



EL PVC

1 - Introducción

El hombre ha trabajado duro desde hace largo tiempo para desarrollar materiales sintéticos que ofrecieran beneficios que no encontraba en los productos que la naturaleza le ofrecía alrededor de él.

Los plásticos sintéticos comenzaron a desarrollarse en el siglo XIX e involucran una variedad de materiales que encontramos ampliamente usados en nuestros días por la sociedad moderna.

Los plásticos continuaron su desarrollo principalmente en las décadas de los años veinte y treinta del siglo XX. Muchos fueron usados extensivamente en la Segunda Guerra Mundial y en los principios de los años cincuenta encontraron el camino para ingresar en la vida cotidiana de nuestros hogares.

La “Edad del Plástico” está ahora firmemente establecida entre nosotros. En los últimos ochenta años la producción mundial de termoplásticos ha aumentado considerablemente y el consumo ha crecido de algunos millones de toneladas en 1939 a 415 millones de toneladas en 2024.

En la actualidad, los plásticos reemplazan frecuentemente materiales tradicionales tales como madera, metales, vidrio, cerámica, gres, cemento, cueros, papel y caucho porque son más livianos, más fuertes, más resistentes a la corrosión, muy durables y mejores aislantes. Los artículos de plástico pueden ser fácilmente logrados por sistemas de extrusión, inyección, calandrado u otros.

Estas propiedades hacen que a menudo los artículos de plástico sean más económicos que otros materiales en su misma función.

Los plásticos son usados por todas las industrias, talleres, laboratorios, servicios y oficinas de cualquier actividad; ellos ingresaron en nuestros vehículos, hogares, escuelas y hospitales. Tienen influencia en la forma como vivimos, como disfrutamos de nuestro tiempo libre y de cómo vestimos.

El policloruro de vinilo, ampliamente conocido como PVC o vinilo, desempeña un rol muy importante en la familia de los polímeros sintéticos al cubrir las propiedades generales expuestas para los plásticos en general y otra en particular muy importante, como es su característica de autoextinguible, de no ser propagante de llama debido a la presencia de cloro en su estructura molecular.

En la actualidad el PVC es el tercer plástico más usado en todo el mundo luego de todos los polietilenos sumados y el polipropileno. A nivel de volumen, en 2023 el tamaño del mercado de PVC fue de 25 millones de toneladas, y se proyecta que alcance 36 millones de toneladas para 2032, con una tasa de crecimiento del 4% entre 2024 y 2032.

El proceso químico para llegar al PVC involucra fabricar primeramente el monómero cloruro de vinilo o CVM, y luego unir estas unidades en un proceso de polimerización regulado que dará cadenas moleculares de estructura diferente de acuerdo a características preestablecidas para el polímero, las que son exigibles para el uso final al que será destinada la materia prima PVC.

La producción del PVC forma parte del proceso cloro-álcali, esencial para la industria química en general. El cloro se utiliza en la fabricación de otros termoplásticos, juega un importante rol en la purificación del agua y tratamiento de efluentes, así como en otras industrias como metal y papel. Alrededor del 85% de la industria farmacéutica utiliza cloro.

El hidróxido de sodio (soda cáustica), uno de los productos del proceso de cloro-soda, se utiliza ampliamente en industrias de todo tipo, como por ejemplo, aluminio, papel, textiles, química,

petroquímica, metalurgia, minería, alimentos, farmacéutica, así como productos para la salud e higiene.

2 - Historia del PVC

El policloruro de vinilo, hoy día ampliamente difundido y conocido como PVC, ha sido parte de la evolución tecnológica de la ciencia y como resultado de sus aplicaciones se ha logrado un mejor desarrollo y confort de la humanidad. Veamos algunos hitos más importantes:

1835. Descubrimiento del monómero cloruro de vinilo por Von Liebig.

1870 -1890. Descubrimiento de la polimerización del cloruro de vinilo por acción de la luz (Bauman).

1912. Klatte patentó el primer proceso de polimerización de PVC, logrado vía emulsión.

1930 - 1940. Desarrollo de la polimerización de PVC vía suspensión.

1947. El PVC flexible comienza a ser utilizado en artículos de uso médico.

1950. Cinco compañías americanas producían PVC.

Se desarrolla en Francia el proceso de polimerización de PVC vía masa.

1960. Veinte productores de PVC en EE.UU de América.

A principios de esta década se incorporan, en Argentina, tres plantas productoras de PVC suspensión; una de ellas lo hace también por emulsión.

1960 -1970. Se desarrollan las aplicaciones rígidas en envases y cañerías.

1986. Entra en funcionamiento una moderna planta de PVC (INDUPA) en el Polo Petroquímico de Bahía Blanca, con proceso vía suspensión y vía emulsión.

2000. Se pone en marcha la ampliación de la fábrica de PVC (SOLVAY- INDUPA) en el Polo Petroquímico de Bahía Blanca, siendo actualmente la capacidad de producción de 210.000 ton/año. Unica planta productora de PVC en Argentina, únicamente vía suspensión.

3 - Cloruro de vinilo

3.1 - Síntesis del monómero

Las materias primas utilizadas para su producción son cloruro de sodio y actualmente petróleo o gases derivados. Hasta hace cuatro décadas tenía una participación activa el carburo de calcio, para generar acetileno y emplearlo en lugar de los gases provenientes de la petroquímica pero esta última elección está hoy día totalmente consolidada. En la Argentina se utiliza gas natural.

Cualquiera sea el proceso elegido para la síntesis del monómero (CVM), llave para la fabricación del PVC, hay una materia prima natural que es común a todos ellos. Se trata de la sal común o de mesa, de uso diario, conocida técnicamente como cloruro de sodio (CINa) y de la cual las existencias mundiales prácticamente inagotables están calculadas para 200.000 años.

La sal disuelta en agua es químicamente descompuesta por pasaje de una corriente eléctrica a través de esta disolución, este proceso se denomina electrólisis. Esto produce soda cáustica, cloro e hidrógeno; a partir de estos dos gases se puede obtener ácido clorhídrico (ClH).

La síntesis del cloruro de vinilo a partir de ClH y acetileno fue muy empleada en un principio hasta el auge actual de la economía petroquímica. Las tres primeras plantas productoras de policloruro de vinilo que existieron en nuestro país lo hicieron con cloruro de vinilo obtenido a partir de la siguiente expresión básica

Acetileno + Cloruro de hidrógeno (ClH) = Cloruro de Vinilo

Para fabricar cloruro de vinilo por vía petroquímica, el petróleo o gas es refinado y “craqueado” para dar etileno. El monómero (CVM) puede ahora obtenerse por alguno de los siguientes procesos:

a. Etileno + Cloro = Dicloroetano

Dicloroetano (por pirólisis) = Cloruro de Vinilo + ClH

b. Esta alternativa recupera el ClH, que genera la anterior reacción, por oxiclорación del etileno en presencia de cloruro de cobre como catalizador:

Etileno + ClH + Oxígeno = Dicloroetano + Agua
Dicloroetano (por pirólisis) = Cloruro de Vinilo + ClH

Los procesos a) y b) pueden actuar cíclicamente combinados.

3.2 - Constantes físicas del monómero

A temperatura ambiente y presión atmosférica el cloruro de vinilo es un gas de agradable olor etéreo.

Punto de ebullición (°C)	-13,9 + / - 0,1
Punto de congelación (°C)	-153,7
Densidad a 28,11 °C (gr / cm3)	0,8955
Calor de fusión (kcal / mol)	1,181
Calor de vaporización	5.735
Índice de refracción a 15 °C	1,38
Viscosidad a -10°C (mPoisses	2,63
Presión de vapor a 25°C (mm)	3,000
Calor específico del líquido (cal / g)	0,38
Calor de combustión a 80 °C (Kcal / mol)	286

El cloruro de vinilo es soluble en los disolventes orgánicos comunes.

La pureza del cloruro de vinilo es estrictamente necesaria para asegurar la reproducibilidad de la polimerización.

3.3 - Almacenamiento y transporte

El cloruro de vinilo presenta un límite de inflamabilidad bajo, pero debe manejarse con precaución porque mezclas gaseosas de aire y monómero pueden ser explosivas.

El monómero cloruro de vinilo se lo almacena y transporta como líquido claro e incoloro, en tanques de acero inoxidable, bajo presión.

El CVM es relativamente estable y tiene muy pequeña tendencia a polimerizarse; para prevenir la polimerización se pueden agregar pequeñas cantidades (2-10ppm) de fenol derivados, para estabilizar el monómero en largos periodos de almacenamiento.

El transporte de cloruro de vinilo presenta riesgos similares al transporte de otros materiales inflamables, tales como propano, butano o gas natural, por lo cual son aplicables las mismas

regulaciones de seguridad que para estos. Hoy en día, la tendencia a la construcción de plantas integradas para la producción de monómero (CVM) y policloruro de vinilo (PVC) reduce la necesidad de transportar (CVM).

3.4 - Salud y medio ambiente

Desde un punto de vista fisiológico, el monómero cloruro de vinilo es ligeramente narcótico.

El CVM fue identificado, a principios de la década del 70, como el causante de un tipo de cáncer de hígado entre algunos trabajadores expuestos a cantidades importantes de esta sustancia durante períodos prolongados. Este problema fue resuelto hace más de cincuenta años, una vez establecido el riesgo de exposición y fijando en consecuencia el límite de cloruro de vinilo en el ambiente laboral. La legislación internacional ha establecido un límite máximo de 3 ppm (partes por millón : mgr / kg), criterio que también rige en nuestro país.

Las innovaciones tecnológicas condujeron a modificaciones en las técnicas operatorias que permiten mantener con seguridad los límites establecidos. Esta situación se proyecta al entorno de los centros de producción de VCM y PVC.

4 - Policloruro de vinilo

4.1 - Polimerización

A temperatura ambiente y en estado puro el cloruro de vinilo no polimeriza. Iluminado con luz solar o rayos ultravioletas (UV) la polimerización transcurre lentamente. Se puede aumentar la velocidad de polimerización elevando la temperatura o bien utilizando fotosensibilizadores tales como las sales de vanadio, cobalto o uranio o catalizadores orgánicos como los peróxidos o los azocompuestos. Por otro lado, la polimerización catalizada del cloruro de vinilo transcurre en presencia de sustancias generadoras de radicales libres, entre las que hay que destacar, inorgánicas: oxígeno, ozono, agua destilada, y orgánicas: acil y aril peróxidos y azocompuestos. En general la polimerización catalizada se lleva a cabo entre 30 y 80 °C, tanto en “masa” como en solución, suspensión y emulsión.

La polimerización en solución se hace en medios en los que el monómero se disuelve, pero no el polímero, por ejemplo: alcohol metílico, éter, dioxano o tolueno. De este modo una vez iniciada la polimerización, el polímero precipita y se presentan efectos de autoaceleración, aumentando la velocidad de polimerización hasta una conversión de alrededor del 50%, en la que alcanza su valor máximo. Este efecto de autoaceleración no ocurre en un medio disolvente del polímero.

La polimerización en emulsión es uno de los más practicados de todos los procesos posibles por presentar tiempos de operación cortos, dar lugar a polímeros muy homogéneos y tener lugar en condiciones de temperatura muy uniforme, ya que el medio acuoso homogeneiza y disipa el calor originado en áreas puntuales de reacción.

Los factores, en general, que rigen las condiciones de polimerización, son la concentración del monómero, concentración del catalizador y temperatura. Por ejemplo, la velocidad de polimerización aumenta con la temperatura (una elevación de 8°C duplica aproximadamente la velocidad de polimerización) y es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de catalizador. También estos factores regulan el peso molecular del polímero obtenido

Los métodos de polimerización industrial del policloruro de vinilo en orden de importancias son: suspensión, emulsión y masa. La polimerización en solución sólo se utiliza para la obtención de copolímeros muy específicos.

4.1.1 - Polimerización en emulsión

Fue el primer método desarrollado industrialmente. Da lugar a polímeros muy uniformes, con grandes rendimientos en la polimerización y permite obtener éstos en forma de látex, muy aptos para operaciones de transformación posterior. El uso de un medio acuoso en la polimerización en emulsión, que como todas las polimerizaciones de compuestos vinílicos es muy exotérmica, asegura la disipación de calor de las áreas individuales de reacción. Esto permite mantener la

constancia de temperatura sin cuidados especiales. Puede hacerse de manera continua, con dispositivos no muy complicados y con seguridad absoluta.. El único problema es la contaminación del polímero con las impurezas presentes en el agua, en particular el agente de emulsión que disminuye la pureza del polímero, modificando algunas propiedades del mismo.

Dos tipos principales de polímero se producen empleando los procesos de polimerización por emulsión: “pastas” y los llamados polímeros de emulsión. Aunque los dos tipos de polímeros se pueden originar de procesos de polimerización similares, donde es muy importante el control del tamaño de las partículas, son los procesos siguientes (secado, molienda) los que determinan sus propiedades finales y por lo tanto sus aplicaciones.

Los polímeros para pastas producen suspensiones estables (“plastisoles”) cuando se mezclan con plastificantes y pueden entonces ser esparcidos de manera homogénea sobre sustratos como papeles y telas; depositados sobre moldes por inmersión, moldeo rotacional, etc., previamente a su fusión en un horno adecuado. Son necesarias verificaciones rigurosas del tamaño de la partícula del látex en la polimerización, a fin de controlar las propiedades reológicas, esenciales para la conversión en los artículos terminados.

Para la eliminación del agua del látex se emplean generalmente secadores spray, proceso que provoca la aglomeración de las partículas primarias (1-1,5 micrones) en otras de mayor tamaño (30-60 micrones) y cuya estructura es también importante para determinar las propiedades del plastisol. La facilidad y grado de ruptura de esta partícula secundaria por acción del plastificante, se determina por las condiciones de secado empleado.

