

Determinación de la estabilidad térmica de compuestos de policloruro de vinilo con el método Rancimat

ANTONIO DOMÍNGUEZ TELLO

RESUMEN

Se estudia la aplicación del método Rancimat para la determinación analítica de la estabilidad térmica de compuestos de PVC, basado en el test de Swift, como método de análisis aplicable tanto en laboratorios de control de calidad de fábrica, como en laboratorios de aplicaciones para el diseño de formulaciones. Se intercomparan los métodos Rancimat y Metrastat ensayando dos tipos de formulaciones de compuestos de PVC rígido para envases, estabilizadas con mercaptida de estaño y estearato de calcio y cinc, evaluando los factores que intervienen en la metodología analítica así como su repetibilidad y correlaciones.

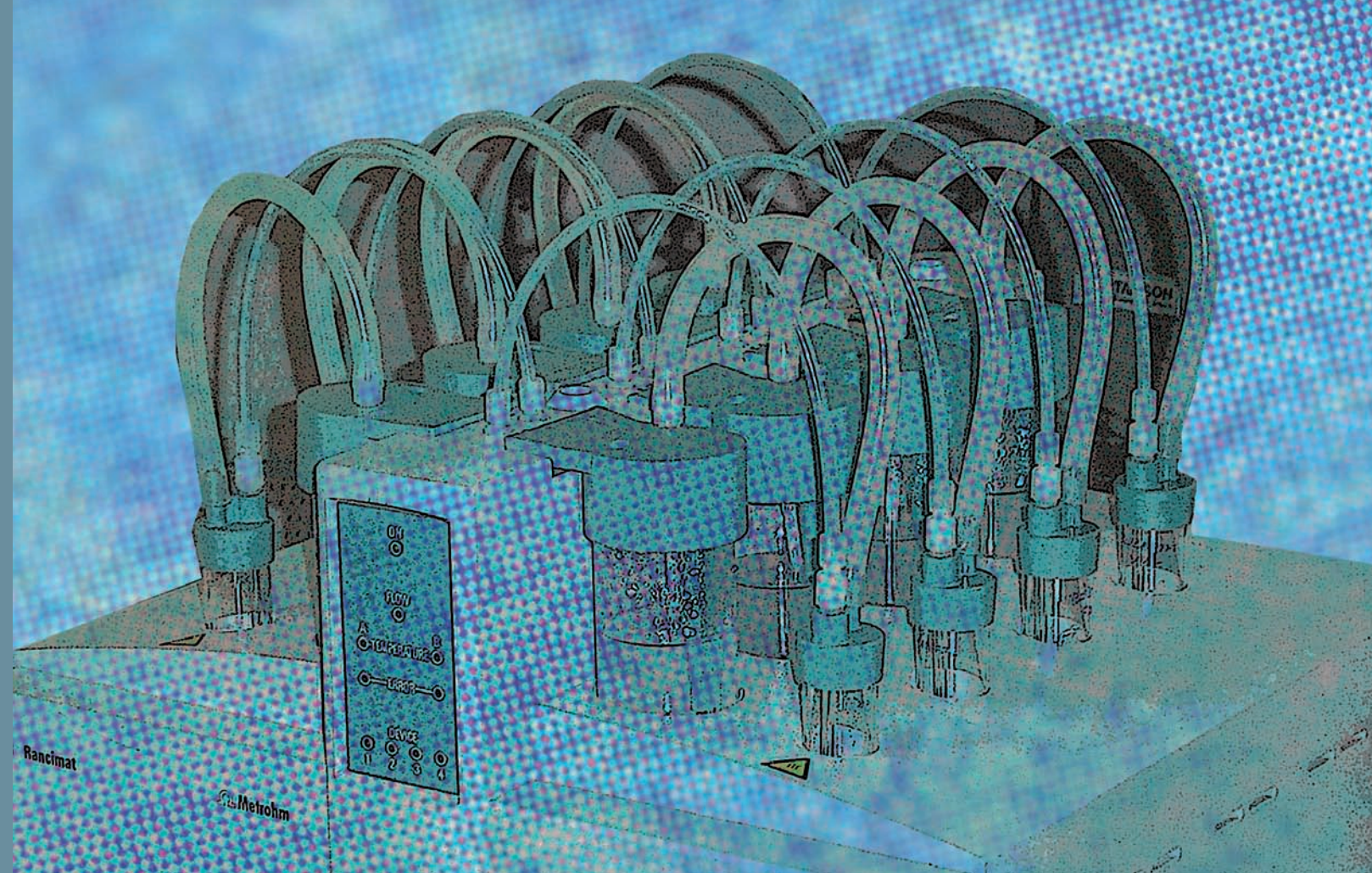
Introducción

El PVC (policloruro de vinilo) es un polímero de gran versatilidad a pesar de su reducida estabilidad térmica y alta viscosidad de fundido, limitaciones que impiden su empleo directo en máquinas de transformación, para lo que se requiere la mezcla de la resina del polímero con aditivos; esta mezcla se denomina "compuesto de PVC". Las proporciones de los diferentes aditivos en la mezcla se expresan en la "fórmula". Cada fórmula se diseña como un traje a medida específico para la aplicación concreta demandada por el cliente en función de las propiedades del artículo a obtener y de las características de la máquina de transformación. El diseño de la fórmula consiste en la definición de los aditivos que han de intervenir y sus proporciones sobre la resina de PVC, así como la definición de las condiciones de mezclado y de transformación, todo ello con el objetivo de aportar al producto final las características singulares requeridas para la aplicación. Los principales aditivos son: estabilizantes (aportan estabilidad térmica en la transformación del polímero), modificadores de impacto (resistencia), lubricantes internos (fluidez en la transformación), lubricantes externos (acabado superficial), ayudantes de procesado (geli-

ficación, densidad, peso), plastificantes (flexibilidad), filtros UV (propiedades ópticas), pigmentos y colorantes (color), cargas (opacidad).

Para la fabricación de un determinado artículo –bote, perfil, film, tubería...– se requiere la conjugación de los efectos aportados por los diferentes aditivos que intervienen en la fórmula del compuesto. Si bien todos son necesarios, los estabilizantes térmicos podrían destacarse especialmente, ya que confieren al polímero la resistencia térmica suficiente para su procesado por extrusión-soplado, biorientación o calandrado a temperaturas de hasta 190 °C. Los estabilizantes térmicos aportan además resistencia frente a la radiación solar evitando el amarilleamiento por degradación. El tipo de estabilizante térmico etiqueta la familia de formulación del compuesto, denominándose "fórmula de Sn" a las estabilizadas con mercaptida de Sn, "fórmula de Ca-Zn" estearatos de Ca y Zn, etc.

