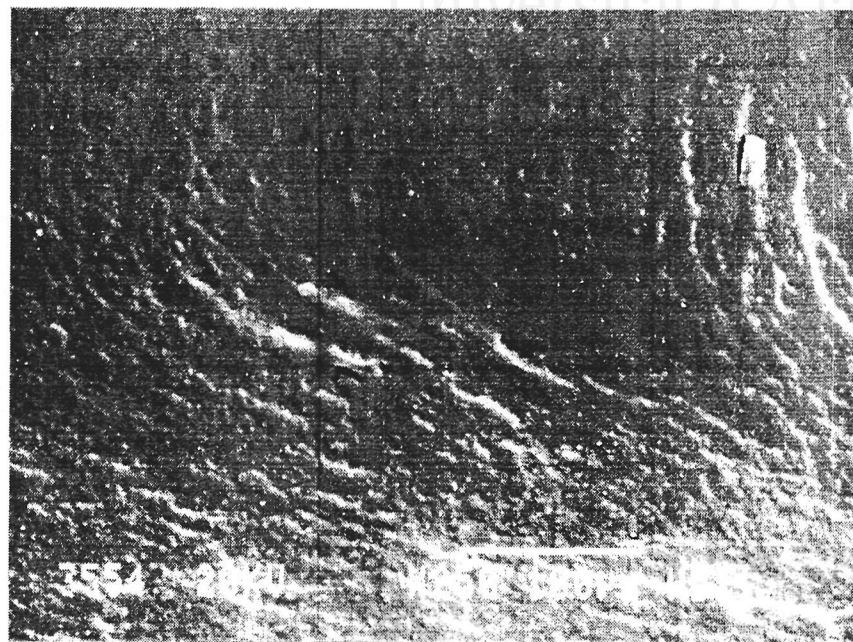
Un mayor calentamiento de las probetas (hasta 140°C) provoca que su aspecto a 250 aumentos (figuras 8.29-8.32) sea mucho más uniforme, debido por una parte a una mayor interacción entre la partícula de la merma y el gel originado, y por otra a que el plastisol empleado se encuentra en un mayor avance en el proceso de gelificación y las partículas de resina sin gelificar son también más difíciles de reconocer. De esta forma, la identificación de las partículas de mermas es más difícil que a 110°C, presentándose como manchas más difuminadas en el gel. Por otra parte, analizando las figuras anteriores no es posible observar diferencias en el comportamiento de unos tamaños de partícula de merma con otros, de lo que se puede concluir que, independientemente del tamaño, el PVC reciclado se comporta de manera similar durante su segundo calentamiento.

Al mismo tiempo, estudiando las mismas probetas a 2000 aumentos, es posible observar también un mayor grado de interacción con el plastisol. Al igual que a 110°C la partícula de merma parece estar disolviéndose más fácilmente en el plastisol, estableciéndose de esta forma una fuerte interacción entre la partícula de merma y el gel formado, que puede ser la responsable de los elevados módulos que presentan los plastisoles en los que se incluyen partículas de mermas (apartado 8.2.2.).



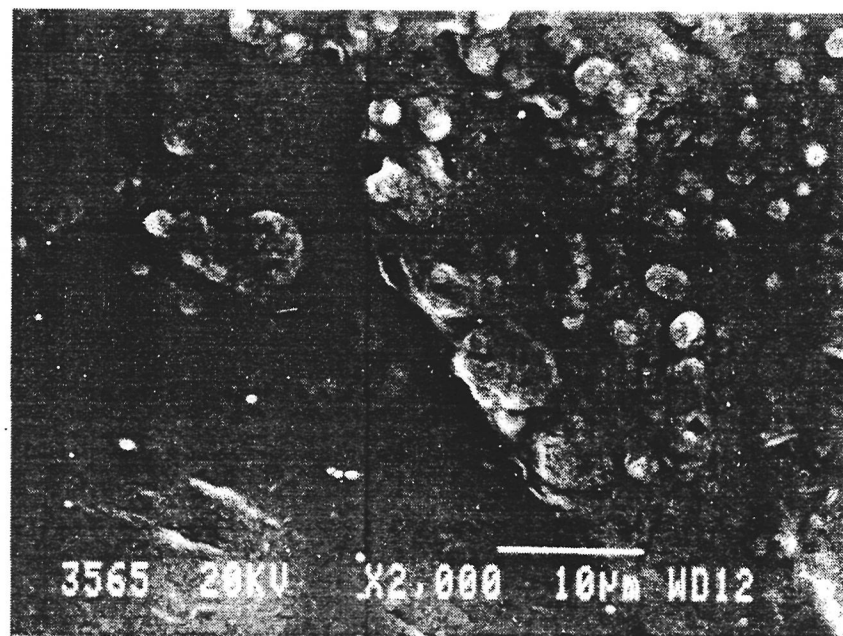
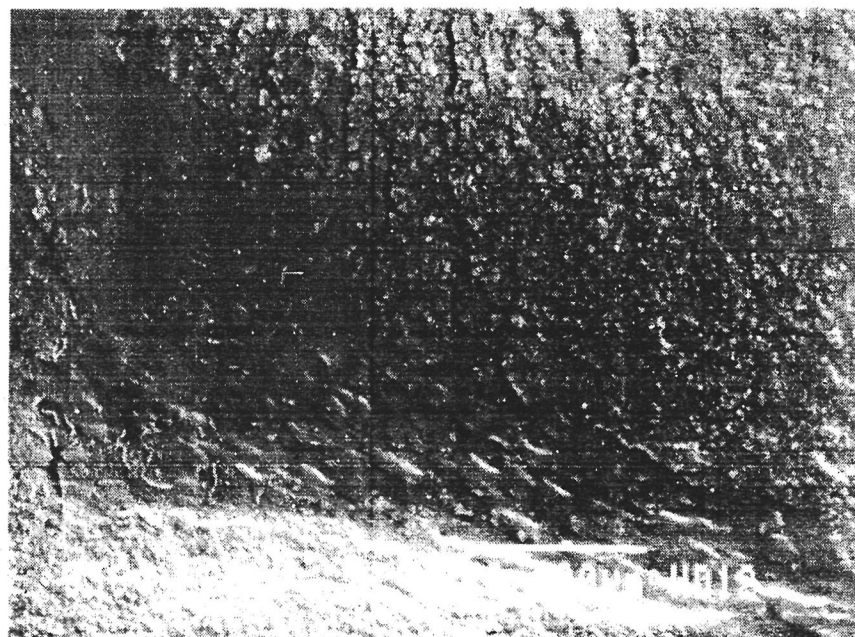
*Figura 8.29. Probeta observada a 250 y 2000 aumentos, y obtenida a partir de la fracción 1 hasta una temperatura de 140°C.*