Un tercer tipo de partícula se puede lograr por molienda de partículas secundarias, obtenidas por secado a mayor temperatura. El tamaño de estas es 5-20 micrones.

Una de las formas más convenientes de regular la viscosidad del plastisol es alterar la distribución de tamaño de las partículas empleando mezclas de polímeros de distintas condiciones de secado y de molienda. Por consiguiente los “plastisoles” pueden estar constituidos por un tipo de polímero o dos y muy eventualmente por tres.

Los polímeros de emulsión propiamente dichos no forman pastas y son usados para calandrados y la producción de secciones complejas por extrusión o en la fabricación de separadores de baterías para automotores empleando proceso de sinterización.-

4.1.2 - Polimerización en suspensión

Es el proceso más importante para la obtención de policloruro de vinilo, ya que el 80% de la producción mundial se obtiene por esta tecnología.

La polimerización se efectúa en autoclaves, en las que se cargan el agua (dismineralizada o de alta calidad controlada), el agente de suspensión (coloide protector), el iniciador (catalizador), buffers y seguidamente el monómero bajo presión.

La dispersión del cloruro de vinilo en agua se realiza mediante una agitación vigorosa y la acción protectora de las gotas, así dispersas, por un agente orgánico finamente disperso en agua.

El contenido del autoclave se calienta hasta la temperatura de polimerización empleando una mezcla de vapor y agua en la “camisa” que la recubre. Una vez alcanzada la temperatura prefijada, comienza la polimerización y el calor del proceso se desarrolla gradualmente. Este calor se elimina mediante la circulación de agua enfriada por la camisa del autoclave.

Es muy importante la constancia de la temperatura durante la polimerización porque hace al logro del peso molecular predeterminado.

A una presión dada la mayor parte del CVM se ha polimerizado y la operación se da por terminada por razones económicas y técnicas, cuando la conversión alcanza generalmente el 90%. En este momento se recupera el CVM remanente.

Luego de la descarga del batch, se limpia el autoclave de partículas adheridas a la pared del mismo y así queda listo para iniciar un nuevo ciclo de polimerización.

El iniciador es soluble en la fase orgánica y los más adecuados son los peróxidos orgánicos (peróxido de benzoilo, p-clorobenzoilo, etc.) y los azocompuestos (1,1 azo bis isobutironitrilo). Sin embargo la utilización de peróxidos alifáticos da lugar a polímeros de mejor color y estabilidad. La concentración del iniciador depende de la temperatura de polimerización, de la velocidad requerida para el proceso y de las características del polímero final.

Los agentes de suspensión empleados son coloides solubles en agua tales como gelatina, derivados celulósicos, polialcohol vinílico, copolímeros acrilato-maleatos, etc.

Además del agente de suspensión se le agregan otros agentes ("buffer") para evitar cambios en la acidez o el pH (soluciones de fosfatos) y agentes antiespumantes (alcohol octílico o siliconas).

Al concluir con la polimerización y descargar el autoclave tendremos un sólido con alto contenido de humedad, la que se debe eliminar. La mayor parte del agua puede ser eliminada mediante centrifugación y el resto mediante sistemas de lecho fluido; para la eliminación del agua residual del PVC hay varios sistemas y combinaciones entre ellos, el mencionado es un muy breve ejemplo.

4.1.3 - Polimerización en masa

Hay dos fases diferentes en el proceso; primero la formación de partículas en una fase líquida y luego el crecimiento de las mismas en una fase esencialmente sólido en polvo. Los requerimientos de agitación en las dos fases son diferentes, cada etapa debe ser realizada en reactores distintos.

En la primera se introduce el monómero y los iniciadores, siempre solubles en el mismo y generalmente azocompuestos, así como reguladores y estabilizadores en un reactor de acero inoxidable, con agitación vigorosa. Dado que el cloruro de vinilo hierve a -13.4°C la polimerización es llevada a cabo bajo presión de 5–12 bar (75–175 psi) y a temperaturas de $40\text{--}70^{\circ}\text{C}$. El calor de polimerización es eliminado por una combinación de "camisa" de enfriamiento con agua y condensadores de reflujo del CVM.

El polímero empieza a precipitar cuando alcanza el 1% de conversión y la reacción se prosigue hasta el 10%, en la que se pasa a un autoclave horizontal en el que se agrega más monómero. Cuando se alcanza el 20% de conversión la masa de polimerización está formada por un polvo húmedo. Al 40% el monómero residual queda absorbido por el polímero, de forma que la masa total tiene forma de polvo. El autoclave horizontal está diseñado para conversiones del 90% evitando aglomeraciones y con un buen control de temperatura. En el segundo reactor la temperatura no puede ser modificada porque define el peso molecular del polímero final.

Más recientemente el autoclave horizontal de la segunda etapa evolucionó a una posición vertical, luego de un largo estudio de más de quince años en el diseño del agitador. Este sistema agilizó el sistema de descarga y la limpieza de los autoclaves.

El primer autoclave, donde se origina la primer partícula, puede servir para alimentar varios autoclaves secundarios simultáneamente.

El monómero residual se separa con vacío y el polímero se descarga y tamiza.

La ventaja de este sistema de polimerización es que no necesita de complicadas instalaciones de secado.

4.1.4 - Polimerización en solución

Como su nombre lo sugiere, requiere un solvente orgánico como medio donde se produce la polimerización. No tiene desarrollo comercial significativo y solo se lo conoce en aplicaciones muy particulares.

El principal valor de los polímeros obtenidos por este medio es que por no necesitar el proceso el agregado de tensoactivos, se obtienen resinas que dan lacas muy transparentes. Para aquellos usos en las cuales el polímero es usado en solución, esta es una excelente manera de hacer un producto disuelto en el solvente requerido.

Desafortunadamente, la producción de estos materiales es cara y el precio de venta de los mismos puede ser tres o cuatro veces el precio de un homopolímero normal.

La polimerización en solución se usa casi exclusivamente para la preparación de copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo, en relaciones que varían entre 90:10 y 85:15. Se pueden usar como medio de polimerización solventes, como acetato de butilo y cetonas, en los cuales queda disuelto el copolímero a medida que se produce. En tales casos la solución viscosa así obtenida puede ser usada directamente para ciertas aplicaciones, como lacas de recubrimiento.

5 - Copolímeros del cloruro de vinilo

Históricamente el desarrollo de los copolímeros surgió de la necesidad de incrementar el flujo termoplástico del policloruro de vinilo bajo condiciones de procesamiento y mejorar la solubilidad del mismo manteniendo sus características intrínsecas.

Es posible encontrar en la literatura una variedad de copolímeros del cloruro de vinilo con otros monómeros tales como: acetato de vinilo, acrilonitrilos, cloruro de vinilideno, olefinas, etc.

La amplia variedad de copolímeros producidos a partir del cloruro de vinilo y del acetato de vinilo representa el rubro comercial más importante de los copolímeros del cloruro de vinilo.

El rango más conocido de copolímeros cloruro de vinilo-acetato de vinilo son resinas de bajo peso molecular conteniendo 10-15% de acetato de vinilo. En particular el copolímero con 15% de acetato de vinilo tuvo importante desarrollo en la época de los discos "vinílicos" para registros fonográficos. También se emplea este tipo de copolímeros para la fabricación de pisos.

Copolímeros con menos de 10% de acetato son usados para la preparación de film y hojas en ciertos procesos donde es necesario mejorar la procesabilidad de polímeros de PVC de pesos moleculares similares.

La obtención de los copolímeros más conocidos de cloruro de vinilo-acetato de vinilo se realiza vía procesos de suspensión.

6 - Caracterización y control de polímeros de PVC.

6.1 - Introducción

El propósito de este tema es dar una ligera revisión de los tests para resinas de PVC y ver como conducen a la caracterización de las mismas. A título introductorio veamos los ensayos más simples.

Además del PVC, los polímeros que contienen cloro y los diferentes copolímeros de cloruro de vinilo que también contienen cloro, como el policloruro de vinilideno (PVDC), pueden identificarse a través del ensayo de Beilstein. Este ensayo consiste en calentar un hilo de cobre a la llama de un mechero hasta que la llama se hace incolora, luego se enfría y se coloca una pequeña cantidad del material a ensayar. Cuando el plástico arde y se quema, la presencia de cloro se confirma si la llama se colorea de un color verde o verde azulado.

El PVC forma películas claras o films ligeramente turbios a partir de disoluciones de tetrahidrofurano (THF) o de ciclohexanona. Los films sólo pueden ser rasgados mediante la mano con gran dificultad y con mucho estiramiento. Las áreas estiradas tienen un aspecto lechosos y cierta turbidez.

El PVC sólo arde en contacto con la llama y produce hollín. Las cenizas de las partes en donde se quema son marrones y fácilmente eliminadas de los dedos por frotación.

6.2 - Análisis por contenido de cloro

En la caracterización de una resina de PVC, el primer paso es definir su composición química. Un análisis cuantitativo de cloro es un test simple y útil para determinar el contenido de cloruro de vinilo, para lo cual se emplea el método de la bomba Parr. Detalles de este procedimiento y cálculos pueden ser encontrados en el método ASTM D 1303-55.

Dado que el cloro teórico contenido en el policloruro de vinilo es 56,8%, resultados menores que este indican, por ejemplo, que estamos en presencia de un copolímero con acetato de vinilo. Tiene, sin embargo, una limitación dado que no se podrá distinguir entre policloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo–acetato de vinilo.

6.3 - Análisis infrarrojo

Cuando el ensayo de cloro por bomba Parr, indica la presencia de un comonómero, no puede identificar cualitativamente el constituyente desconocido. En este caso se recurre al espectro de absorción infrarroja; es un método rápido y requiere una pequeña cantidad de muestra.

El PVC y sus copolímeros absorben en exceso en el infrarrojo por lo tanto se deben usar técnicas para que las muestras sean suficientemente delgadas (0,01-0,30 mm). En el caso de estas resinas son relativamente fáciles de obtener dado su solubilidad en tetrahydrofurano u o-diclorobenceno, que permite emplear la solución en celdas delgadas de CaF_2 o film de muy bajo espesor obtenidos de estas soluciones sobre prismas de CaF_2 .

La espectrografía infrarroja está basada en el principio que las sustancias orgánicas poseen una absorción selectiva a ciertas frecuencias en la porción del infrarrojo de un espectro electromagnético. Se usa un espectrómetro para determinar el porcentaje de absorción de una muestra a través de estas frecuencias. Se emplea un gráfico de valores de absorción versus frecuencia para identificar la muestra.

Las alternativas para identificar el espectro infrarrojo de un polímero son las siguientes:

- Identificar las bandas de absorción características del grupo funcional; puede ser útil emplear la literatura especializada en espectroscopia infrarroja.
- Comparar el espectro total de la muestra desconocida con un espectro de referencia.- La norma ASTM E 168-7 describe el test cuantitativo infrarrojo.

6.4 - Determinación del Peso Molecular

El peso molecular es una importante propiedad que influye en las características del procesamiento del polímero y determina cualidades del producto final. Se indica usualmente por medio del número de viscosidad o valor K. (Norma ISO 1628)

El método más ampliamente empleado para caracterizar el peso molecular promedio del PVC es la viscosimetría de soluciones diluidas de la resina. Está basado en el hecho de que la viscosidad de una solución de polímero de alto peso molecular es considerablemente mayor que la viscosidad del solvente. En 1930 Staudinger sugirió que la magnitud relativa de esta diferencia podría ser relacionada con el peso molecular.

Hay varios métodos basados en el mismo principio, que difieren en ciertos aspectos como temperatura y solventes. El más comúnmente usado está basado en la disolución de 0,5 grs. de PVC en 100 ml de ciclohexanona; el solvente y la solución con el polímero se termostatan a 25°C y se miden los tiempos de escurrimiento del solvente (t_0) y de la solución (t) por medio de un viscosímetro Ubbelohde. A partir de los tiempos expresados en segundos se calcula la viscosidad relativa:

$$\eta_r = t / t_0$$

La determinación de la viscosidad relativa es un control de rutina y sistemático sobre la producción; veamos como se relaciona con el valor K a través de la fórmula de H. Fikentscher:

$$\text{Log } \eta_r = [(75 \text{ k}^2 / 1+ 1,5 \text{ k c}) + \text{k}] 100 \text{ c}$$

$$k = \frac{1,5 \log \eta_r - 1 + \sqrt{(1+ 2 / c + 2 + 1,5 \log \eta_r) } }{150 + 300 \text{ c}} \times 1000$$

c : concentración de la solución gramos/mililitro.

Si la concentración de la solución es 5±0,005 gr/l., obtenido el valor de la viscosidad relativa, leer el valor K en la tabla 1 de la Norma ISO 1628–2 Edición 01/12/1998.

El valor K=10³ k es una constante independiente de la concentración y particular de cada producto. Es la medida del grado promedio de polimerización.

6.5 - Tamaño y distribución de las partículas

La determinación de la granulometría de un polímero de PVC ha ido evolucionando hacia técnicas cada vez más precisas dado la importancia de la información que suministra.

En los polímeros obtenidos por procesos de suspensión o masa, la presencia de excesiva cantidad de partículas finas puede provocar problemas de polvillos durante el manipuleo y causar absorción despareja del plastificante durante los procesos de mezclado. Partículas de sobretamaño pueden absorber deficitariamente el plastificante y como consecuencia generar geles o “fisheyes” en el producto terminado.