Se podría afirmar que el estabilizante es el único ingrediente indispensable en una fórmula de compuesto de PVC. Es el único aditivo con el que la matriz polimérica de PVC reacciona durante la fabricación del compuesto y su procesado, y continuará reaccionando en cierta forma durante la vida útil del producto,



retardando su degradación por efectos del calor y la luz.

Desde el punto de vista práctico la estabilidad térmica es proporcional a la resistencia a la degradación del compuesto por la acción de la temperatura durante la transformación y de las condiciones ambientales durante su uso. Una fórmula con baja estabilidad térmica producirá un producto transformado con puntos negros, burbujas e incidirá en costes de transformación por paradas de proceso, mantenimiento, limpiezas de cabezales y husillos. La baja estabilidad térmica en un producto elaborado produce amarilleamiento y deterioro general, afectando a la resistencia a impacto, aspecto, textura, migración, etc., de lo que puede deducirse la gran importancia de la determinación analítica de la estabilidad térmica en el control de calidad durante la fabricación de los compuestos de PVC y en el desarrollo de las formulaciones.

Entre los diferentes métodos para el análisis de la estabilidad térmica de compuestos de PVC se ha utilizado el “rojo Congo” (UNE 53-146-78) basado en el desprendimiento de ClH durante la descomposición térmica del polímero. Este método es rápido y efectivo, adaptándose a compuestos en forma de mezcla seca o

granza con buena repetibilidad; sin embargo, presenta una reducida sensibilidad en fórmulas con bajos valores de estabilidad requiriendo atmósfera controlada (luz y corrientes de aire), lo que supone una dificultad adicional. El método que más se asemeja al comportamiento real del compuesto durante su transformación es el de la “Estufa Metrastat” (figura 1) basado en la aportación de calor a la muestra a analizar en forma de lámina extrusionada sobre mezclador de cilindros. Las láminas se fijan sobre una plancha que se desplaza en el interior de una estufa sobre un foco de calor a velocidad y temperatura constante. El resultado de estabilidad térmica es el tiempo medido en minutos en que se comienza a apreciar ennegrecimiento por degradación. Modernamente la degradación de la muestra puede medirse con la ayuda de análisis computerizado de imagen. El método Metrastat se asemeja a las condiciones reales de transformación del compuesto, permitiendo establecer un paralelismo visual entre el aspecto de la placa de ensayo y la degradación del compuesto durante su transformación en el interior de la máquina. Permite realizar ensayos comparativos de diferentes compuestos analizando la estabilidad térmica así como el análisis

de la evolución del amarilleamiento. Presenta el inconveniente de una reducida repetibilidad al afectar a las condiciones de fabricación de la lámina de ensayo (temperatura, velocidad y espesor de la placa) así como al ajuste de temperatura y tiraje de la estufa. Por ello es recomendable contrastar cada serie de ensayos con un compuesto patrón en forma de lámina, así como el seguimiento del proceso analítico mediante gráficos de control. Existen otros métodos de determinación de la estabilidad térmica –químicos y físicos–, si bien los dos más empleados son los que se han expuesto. La elección de un método u otro depende de la naturaleza de la fórmula –estabilizante, plastificante, cargas, opacidad o transparencia–, del valor de estabilidad térmica, de las condiciones del laboratorio, de los tiempos disponibles entre fabricación y expedición, de la magnitud de estabilidad a analizar, etc.

Planteamiento del estudio. Material y metodología

El método Rancimat se emplea para la determinación de la estabilidad térmica de aceites y grasas, aspecto relacionado con la oxidación y enranciamiento. El método se fundamenta en el test de Swift, donde los gases generados en la degra-

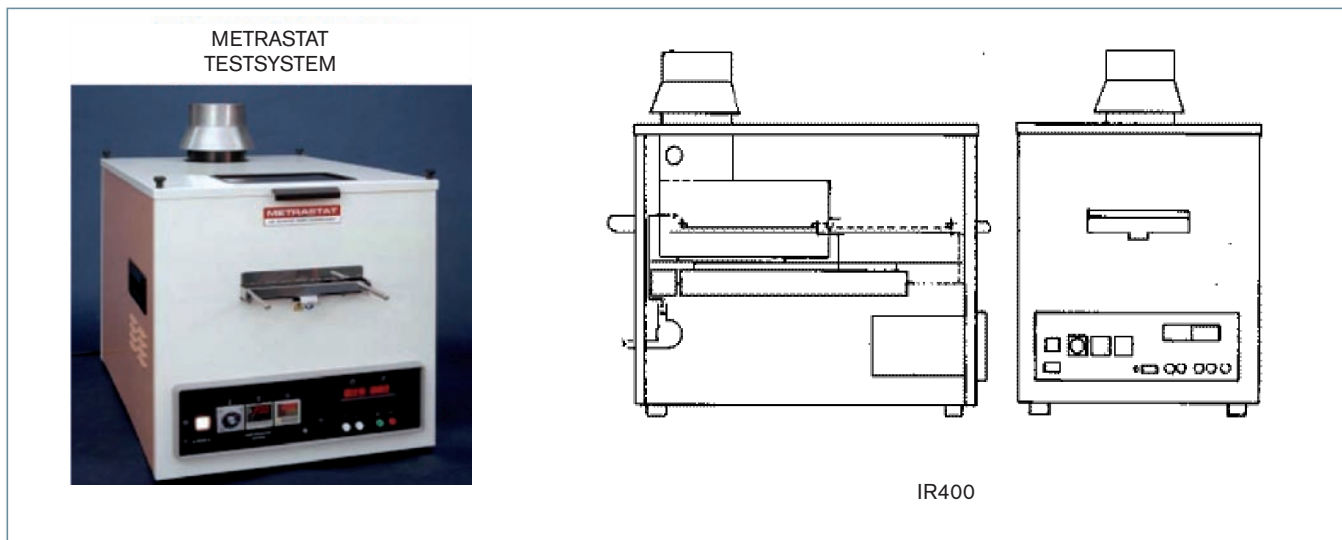


Figura 1. Método Metrastat. Estufa Metrastat Testsystem.