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC



*Figura 8.30. Probeta observada a 250 y 2000 aumentos, y obtenida a partir de la fracción 2 hasta una temperatura de 140°C.*

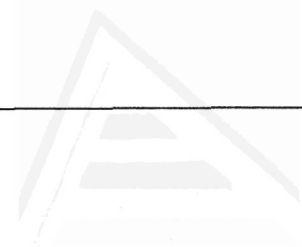




*Fig 8.31. Probeta observada a 250 y 2000 aumentos, y obtenida a partir de la fracción 3 hasta una temperatura de 140°C.*

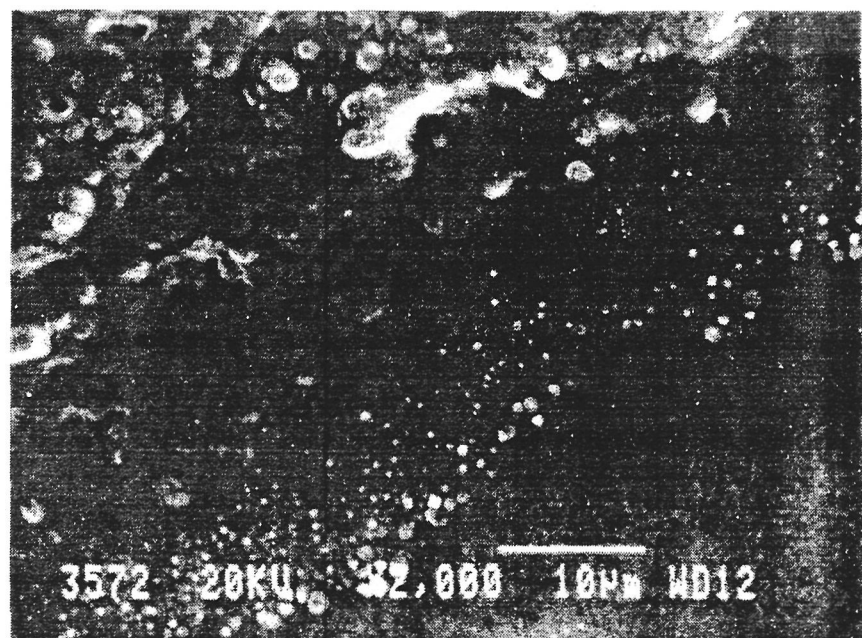
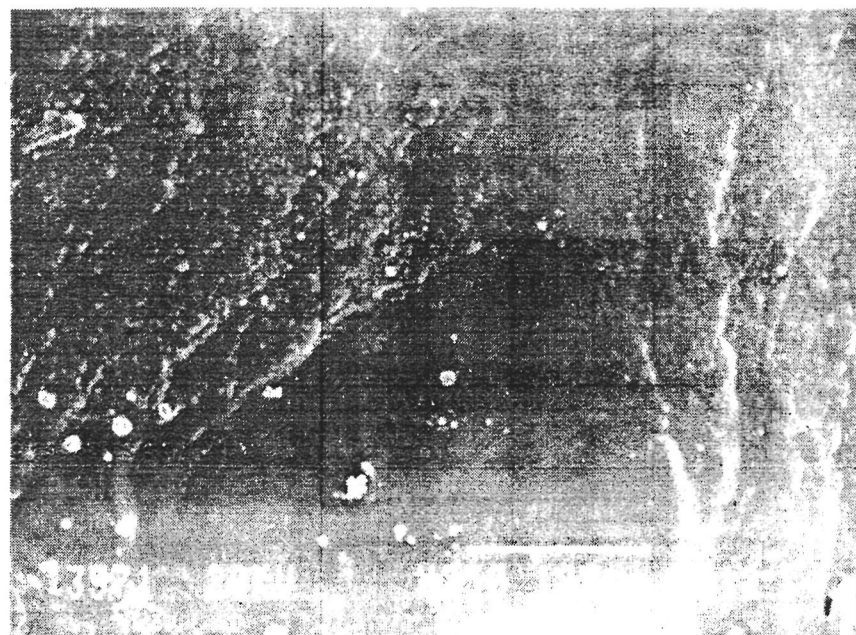
## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC

---



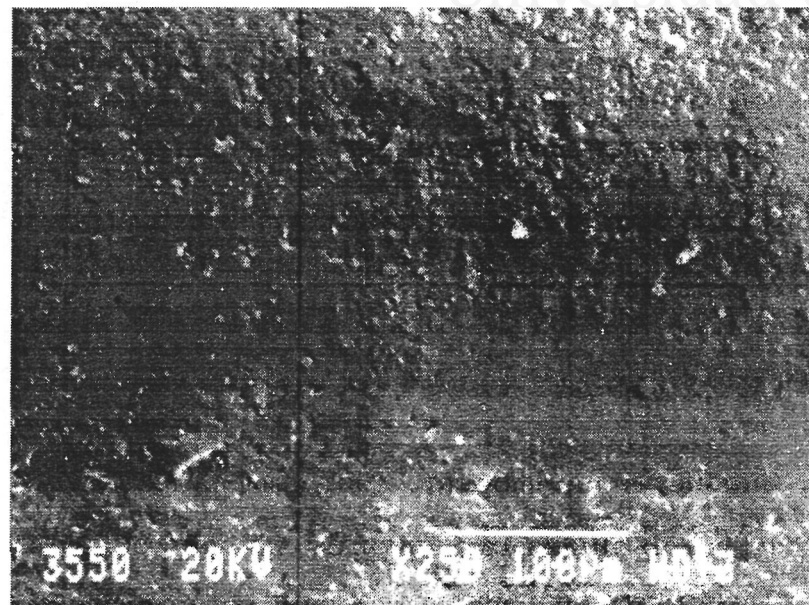
Universitat d'Alacant

Alicante

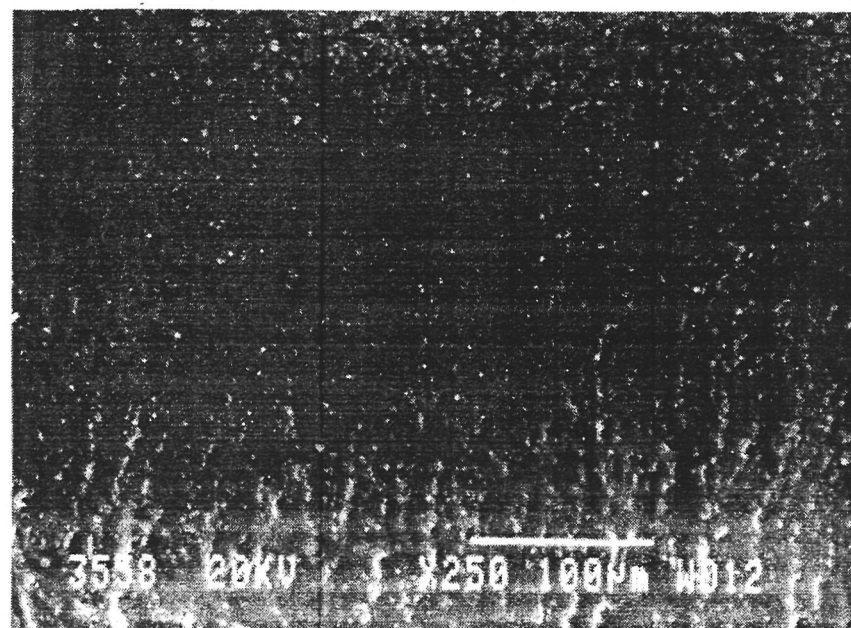


*Fig 8.32. Probeta observada a 250 y 2000 aumentos, y obtenida a partir de la fracción 4 hasta una temperatura de 140°C.*

Un mayor calentamiento hasta  $160^{\circ}\text{C}$ , provoca que a 250 aumentos (figuras 8.33-8.36) ya no sea visible ninguna estructura procedente de las partículas de las mermas, tan solo se observan irregularidades en la superficie provocadas por las fracturas de las probetas.

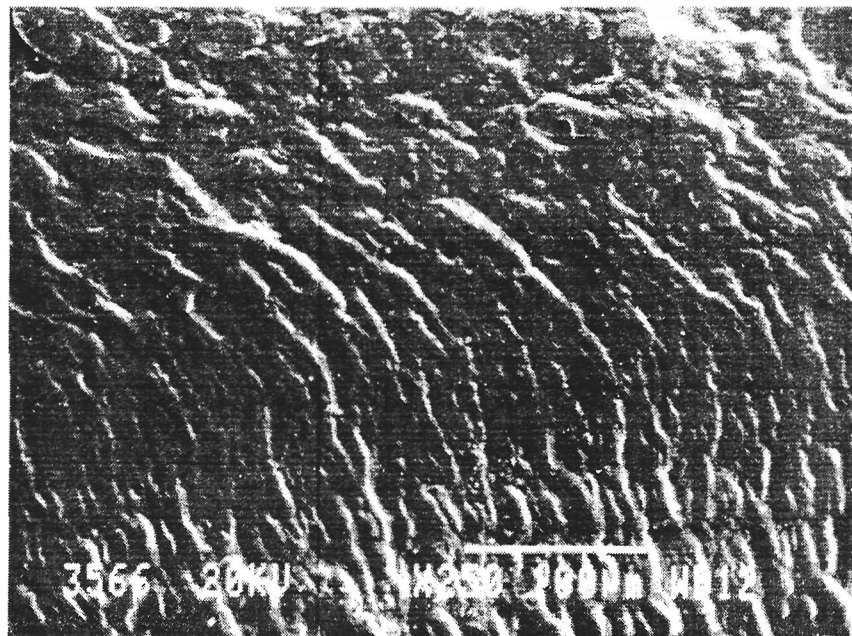


*Figura 8.33. Probeta observada a 250 aumentos, obtenida a partir de la fracción 1 hasta una temperatura de  $160^{\circ}\text{C}$ .*