En los polímeros destinados a ser empleados en la producción de perfiles rígidos o caños el exceso de granos finos o gruesos desequilibra la formulación en cuanto a la lubricación, pudiendo dar en consecuencia falta de constancia en el fundido del material y fragilidad en el producto final.

Por lo tanto, es normalmente deseable para el PVC que tenga una distribución de partículas estrecha, con un mínimo de finas o gruesas.

Las técnicas para verificar la granulometría de un polímero suspensión o masa pueden ser:

a. Varios tamices superpuestos, cuya abertura de malla sea de mayor a menor, colocados en un vibrador adecuado. No da resultados consistentes porque el movimiento vibratorio carga estáticamente las partículas y da falsos rechazos; se minimiza el problema mediante el agregado de una pequeña cantidad de negro de humo a la muestra de polímero. Por ejemplo la distribución granulométrica tipo de un PVC de usos generales sería, según técnica ASTM D1921-63

Malla N°	Abertura en milímetros	Polímero retenido %
70	0,210	< 0,1
100	0,149	8-10
120	0,125	68-70
200	0,074	13-15
Fondo colector		5-7

b. Tamizado con flujo de aire por vacío. Una muestra de polímero (25grs) es colocada en un tamiz circular por el cual circula una corriente de aire que barre radialmente la parte inferior de la malla. Por un segundo conducto se produce la aspiración que fuerza a las partículas de menor tamaño a pasar a través del tamiz.

La granulometría se expresa en % de retenido sobre el tamiz, especificando su abertura. (Norma ISO 4610).

El método es lento porque realiza la operación con un tamiz por vez, pero los resultados son consistentes ya que la corriente de aire mantiene la malla limpia y las partículas no se cargan estáticamente.

c. Granulometría por difracción láser. El principio de medición se basa en la difracción experimentada por un haz de luz láser. Las partículas de la muestra, en suspensión acuosa, dispersan la luz con ángulos e intensidades que dependen del tamaño, las propiedades ópticas de las partículas, la fuente de luz y el medio de suspensión.

Empleando la teoría de Mie y un modelo matemático adecuado, se obtiene una distribución volumétrica expresada como diámetro de esfera equivalente a las partículas de PVC suspensión. Mediante un software se transforma esta distribución volumétrica en distribución másica por medio de correlaciones establecidas para cada tipo de resina .

d. Análisis granulométrico por tamizado bajo corriente de agua. (Norma ISO 1624).

El equipo cubre el rango de medición entre 0,1 y 2000 micrones.

El tiempo promedio para una secuencia completa de medición es aproximadamente 5 minutos.

6.6 - Observación de las partículas al microscopio

El microscopio con un rango de magnificación entre 50X y 100X puede ser empleado para estudiar la estructura interna de la partícula del PVC. Es bastante sencillo distinguir entre partículas vítreas y porosas. Dirigiendo la luz desde debajo de la muestra, las partículas vítreas transmiten la luz y aparecen claras, mientras que las porosas no transmiten la luz y aparecen negras. Lo óptimo es la no presencia de partículas vítreas, o que la misma sea mínima.

La adición de unas pocas gotas de plastificante DOP a la muestra y continuando la observación con luz directa revela información útil acerca de la estructura de la partícula. Cuando el plastificante entra en los poros, la luz se transmite y puede observarse la penetración del mismo. Normalmente transcurren entre 10 a 20 minutos para una penetración significativa.

6.7 - Porosímetro de mercurio

Aunque el microscopio puede proveer observación visual de la porosidad de los polímeros, no da información cuantitativa. El porosímetro de mercurio mide directamente la porosidad de materiales porosos, incluidos plásticos.

La norma ASTM D 2873-70 es una adaptación de esta técnica para la medición del volumen de los poros de los polímeros de PVC.

Con este método, la muestra de resina en contacto con mercurio se somete a presión creciente. La cantidad de mercurio forzada a penetrar en los poros de la resina se mide a intervalos determinados. La lectura de la presión y los volúmenes se registran en papel semilogarítmico, del cual se pueden obtener datos de penetración y diámetro de los poros.

6.8 - Absorción de plastificante en frío

La capacidad del polímero PVC de absorber plastificante depende del tamaño y distribución de la partícula, características superficiales y principalmente porosidad de la misma.

Los resultados obtenidos por los ensayos que se describen a continuación, son útiles para juzgar la capacidad de una resina para absorber plastificante y mantener la fluidez del material. Polímeros de PVC con valores altos de absorción generalmente son de baja densidad aparente debido a una mayor porosidad de las partículas.

Un método simple conocido como “test de la espátula” se describe en la norma ASTM 1755. Consiste fundamentalmente en mezclar sobre una superficie de vidrio la resina a la que se le agrega paulatinamente el plastificante hasta que una porción de la mezcla tomada con la espátula en posición vertical, se desliza de la hoja de la misma. Este es el “punto final” y la absorción del plastificante se calcula y expresa en partes de DOP por 100 partes de PVC. Los datos que suministra son orientativos, porque la técnica está influenciada por el factor humano.

La norma ISO 4608 describe un método para determinar la absorción de plastificante que da resultados más repetitivos. Consiste en saturar una muestra de polímero con una cantidad conocida de plastificante, a temperatura ambiente, en un tubo de centrifuga especial. A continuación se elimina por centrifugación la fracción de plastificante (DOP) no absorbida y se determina gravimétricamente la cantidad de DOP retenido por el PVC. La absorción de plastificante- “porosidad”- se expresa en % (gr.DOP/100 gr.PVC).

6.9 - Absorción de plastificante en caliente

Aporta información sobre la cantidad de plastificante que absorbe un polímero de PVC empleado para la fabricación de compuestos plastificados. Orienta sobre la velocidad media de absorción de plastificante y el límite de saturación del polímero para una temperatura dada.

En su realización se aplica una variante del método de la Norma ISO 4608. Se coloca en varios tubos de centrifuga, especialmente diseñados, la misma cantidad de polímero saturada con cantidades similares de plastificante. El conjunto se coloca en un termostato a una temperatura elegida (por ej. 100°C). Una vez alcanzada la temperatura programada se extraen sucesivamente los tubos en tiempos preestablecidos y se centrifugan para eliminar el exceso de plastificante. Se determina así el tiempo en cual se alcanza la saturación del polímero con el plastificante o con mezclas de ellos.

La norma ASTM D 2396-69 describe un procedimiento que permite registrar en un gráfico el tiempo y torque requerido para obtener una mezcla seca de libre fluidez, empleando una mezcla de PVC y aditivos standardizados. Puede también usarse para determinar la velocidad de absorción de plastificante y para controlar rutinariamente las mezclas en fábrica de compuestos plastificados de PVC.

Se emplea un reómetro de torque (Brabender) con una paleta mezcladora tipo “sigma” que opera en un recipiente con doble camisa por donde circula el líquido que mantiene constante la temperatura seleccionada. Para la norma ASTM es de 88°C, pero pueden seleccionarse otras adecuadas para el tipo de “dry blend” a estudiar.

Primeramente se coloca el polímero o la premezcla en el recipiente termostatzado y a los 5 minutos se agrega el plastificante (o mezcla de ellos). El torque se incrementará gradualmente y de pronto caerá rápidamente. Este es el “punto seco”.

6.10 - Densidad aparente

Es una medida del peso por unidad de volumen de polímero en polvo. El método, de técnica sencilla, debe ser cuidadosamente realizado porque sus resultados aportan información interesante. Detalles del mismo se encuentran en la norma ISO 60 y ASTM D1895- 69.

Es útil para determinar los requerimientos de almacenamiento, el tamaño de la carga de los mezcladores y características de manipuleo en general.

Por otra parte es una medida de la constancia en la homogeneidad del polímero, ya que la densidad aparente depende de la forma de la partícula, de la porosidad de la misma y de la distribución granulométrica.

En líneas generales los polímeros de densidad aparente baja se destinan a compuestos plastificados, por su mejor absorción de plastificante y los de alta a compuestos sin plastificante.

6.11 - Ensayos varios

En este ítem se exponen brevemente tres determinaciones que hacen a la presentación del polímero.

1. “Blancura”. Se expresa en % de reflectancia en luz azul (por comparación al óxido de magnesio) y se calcula convencionalmente a partir de una correlación de standarización propia de cada equipo.

2. Contaminación. Se cuantifica la cantidad de puntos negros y coloreados visibles sobre una determinada superficie de polímero. Se indica también la eventual presencia de cuerpos extraños.

3. Materias volátiles. Se mide la pérdida de masa (%) de la resina calentada durante 1-2 hs en una estufa de temperatura homogénea de 110-120°C. Actualmente el calentamiento se realiza con una fuente de radiación infrarroja que forma parte de una balanza que automáticamente provee el resultado.

6.12 - Detección de CVM en resinas PVC

Cuando el monómero cloruro de vinilo es polimerizado, pequeñas cantidades del mismo pueden quedar ocluidas en el polímero. En nuestros días las técnicas de recuperación del CVM al finalizar el proceso de polimerización han minimizado esta posibilidad, a niveles compatibles con las legislaciones vigentes tanto para la salud como para el medio ambiente.

La determinación del monómero cloruro de vinilo residual en policloruro de vinilo se realiza colocando una muestra de polímero (0,5-1 gr.) en un frasco “tipo penicilina”, o viales, con tapón de caucho butílico o silicona y precintos de aluminio. La muestra así preparada se deja en un horno a 120 °C durante 15 minutos, tiempo al cabo del cual se ha alcanzado el equilibrio en el espacio gaseoso o espacio cabeza (head space). De este espacio se extrae la muestra gaseosa en forma manual con una jeringa adecuada o con un muestreador automático, la que se inyecta en un cromatógrafo gaseoso con detector de ionización de llama. La curva de detección que se obtiene se compara con curvas estándar. Norma de referencia: ISO 4608.

El método “head space” está ampliamente difundido y con algunas variantes se aplica a todos los materiales de PVC destinados a envases y equipos para transfusión de sangre, entre otros. En estos casos los materiales (0,5gr) se tratan con solventes adecuados.

como tetrahidrofurano o N.N dimetilacetamida en un frasco cerrado herméticamente como se describió para el polímero puro. El espacio “cabeza” no debe ser menor a 1cm. luego del agregado del solvente. La termostatación de la muestra así como la de las soluciones testigo se hacen en las mismas condiciones, por ej. 1 hora a 60°C. La fase gaseosa se inyecta en un cromatógrafo gaseoso con detector de ionización de llama y se compara con los testigos procesados de la misma manera.

El relleno de las columnas, así como las condiciones operativas del cromatógrafo gaseoso se encuentran normalizadas, por ejemplo en la norma IRAM 9026.-

6.13 - Partículas de polímero sin fundir

Son las conocidas como “fish eyes” y que no funden al ser procesadas bajo condiciones de fabricación que llevarán al producto final. Aparecen como partículas traslúcidas que no aceptan la incorporación de los componentes de la formulación como pigmentos y plastificantes y pueden relacionarse, algunas con las impurezas mencionadas en contaminación y otras con un proceso de mezclado no homogéneo.

Para determinar la presencia de estas partículas no procesables en la resina existen métodos estandarizados internamente por las diferentes productoras de PVC.

Para la realización de los ensayos, generalmente, el polímero se aditiva de componentes similares a los que posteriormente se emplearán en los procesos de transformación del PVC, así como la metodología del test es compatible con estos.

Así tenemos, por ejemplo, que el polímero destinado a la producción de envases y film transparentes rígidos, adicionado con estabilizantes de Ca (Calcio) y Zn (Zinc) o Sn (Estaño) y lubricantes se homogeniza en turbomezcladores. La mezcla resultante se extrude obteniéndose un tubo rígido de paredes finas y transparentes, el que también puede soplarse intermitentemente lográndose burbujas que permiten cuantificar los “fish eyes” en relación a filmes de referencia obtenidos de la misma manera.

Los polímeros destinados a productos flexibles se prueban con fórmulas plastificadas pigmentadas y en general la prueba de laboratorio consiste en obtener por extrusión una cinta cristal u opaca, con la que por comparación con patrones se califica la resina.

También se pueden realizar estos ensayos con un molino de laboratorio con dos cilindros calefaccionados, que permite tomar muestras sucesivamente y cuantificar los puntos duros en función de los tiempos de proceso (minutos). Este método es útil para los polímeros destinados a ser procesados por calandra para la obtención de film y hojas.

6.14 - Estabilidad térmica

Cuando el PVC es sometido a temperatura ($> 100^{\circ}\text{C}$) exhibe progresivamente una serie de colores característicos: ligeramente amarillo, amarillo, amarillo-anaranjado, rojo- anaranjado, rojo, marrón, etc., típicos de sistemas que contienen una estructura de polienos conjugados de doble enlace. Es sencillo determinar que simultáneamente se produce desprendimiento de cloruro de hidrógeno, condición en la que está basado el método del rojo congo para la determinación de la estabilidad térmica (IRAM 13.313- 1962). Si la degradación térmica continúa se llega finalmente a una masa carbonosa amorfa.

El conocimiento del tiempo de iniciación del proceso de degradación del policloruro de vinilo se obtiene a partir de ensayos de estabilidad térmica que pueden ser estáticos o dinámicos. En cualquiera de los casos se realizan con formulaciones estabilizadas estandar y los resultados se refieren a patrones predeterminados.

Estabilidad térmica estática. El método consiste en preparar una mezcla del polímero con los aditivos más usuales que se emplean con cada resina para usos finales tipo. La mezcla se gelifica en una calandra para obtener hojas de espesores bien definidos, de la cual se extraen probetas que luego se someten a tiempos de exposición creciente en estufa con temperatura constante (180°C). Los estabilizantes que contienen las mezclas retardan en el tiempo la aparición de los colores característicos que indican la degradación del polímero, lo cual es una medida de su estabilidad térmica.