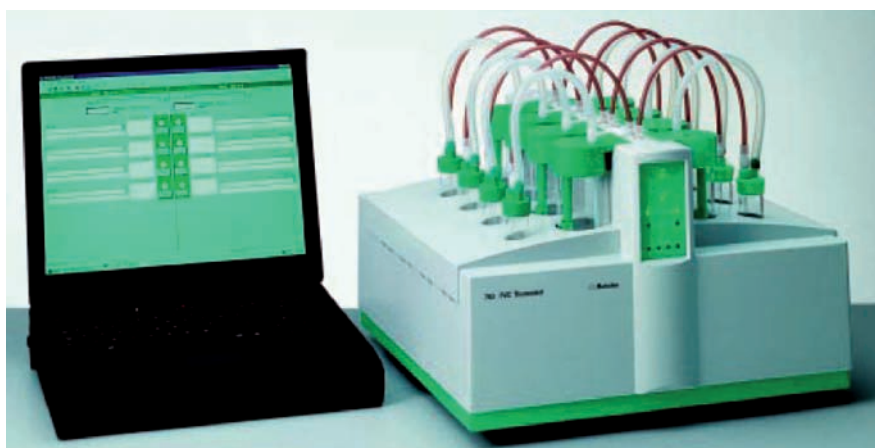


Figura 2. Método Rancimat. Modelo 763 PVC Thermomat.

dación de la muestra por acción del calor, son vehiculados con aire seco y filtrado, recogidos en un recipiente que contiene agua destilada. El gas de degradación se hace borbotear sobre el agua disolviéndose y modificando la conductividad de la solución, que se registra en continuo en función del tiempo a temperatura constante. El equipo cuenta con una unidad de reacción con bloque calefactor metálico que puede regularse a temperaturas entre 50 y 220 °C. La unidad de control calcula e imprime el gráfico de valores de tiempo de inducción, tiempo de estabilidad y, en su caso, cambio de conductividad.

El método puede aplicarse a todos aquellos productos que se descompongan por la acción del calor y/o del aire generando compuestos volátiles solubles en agua y aumentando la conductividad de la disolución. El PVC y sus compuestos cumple esas condiciones, por lo que

su estabilidad puede ser analizada por el método Rancimat.

Para el estudio se empleó un equipo Rancimat 679 de Metrohm suministrado por Gomensoro, estufa Metrastat, mezclador de cilindros Guix, mezcladora Papenmeier de laboratorio, balanza de precisión 0,001g y material fungible.

Se seleccionaron dos fórmulas de compuesto de PVC rígido:

1. SH 701 fórmula "seca y austera" estabilizada con mercaptida de Sn para envases de botellería transparente cristal.

2. SE 801, fórmula de mayor plasticidad estabilizada con estearatos de Ca y Zn, y aceite de soja epoxidado, de mayor estabilidad que la primera destinada a envases de botellería transparente celeste.

El método más empleado y valorado en el sector es el método Metrastat, por lo que se tomó como referencia comparándose Metrastat-Rancimat.

El método Rancimat está basado en el método de Hadorn y Zürcher o test de Swift. El equipo lleva a cabo automáticamente el procesado y análisis de los valores experimentales registrados. Hay tres modos de evaluación de la curva obtenida:

1. *Modo de evaluación 1:* Determinación del "tiempo de inducción".

El tiempo de inducción es el tiempo necesario para alcanzar el punto de ruptura de la curva (punto de mayor curvatura). Es el punto de intersección de las dos partes rectas extrapoladas de la curva $k = f(t)$.

2. *Modo de evaluación 2:* Determinación del "tiempo de estabilidad".

Es el tiempo necesario para alcanzar un cambio de conductividad preseleccionado Δk . Es el método utilizado para caracterizar la estabilidad térmica del PVC de acuerdo con la norma DIN 53381. Según esta norma, el $\Delta k = 50 \mu S/cm$. En esta forma de evaluación no es necesario introducir tiempo de espera.

3. *Modo de evaluación 3:* Determinación del cambio de conductividad en el intervalo de tiempo preseleccionado.

Resultados y discusión

Se han estudiado los siguientes aspectos:

1. Correlación temperatura-tiempo de estabilidad en fórmulas Sn y Ca-Zn.

2. Influencia de la cantidad de muestra sobre el tiempo de estabilidad.

3. Influencia de la forma física del compuesto (*Mezcla seca - Granza - Lámina o placa*) sobre el resultado de tiempo de estabilidad

4. Repetibilidad del método Rancimat en compuestos de PVC Ca-Zn y Sn. Gráfico de control.

5. Correlación entre el tiempo de estabilidad Rancimat y la estabilidad térmica estática metrastat.

6. Influencia de los aditivos sobre el tiempo de estabilidad.

7. Tiempos de análisis Rancimat - Metrastat.

Para el estudio de cada aspecto se analizaron cinco muestras dobles, tomando como valor resultado de tiempo de estabilidad el valor medio de las medias de las muestras.

Correlación temperatura - tiempo de estabilidad en fórmulas Sn y Ca-Zn

Las temperaturas de ensayo estudiadas fueron 190 °C, 195 °C y 200 °C.

Se verifica que la temperatura de ensayo es inversamente proporcional al resultado de tiempo de estabilidad (figuras 4 y 5).

En todos los casos estudiados la función estabilidad(E)-temperatura (T) para el intervalo de temperaturas 190-200 °C responde a una recta (tabla 1).

El rango de temperatura más adecuado para el análisis se encuentra entre 195 °C y 190 °C. Temperaturas más elevadas (200 °C) dan como resultado tiempos de estabilidad e inducción demasiado cortos sobre todo en fórmulas Ca-Zn, produciendo una degradación rápida con pendiente de conductividad demasiado brusca, lo que impide el cálculo del punto de inflexión. Al bajar la temperatura de ensayo aumenta el tiempo de estabilidad y por tanto disminuye la velocidad de respuesta del análisis.

Influencia de la cantidad de muestra sobre el resultado de tiempo de estabilidad.

Se ha estudiado la influencia de la cantidad de muestra sobre el resultado del tiempo de estabilidad en una fórmula Sn a 195 °C. Las cantidades de muestra estudiadas han sido 0,4 g, 0,3 g y 0,2 g ± 0,001g. No se ha considerado el caso de 0,5 g por exceder el volumen de la cubeta con compuestos fabricados a partir de resinas de PVC en suspensión.

Tanto el tiempo de estabilidad como el tiempo de inducción varían con la can-

Tabla 1.