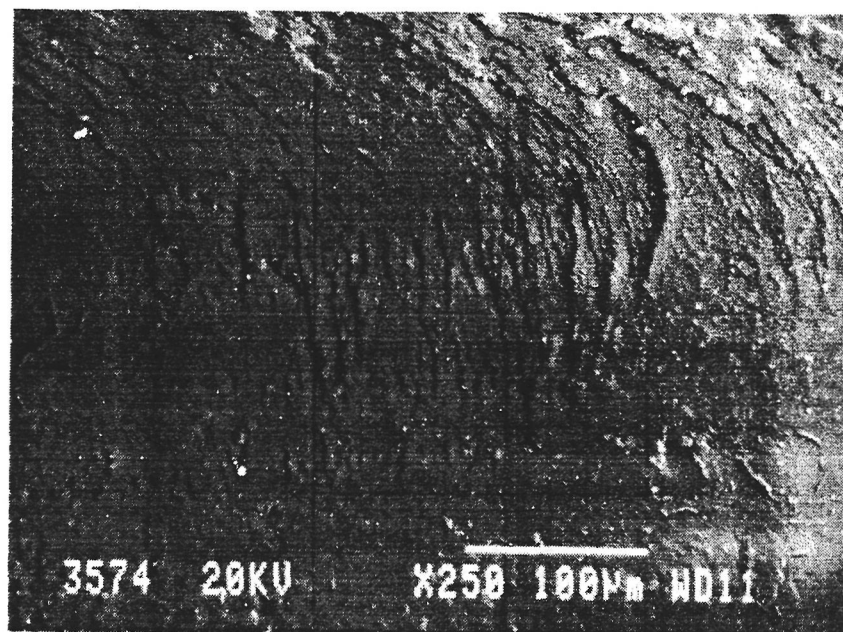


*Figura 8.34. Probeta observada a 250 aumentos, obtenida a partir de la fracción 2 hasta una temperatura de  $160^{\circ}\text{C}$ .*

## 8. Reciclado de los plastisoles de PVC



*Figura 8.35. Probeta observada a 250 aumentos, obtenida a partir de la fracción 3 hasta una temperatura de 160°C.*



*Figura 8.36. Probeta observada a 250 aumentos, obtenida a partir de la fracción 4 hasta una temperatura de 160°C.*

### 8.3. CONCLUSIONES

Respecto del comportamiento reológico de los plastisoles conteniendo hasta un 10% de partículas de mermas, se han extraído las siguientes conclusiones:

- Las propiedades de flujo se ven modificadas sensiblemente por la adición de mermas, aún cuando se empleen porcentajes bajos (1%). El tamaño de la merma determina la viscosidad del plastisol resultante de forma que, como era de esperar, el empleo de bajos tamaños de partícula origina altas viscosidades, pudiendo dificultar su empleo para moldeo rotacional. Sin embargo, la viscosidad inicial no es demasiado alta incluso cuando se adiciona un 10% de las partículas más finas, por lo que es de esperar que puedan ser aplicables en moldeo rotacional.
- El tiempo de almacenamiento influye notablemente en las propiedades de flujo de los plastisoles en los que se han incluido mermas. Al cabo de 24 horas los plastisoles con un 5% y un 10% de todas las fracciones han desarrollado una viscosidad excesivamente alta como para ser empleados en moldeo rotacional.
- Durante la gelificación de los plastisoles aquellos con mayores proporciones y/o partículas más finas originan módulos mucho mayores que aquellos que poseen menor concentración o partículas más gruesas. Sin embargo, cuando la fusión ha cobrado importancia, los módulos desarrollados por todos los plastisoles vienen a coincidir, indicando que en este punto toda la estructura de la suspensión ha desaparecido y su comportamiento viene determinando por el peso molecular del polímero.
- El tiempo de almacenamiento influye muy notablemente sobre las propiedades de los plastisoles durante la gelificación, que tiene lugar a temperaturas menores. Los módulos elástico y viscoso alcanzan valores más altos que en los plastisoles recién preparados. Por otra parte, posiblemente debido a una mala desgasificación, los módulos alcanzados en los máximos de las curvas no

## **8. Reciclado de los plastisoles de PVC**

---

siguen un orden de acuerdo al tamaño inicial de las partículas de mermas. Por otra parte la forma de todas las curvas es similar. Por todo ello se ha concluido que, tras 24 horas de almacenamiento, las partículas de las mermas sufren procesos de reblandecimiento e hinchamiento similares, independientemente del tamaño inicial de las mismas.

- El calentamiento progresivo del plastisol conduce desde una suspensión hasta un estado final homogéneo, donde no hay presente ninguna estructura, como consecuencia de una fuerte interacción del plastisol que ha gelificado con las partículas de las mermas. Entre todos los tamaños de partícula ensayados no se han encontrado diferencias. Este hecho parece indicar que, independientemente de su tamaño, todas las partículas de merma se comportan de forma similar cuando son reutilizadas, poniendo de manifiesto que la interacción entre el plastificante y la merma (ya plastificada) resulta más favorecida respecto al PVC virgen.