1. El método mejora su precisión reemplazando la estufa por un horno Metrastab, del cual salen automáticamente las probetas a una velocidad controlada. Estas presentan un espectro de coloración que refleja la degradación térmica en función de la duración de la exposición a la temperatura del recinto. La estabilidad térmica convencional se expresa como la duración de la exposición que conduce a una cierta disminución de la reflectancia bajo luz blanca.

2. Estabilidad térmica dinámica. Las pruebas de estabilidad térmica dinámica del polímero o de un compuesto en particular se realizan bajo condiciones de procesamiento que implican esfuerzo mecánico y temperatura.

a. Se realiza sobre una calandra de dos cilindros con separación conocida de los mismos y calentados a una temperatura constante, por ej. 190°C . Sobre la misma se coloca la mezcla en polvo de una formula estandarizada; una vez lograda la fusión del material se extrae una pequeña porción en el tiempo inicial y a continuación se obtienen sucesivas muestras en tiempos programados (por ej. cada 10 min.). Se observará como progresa la degradación del material en función de los cambios de color del mismo. Se sugiere interrumpir el test cuando la muestra adquiere un color marrón intenso, estaremos en tiempo del final del ensayo.

b. El reómetro de torque Plasticorder Brabender da la alternativa de determinar en un mismo ensayo primero las características de fusión del polímero y de sus compuestos y a continuación la estabilidad térmica dinámica del mismo material. La primera parte del ensayo esta normalizada

por ASTM D 2538-69 para un compuesto de PVC plastificado colocado en el mezclador del equipo termostatzado a 140°C. Si lo que se requiere es únicamente la determinación de la estabilidad térmica, se sugiere realizar la prueba a 180–190 °C porque de lo contrario se alargará innecesariamente la obtención del resultado. El resultado de la prueba queda expresado en un gráfico que relaciona la variaciones de torque que se producen con los cambios de viscosidad del sistema en función del tiempo. Así tendremos en primer término al compactarse el material, el “pico de carga”; luego vuelve prácticamente a la posición inicial y desde allí, el torque, comienza a subir primero lentamente ya que la mezcla comienza a gelificar y aumentar la viscosidad y luego rápidamente hasta alcanzar un máximo, que indica que el proceso de fusión de las partículas de PVC ha finalizado y se ha alcanzado el “pico de fusión”.

Una vez que el material está fundido, la viscosidad de la mezcla comienza a disminuir hasta alcanzar una estabilidad que se presenta como una “llanura” en el gráfico. Al continuar el proceso en el mezclador del equipo, llegará un momento en que se produce un tercer y último incremento de la viscosidad porque el compuesto comenzará rápidamente a degradarse. El tiempo que transcurre entre la gelificación y la degradación del polímero se define como “tiempo de estabilidad térmica” y proporciona conocimientos sobre la capacidad del policloruro de vinilo, en la formulación empleada, para soportar esfuerzo mecánico y temperatura sin descomponerse.

6.15 - Resistividad volumétrica

El test de la resistividad volumétrica es uno de los más significativos cuando se evalúa las características eléctricas de un polímero PVC o de sus compuestos. La caracterización del policloruro de vinilo del punto de vista eléctrico es un dato más, qué servirá de apoyo a la formulación de un compuesto para cables. En este material todos los aditivos que intervienen serán compatibles a la calidad del polímero y deberán ser controlados individualmente con este test, frente a testigos de referencia.

La determinación de la resistividad volumétrica del polímero, puede realizarse sobre un cable aislado por extrusión con una formulación estandarizada o con una placa del mismo material obtenida por prensado de una lámina calandrada. En ambos casos las mediciones con el megohmetro se realizan sobre muestras acondicionadas bajo normas. Para cables se puede tomar como norma de referencia IRAM 2178; este test se emplea en la fabricación de cables.

$$\rho = \frac{2 \pi l R}{\ln \frac{D}{d}}$$

Donde:

ρ : Resistividad volumétrica en ohm cm R : resistencia de aislación medido en ohm l : longitud del cable en cm.

ln : log. natural de base e

D : diámetro exterior de la aislación en milímetros d : diámetro interior de la aislación en milímetros

El test que se realiza sobre una placa es de uso práctico y seguro porque al independizar el resultado del proceso de extrusión, permite estudiar el polímero y sus aditivos de forma más precisa. A la placa situada entre dos electrodos circulares, se le aplica una tensión continua de 500 V que llamaremos U y se mide la corriente I que se establece luego de un minuto a esta tensión; los electrodos y la placa se colocan en un gabinete bajo condiciones controladas de humedad y temperatura. Tendremos así :

Resistencia en ohm (R) = U/I

$R \times S$

Resistividad en ohm.cm (ρ) = e

Donde:

R: resistencia transversal de la placa S: superficie efectiva del electrodo e: espesor medio de la placa

Como guía de referencia tenemos la norma ASTM D 257 y de la IEC.

7 - Transformación del policloruro de vinilo

Es usual expresar “transformación del policloruro de vinilo” cuando nos queremos referir a los procesos que involucran la obtención de artículos basados en este polímero. En realidad no hay transformación porque es posible recuperar el polímero con las mismas propiedades que tenía en el estado original. Lo que hay si es una adaptación de la resina, mediante el agregado de aditivos específicos, a diferentes procesos que conducirán a la obtención de los artículos que el hombre necesita para su desarrollo y bienestar .

La presencia o no de los plastificantes como aditivo es la llave que separa en dos grandes grupos los materiales a base de PVC: “Rígidos”, como por ej. perfiles de ventanas, caños y botellas y “Flexibles”, con distintos tenores de plastificantes como mangueras, aislaciones de cables, suelas de calzado, etc.

7.1 - Compuestos no plastificados – (“ Rígidos”)

Los compuestos o mezclas sin plastificante de PVC están destinados a la producción de una importante variedad de artículos, entre los que mencionaremos a los más conocidos:

1. Envases huecos en general y botellas.
2. Filmes y hojas para termoformado (envases y blisters).
3. Tarjetas de crédito, telefónicas, identificación, etc.
4. Tapas de carpeta.
5. Caños para conducción de agua potable, pluviales y desagües sanitarios.
6. Tubos para conductores eléctricos y comunicación. Cajas de distribución.
7. Accesorios para cañerías (“fittings”).
8. Válvulas y grifería.
9. Perfilería para aberturas (puertas y ventanas).
10. Perfilería para cortinas de enrollar.
11. Perfilería para muebles, revestimientos y cielorrasos.
12. Perfilería para portacables y zócalos.

A los efectos de dividir estos doce ítems en dos grupos consideraremos que la materia prima básica, policloruro de vinilo, que se emplea en cada uno de ellos difiere fundamentalmente en el peso molecular que como hemos visto (6.4.) se expresa como valor K.

En los ítems 1., 2., 3., 4., 7. y 8., el valor K del polímero que se emplea es 55–57. La granulometría deseable es de baja dispersión, con bajo contenido (< 5%) de partículas menores de 74 micrones y de densidad compactada alta.

Para los ítems 1. y 2. se requiere además, buen color inicial y muy baja o nula presencia de “fish-eyes”.

Para los ítems 5., 6., 9., 10., 11. y 12. el valor K que se usa es 66–68. Es posible que algunos fabricantes de perfiles para puertas y ventanas soliciten K 68. Para estos usos se requiere granulometría de baja dispersión con bajo contenido (< 5%) de partículas menores de 74 micrones y densidad compactada elevada, principalmente para caños y perfiles de alta performance.

7.1.1 - Aditivos

7.1.1.1 - Estabilizantes

El aditivo más importante a considerar, cualquiera sea el proceso o el artículo a obtener, son los estabilizantes. Podemos considerar que hasta principios de los años ochenta del siglo pasado los mismos estaban basados en sales de plomo, bario, cadmio, calcio, zinc y compuestos organoestánicos.

Un párrafo aparte merecen los compuestos para envases, botellas y láminas para termoformado que ingresaron al mercado estabilizados con sales de calcio y zinc y compuestos organoestánicos, atendiendo exigencias del usuario de alta cristalinidad y cumpliendo regulaciones para envases de alimentos y productos farmacológicos.

La experiencia que aportó este mercado en el empleo de estabilizantes a base de calcio y zinc se va trasladando paulatinamente a otros tipos de aplicaciones, como aislaciones de cables, caños y perfiles, desplazando a los estabilizantes de plomo y otros.

Considerando que los estabilizantes a base de sales de plomo desempeñaron un rol importante en el desarrollo de materiales a base de policloruro de vinilo, en países europeos como Austria y Suecia, se efectuaron investigaciones sobre la eventual migración de plomo hacia el agua potable conducida por cañerías de PVC y contaminación con la misma sustancia hacia el suelo en el caso de tuberías enterradas por más de 50 años. Los resultados demostraron que no hay razones medioambientales ni de salud para cuestionar las cañerías de PVC estabilizadas con sales de plomo.

Las tecnologías modernas de cualquier índole tienden a minimizar el uso del plomo y sus sales. La industria de la transformación del PVC participa en forma activa de esta tendencia lo que explica la eliminación de las sales de plomo de sus procesos y en consecuencia de los productos finales.

La estabilización del PVC a base de calcio y zinc, es acompañada generalmente con aceite de soja epoxidado (co-estabilizante).

Si bien es posible desarrollar un compuesto partiendo de los diferentes estabilizantes individualmente, los proveedores de estos aditivos han desarrollado “paquetes” integrales que contienen además de las sales estabilizadoras, otros auxiliares fundamentales como los antioxidantes sobre todo para los que son a base de Ca y Zn. Estos compuestos que se presentan en forma de pastas y escamas, son específicos para cada uso.

7.1.1.2 Lubricantes

Desempeñan funciones diferentes a los estabilizantes, pero su grado de importancia está solamente un escalón debajo de aquellos en la transformación del PVC sin plastificante. Hay que tener en cuenta que cuando los estabilizantes son sales orgánicas (por ej. estearato de calcio) también acompañan en la lubricación del sistema.

Las funciones de los lubricantes se pueden resumir en dos conceptos básicos que a su vez permiten una clasificación global de los mismos:

a. Reducen la fricción entre las moléculas del polímero fundido, controlan el calor de fricción y bajan la viscosidad del compuesto mejorando su flujo en el equipo de transformación.

Clasificados como: lubricantes internos.

b. Evitan la adhesión del compuesto a las superficies metálicas del equipo que lo procesa, como superficies de los cilindros de las calandras, tornillos, camisas, cabezales y boquillas de las extrusoras. Clasificados como: lubricantes externos.

Esta no es una clasificación absoluta, porque hay lubricantes que cumplen las dos funciones. Veamos algunos ejemplos:

a. Lubricantes internos. Muy compatibles con el PVC, generalmente polares. Por ej. monoestearato de glicerilo, monohidroxiestearato de glicerilo, trihidroxiestearato de glicerilo. El ácido esteárico en pequeñas cantidades ($< 0,5\%$) actúa como interno, por encima de esta cantidad comienza a actuar como externo. El estearato de calcio también es lubricante interno.

b. Lubricantes externos. Muy poco o nada compatibles con el PVC, por lo que hay que emplearlos con precaución para evitar exudaciones en el producto final. Podemos mencionar como ejemplos: Pentaeritrol esterificado con ácidos esteárico, adípico y/o oleico. Ceras polietilénicas oxidadas o no.

c. Lubricantes polifuncionales. Esteres derivados de la cera montánica. Contribuyen a un buen equilibrio en la lubricación del sistema.

7.1.1.3 - Mejoradores de proceso

Son eficientes auxiliares de los procesos de transformación del PVC cuando se requieren extrusiones de perfiles, inyección de accesorios para cañerías, soplado de envases, calandrado de láminas y films.

Durante el proceso del material bajan la temperatura de fusión, mejoran la homogenización de la masa, la resistencia a la deformación y reducen a la fractura del fundido (melt fracture), permitiendo así la obtención de un artículo sin imperfecciones en la superficie, sin líneas de flujo y excelente brillo.

Los mejoradores de proceso no tienen efectos adversos sobre las propiedades finales del producto. Mejoran la ductilidad, aumentando la resistencia a la tensión y a la elongación; facilitan el moldeo de envases a partir de hojas calandradas.

Los más empleados son materiales poliméricos constituidos por metil metacrilato–etil acrilato o metil metacrilato–etil acrilato–butil acrilato.

7.1.1.4 - Modificadores de impacto

A diferencia de los mejoradores de proceso acrílicos, los modificadores de impacto tienen limitada compatibilidad con el PVC. Tienen una limitación técnica en cuanto a su uso, porque en general por encima de una determinada cantidad (12–13 partes) no se observan cambios sustanciales en el mejoramiento del impacto y por otra parte su costo relativamente alto estimula el estudio de no excederse en la cantidad necesaria para cada uso en particular.

En el caso de las botellas y garrafas de PVC obtenidas por soplado convencional la cantidad de modificador de impacto puede variar de 5 a 12 partes por cien de resina, de acuerdo a la capacidad del envase. Para los envases producidos por soplado biorientado no es técnicamente necesario el agregado de este aditivo, salvo que se quiera reforzar zonas donde la biorientación no llega como puede suceder en el pico de la botella; en este caso particular se suelen agregar 2-3 partes por cien de polímero.

Los modificadores de impacto también se adicionan a los compuestos destinados a la producción de láminas de PVC, a partir de las cuales se obtendrán recipientes por termoformado profundo.