Tiempo de inducción	Evaluación 1
Fórmula Sn	$E = -0,0226 T + 4,791$
Fórmula Ca-Zn	$E = -0,0112 T + 2,386$
Tiempo de estabilidad	Evaluación 2
Fórmula Sn	$E = -0,0321 T + 6,76$
Fórmula Ca-Zn	$E = -0,0106 T + 2,277$

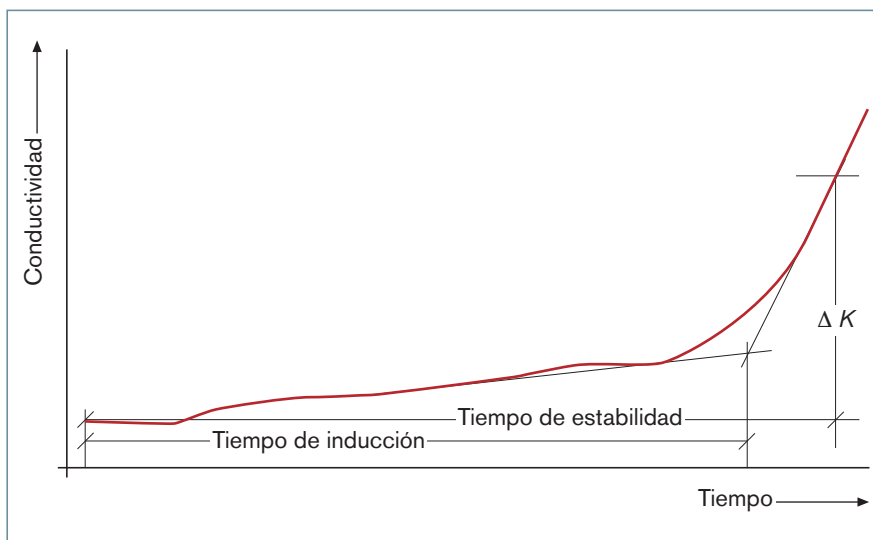


Figura 3. Curva $k = f(t)$. Tiempo de estabilidad y tiempo de inducción.

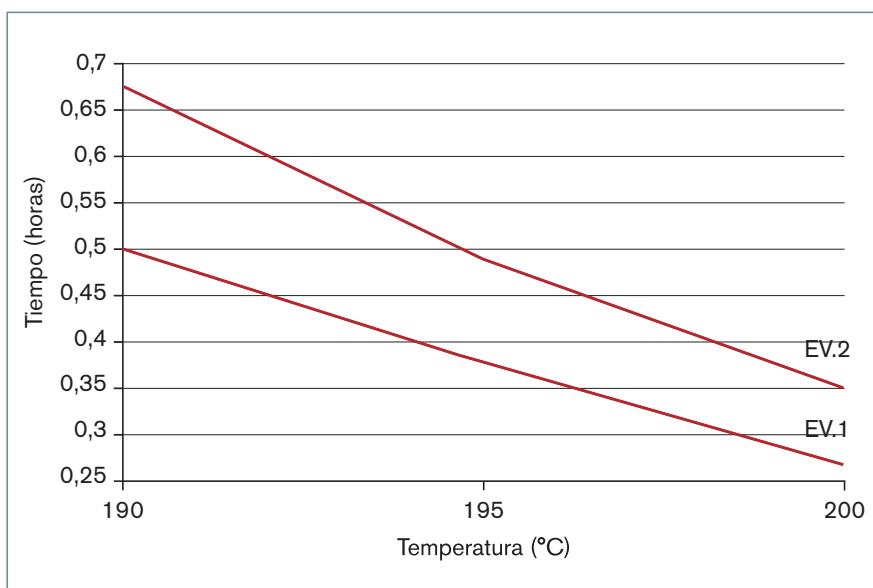
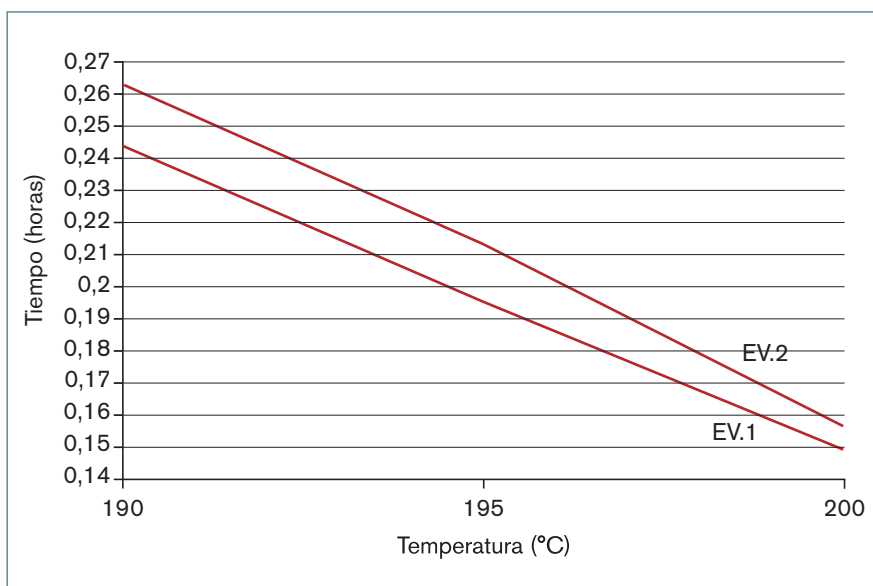


Figura 4. Correlación estabilidad-temperatura en fórmula Sn.

Figura 5. Correlación estabilidad-temperatura en fórmula Ca-Zn



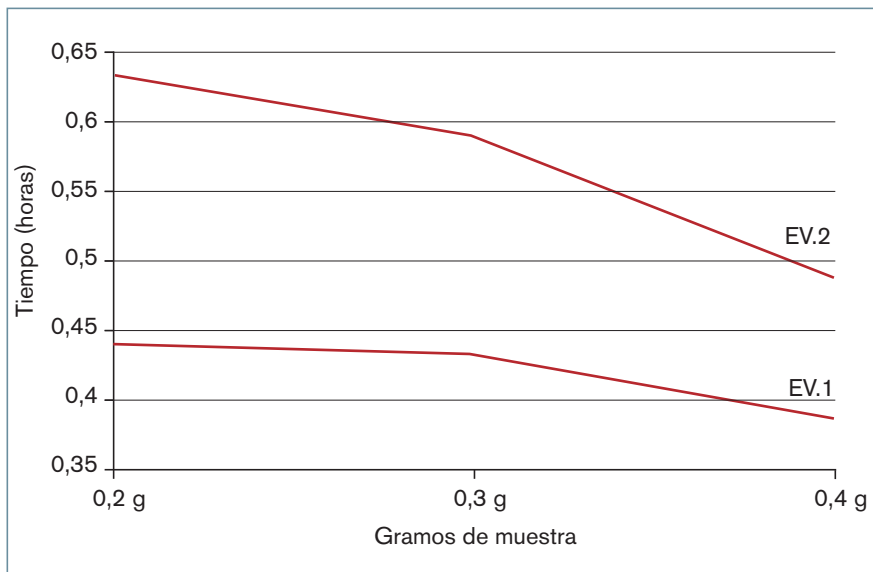


Figura 6. Influencia del peso de la muestra en el resultado de estabilidad.