- Por todas las razones expuestas se concluye finalmente que las mermas procedentes del molido de piezas de PVC, con formulaciones típicas del proceso de rotomoldeo pueden ser reutilizadas en este proceso, siempre y cuando la adición al plastisol y su empleo se hagan de forma casi instantánea, para evitar el desarrollo de viscosidades excesivamente altas que puedan dificultar su manipulación. Bajo estas condiciones la proporción es menos importante que el tamaño de partícula, el cual es deseable sea lo más grande posible, sin embargo el empleo de tamaños de partícula excesivamente altos pueden traer problemas de acabado, por presentar las piezas manchas o rugosidades.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## **9. Apéndices.**

## 9.1. ABREVIATURAS

BBP .....	Ftalato de butil bencilo.
BOH.....	Sebacato de bencil alcohol-di-2-etilhexilo.
DBP.....	Ftalato de dibutilo.
DBS .....	Sebacato de dibutilo.
DHP .....	Ftalato de dihexilo.
DIBP.....	Ftalato de diisobutilo.
DIDP .....	Ftalato de diisodecilo.
DIOP.....	Ftalato de diisocilo.
DINP .....	Ftalato de diisononilo.
DIUP .....	Ftalato de diisoundecilo.
DNP.....	Ftalato de dinonilo.
DOIP.....	Ftalato de meta di 2-etilhexilo.
DOP .....	Ftalato de 2-etilhexilo.
DOS.....	Sebacato de dioctilo.
DOTP.....	Ftalato de para di 2-etilhexilo.
DPOP .....	Fosfato de 2-etilhexil difenilo.
$E_{a1}$ .....	Energía de activación del proceso de disolución de la fracción de la resina que se disuelve a menores temperaturas (J/mol).
$E_{a2}$ .....	Energía de activación del proceso de disolución de la fracción de la resina que se disuelve a mayores temperaturas (J/mol).
$E_v$ .....	Constante característica del fluido ( $K^{-1}$ ).
$K_1$ .....	Factor preexponencial del proceso de disolución de la fracción de la resina que se disuelve a menores temperaturas ( $s^{-1}$ ).
$K_2$ .....	Factor preexponencial del proceso de disolución de la fracción de la resina que se disuelve a mayores temperaturas ( $s^{-1}$ ).



## 9. Apéndices

---

**K<sub>v</sub>** ..... Constante característica del fluido (Pas).

**PVC** ..... Policloruro de vinilo.

**R** ..... Constante universal de los gases (J/mol K).

**TCP** ..... Fosfato de tricresilo.

**TOTM** ..... Trimellitato de tri 2-etilhexilo.

**TTP** ..... Fosfato de tritotilo.

**TXP** ..... Fosfato de trixililo.

**VCM** ..... Cloruro de vinilo monómero.

---

## 9.2. BIBLIOGRAFÍA

AKKI, R. ; SHAW, M. T. ; *Study of Interactions in PVC Plasticizers Systems Using Low-Molecular-Weight Analogs*, Conference Proceedings, ANTEC'91, 1244-1247, 1991.

AMOCO CHEMICALS CORP. ; *Trimellitates. The Matchless Vinyl Plasticizers*, Bulletin TMA 46b, 1989.

ANAGNOSTOPOULOS, C. E. ; CORAN, A. Y. ; GAMRATH, H. R. ; *Microtest for PVC-Plasticizer Compatibility*, Modern Plastics, Technical Section, 141-144, Oct. 1965.

BARNES, H.A. ; HUTTON, J. F. ; WALTERS, K. ; *An introduction to Rheology*. Elsevier science publishers B. V., Amsterdam, Netherlands. 3rd edition 1993.

BIGG, D. C. H. ; *A Comparison of Method for Assessing the Degree of Interaction Between Plasticizers and Poly(vinyl chloride)*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 19, 3119-3127 (1975).

BIGG, D. C. H. ; HILL, R. J. ; *The Effect of Plasticizer Solvent Power on the Aging of Poly(vinyl chloride) Pastes*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 20, 565-568, 1976.

BUSZARD, D. L. ; *Theoretical Aspects of Plasticisation*, PVC Technology, W. V. Titow, cuarta edición, Elsevier Applied Science Publishers, New York 1984.

BUTTERS, G. ; ROBERTS, G. ; *Some aspects of PVC paste rheology*, Journal and applied polymer science, Vol. 15, 2357-2369, 1971.

CECCORULLI, G. ; PIZZOLI, M. ; SCANDOLA, M. ; *Composition Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer-Diluent Systems: 1. Experimental Evidence of a Dual Behaviour in Plasticized PVC*, Polymer, Vol. 28, 2077-2080, 1987.

## 9. Apéndices

---

CHAMBON, F. ; WINTER, H. ; *Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry*, Journal of rheology 31(8), 683-697, 1987.

CHEN, D. ; GAO, X. ; DOLLIMORE, D. ; *A Generalized Form of the Kissinger Equation*, Thermochim. Acta, 215, 109-117, 1993.

CHIRNOS-PADRÓN, A. J. ; SCHOETLER, G. A. ; *Characterization and degradation studies of suspension polymerized poly (vinyl chloride): Part I: Thermal Degradation*, Polym. Deg. Stab., Vol. 33, 213-227, 1991.

COOK, J. A. ; GILBERT, M. ; *Effect of particle size distribution on PVC plastisols*. PVC '87, Proceedings of the international conference held in Brighton, 28-30 April 1987.

CRAWFORD, R. J. ; *Rotational Moulding of Plastics*, Research Studies Press LTD, England, 1992.

DAHLIG, W. ; LUNKIEWICZ, J. ; PYKA, M. ; *Studies on the Use of Suspension Polyvinyl Chloride in the Preparation of Pastes. II. Rheological Behaviour of Pastes*. Int. Polym. Sci. Technol., Vol. 12, Nº 4, 15-20, 1985.