Es imprescindible su uso en perfilería de alta performance como por ejemplo la destinada a la fabricación de puertas, ventanas y recubrimientos exteriores. En este caso el modificador de impacto cumplirá requisitos de resistencia a la intemperie y para ello es recomendable emplear sistemas que no incluyan butadieno como los cauchos acrílicos con estireno.

Los más empleados son:

a. Polímeros de Metacrilato-Butadieno-Stireno (MBS). Se obtienen injertando (graft polymers) metilmetacrilato o mezclas de metil metacrilato y estireno a un sustrato de caucho polibutadieno o estireno butadieno. Aunque estos polímeros funcionan primariamente como modificadores de impacto, tienen también alguna acción como mejoradores de proceso. Se comportan bien a la intemperie en compuestos bien formulados, con adecuada protección UV.

b. Polímeros de Acrilonitrilo-Butadieno-Stireno (ABS). Se obtienen polimerizando estireno y acrilonitrilo en presencia de caucho polibutadieno. También tiene alguna acción como mejoradores de proceso.

c. Polímeros de Polietileno Clorado (CPE). Se obtienen por cloración de polietileno de alta densidad. Los CPE que contienen entre 25 y 40% de cloro son los mejores modificadores de impacto para el PVC. Dan buena resistencia al impacto aún a bajas temperaturas y buena resistencia química, pero afectan la transparencia del producto.

7.1.5 - Varios

El carbonato de calcio precipitado, de tamaño de partícula ultra fina y recubierta o no de ácido esteárico mejora la resistencia al impacto cuando se emplea en cantidades de hasta 10-15 partes por cien de resina (phr) en caños y perfiles. En cañerías para conducción de líquidos a presión la cantidad sugerida es no más de 5 (phr). Cuando se diseña un compuesto de PVC empleando este tipo de carga se debe considerar el aporte a la lubricación que la misma provee.

El dióxido de titanio es virtualmente el único pigmento blanco que se emplea en los materiales de PVC. Tiene muy alta opacidad y actúa como filtro solar.

Otros aditivos no menos importantes son los filtros UV , antioxidantes y pigmentos los cuales si bien se emplean en muy pequeñas cantidades, es siempre prudente verificar su inclusión en las listas positivas que regulan el uso de acuerdo normativas nacionales (Código Alimentario Argentina),regionales (MERCOSUR) e internacionales (Comunidad Europea).

7.1.2 - Proceso para obtención de compuestos no plastificados

Al considerar la descripción de los procesos que conducen a la obtención de los compuestos de PVC sin plastificantes (rígidos) debemos tener en cuenta si la parte operativa finaliza en la obtención de una mezcla seca en polvo (dry-blend) o continúa, a partir de esta, con la fabricación de un material granulado en forma de "lentejas" (pellets).

Los "dry blend" se emplean en forma cautiva, facilitando su manipuleo, en las fábricas de caños y en las de perfiles para ventanas. Esta alternativa se justifica por los altos volúmenes de materia prima que se emplean y porque en general la similitud de las características de las extrusoras lo hace posible.

Los "dry blend" se preparan en mezcladoras rápidas o turbomezcladoras de dos etapas universalmente conocidas como tipo "Henschel" o "Papenmeier". En la primera etapa es donde se efectiviza la mezcla y homogeneización de los ingredientes que constituyen la formulación. El proceso se realiza en un recinto cerrado que permite la extracción de volátiles, principalmente agua, y en el cual giran paletas a alta velocidad (1.500 rpm) las que al friccionar la mezcla producen el aumento de temperatura de la misma hasta el valor prefijado (generalmente 120°C). En este momento el recipiente o mezclador superior deja caer automáticamente la mezcla al recipiente inferior que también posee paletas homogeneizadoras pero diseñadas para que la fricción sobre la masa sea mínima y que giran a menor velocidad (200 rpm); además este homogenizador está encamisado para permitir la circulación de agua fría. En estas condiciones cuando la mezcla seca alcanza una temperatura de 35-40 °C puede ser enviada a silo o a

mezcladores tipo “ribbon-blender” donde a baja velocidad se pueden homogeneizar varios “batches”.

A partir de aquí el “dry-blend” esta listo para ser empleado en forma cautiva, despachado a terceros en bolsas (situación de mínima) o en silos autotransportados o pasar a una etapa de granulación por extrusión.

Cualquiera sea el destino del “dry-blend”, empleo directo para la fabricación de caños o perfiles o destinado a granulación previa al uso final, se puede manipular en sistemas cerrados que no afectan el ambiente laboral.

La granulación se obtiene haciendo pasar la mezcla seca por extrusoras, generalmente de dos tornillos contrarrotantes, de alta productividad (1.000 a 1.800 Kg./hora) y enfriando los “pellets” gelificados en lechos con corriente de aire, de los cuales se envía a silos intermedios y finalmente se fracciona en bolsones de aproximadamente 1.000 kg. o más usualmente bolsas de 25 kg. “paletizadas” en 40 unidades. Una unidad típica de dos tornillos de 125 mm de diámetro cada uno y relación L/D 24/1 girando a 30 rpm produce 800 kg./hora de compuesto “pelletizado” para botellas y 900 kg./hora para perfilería.

Perfil de temperatura (°C) de la extrusora orientativo para compuestos de botella : 160 ; 160 ; 160 ; 160 ; 160 ; 160 ; 170 ; 170.

Perfil de temperatura (°C) para compuestos de perfilería: 160 ; 170 ; 170 ; 170 ; 170 ; 170 ; 180 ; 180.

Se emplea PVC granulado en la fabricación de envases, perfiles, accesorios para cañerías, todos ellos artículos de las más diversa formas y tamaños. Esta alternativa no es excluyente ya que hay casos en los que se emplea compuesto en polvo para la obtención de estos artículos.

7.1.3 - Procesos para fabricación de artículos de PVC no plastificado

En 7.1.2 hemos realizado una breve descripción de cómo lograr una mezcla seca o granulado de PVC sin plastificante. Mayoritariamente estos compuestos serán conducidos hacia el artículo final por procesos de extrusión que consisten fundamentalmente en alimentar una extrusora, a través de una tolva, con compuesto en polvo o en “pellets”. La forma y tamaño del cabezal, contiene la boquilla que varía en diseño de acuerdo al artículo en proceso y a continuación se ubican los sistemas de calibración con enfriamiento, extracción y corte.

Las extrusoras pueden ser de un tornillo, dos tornillos paralelos o cónicos y también hay modelos de cuatro tornillos. Esto incluye una variedad de diseños de tornillos cuyas performances no son muy disímiles entre sí. El o los tornillos poseen generalmente una circulación interna de aceite para termorregular su temperatura.

El cuerpo o cilindro de la extrusora tiene bandas de calentamiento y sistemas de refrigeración por aire o agua. También hay un orificio por el cual mediante vacío se facilita el degasaje o la eliminación de volátiles.

Caños. La producción de caños, que hoy llegan en la Argentina a diámetros de 630 mm y espesores de 12,4 mm para uso sanitario y 18,4 mm (Clase 6) para caños de conducción de agua bajo presión, ha sido posible por el desarrollo tecnológico que tienen los sistemas de extrusión. En un principio se comenzó la producción de caños de diámetros menores e intermedios con extrusoras monotornillos, que hoy se continúan empleando para tubos portacables y caños de diámetros menores para redes cloacales.

El uso de máquinas doble tornillo comienza a crecer rápidamente a partir de la mitad de los años 70 del siglo pasado por una sencilla razón: ahorro en los costos. La introducción de este tipo de máquinas permitió la reducción en los niveles de estabilización y ajustar al mínimo necesario los espesores de los diámetros de los caños, mejorando inclusive las características mecánicas de los mismos.

Las extrusoras doble tornillo han facilitado el desarrollo de caños de grandes diámetros porque dada la menor temperatura del material fundido, este es menos susceptible de degradarse en los

“cabezales” con grandes volúmenes internos. Sin embargo, también han ingresado con éxito en el campo de diámetros menores con salida del material por dos boquillas.

Perfiles. Los perfiles para ventanas, puertas y paneles, requieren para su fabricación una tecnología sofisticada y onerosa por la variedad de boquillas y calibradores enfriadores que se requieren para obtener la variedad de perfiles a partir de los cuales se producirán los marcos para los distintos tipos de aberturas y paneles. Esto significa una inversión inicial significativa, lo que ha determinado que el desarrollo de nuevos mercados para este tipo de estructuras, se realice en primera instancia mediante el suministro de los perfiles necesarios producidos por terceros especializados hasta la consolidación de la actividad.

La obtención de este tipo de perfilería se realiza preferentemente a partir de “dry- blend”, sometido a extrusión mediante el uso de extrusoras doble tornillo a baja velocidad y bajos esfuerzos de corte, condiciones que facilitan la obtención del perfil sin deformaciones.

La perfilería “liviana” para cielorrasos, recubrimientos interiores, zócalos, etc. se fabrican generalmente con extrusoras monotornillo o con extrusoras doble tornillo con cabezales con dos “hileras”. Se debe considerar, también en este caso, la importancia que reviste el diseño de los calibradores de enfriamiento de los perfiles.

Botellas. Las botellas y cuerpos huecos en general se pueden obtener mediante moldeo por soplado (“blow molding”) o por un proceso que incluye inyección y moldeo por soplado (“injection blow molding”). La extrusión es por equipos monotornillos.

El sistema “blow molding” permite obtener recipientes con asa formando parte integral del mismo. No es posible con la técnica “injection blow molding”.

El PVC rígido puede ser moldeado por soplado para dar envases que tienen buena transparencia, fortaleza y resistencia a la permeabilidad. En este proceso un tubo caliente es extrudado verticalmente, colocado en un molde enfriado por circulación de agua y expandido por inyección de aire de manera de forzarlo a tomar la forma interior del molde. El envase o botella es expulsado del molde ya frío por la presión del aire. Esta operación ha evolucionado primero hacia sopladoras de dos moldes que se posicionan alternativamente frente a la boquilla de la extrusora para seccionar y tomar una porción del tubo y realizar sobre el mismo el proceso de soplado y enfriamiento ya comentado.

Se han desarrollado sistemas operativos de alta velocidad que consisten en colocar seis o más moldes en una rueda que gira horizontal o verticalmente y que secuencialmente realizan el proceso de soplado y enfriamiento de los cuerpos huecos.

En el sistema “injection blow molding”, un trozo del tubo extruído, cerrado por un extremo, se moldea por inyección sobre un mandril. El mandril transfiere inmediatamente la pre-forma a otro molde donde se sopla y enfría la botella. Este proceso elimina el recorte de la parte superior e inferior del envase; no hay sellado del fondo y el espesor de pared de la botella se controla con precisión. Además se produce biorientación molecular, todo cual conduce a la obtención de botellas con altas propiedades físico mecánicas.

Accesorios para cañerías (“fittings”). Se fabrican por inyección en equipos apropiados con un tornillo de extrusión que tiene un movimiento de giro hacia delante y otro hacia atrás. El material fundido es empujado por el tornillo, actuando como un pistón, hacia el molde hermético donde la pieza inyectada se enfría y desmolda a temperaturas inferiores a 50°C. El molde se refrigera con circulación de agua.

El calor para la fusión del PVC rígido es aportado fundamentalmente por los esfuerzos mecánicos de corte inducidos por la rotación del tornillo. Es muy importante el diseño del mismo ya que debe contribuir a mantener en forma uniforme la temperatura del fundido.

El cilindro posee bandas de calentamiento que suministran calor solo al arranque del proceso de inyección. Durante la producción es preferible mantener la inyectora funcionando “adiabáticamente” con las bandas de calentamiento apagadas o aportando solamente un mínimo de calor. Es también necesario que la inyectora posea un sistema de enfriamiento

externo del cilindro y de las bandas de calentamiento por medio de ventiladores para controlar un eventual sobrecalentamiento.

En el compuesto de PVC a emplear, sea “dry- blend” o granulado, es importante que el contenido de volátiles sea insignificante o nulo ya que la inclusión de pequeñas burbujas en los “fittings” pueden influir negativamente en la resistencia al impacto de los mismos.

Monofilamentos. El PVC rígido es un material útil en monofilamentos y símil “cerda”. El monofilamento de policloruro de vinilo es especialmente empleado para hacer las hojas tipo “agujas” y otros accesorios de los árboles Navideños, a causa de su propiedad no propagante del fuego y rigidez. También los filamentos se emplean para confeccionar filtros resistentes a productos químicos. Los semejantes a “cerda” se emplean para la fabricación de cepillos.

Los monofilamentos se extrudan por máquinas monotornillos y son una importante vía de recuperación de botellas y film previamente molidos.

Láminas y filmes. Generalmente se denominan láminas el entorno de espesores que cubre el rango de 0,70 a 3,20 mm, que es el comercialmente más demandado. Tienen aplicaciones decorativas en la construcción como hojas corrugadas para cielorrasos y paneles, postigos decorativos termoformados al vacío para ventanas, recubrimientos de paredes. También se emplean para fabricar tanques y conductos.

Las láminas de PVC se obtienen por extrusión del compuesto a través de una boquilla plana de “labios regulables”. La lámina caliente se extrae y enfría con un sistema de cilindros pulidos a “espejo” que pueden inclusive modificar su espesor o gravarle algún dibujo si un cilindro está preparado para este fin. De acuerdo a las posibilidades de almacenamiento las láminas pueden cortarse en hojas o bobinarse.

Cuando el espesor de las láminas es inferior a 0,70 mm y generalmente del orden de 0,25 mm se denominan film. Este producto se emplea para termoformar envases (blisters, burbujas o recipientes).

Otro procedimiento consiste en obtener un film soplado por extrusión. Soplando una burbuja de film rígido de PVC es una forma práctica de reducir el espesor del material a valores muy finos del orden de 0,10 mm.