idad de muestra introducido en el tubo de reacción. Por ello, es necesario establecer un peso de muestra fijo para la realización de los ensayos comparativos. Según los resultados obtenidos, puede considerarse la opción de $0,4 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ como la más adecuada. La cantidad de muestra óptima ha de definirse en función de la densidad aparente del compuesto y de la forma en que se presente.

Influencia de la forma física del compuesto (mezcla seca-granza-lámina o placa) en el resultado de tiempo de estabilidad

Se ha estudiado la influencia que tiene la presentación física de la muestra de compuesto de PVC sobre el resultado de

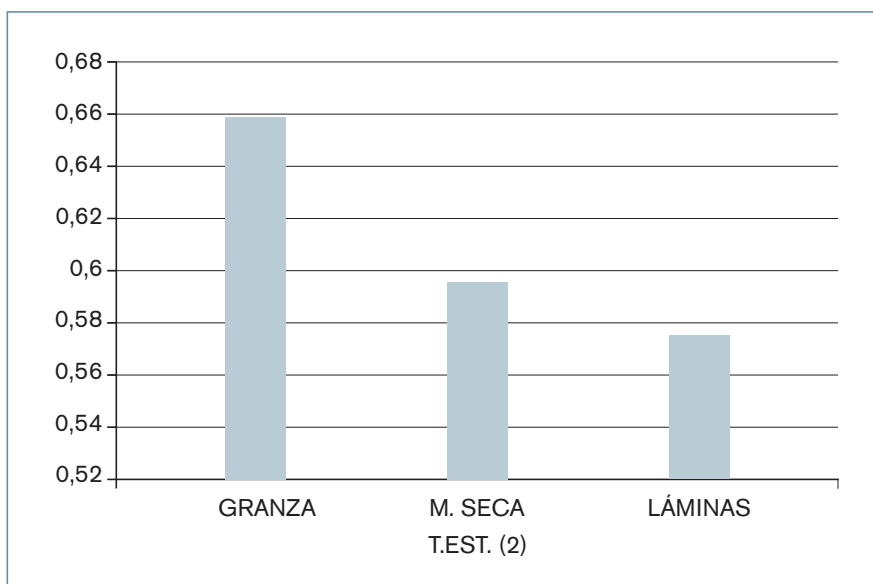
tiempo de estabilidad (EV.2). Las opciones de forma física estudiadas fueron: 1: mezcla seca (compuesto de PVC fabricado en mezcladora Papenmeier en polvo); 2: granza del mismo compuesto; 3: lámina o placa (preparada según DIN 53381) cortadas en trozos de 2 a 4 mm de longitud con 0,4 mm de espesor.

El estudio se hizo a $195 \text{ }^\circ\text{C}$ tomando 0,4 gramos de muestra.

Los resultados numéricos obtenidos se muestran gráficamente:

Se demuestra que la forma física de la muestra de compuesto a analizar tiene una clara influencia sobre el resultado de la medida del tiempo de estabilidad Rancimat. Parece relacionado con la superficie de contacto del compuesto. Así la

Figura 7. Influencia de la forma de presentación de la muestra sobre el resultado de estabilidad.



mezcla seca o polvo tiene mayor superficie de contacto al calor que la granza, por lo que se degradará con mayor facilidad generando ácido clorhídrico en su descomposición, resultando un menor tiempo de estabilidad. En el caso de las láminas, el resultado tendría que ser similar a la mezcla seca, sin embargo, resulta menor debido a la degradación térmica sufrida por el compuesto en la propia fabricación de la lámina.

Dado que la forma física influye sobre el resultado del tiempo de estabilidad, no podrá compararse la estabilidad Rancimat de una mezcla seca con la de ese mismo compuesto tras su granceado, siendo necesario definirse una opción de "forma de muestra" para la realización de ensayos comparativos de control de calidad.

Repetibilidad del método Rancimat

Se entiende la repetibilidad de un método analítico como una medida de la dispersión de los resultados obtenidos al ser aplicado repetidas veces sobre una misma muestra y con las mismas condiciones de trabajo. Puede venir dada por la desviación típica de los replicados y permite conocer la precisión de los valores obtenidos para una probabilidad dada expresada por su error en porcentaje o por sus límites de confianza. Los valores pueden ser determinaciones individuales o medias de determinaciones replicadas.

Se realizaron 19 determinaciones en muestras dobles ($T: 195 \text{ }^\circ\text{C}$; $0,4 \text{ g}$) sobre diferentes compuestos estabilizados en su mayoría con Sn, calculando por mínimos cuadrados la correlación existente entre magnitud de la media de las dos determinaciones y su desviación estándar, resultando la siguiente ecuación:

$S = 0,05419 E - 0,1717$ que, pasado por el origen, resulta: $S = 0,0474 E$, con un coeficiente de correlación $r = 0,528$ lo que indica correlación positiva. Aplicando los límites de confianza $= \pm t * s = \pm t * 0,0474 E$; el valor de t para 17 grados de libertad y para una probabilidad del 5% es de 2,11, por lo que resulta para límites de confianza (95%) $= \pm 2,11 * 0,0474 E = \pm 0,1E$, que implica un error máximo en el 95% de los casos del 10% del tiempo de estabilidad encontrado –para determinaciones individuales–. Para determinaciones en muestras dobles los límites de confianza para el 95% serán $de = (0,1 / \sqrt{2}) * E = \pm 0,0707 E$, siendo el error de medida del $\pm 7,07\%$.