DEMERTZIS, P. G. ; RIGANAKOS, K. A. ; AKRIDA-DEMERTZI, K. ; *Study of Compatibility of PVC and Polyester-Type Plasticizers Blends by Inverse Gas Chromatography*, Eur. Polym. J., Vol. 26, Nº 2, 137-140, 1990.

DEMERTZIS, P. G. ; RIGANAKOS, K. A. ; AKRIDA-DEMERTZI, K. ; *Gas Chromatographic Studies of Polymer-Plasticizer Compatibility: Interactions Between Food-Grade PVC and Epoxidized Soybean Oil*, Eur. Polym. J., Vol. 27, Nº 3, 231-235, 1991.

DIETZ, G. R. ; *Formulating and Preparation of Plastisols and Organosols*. SPE Miami Valley Section. Vinyl Plastics 2. RETEC, Cincinnati, Ohio, 35-50, Confer. 012, Oct. 1973.

SEARS, J. K. ; DARBY, J. R. ; *Solvation and Plasticization*, Encyclopedia of PVC. Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.

FLORY, PAUL J. ; *Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. IV. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers and Their Mixture with Diluents*, The Journal of Chemical Physics, Vol. 17, N° 3, 223-240, 1949. .

GALLEGO, F. ; MUÑOZ, M. E. ; PEÑA, J. J. ; SANTAMARÍA, A. ; *Dynamic Viscoelastic Measurements of PVC Gels*; Eur. Polym. J. Vol 24, N° 4, 327-332, 1988.

GILBERT M. ; RAMOS DE VALLE L. ; *PVC/Plasticizer Compatibility. I: Evaluation*, Plastics and Rubber Process. and Appl. , Vol. 13, N° 3, 151-156, 1990a.

GILBERT, M. ; RAMOS DE VALLE, L. ; *PVC/Plasticizer Compatibility. II: Brabender Processing*, Plastics and Rubber Process. and Appl., Vol. 13, N° 3, 157-162, 1990b.

GILBERT, M. ; RAMOS DE VALLE, L. ; *PVC/Plasticizer Compatibility: Evaluation and its Relation to Processing*, J. Vinyl Technol., Vol. 12 N° 4, 222-225, 1990c.

GILBERT, M. ; RAMOS DE VALLE, L. ; *PVC/Plasticizer Compatibility. III: Dynamic Mechanical and Tensile Properties*, Plastics and Composites Process. and A, Vol. 15, N° 4, 207-211, 1991.

GOMEZ-RIBELLES, J. L. ; DIAZ-CALLEJA, R. ; FERGUSON, R. ; COWIE, J. M. ; *Glass Transition and Physical Ageing in Plasticized Poly(vinyl chloride)*, Polymer, Vol. 1987, 2262-2266, 1987.

## 9. Apéndices

---

GREENHOE, J. A. ; *Plast. Technol.*, 7(2), 35-38, 1961.

HARKIN-JONES, EILEEN M. A. ; *Rotational Moulding of Reactive Plastics*, Tesis Doctoral, Dept. of Mechanical and Manufacturing Engineering, Universidad de Belfast, 1992.

HIMMELBLAU, D. M. ; *Process Analysis Statistical Methods*, Ed. John Willey & Sons, New York, 1968.

HOFFMANN, D. J. ; COLLINS, E. A. ; *Rheology of Plastisols of Poly(vinyl chloride)*. *Rubber Chem. Technol.*, 52, N° 3, 676-691, 1979.

HOFFMANN, D. J. ; GARCÍA, L. G. ; *Rheology of PVC Plastisols. II: Effect of Time and Temperature*, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, B20(3), 335-348, 1981.

HWEE-KHIM, BOO; SHAW, M. T. ; *Interaction of Plasticizers with PVC: Phase Behavior and Thermomechanical Properties of Plasticized PVC*, *J. Vinyl Technology*, Vol. 9, N°4, 168-172, 1987.

HWEE-KHIM, BOO; SHAW, M. T. ; *Application of the UNIFAC-FV Group Contribution Method to the Prediction of Relative Compatibility of Plasticizers with PVC*, *J. Vinyl Technology*, Vol. 10, N°2, 77-83, 1988.

HWEE-KHIM, BOO; SHAW, M. T. ; *Gelation and Interaction in Plasticizer/PVC Solutions*, *J. Vinyl Technology*, Vol. 11, N° 4, 176-179, Dec. 1989.

ICI CHLOR-CHEMICALS; *Cereclor as a Plasticiser for Sealants and Adhesives*, Runcorn., C, 16, 12 ins. 27/6/90 53HP, 1990.

KIRK, R. E. ; OTHMER, D. F. ; *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 18, 3 ed., Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, 1982.

LIN, SHIOW-CHING; *Monitoring Process Conditions of Plastisols Using a Dielectrometer*, Conference Proceedings. 44th Annual Technol. Conference, Boston, Ap. 28-May 1, Antec'86.

MARCILLA, A. ; BELTRÁN, M. ; GARCÍA, J. C. ; MANG, D. ; *Gelation and Fusion of Plastisols of PVC Studied by ATR-FTIR*, Journal of Vinyl Technology, Marzo 1995, Vol. 1 N°1, 10.

MARCILLA, A. ; GARCÍA, J. C. ; *Theoretical Model for the Gelation and Fusion Mechanism of PVC Plastisols based on rheological measurements*. European Polymer Journal. ACEPTADO.a.

MARCILLA, A. ; GARCÍA, J. C. ; *Rheological Study of PVC Plastisols during Gelation and Fusion*. European Polymer Journal. ACEPTADO.b.