7.2 - Compuestos plastificados (“Flexibles”)

Los compuestos plastificados de policloruro de vinilo pueden clasificarse en una primera instancia como semi-rígidos y flexibles de acuerdo a la cantidad de plastificante que se emplea. Sin embargo esta clasificación puede ser ambigua cuando un film o lámina de bajo contenido de plastificante y bajo espesor presenta las características de un producto flexible. Una forma de diferenciar los productos entre rígidos y flexibles es por la dureza del compuesto empleado.

Los compuestos de PVC con plastificantes, en tipo y cantidad variables, cubren una gama de artículos muy amplia con aplicaciones diversas. Veamos algunos ejemplos característicos:

1. Aislación de hilos y filamentos metálicos.
2. Aislación o vaina de cables.
3. Mangueras para jardines.
4. Mangueras de uso industrial.
5. Perfiles y burletes para muebles, refrigeradores y automotores.
6. Suelas de calzado de uso general y deportivo.
7. Suelas de calzado de seguridad industrial.

8. Sandalias integrales.
9. Tubos para la dosificación de sangre y suero.
10. Bolsa para sangre.
11. Productos médicos descartables.
12. Film para embalar alimentos (vegetales, lácteos, fiambres y carnes).
13. Film para cortinas de baño y manteles.

El policloruro de vinilo que se emplea como materia prima básica es mayoritariamente de peso molecular expresado en valor K 66-67 y en algún caso muy específico, como puede ser algún tipo de cable o de film, se requerirá K 70-72.

Mayoritariamente el polímero deberá ser de alta capacidad para absorber plastificante y de bajo o nulo contenido de “fish eyes”. Esta última característica puede ser obviada en la inyección de suela de calzado o algunos tipos de perfiles.

7.2.1 - Aditivos

7.2.1.1 - Plastificantes

Hay una variedad de sustancias conocidas como plastificantes que agregadas al policloruro de vinilo, en cantidades que generalmente no superan el 50% de su peso, dan a los artículos características de flexibilidad y blandura en la misma proporción que crece la cantidad de plastificante.

Los plastificantes que universalmente han sido más usados son los ftalatos y entre ellos los de propósitos generales, químicamente muy ligados entre sí, como el DOP (di-2-etilhexil ftalato) y el DIOP (di iso octil ftalato). En cables con requerimientos especiales se recomienda el uso del DIDP (di iso decil ftalato). Otro de los cada vez más utilizados es el DINP (di iso nonil ftalato).

Los filmes transparentes (“clingfilm”), destinados a envasar productos alimenticios crudos o cocidos, es importante que mantengan la flexibilidad a bajas temperaturas. En este caso el plastificante adecuado es el DOA (di-2-etilhexil adipato). También es útil tenerlo en cuenta en compuestos de PVC destinados a botas y botines para personal de la industria frigorífica y en burletes de refrigeradores.

Otros plastificantes que generalmente pueden acompañar a los ftalatos, son aquellos que realzan la propiedad intrínseca del PVC en lo referente a la no propagación de la llama, como los fosfatos orgánicos TCP (tricresil fosfato) y TOP (tri-2-etilhexil fosfato) y las parafinas cloradas.

En los últimos años han surgido restricciones a uso de ftalatos, para lo que se han desarrollado plastificantes alternativos. Lo mismo ocurre con las parafinas cloradas.

Los aceites epoxidados de semilla de soja y lino -especialmente el primero- que son empleados como auxiliares de estabilización (coestabilizantes), tienen también una actividad plastificante que es importante tener en cuenta al momento de diseñar un compuesto.

Cuando se requiere alta resistencia a la pérdida de plastificante en la aislación de cables para alta temperatura, puede reemplazarse parte de los plastificantes tradicionales por poliésteres de diversos pesos moleculares.

La migración o extracción de los plastificantes de uso general de un calzado sometido a la acción de aguas jabonosas, aceites, gasolina, etc. se minimiza mediante el agregado al compuesto de los llamados “plastificantes sólidos”, como por ejemplo caucho nitrilo, proporcionando así mayor duración a la flexibilidad de las suelas.

Mencionaremos por último, en esta breve reseña sobre los plastificantes, los “extenders” también conocidos como “carga líquida” de limitada compatibilidad con los polímeros vinílicos. Se emplean mezclados con los plastificantes primarios, en el interés de reducir costos. Es importante ser muy prudente en su uso porque pueden ser un “boomerang”, ya que por una cantidad en exceso se producirá exudación del artículo. Los más conocidos son los hidrocarburos alifáticos.

7.2.1.2 - Estabilizantes

Como en las aplicaciones rígidas, en las plastificadas se han utilizado estabilizantes clásicos a base de bario, plomo, etc. Sin embargo, en la actualidad se han impuesto estabilizantes alternativos, particularmente sales o complejos orgánicos de calcio y zinc.

Todos los aditivos empleados en la fabricación de artículos de PVC flexible o rígido y destinados a estar en contacto con alimentos y equipos de uso médico están rigurosamente controlados en base a legislaciones nacionales e internacionales. Para este tipo de artículos los estabilizantes universalmente aceptados son únicamente a base de calcio y zinc.

7.2.1.3 - Cargas

El carbonato de calcio, conocido familiarmente como piedra caliza, creta, calcita o mármol en polvo, es la carga mineral más usada en compuestos de PVC. Un material químicamente asociado a este es el carbonato de calcio y magnesio o dolomita, el cual a menudo se lo emplea como alternativa.

Este tipo de minerales está muy difundido y es de bajo costo. La piedra es relativamente fácil de moler a tamaño de partícula fina y esta es relativamente blanda. El carbonato de calcio, sino está contaminado con sílice, tiene un efecto abrasivo mínimo sobre los equipos de procesamiento de PVC. Puede también ser suministrado con tratamiento superficial, por ejemplo ácido esteárico o estearato de calcio.

Una variante muy importante es el carbonato de calcio precipitado y seco, de partícula mucho más fina y químicamente más puro que el obtenido por molienda de piedra caliza. Hemos ya mencionado en 7.1.1.5 el efecto positivo que este tipo de aditivo tiene sobre la resistencia al impacto sobre materiales de PVC. Además se ha observado que actúa como estabilizante secundario en algunas aplicaciones plastificadas, como por ejemplo en vainas y aislación de cables.

Un aditivo de origen mineral muy conocido como “clay” es fundamentalmente silicato de aluminio hidratado. Una variante calcinada y anhidra tiene la propiedad de realzar las características de aislante eléctrico de compuestos de PVC para cables.

El carbonato de calcio precipitado, el “clay” calcinado y el trióxido de antimonio se suelen agrupar como cargas funcionales. El trióxido de antimonio aporta una mayor resistencia a la propagación de la llama en compuestos flexibles de PVC, especialmente destinados a recubrimientos de aislación de alambres y cables.

7.2.1.4 - Varios

En este ítem se incluyen pigmentos, antioxidantes, filtros UV y agentes espumantes como la azodicarbonamida, incluida en listas positivas para ser empleada en artículos esponjados como guarniciones de tapas de envases para bebidas. Este agente esponjante también se emplea en la fabricación de suelas espumadas, placas, cuerinas, juguetes, etc.

7.2.2 - Proceso para la obtención de compuestos plastificados

El proceso para la fabricación de compuestos plastificados usa equipos similares a los que se emplean para la preparación de los rígidos cuando estos son granulados.

En líneas generales, para la preparación de los materiales plastificados, en la secuencia del agregado de los componentes de la formulación se siguen algunas consignas condicionadas por la cantidad importante de líquidos que se aportan. Un método a seguir sería precalentar el

polímero con los estabilizantes en polvo, girando las paletas de la mezcladora hasta alcanzar 50°C, inmediatamente agregar la fase líquida (plastificantes y estabilizantes previamente homogeneizados y de ser posible a temperaturas de 40 a 50 °C) mientras se mantiene la rotación de las paletas. Al alcanzar los 90-100°C es preferible agregar primero “clay” y / o trióxido de antimonio si así está previsto (compuestos para aislaciones de cables) y por último la carga. En las mezclas muy plastificadas o realizadas con polímeros de relativa capacidad de absorción de plastificante la adición el carbonato de calcio en polvo ayuda a “secar” la mezcla favoreciendo así la alimentación en la tolva de la extrusora donde se gelificará y fundirá el material para su granulación.

Alcanzada la temperatura de descarga, que no debe ser nunca superior a 120°C porque el polímero puede comenzar a gelificar en el mezclador, se deja caer automáticamente en una cuba inferior con camisa de enfriamiento y paletas con baja velocidad de rotación para enfriar el material hasta 30-40°C, de aquí se envía a silo de espera. El segundo mezclador tiene una capacidad (volumen) dos o tres veces más que el de la primera etapa.

La alimentación de la extrusora por intermedio de la cual se obtiene el compuesto “pelletizado”, tiene algunas dificultades cuando la mezcla tiene características “húmedas” o dicho en otros términos cuando la absorción del plastificante ha sido deficiente. En este caso el material tenderá a bloquear la tolva, el suministro a la extrusora no será homogéneo y en consecuencia tampoco lo serán los “pellets”; también afectará la productividad del sistema. A los efectos de solucionar esto las extrusoras tienen tornillos dosificadores para las tolvas y sistemas vibratorios para facilitar la alimentación con mezclas “símil húmedas”.

Los gránulos se enfrían en un lecho vibratorio con corriente de aire, se envían a silo y finalmente se envasan o envían a transformación.

El proceso de pelletización también aquí evolucionó de la extrusora de un tornillo a la de dos tornillos. Así por ejemplo una máquina de dos tornillos contrarrotantes de 125 mm de diámetro y L/D: 24/1 girando a 40 rpm puede producir 1.300 kg./h. de compuesto para aislación de cables y 1.100 kg./h para suelas inyectadas de calzado deportivo compacto y algo menos si se trata de compuesto para suelas espumadas.

Perfil de temperatura (°C), orientativo, para compuestos de aislación de cables: 130 ; 130 ; 130 ; 130 ; 130 ; 130 ; 140 ; 140.

Perfil de temperatura (°C) para compuesto para suela inyectadas. 120 ; 120 ; 120 ; 120 ; 120 ; 120 ; 130 ; 130.

7.2.3 - Procesos para la fabricación de artículos de PVC plastificado

La gran mayoría de los artículos de PVC plastificado se fabrican a partir de compuestos granulados específicos para cada aplicación y en donde la unidad operativa básica es una extrusora generalmente de un tornillo.

Cables. La aislación de conductores y cables es la principal aplicación por extrusión de PVC plastificado. Convenientemente formulado tiene propiedades particularmente muy atractivas para ser empleado en la fabricación de cables, como excelente resistencia de aislación, fortaleza mecánica, resistencia a la abrasión y al aceite, flexibilidad a baja temperatura y no propagante de la llama.

Las extrusoras para la aislación de conductores y cables tienen generalmente tornillo de 50-60mm de diámetro y su longitud es de (L/D): 18/1; 20/1; 24/1, ó aún más largos. Cuanto más larga es la extrusora tiene mejor capacidad para mantener la homogeneidad del material fundido a alta velocidad. Los tornillos pueden tener refrigeración con agua para un mejor control de las condiciones del material fundido.

La temperatura del cilindro y del cabezal se mantiene y regula con varias bandas calefactoras y ventiladores de enfriamiento.

El cabezal contiene una boquilla por la cual pasa el conductor, en un ángulo de 90° con respecto a la extrusora. Esta conformación que implica también el sistema de enfriamiento y bobinado necesita un espacio importante de instalación. Disponiendo de boquillas en las que el conductor a su paso por la misma forme un ángulo de 45° o menos, se pueden obtener “layouts” más adecuados.

Perfiles. Los perfiles y burletes de PVC plastificado se fabrican, casi exclusivamente, por medio de extrusoras monotornillo alimentadas con compuestos granulados.

El diseño y maquinado de las boquillas que dan forma al perfil o burlete debe ser muy cuidadoso para evitar tener áreas de retención que promoverían la degradación del material; los ángulos de aproximación al orificio de salida deben facilitar el flujo del fundido.

Los perfiles de PVC plastificado generalmente son enfriados por inmersión o por “spray” con agua, al mismo tiempo que se extraen de los sistemas de enfriamiento mediante dos rolos de extracción o extractores tipo “oruga”, con la menor tensión posible. Se cortan a la medida deseada o se bobinan en carretes adecuados.

Tubos. Los tubos flexibles y las mangueras para jardín son un caso especial de perfiles. Los tubos pueden ser enfriados sin soporte en baño de agua, pero será necesario calibradores al vacío para evitar que tiendan a aplastarse a partir de determinados diámetros y espesores de pared.

Variantes de estos tubos son las mangueras para jardín con dos o más capas de color y los tubos reforzados con mallas de rayón o nylon, los que pueden lograrse mediante sistemas de coextrusión.

Los tubos transparentes de uso médico también se fabrican por extrusión, empleando compuestos de PVC con aditivos permitidos por las Farmacopeas Internacionales.

Filmes. El film plastificado de PVC tiene un uso preferencial para envolver alimentos frescos y cocidos. La mayoría es extrudado en forma tubular por equipos monotornillo, pero para espesores superiores a 100 micrones se prefiere la extrusión con boquilla plana. La preparación de la matricería debe ser muy cuidadosa para evitar retenciones de material que en poco tiempo comenzarían a degradarse.

Dado el principal uso final de estos film los aditivos que se emplean en el compuesto de PVC deberán estar regulados por legislaciones como el Código Alimentario Argentino, Directivas Mercosur o similares. Por otra parte se seleccionarán polímeros con la menor cantidad posible de “fish-eyes”, porque el proceso es muy poco probable que los elimine y su presencia deteriora la calidad del film.