La desviación típica de la repetibilidad puede utilizarse como criterio de aceptación-rechazo por valores anorma-

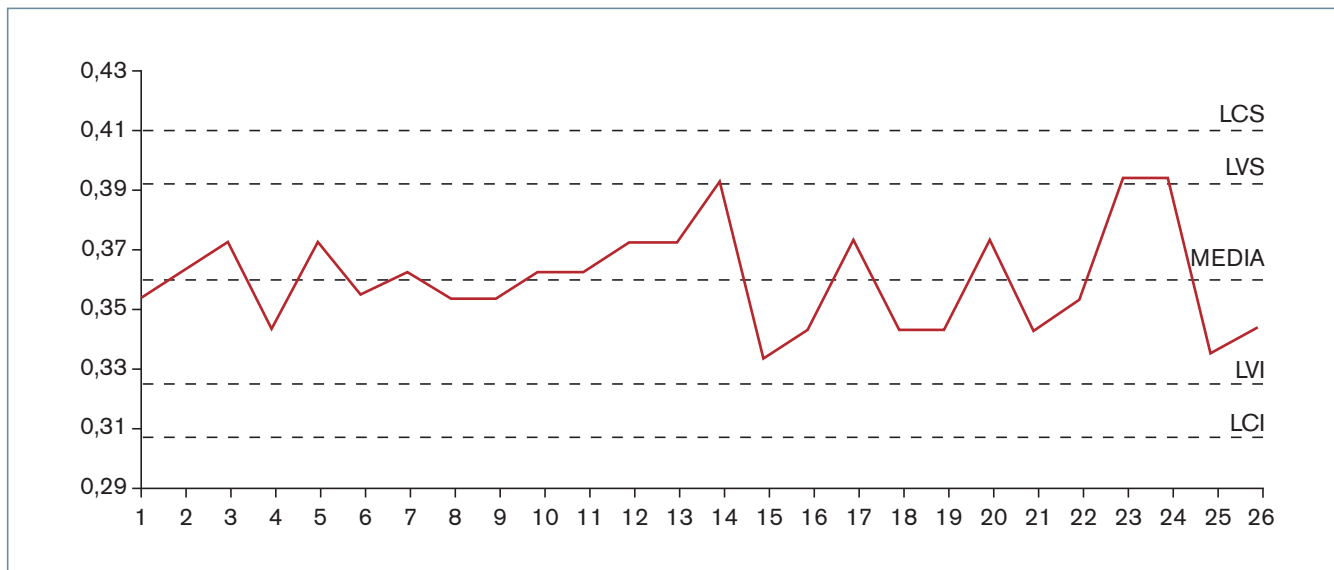


Figura 8. Gráfico de control.

les, resultando que en determinaciones con muestras dobles para una probabilidad del 1%, una diferencia entre los dos valores individuales resultantes superior a $t * s * \sqrt{2} = \pm 0,19 E$ debe rechazarse.

Gráfico de control

Se realizaron 26 determinaciones individuales de tiempo de estabilidad a 195 °C, 0,4 g sobre un compuesto estabilizado con mercaptida de estaño, fijado como patrón, construyéndose un gráfico de control, válido para el seguimiento del equipo Rancimat introduciendo un patrón de *channels* diferentes, cada vez que se utilice el equipo en esas condiciones.

Correlación tiempo de estabilidad Rancimat - estabilidad térmica estática Metrastat

Se realizaron 18 determinaciones (en muestras dobles) de estabilidad térmica estática en Metrastat y de tiempo de estabilidad en Rancimat, estudiando la ecuación de regresión y el coeficiente de correlación entre ambos métodos.

Las condiciones de trabajo fueron:

Metrastat

Temperatura ensayo Metrastat: 185 °C

Temperatura mezclador de cilindros para fabricación de placa: 195 °C.

Separación de cilindros: 0,4

Tiempo de permanencia en cilindros: 1,5 minutos.

Rancimat

Temperatura ensayo Rancimat: 195 °C.

Cantidad de muestra: 0,4 g.

Caudal de aire: 7-9 litros/h.

Ecuación de la recta de regresión:

$$y = 0,37143 x - 0,8896,$$

donde:

y = tiempo de estabilidad (Rancimat), en minutos.

x = estabilidad estática (Metrastat), en minutos.

$r = 0,9244$, que indica una muy buena correlación entre los métodos estudiados.

La correlación obtenida entre los métodos Metrastat y Rancimat dentro de un grupo de compuestos (estabilizados con Sn) es muy buena, dando un coeficiente de correlación muy próximo a 1.

Sin embargo, resulta curioso que las fórmulas estabilizadas con Ca-Zn arrojen tiempos de estabilidad en Rancimat más bajos que las de Sn, en contra de lo que ocurre en el método Metrastat y en la aplicación real de transformación del compuesto.

Esto parece indicar que los resultados obtenidos para cada familia de compuestos no pueden extrapolarse al comportamiento de otras familias, siendo necesario un estudio de correlación para cada familia en particular.

Influencia de los aditivos sobre el tiempo de estabilidad

Se da la paradoja de que el tiempo de estabilidad de un compuesto Ca-Zn resulta menor que el de un compuesto Sn; esto puede relacionarse con el efecto que los aditivos –*lubricantes externos, internos, aceites, coestabilizantes, plastificantes, etc.*– presentes en una fórmula Ca-Zn producen sobre la disolución del depósito de medida, al desprenderse por degradación al calentamiento una serie de productos orgánicos volátiles solubles que ayudan al cambio de conductividad de la disolución –es el caso de volátiles

desprendidos en la degradación de aceites (ácido valérico, fórmico, etc)–.

El efecto que los aditivos tienen sobre la estabilidad térmica es bien conocido por los fabricantes de compuestos de PVC, ya que en el desarrollo de formulaciones se trabaja sobre dichas interacciones.

Se analizaron dos muestras dobles conteniendo los aditivos que intervienen en un compuesto Ca-Zn, sin la resina base de PVC. El valor de la conductividad obtenido en cada punto de la gráfica debería resultar el valor obtenido con el compuesto menos el valor del PVC puro en ese punto, según la ley de Kohlrausch de independencia de movilidades iónicas $-(\lambda_{AB} = \lambda_A + \lambda_B)$ –. Los resultados de este ensayo no han podido ser comprobados, al obtenerse para los aditivos una curva de conductividades poco definida con varias crestas y valles sin que haya podido establecerse un tiempo de estabilidad definido. No obstante, parece claro que existe una interacción de los aditivos –especialmente los más volátiles– sobre el tiempo de estabilidad del compuesto de PVC y que la degradación de los mismos se produce en diferentes fases dependientes de la temperatura.