MARCILLA, A. ; GARCÍA, J. C. ; BELTRÁN, M. ; *Study of the Flow Properties and the ageing process in PVC Plastisols from Commercial resins*. European Polymer Journal .ACEPTADO.c.

MAURITZ, K. A. ; STOREY, R. F. ; WILSON. ; *Efficiency of Plasticization of PVC by High-Order Di-alkyl Phthalates and Survey of Mathematical Models for Prediction of Polymer/diluent Blend Tg's*, J. Vinyl Technol., Vol. 12, N° 3, 165-173, 1990.

MEDIZABAL, E. ; CANDIA, J. M. ; JASSO, C. F. ; *Comparison of the time - temperature curing dependence of industrial and dry blend modified plastisol*, J. of vinyl Technology, Vol.14, No 4, 1992.

MENZEL, B. ; ROHLFING, W. H. ; *Plasticizers*, Kunststoffe German Plastics 80, 7, 30-33, 1990.

## 9. Apéndices

---

MINSKER, K. S. ; LISITSKI, W. W. ; KOLESOV, S. V. ; ZAIKOV, G. Y. ; *New developements in degradation and stabilization of polymers based on vinyl chloride*, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C20(2), 243-308, 1981.

MAHMUD, F. ; ATIQUULLAH, M. ; JARRAH, N. ; HUSSAIN, I. ; *Measurements of Shape and Size Distributions of PVC Resin Particles by Scanning Electron Microscopy and Image Analysis*, Eur. Polym. J., Vol 28, Nº 9, 1039-1043, 1992.

MILLÁN, J. ; MARTÍNEZ, G. ; JIMENO, L. M. ; TIEMBLO, P. ; MIJANGOS, C. ; GÓMEZ-ELVIRA, J. M. ; *Configurational effects in the thermal degradation of poly(vinyl chloride)*, Makromol-Chem., Macromol. Symp. 48/49, 403-417, 1991.

NAKAJIMA, N. ; WARD, D. W. ; COLLINS, E. A. ; *Viscoelastic Characterization of PVC Clastisol Melts for Foam Applications*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 20, 1187-1198, 1976.

NAKAJIMA, N. ; WARD, D. W. ; COLLINS, E. A. ; *Viscoelastic Measurements of PVC Plastisol During Gelation and Fusion*, Polym. Eng. and Sci., Vol. 19, Nº 3, 210-214, 1979.

NAKAJIMA, N. ; DANIELS, C. A. ; *Plastisols of Poly(vinyl chloride); Particle Size Distribution, Morphology, Rheology, and Mechanism of Aging*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 25, 2019-2044, 1980a.

NAKAJIMA, N. ; ISNER, J. D. ; HARRELL, E. R. ; DANIELS, C. A. ; *Effect of Particle Size and Size Distribution on the Gelation and Fusion Behavior of PVC Plastisols as Observed by Changes in Morphology and Viscoelastic Properties*, Conference Proceedings, Cleveland, Ohio, 157-60, Confer. 012, 1980b.

NAKAJIMA, N. ; WARD, D. ; *Gelation and Fusion Characteristics of PVC Resins in Plastisols by Determination of Their Viscoelasticity*, Rubber Chem. and Technol., Vol. 54, Nº 5, 1096-1112, 1981a.

NAKAJIMA, N. ; ISNER, J. D. ; HARRELL, E. R. ; DANIELS, C. A. ; *Dependence of Gelation and Fusion Behavior of Poly(vinyl chloride) Plastisols Upon Particle Size and Size Distribution*, Polymer Journal, Vol. 13, Nº 10, 955-965, 1981b.

NAKAJIMA, N. ; ISNER, J. D. ; HARRELL, E. R. ; *Gelation and Fusion Mechanism of PVC Plastisols Observed by Changes in Morphology, Viscoelastic Properties, and Ultimate Mechanical Properties*, J. Macromol.. Sci. -Phys., B20(2), 349-364, 1981c.

NAKAJIMA, N. ; WARD, D. W. ; *Gelation and Fusion Profiles of PVC Dispersion Resins in Plastisols*, J. Appl. Polym. Sci. , Vol. 28, 807-822, 1983.

NAKAJIMA, N. ; HARRELL, E. R. ; *Rheological Observation of Gelation and Fusion Process of Poly(vinyl chloride) Plastisol*, Adv. Polym. Technol., Vol. 6, Nº 4, 409-440, 1986a.

NAKAJIMA, N. ; YAVORNITZKY, C. M. ; ROCHE, E. J. ; HARRELL, E. R. ; *The Glass Transition and Gelation of PVC Resins in Plastisol*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 32, 3749-3759, 1986b.

NAKAJIMA, N. ; SADEGHI, M. R. ; *Gelation and Fusion of PVC Plastisols with Plasticizers of Varying Solvent Power*, Intern. Polym. Process. IV, 1, 16-22, 1989.

NAKAJIMA, N. ; SADEGHI, M. R. ; KYU, T. ; *Swelling of PVC Particles During Gelation and Fusion of Plastisols as Observed with Small-Angle Light Scattering*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 41, 889-899, 1990.

NAKAJIMA, N. ; KWAK, S-Y. ; *Effect of Plasticizer Type on Gelation and Fusion of PVC Plastisol, Dialkyl Phthalate Series*, J. Vinyl Technol., Vol. 13, Nº 4, 212-222, 1991.

NIJENHUIS, KLAAS TE; WINTER, H. HENNING; *Mechanical Properties at the Gel Point of a Crystallizing Poly(vinyl chloride) Solution*, Macromolecules, Vol. 22, 411-414, 1989.