Otra aplicación de los filmes superiores a 100 micrones es laminarlo con otro de menor espesor para tapar los microporos (pin holes) y el material así obtenido emplearlo para productos inflables como juguetes.

Calzado. La inyección de PVC flexible con distintos grados de dureza permite, mediante la utilización de máquinas a pistón y moldes adecuados, la fabricación de suela unitarias, el termoformado y adhesión de la suelas a las capelladas en calzado deportivo, sandalias integrales, etc. La inyectora puede accionar sobre una cantidad variables de moldes, colocados en un sistema giratorio (“calesita”) que los va colocando alternativamente frente al pico de inyección, mientras el resto se enfría y se extrae manualmente.

7.3 - Calandrado

Este sistema de transformación permite obtener una amplia gama de film y láminas de policloruro de vinilo de diferentes espesores y grados de flexibilidad. Emplea iguales o similares materias primas y se tienen en cuenta las mismas consideraciones en la selección del polímero que las efectuadas para la fabricación de estos artículos por sistemas de extrusión. De esta manera se usa polímero K 57 para film y láminas rígidas y K 67 en el caso de sus similares flexibles.

Una instalación de calandrado está constituida fundamentalmente por un mezclador tipo “ribbon blender”, o “banbury”, que descarga el material fundido sobre un molino de dos rolos y a partir del cual una lámina de espesor constante es transportada por una cinta la que la deposita, previo paso por un detector de metales, en la parte superior de los dos primeros cilindros de la calandra generalmente de cuatro dispuestos en L invertida. Se continúa con sistema extractor y cilindros enfriadores, controlador de espesor a rayos gama (u otros), bobinador para film flexible o cortador de láminas rígidas.

Este sistema tradicional derivado de la industria del caucho, es esencialmente una alimentación por batches que todavía se puede encontrar en operación y que ha sido modernizado con mezcladores en continuo y alimentadores con filtros para retener partículas metálicas. Estos equipos suministran el material en forma de multifilamentos o cintas planas, a razón de 2000 kg/h. para compuestos rígidos y 2500kg./h para materiales flexibles.

La temperatura y velocidad de rotación de los cilindros exigen cuidadosos sistemas de control.

Los filmes pueden ser gofrados o laminados sobre un soporte de tela (pisos), como un segundo proceso inmediatamente a la salida de la calandra.

El procesamiento de PVC por calandrado se desarrolla bien con altas producciones de film y láminas. Generalmente están integrados al mismo la fabricación de laminados diversos e impresiones decorativas de filmes.

7.4 - Proceso de las pastas de PVC

Los plastisoles de PVC, generalmente conocidos como pastas, consisten en dispersiones estables de partículas de polímeros en plastificante y la adición de aditivos similares a los tratados en compuestos plastificados. Las formulaciones para los distintos procesos son resultado de considerables experiencias.

El control de la viscosidad de la pasta juega un rol importante en los procesos de fabricación. El agregado de pequeñas cantidades de depresores de viscosidad influyen significativamente sobre la misma, también mejoran su estabilidad y la facilidad de desprendimiento de burbujas de aire ocluido. Derivados del polietilenglicol y alcoholes alifáticos son conocidos por su eficiencia en este aspecto.

Por el contrario a veces se requiere aumentar la viscosidad, lo que se logra mediante el agregado de jabones metálicos como el estearato de aluminio o sílice coloidal previamente homogeneizados en plastificante.

Aunque la reducción de la viscosidad es una alternativa frecuentemente deseada, esto no siempre es así. En determinadas aplicaciones será necesario por ejemplo alta viscosidad a bajas velocidades de corte para prevenir excesiva penetración de la pasta en la trama del soporte.

Cuando se emplean diluyentes en cantidades importantes para disminuir la viscosidad de la pasta esta se denomina “organosol”. Estos diluyentes generalmente son hidrocarburos con escaso o nulo poder solvente sobre el polímero y suficientemente volátiles para vaporizarse durante el proceso de fabricación.

Para preparar las “pastas” se usan los mezcladores de pastas convencionales, teniendo en cuenta la eficiencia del equipo para producir una dispersión satisfactoria. Se emplean distintas variantes de mezcladores lentos tipo “ribbon blende” o “planetarios”. Es aconsejable que estos equipos tengan una camisa para la circulación de agua fría durante la preparación de la mezcla, para prevenir que la temperatura no supere los 35– 38 °C.

7.4.1 - Control de las pastas

Los plastisoles tienen, mayoritariamente, un comportamiento no-Newtoniano, es decir que su viscosidad varía en función de la velocidad de corte. Este tipo de comportamiento se denomina viscosidad aparente, y es la viscosidad que el material tendría si fuera Newtoniano. En general las pastas se pueden ordenar de acuerdo a dos tipos de comportamiento reológico:

1. Dilatantes: La viscosidad aumenta con la velocidad de corte.
2. Pseudoplásticas: La viscosidad disminuye con la velocidad de corte.

Las viscosidades a baja velocidad se pueden medir con viscosímetros Brookfield y a alta velocidad con Sever o similares.

7.4.2 - Recubrimiento de telas

Consiste en cubrir un sustrato flexible con un plastisol, de viscosidad adecuada, por acción de una cuchilla o un cilindro; a continuación la tela con la pasta se introduce y se desplaza longitudinalmente en un horno con corriente de aire a 190°C, donde se alcanza la fusión. La corriente de aire caliente se renueva parcialmente para permitir la eliminación de volátiles. La viscosidad de la pasta debe ser tal que no penetre excesivamente en la tela; generalmente son de media viscosidad, obtenidas por mezclas de polímeros. A la salida del horno el material se recibe sobre sucesivos tambores giratorios enfriados y luego se bobina.

El sistema se usa para la obtención de “cuero sintético” destinado a tapicería de muebles, asientos y recubrimientos internos del automotor, bolsos y equipajes. También se obtienen telas sintéticas, operando sobre tejidos adecuados, para la confección de ropas deportivas y moda en general.

También se pueden obtener telas espumadas sobre bases adecuadas, para tapicería y pisos. Para este fin la pasta, de viscosidad baja a media, se aditivará con un agente espumante adecuado (azodicarbonamida). Lograda esta capa intermedia e impresa con el diseño deseado, se cubre con un plastisol de baja viscosidad preparado a partir de un polímero preferentemente de alto valor K (≈ 80), para obtener una capa fina transparente y resistente.

7.4.3 - Recubrimiento de papeles decorativos

Se aplica un recubrimiento de bajo espesor a alta velocidad, por lo tanto es muy importante el comportamiento de la pasta frente a los esfuerzos de corte. Se emplean polímeros de “baja viscosidad”, pseudoplásticos y con un comportamiento que se aproxime a newtoniano tanto como sea posible. También es preferible que el valor K sea alto.

7.4.4 - “Dipping”

El proceso consiste en sumergir una preforma, o un artículo para ser cubierto, en una pasta adecuada, extraerlo con una capa de pasta en su superficie, permitir que drene el exceso y luego gelificarlo en un horno adecuado.

La viscosidad óptima de la pasta dependerá sobre todo del espesor de recubrimiento requerido. En general se emplean pastas de media a baja viscosidad, pero no demasiada baja porque drenaría excesivamente y se formarían “gotas” sobre la superficie. De esta manera se pueden obtener guantes para uso médico.

Los guantes de protección de uso en la industria y talleres se obtienen de forma similar sumergiendo la preforma cubierta previamente con la tela en la pasta, preferiblemente de viscosidad media.

7.4.5 - Moldeo rotacional

También conocido como “rotational casting”, involucra el uso de moldes huecos cerrados, donde se colocará la pasta, pero que pueden abrirse en dos mitades para realizar el desmolde del artículo una vez gelificado. El molde cerrado gira sobre dos ejes en ángulo recto dentro de un horno a 190 °C para gelificar la pasta. Una capa de material se adhiere sobre toda la superficie interior del molde. El calentamiento debe dar una gelificación moderadamente rápida para lograr un espesor uniforme de la capa que se forma.

Como el proceso involucra velocidades de corte bajas se requieren pastas de viscosidades bajas a medias en estas condiciones.

Juguetes y pelotas se pueden lograr por este sistema.

8 - El PVC y el Medio Ambiente

Este tema se trata de manera más extensa en un Boletín Técnico de esta serie editada por la Asociación Argentina del PVC. Dada su importancia insistiremos también aquí con algunos de los conceptos fundamentales.

Los efectos sobre la salud y el medio ambiente del PVC han sido cuidadosamente investigados en todas sus etapas, desde la producción del polímero, fabricación y uso de los artículos obtenidos hasta la disposición final.

En años recientes, sin embargo, el PVC ha sido intensamente examinado por motivos medioambientales. Pero el debate alrededor del PVC no siempre ha sido presentado de una manera racional y equitativa. Hubo acusaciones sin base, poco o nada avaladas por datos científicos.

Como otros sectores de la industria química, el PVC es objeto de investigaciones y regulaciones de autoridades nacionales e internacionales probablemente con mayor énfasis que otros materiales, aportando así un amplio conocimiento del policloruro de vinilo que la ciencia ha comprobado experimentalmente.

La industria es responsable en lo concerniente al medio ambiente y sus avances tecnológicos conducen a continuos mejoramientos de los procedimientos de producción de las materias primas y los productos resultantes

8.1 - Características del PVC que valorizan su relación con el medio ambiente

1. No es biodegradable: esta es una propiedad inherente a todos los plásticos y por supuesto al PVC. La biodegradación produce gases perjudiciales para el medio ambiente, tales como CO₂ (Anhídrido Carbónico), metano, etc. que entre otros, son responsables del efecto invernadero. Además para que se produzca la biodegradación es necesario la presencia de aire y líquidos.

2. Es amigo de la naturaleza: su empleo en perfiles para recubrimientos, puertas y ventanas ayuda a minimizar el corte de árboles de manera indiscriminada y el uso de pinturas ya que no requieren mantenimiento.

3. Es muy resistente y se lo usa en aplicaciones de larga duración: esto explica que estudios realizados demostraron que en el total de los residuos domésticos, el PVC constituye menos del 1% del total.

4. Utilización eficiente de los recursos naturales no renovables: requiere de ellos en menor proporción que otros materiales.

8.2 - Disposición final del PVC

Para los artículos fabricados con este material y que han cumplido su ciclo de vida existen las siguientes alternativas:

1. Reciclado mecánico: se trata de la recuperación selectiva y luego la molienda de envases, perfiles en general, caños, que pueden incorporarse parcialmente al material virgen de acuerdo al tipo de artículo a obtenerse o bien al 100%.

2. Reciclado con recuperación de energía: se incluyen los artículos que por razones de costo o salubridad, no pueden ni deben ser reciclados pero que pueden ser destinados a plantas de combustión para recuperación de energía o simplemente incinerados. En este tipo de proceso si la cantidad de ácido clorhídrico (HCl) generado lo justifica, se puede recuperar como materia prima para producir nuevamente policloruro de vinilo.

3. Recuperación por sistema Viniloop: es un proceso que incluye molienda previa de los materiales y disolución de los mismos para recuperar el PVC por precipitación separación y

secado. Está diseñado para artículos de PVC que contienen otros materiales, como por ejemplo cables, lonas, blisters, etc.

4. Disposición segura en terrenos de relleno: cualquiera sea el proceso de recuperación de PVC, u otro material, siempre existe una pequeña fracción no reciclable que se destina a relleno. Estudios independientes confirman que la presencia de PVC en ellos no constituye un riesgo para el medioambiente.

9 - Presente y futuro del PVC

El desarrollo del policloruro de vinilo se produce a partir de la década de los años treinta del siglo pasado con su participación en una variedad de mercados que hasta entonces monopolizaban la madera (recubrimientos de paredes y pisos, perfilería para puertas y ventanas), hierro (cañerías), vidrio (botellas y envases), cuero y caucho (calzado), caucho (cables). Esta versatilidad de usos viene acompañada con estudios técnicos y científicos que avalan las propiedades de los artículos realizados en PVC. Tipos de aplicaciones con características específicas que hacen a la salud (catéteres y bolsas para sangre) y a la alimentación de la población (botellas, filmes y envases) amplían el campo de investigación para el PVC, pudiéndose afirmar hoy que no hay plástico más estudiado que este y presumiblemente está, en este sentido, en el mismo nivel o más avanzado que materiales más antiguos.

El monómero cloruro de vinilo a partir del cual se obtiene el PVC está controlado en cuanto a su valor residual en la resina, tenores ambientales en lugares de trabajo, así como los periféricos de las fábricas que los producen. Por otra parte las legislaciones nacionales e internacionales regulan el contenido máximo admisible de monómero en los productos manufacturados con policloruro de vinilo.

A principios de los años noventa se realizó en el Instituto Felice Addari de Bolonia (Italia) un mega experimento sobre la posible cancerogenicidad del PVC, conducido por el Profesor Dr. Cesare Maltoni. Los resultados obtenidos determinaron que el PVC es equiparable al vidrio como material de envasado de agua mineral y no presenta ninguna contraindicación.

Entre los aditivos que se emplean para la transformación del PVC figuran los plastificantes y entre ellos el DEHP (di-2 etilhexil ftalato). La IARC (Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer), organismo dependiente de la OMS (Organización Mundial de la Salud), ha clasificado al DEHP como "Agente del grupo 3", o sea, sustancia que no puede ser clasificada como causante de cáncer en los seres humanos.