Tiempos de análisis métodos

Rancimat - Metrastat

Se estudiaron comparativamente los tiempos necesarios para la realización de los análisis, incluyendo la preparación de las muestras y del equipo, sobre una fórmula en mezcla seca estabilizada con Sn. Las temperaturas de ensayo han sido 195 °C en Rancimat y 185 °C en Metrastat.

	METRSTAT	RANCIMAT
Tiempo de respuesta	120 min.(a)	73 min.(b)
Tiempo de preparación de la muestra.	10 min. (c)	2 min.(d)
Tiempo de preparación del aparato.	0 min.	5 min. (e).
Tiempo de medida de los resultados.	5 min.(f)	0 (g)
Total tiempo de análisis.	135 min.	80 min.
Tiempos indirectos.		
Tiempo de limpieza del material.	0 min.	30 min (h)
Reactivos / productos empleados.	NO	SÍ (i)
N.º de muestras posibles en paralelo.	12	6

(a) Tiempo necesario para análisis: 2 horas. Aunque el resultado sea inferior a 2 horas es necesario esperar ese tiempo.
(b) Tiempo medio de determinaciones sobre fórmulas Sn.
(c) Tiempo de fabricación de la placa en el mezclador de cilindros + corte de probetas + colocación de placas sobre la plancha.
(d) Pesada con precisión 0,001 de la cantidad de muestra.
(e) Tiempo de medida del agua en probeta + introducción del agua en recipiente de medida + montaje del material de vidrio + colocación de pinzas + pulsado del teclado.
(f) Enfriar probetas + sacar probetas + colocación sobre papel regla + medida.
(g) Resultado automático.
(h) Tubo : 15 min introducido en un baño a 90 °C con detergente RBS + sacar y limpiar tubo, depósito en reactor y tubo sifón: limpieza con RBS, acetona y agua; secado en estufa a 120 °C.
(i) Detergente RBS + acetona + agua destilada.

Tabla 2. Resultados comparativos de tiempos de análisis.

Conclusiones

1. La temperatura de ensayo es inversamente proporcional al resultado de tiempo de inducción y de estabilidad *–menor tiempo de degradación al aumentar la temperatura de ensayo–* comportándose de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Tabla 3).

La temperatura de ensayo es un parámetro de evidente importancia en el análisis de la estabilidad térmica, siendo necesario fijarla de acuerdo a la naturaleza de las fórmulas a analizar. Se ha observado que a 200 °C la fórmula Ca-Zn estudiada tiene una rápida degradación no pudiéndose medir la tangente a la curva de conductividad en el punto de inflexión, por lo que es conveniente bajar al menos a 195 °C para obtener un resultado de estabilidad fiable. Este comportamiento es atípico, ya que la fórmula Ca-Zn estudiada tiene una mayor estabilidad térmica estática Metrstat que la de Sn; esto puede deberse a la influencia de los aditivos líquidos de la fórmula en su degradación térmica. Otros condicionantes para la fijación de la temperatura de ensayo son el tiempo de respuesta, la pre-

cisión y repetibilidad. A medida que se disminuye la temperatura de ensayo, dichos aspectos empeoran, aumentando el tiempo de respuesta y disminuyendo la precisión y repetibilidad al hacerse mas plana la curva de conductividad marcándose menos el punto de inflexión. Por tanto, según los resultados obtenidos, se estima que la temperatura de ensayo idónea es de 195 °C.

2. La cantidad de muestra afecta significativamente al resultado de estabilidad siendo necesario definir una cantidad estándar para el análisis de forma que se puedan obtener resultados fiables y repetitivos para su empleo en control de calidad. En el estudio realizado se comprueba que la cantidad de muestra ha de ser inferior a 0,5 gramos por limitaciones del volumen de cubeta. A medida que se baja la cantidad de muestra aumenta el resultado de estabilidad al ser menor la generación de gases y, por tanto, la afección a la conductividad de la solución. Según los resultados obtenidos puede destacarse el valor de 0,4 g de muestra como el más adecuado.

3. La forma del compuesto de ensayo también afecta significativamente al resultado de estabilidad Rancimat. Se comprueba que a mayor superficie de contacto con el foco de calor (menor granulometría) menor tiempo de estabilidad, observándose una velocidad de degradación mayor. El estudio de la estabilidad en láminas tiene un comportamiento anómalo quizá por la afección de

las condiciones de fabricación de la placa, dándose un valor de estabilidad menor que en mezcla seca y granza, quizá por la pérdida de estabilidad en el mezclador de cilindros –a alta temperatura– durante su proceso de fabricación. Por tanto, habría que establecer diferentes especificaciones de control para el análisis de la estabilidad Rancimat de mezcla seca o granza. El análisis de estabilidad Rancimat con láminas no parece ser recomendable, ya que no aporta ventajas teniendo mayor tiempo de preparación.

4. Se comprueba una adecuada repetibilidad del método si bien es mejor en forma de mezcla seca que en granza. El error del método es del $\pm 10\%$ del tiempo de estabilidad para determinaciones individuales y del $\pm 7,07\%$ para muestras dobles. El criterio de aceptación/rechazo del método nos lleva a valores de rechazo de $\pm 0,19 E$.

5. Se ha comprobado correlación positiva y bastante buena (r muy próximo a 1) entre los resultados de Metrstat y Rancimat comportándose de acuerdo a la ecuación: $y = 0,37143x - 0,8896$, siendo y = tiempo de estabilidad (Rancimat), en minutos; x = estabilidad estática (Metrstat), en minutos.

El coeficiente de correlación encontrado fue $r = 0,9244$.

6. Se aprecia una influencia de los aditivos sobre el tiempo de inducción y estabilidad por disolución de parte de los volátiles en la cubeta modificando la conductividad. Este efecto es más acusado en fórmulas Ca-Zn que contienen plastificantes líquidos. Este efecto puede tener su explicación en la volatilización por calentamiento de parte de los lubricantes externos, internos, aceites, coestabilizantes, plastificantes, etc. presentes en una fórmula Ca-Zn (ácido valérico, fórmico, etc).

Se intentó comprobar la ley de Kohlraush de independencia de movilidades iónicas $-(\lambda_{AB} = \lambda_A + \lambda_B)-$. El valor de la conductividad obtenido en la degradación térmica de la mezcla de aditivos sin polímero en cada punto de la gráfica tendría que coincidir con el valor del compuesto menos el del PVC puro en ese punto. Los resultados de este ensayo no han podido ser comprobados al obtenerse para los aditivos una curva de conductividades poco definida con varias crestas y valles sin que haya podido establecerse un tiempo de estabilidad definido. No obstante, parece comprobarse en el estudio que existe una interacción de los aditivos –especialmente los más volátiles– sobre el tiempo de estabilidad del

Tabla 3.