## 9. Apéndices

---

O'BRIEN, JOSEPH L. ; *Plasticizers, Thermoplastic Polymer Additives: Theory and Practice*, New York, Marcel Dekker Inc. , 345-79, 1989.

OREGUI, X. ; SANTAMARÍA, A. ; HIRIART, J. M. ; ETCHEVESTE, J. ; *Influence of the Components in the Flow Properties of Spray Coating PVC Plastisols*, J. Vinyl Technol., Vol. 7, Nº 3, 98-102, 1985.

PATEL, S. V. ; GILBERT, M. ; *Effect of Processing on the Fusion of Plasticized PVC*, Plastics and Rubber Process. and Appl. Vol. 5, Nº 1, 85-93, 1985.

PATEL, S. V. ; GILBERT, M. ; *Effect of Type and Concentration of Plasticizer on the Behaviour of PVC. Part 1: Fusion and Properties*, Plastics and Rubber Processing and Applications Vol. 6, 321-330, 1986.

PATEL, S. V. ; GILBERT, M. ; *Effect of Type and Concentration of Plasticizer on the Behaviour of PVC. Part 2: Processing*, Plastics and Rubber Processing and Applications Vol. 8, 215-226, 1987.

PEREIRA, J. ; DEANIN, R. ; *Fillers for Vinyl Plastisols*, Proceedings of the 46th Annual Technical Conf. Atlanta, 18-21 Ap., Antec'88.

POTENTE, H. ; SCHULTHEIS, S.M. ; *Determination of Degree of Gelation of PVC with DSC*, Kunstst. German Plastics 77, 4, 1987.

PRICE, GARETH J. ; DENT, MICHAEL R. ; *Prediction of Compatibility in Polymer-Plasticizer Systems*, Polymer, Vol. 31, 1745-1749, 1990.

PRUD`HOME, R. E. ; *Polymeric Plasticizers for PVC*, J. Vinyl Technol., Vol. 11, Nº 1, 6-8, 1989.

RIAHI, F. ; *Recycling plastisol-made football Scrap*, Antec'89, 770-772, 1989.

ROBSON, F. ; STOREY, K. ; MAURITZ, A. ; LOC VINH BUI; *Kinetics of Absorption of N-Alkyl Phthalate Plasticizers into PVC Resin Particles*, Journal of Vinyl Technology, September 1987, Vol. 9, Nº 3.

ROBSON, F. ; STOREY, K. ; MAURITZ, A. ; DWAIN COX, B. ; *Diffusion of Various Dialkyl Phthalate in PVC*, Macromolecules, Vol 22, 289-294, 1989.

SCHREIBER, H. P. ; AJJI, A. ; *Rates of Property Changes in Plasticized Filled PVC Compounds*. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 33, 2493-2501, 1987.

SEARS, J. K. ; DARBY, J.R. ; *Solvation and Plasticization*, Encyclopedia of PVC. Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.

SHAH, K. L. ; *Plasticizers for PVC*. Pop. Plast. Packag. IPI Trans., 35, Nº2, 10-16, 1990.

SIMÓN, P. ; *Kinetics of Polymer Degradation Involving the Splitting-off of Small Molecules: Part I-Basic Concepts*, Polym.Deg.Stab.,29,155-163,1990.

THORSHAUG, N. P. ; UNDERDAL, L. ; LANGE, S. ; PALMGREN, O. ; *PVC Paste Rheology and Polymer Characteristics*, International Conference on PVC Process. Plast. Rubb. Inst. 1978.

TITOW, W. ; *PVC Technology*, 4th Edition, Elsevier Applied Science, New York, 1986.

TITOW, W. ; *PVC Plastics*, Elsevier Applied Science, New York, 1990.

TOMASELLI, F. ; GUPTA, V. P. ; CALDERON, H. S. ; BROWN, G. R. ; *Poly(vinyl chloride) / Plasticizer- Mixture Interacion. Part I. Phthalate Ester Mixtures*, J. Vinyl Technology, Vol. 10, Nº 2, 1988.

## 9. Apéndices

---

TOMASELLI, F. ; GUPTA, V. P. ; CALDERON, H. S. ; BROWN, G. R. ;  
*Poly(vinyl chloride) / Plasticizer- Mixture Interacion- Mixtures of Various plasticizers of Industrial Importance*, J. Vinyl Technol., Vol. 11, N° 1, 1989.

ULLMANN, F. ; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A21, 5 ed.,  
Ed. Advisory Board, Weinheim, 1992.

VAN VEERSEN, G. J. ; MEULENBERG, A. J. ; *The Relation Between the Chemical Structure of Plasticizers and Their Performance in PVC-(Part I)*, SPE Tech. Paper, Vol. 18, 314-328, 1973.

WANG, GUOQUAN ; CHEN, YIAOTIN; *Test Methods for Gelation of PVC Plastisol*, Polymer Testing 10, 315-325, 1991.

WYPYCH, J. ; *Polyvinyl Chloride Stabilization*, Elsevier science publishers B. V., Amsterdam, Netherlands, 1986.

WHORLOW, R. W. ; *Rheological Techniques*, 1<sup>st</sup> edition. Ellis Horwood Limited. Cornwall, Great Britain.1992

XU, P. ; ZHOW, D. ; ZHAO, D. ; *Studies on the thermal Stability of Poly (vinyl chloride). Influence of molecular weight on the thermal stability of PVC*, European Polymer Journal, Vol. 25, N°6, 581-583. 1989.