Otro aspecto importante y pretendidamente negativo, que la ciencia ha revertido, se relaciona con la presencia de PVC en los residuos domiciliarios que incorrectamente incinerados producen dioxinas. Cualquier sustancia que contenga cloro tiene potencial para generar dioxinas durante su combustión; las sustancias que contiene cloro son entre otras, los alimentos, la sal común (ClNa), el papel, la madera, la vegetación, la sangre, etc. El PVC representa menos del 1% en peso del total de los materiales tratados en un típico incinerador municipal de basura. Extensos estudios realizados en la última década en EEUU, Francia, Bélgica, Italia, Alemania, Suecia, Países Bajos y el Reino Unido, han coincidido que la eliminación de los artículos de PVC de los desperdicios, no tiene efecto, en absoluto, sobre la cantidad de dioxinas producidas por combustión de los mismos.

Estudios sobre el "Ciclo de Vida del PVC" realizados por el Instituto Tecnológico de Dinamarca y el TNO de Holanda determinaron que el PVC no presenta riesgos para la salud humana ni para el medio ambiente en las diferentes etapas de su ciclo de vida".

Como otros sectores de la industria en general, la concerniente al PVC es corresponsable del cuidado del medio ambiente y sus avances tecnológicos conducen en esa dirección, mediante continuos mejoramientos de los procedimientos de producción y los productos resultantes.

La industria del PVC creció siempre superando las dificultades puestas en su camino no siempre bien fundamentadas. Hoy día su futuro evolutivo se presenta como francamente positivo con un crecimiento permanente en el orden mundial.

ANEXO 1

Caracterización de compuestos de PVC plastificado y sin plastificar.

En una primera aproximación se pueden diferenciar por los tres parámetros siguientes y cuyos valores típicos son:

Compuestos de PVC	Peso específico	Dureza	Tracción (psi)
	ASTM D 792	ASTM 2240	ASTM D 638
PVC flexible sin carga	1,16 – 1,35	Shore A : 50 - 95	1500 - 3500
PVC flexible con carga	1,35 – 1,70	Shore A : 50 –95	1000 - 3500
PVC rígido	1,35 – 1,45	Shore D : 65 - 85	5900 - 7500

Estos valores típicos fueron extraídos de Guide to Plastics Property & Specification Charts by The Editors de Modern Plastics Encyclopedia a solo título de ejemplo ya que en la misma hay mayor información.

Resulta evidente que esta amplitud de valores involucra una amplia variedad de compuestos que son resultado de la versatilidad de aplicaciones que se pueden obtener con el PVC en función de los distintos aditivos que puede asimilar.-

Otras guías de caracterización se pueden encontrar en :

ASTM Standards 2002 – Sección 8- Plastics

D 2287 – 96 (Reaprobada 2001).Nonrigid Vinyl Chloride Polymer and Copolymer Molding and Extrusion Compounds.

D 1784 – 99 Rigid (Vinyl Chloride) (PVC) Compounds and Chlorinated Poly (Vinyl Chloride) (CPVC) Compounds

ISO 2898 – 1 /2 Plastics. Plasticized Poly (Vinyl Chloride) (PVC - P) moulding and extrusion materials.

Donde el PVC plastificado (P) se caracteriza principalmente por los siguientes ensayos:

- Dureza Shore.
- Densidad
- Determinación de la rigidez en torsión a 300 Mpa (ISO 178)

ISO 1163 – 1/ 2 Plastics. Unplasticized poly (Vinyl Chloride) (PVC - U) moulding and extrusion materials.

Para el PVC sin plastificar (U) se emplean otros ensayos de caracterización:

- Temperatura Vicat.
- Resistencia al impacto (Charpy).
- Módulo de elasticidad (ISO 458).

Norma IRAM 2307 – Parte 1 (Mayo 1990) Compuestos de Poli (Cloruro de Vinilo) para aislantes y envolturas de cables eléctricos.

Se puede observar en la misma una amplia gama de requisitos que determinan compuestos de PVC plastificado diferentes para cumplir con los mismos.

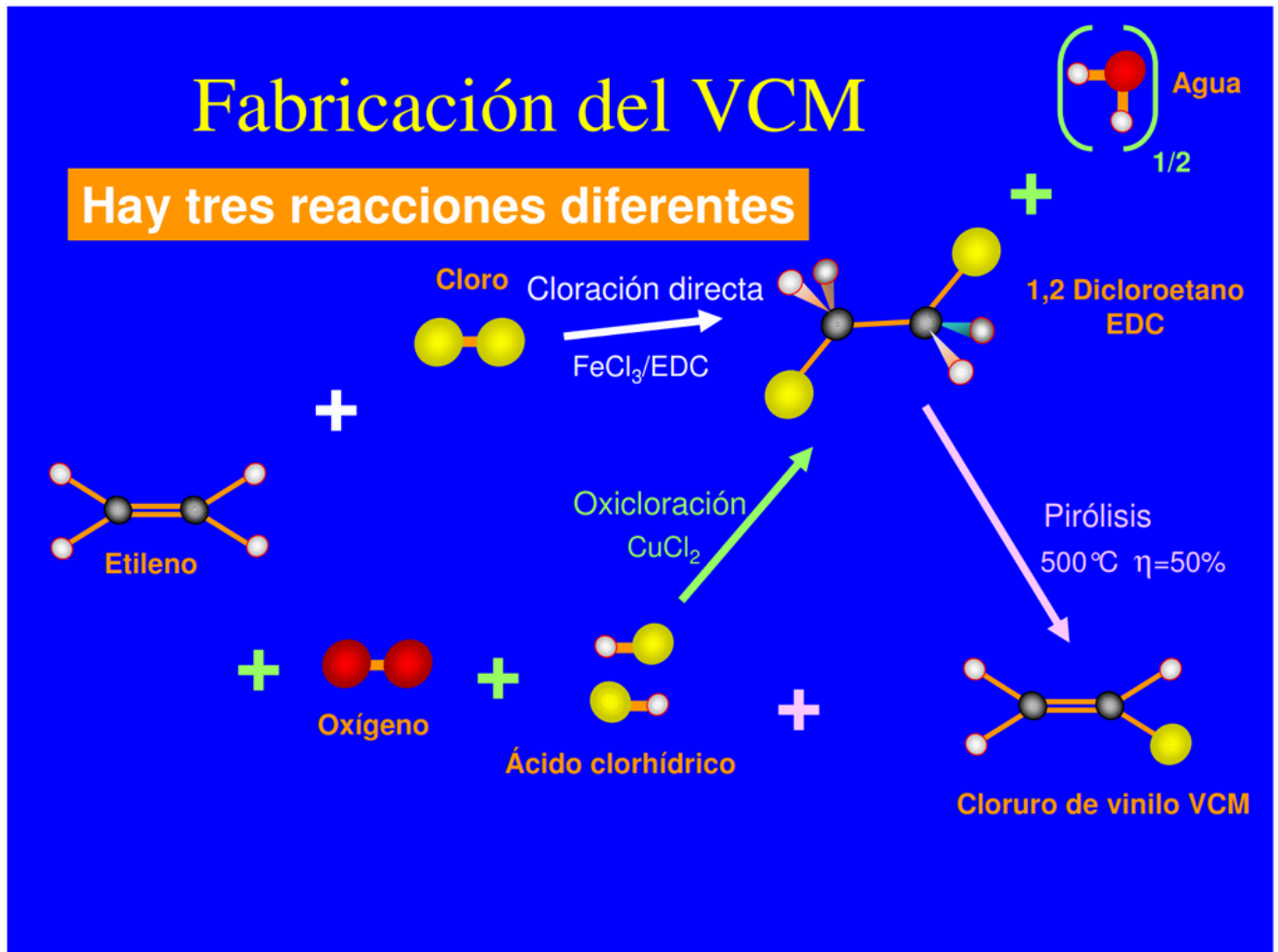
Si bien esta norma no contempla ensayos de dureza Shore y densidad, los mismos son practicas de rutina en la linea de producción y en algunos casos sus valores forman parte de los requerimientos de los usuarios.-

Norma IRAM 13.351 : 1998 Tubos de Poli (Cloruro de vinilo) no plastificado destinados al transporte de líquidos bajo presión .

Este tipo de caños cuando son destinados a la conducción de agua potable se les requiere control de metales pesados.

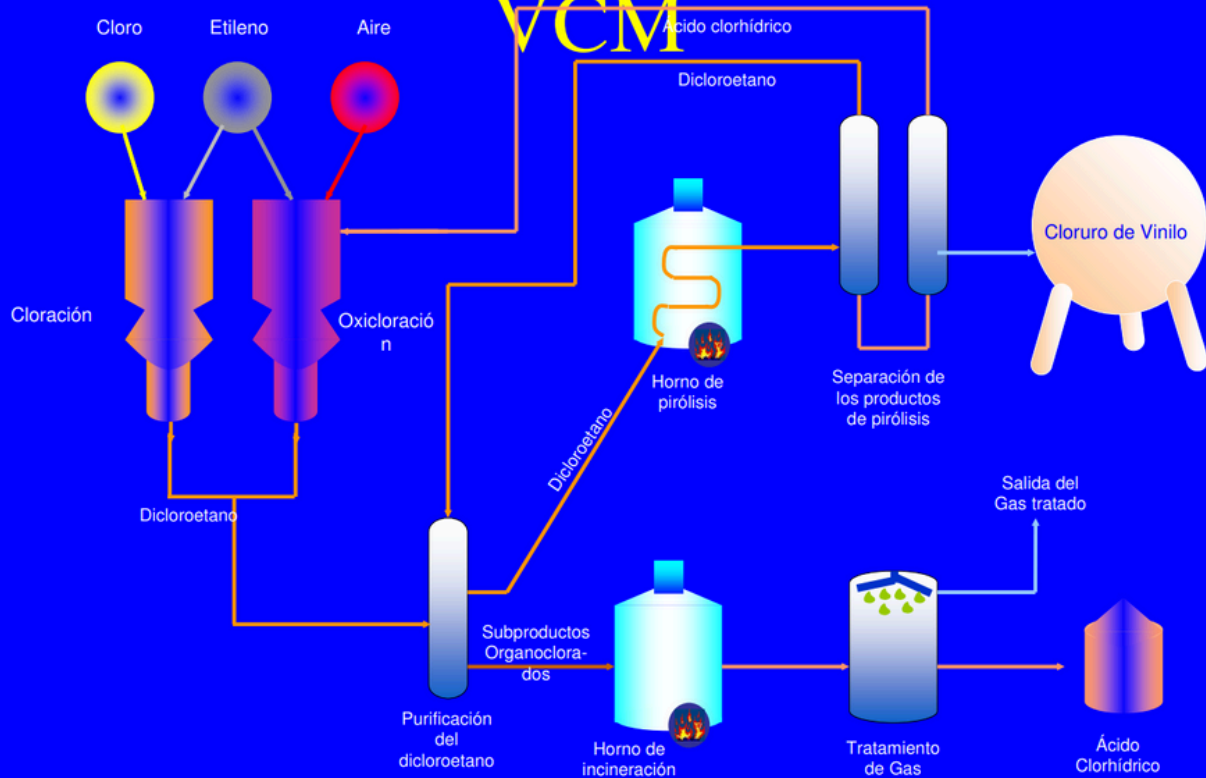
Norma IRAM 13326 : 1992 Tubos de Poli (Cloruro de Vinilo) (PVC) no plastificado para ventilación, desagües pluviales y cloacales.

Estos tres ejemplos de productos normalizados nos muestran que los requerimientos de los compuestos de PVC están determinados por la aplicación del producto final.



Esquema de Producción del

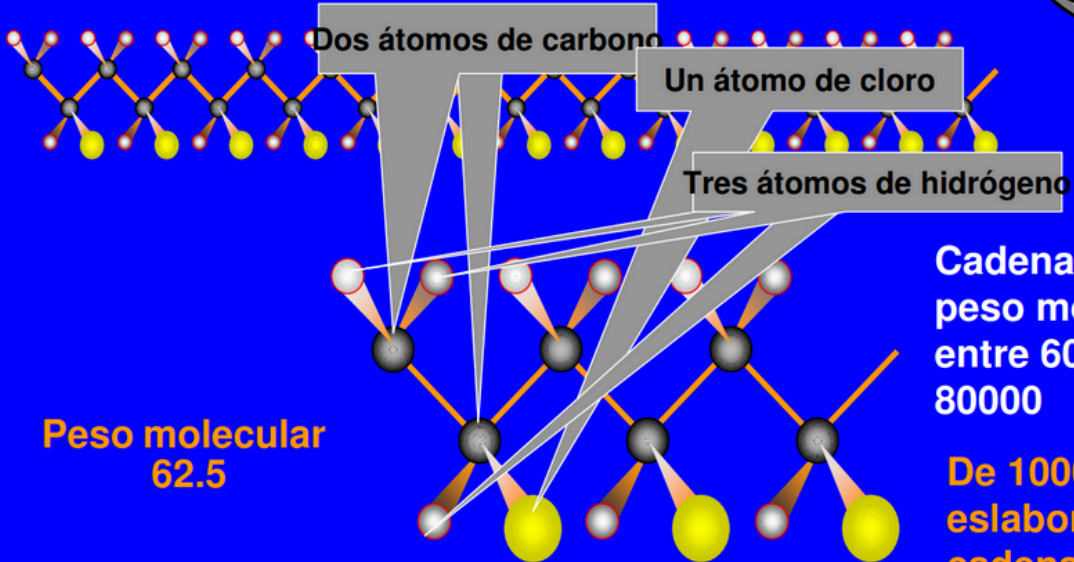
VCM



¿Qué es el PVC?

Cloruro de polivinilo

PVC



Esquema de Producción del PVC