Tiempo de inducción	Evaluación 1
Fórmula Sn	$E = -0,0226 T + 4,791$
Fórmula Ca-Zn	$E = -0,0112 T + 2,386$
Tiempo de estabilidad	Evaluación 2
Fórmula Sn	$E = -0,0321 T + 6,76$
Fórmula Ca-Zn	$E = -0,0106 T + 2,277$

compuesto de PVC y que la degradación de los mismos se produce en diferentes fases dependientes de la temperatura.

7. Los tiempos de análisis son inferiores en Rancimat que en Metrastat. Sin embargo, la dificultad de Rancimat se encuentra en la limpieza del material de vidrio que requiere el empleo de detergentes no iónicos en baño a 90 °C, posteriormente acetona-agua y puede requerir un mayor empleo de mano de obra. El método Rancimat tiene un tiempo de respuesta menor que el Metrastat, por lo que puede ser adecuado en aquellos casos en que se necesita un resultado inmediato para actuar con rapidez, lo que ocurre en los controles sobre proceso durante la fabricación del compuesto de PVC. También puede considerarse un método adecuado para el control de calidad de productos terminados.

8. El método Metrastat proporciona una mayor información que el método Rancimat en aspectos tales como retención de color y forma de la degradación que son parámetros importantes para el control de calidad de los productos terminados y para el desarrollo de formulaciones.

9. El método Rancimat en la Evaluación 1 y 2 puede ser considerado válido para la determinación de la estabilidad térmica estática de compuestos de

PVC tanto para su empleo en control de calidad, controles sobre proceso y desarrollo de formulaciones.

Agradecimientos

Al equipo de trabajo de Compuestos Vinílicos de Elf Atochem Fábrica de Dos Hermanas: Norberto de Jesús, José Antonio López Guerra, Agustín Sañudo, Enrique Fernández, Salvador Rodríguez, José María Sabater, Ruperto Sánchez y Antonio Domínguez.

Bibliografía

- Gutiérrez Rosales F. Determinación de la estabilidad oxidativa de aceites de oliva vírgenes: Comparación entre el método del Oxígeno Activo (A.O.M.) y el método Rancimat. Instituto de la Grasa y sus Derivados (C.S.I.C) Sevilla. Revista Investigación Vol.40 Fasc. 1 (1.989).
- Läubli, W. and Bruttel, P.A. Determination of the oxidative stability of Fats and Oils: Comparison between the Active Oxygen Method and the Rancimat Method. J.Am.Oil Chemists' Soc. 63 (1.986) 792-794.
- Pere Cabré Cabré y Antoni Massó Masech. Determinación de la estabilidad oxidativa a la oxidación de aceites y grasas por el método Rancimat. Maso Analítica, S.A. Barcelona 1992. Monografía Metrohm.
- Instructions for use 679 Rancimat. Metrohm.
- Harold F. Walton y Jorge Reyes. Análisis químico e Instrumental Moderno. Editorial Reverté, S.A. 1978.
- George C. Canavos. Probabilidad y Estadística. Aplicaciones y Métodos. Ed. Mc.Graw-Hill. 1992.
- J. Millán, G. Martínez, P.Tiemblo y J.M.Gómez Elvira. Interacción PVC-Aditivos. Verificación por el comportamiento en Degradación Térmica. CSIC. Reun. Internacional sobre Aditivos y Modificadores de Polímeros. Aditivos 91.

- L. Mascia. Los efectos de los Aditivos en los Plásticos. Editorial Index.
- Krause/Lange. Introducción al análisis químico de los plásticos. Editorial Blume.
- J.San Román. Determinación de aditivos y cargas en polímeros mediante análisis termogravimétrico. Inst. Ciencia y Tecnología de Polímeros.
- J.Roses, Estabilizantes térmicos para PVC. Ciba-Geigy (Suiza). Conferencia Aditivos 91. Inst. Ciencia y Tecn. Polímeros.
- L.B.Carrete y G.M.R. Mur. Calcium/Zinc and Baryum/Zinc Stabilizing system for PVC. Rhome Poulenc Recherches (Francia) Conferencia Aditivos 91.

AUTOR

Antonio Domínguez Tello
adtello@giahsa.com


Ingeniero técnico en Química Industrial (UHU), Máster Of. Univ. Tecnología Ambiental (UHU), Máster Calidad, Medio Ambiente y Salud (UNED). Experiencia profesional: En la actualidad Jefe de Producción en GIAHSA –Gestión Integral de Aguas Costa de Huelva–. Inició carrera profesional como Jefe de Turno Fabricación en Nestlé. Seguidamente en Elf-Atochem España, fábrica Dos Hermanas, desempeñando puestos de Jefe de Laboratorio Control/Aplicaciones, Responsable de Medio Ambiente y Calidad. Trabaja en el ejercicio libre de la profesión y ha proyectado y dirigido más de 200 proyectos.

Técnica Industrial

Tarifas de publicidad

Editor: Fundación Técnica Industrial
Consejo General de Colegios de Ingenieros
Técnicos Industriales de España
www.fundacionindustrial.org

Fecha de aparición: 1952

Tirada: 64.246 ejemplares
(controlados por ).

Difusión: 63.059 ejemplares de distribución directa por suscripción a colegiados a nivel nacional y otras suscripciones (incluye unos 1.500 de promoción y publicidad).

Periodicidad: bimestral (seis números al año).

Próximos números:
283 Octubre 2009, **284** Diciembre 2009,
285 Febrero 2010, **286** Abril 2010,
287 Junio 2010, **288** Agosto 2010.

Interior
de portada
3.100 €

Interior
contraportada
3.100 €

Contraportada
3.700 €

Página
interior color
2.300 €

1/2 página
vertical color
1.550 €

1/2 página
horizontal
color
1.550 €

1/4 página
color
625 €

- Por emplazamiento preferencial: recargo del 15%.
- La confección del material corre a cargo del anunciante.
- El material se entregará en soporte digital.
(en formato pdf cerrado o tif) en un CD con prueba de color en papel.
- Precios sin IVA.
- Se admiten publirreportajes y encartes (precios a determinar según características).