



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Caracterització de les resines de policlorur de vinil suspensió fabricat en Ercros S.A. per a la millora de la qualitat



Tutora acadèmica: Montserrat Diéguez
Tutor Empresa: Guillermo Badillo

Índex

RESUM:	3
OBJECTIUS:	4
INTRODUCCIÓ:	5
ERCROS S.A.:	5
PROCÉS PRODUCTIU:	6
CONEIXEMENTS PREVIS:	8
EXPERIMENTAL:	10
HIPÒTESI:	10
PER TROBAR AQUESTA POSSIBLE RELACIÓ ES VAN TRIAR TRES ANÁLISIS:	10
<i>Absorció de plastificant (APTA):</i>	10
<i>Determinació de la porositat:</i>	11
<i>"Fish-Eyes" en resines de PVC-S:</i>	13
RESINES PVC-S:	16
MOSTREIG:	21
RESULTATS I DISCUSSIÓ:	22
RESINES PLÀSTIQUES:	22
<i>E-650:</i>	22
<i>E-630:</i>	27
RESINES RÍGIDES:	30
<i>E-610:</i>	30
<i>E-631:</i>	35
<i>E-630P:</i>	38
CONCLUSIONS:	40
EXPERIMENTAL:	40
RESINES:	40
EXPERIMENTAL:	42
RESINS:	43
BIBLIOGRAFIA:	45
ANNEXOS:	46
E-650:	46
E-630:	47
E-630P:	47
E-610:	48
E-631:	49

Resum:

El contingut d'aquest informe es basa en l'estudi de les propietats d'una sèrie de resines de policlorur de vinil (PVC) fabricades al centre productiu de Ercros Vila Seca 2 amb l'objectiu de proporcionar informació d'interès per la posterior millora de la qualitat de les resines. Això és degut a la demanda d'alguns clients per millorar en alguns paràmetres.

Per assolir aquest objectiu el que s'ha plantejat és una caracterització mitjançant un conjunt de anàlisis fisicoquímics que es porten a terme al laboratori de qualitat, la diferència és que el principal paràmetre d'estudi és la mida de partícula pel que aquestes proves s'han realitzat separant cada resina per les mides marcades per les malles de tamisat. És el primer cop que es realitza aquest tipus de caracterització de les resines.

Com que l'acumulació de mostra és lenta, ja que cada tamisat es pot fer amb no més de 50 grams, s'ha realitzat un mostreig per períodes realitzant proves en cada un d'aquests per aconseguir que sigui representatiu en el temps assumint els problemes de producció i qualsevol imprevist que afecti a la qualitat.

Un cop recopilades totes les dades es va avaluar amb el departament d'I+D les possibles aplicacions sobre la millora de la qualitat de les resines.

The content of this document is based on the study of the properties from a series of polyvinyl chloride (PVC) resins manufactured in Ercros Vila Seca 2 production site. The main goal is to give information and data of interest for further study on the quality improvement.

To achieve this goal the planification is based on characterizing via a variety of physicochemical analysis that are carried on the quality control laboratory, the main difference is that the prime parameter of study is particle size, so the analysis were performed separating every resin by size following the mesh set available.

The fact that is only possible to separate 50 grams of sample each time and only one resin at a time made sampling a slow process, that's why it was planned to do three different periods of sampling doing the established analysis on each one, so it also is representative in time assuming manufacturing problems and any setback that affects final product quality. It is the first time that this type of characterization of resins has been carried out.

Once all the data is collected it was evaluated with the R&D team to find possible applications on the improvement of the resins quality.

Objectius:

Principalment aquest projecte es centra en la caracterització de les resines de policlorur de vinil (PVC) per aportar informació útil per al departament de I+D i producció i poder així intentar trobar punts de millora en la qualitat.

Més en detall dins de la caracterització hi ha l'objectiu d'intentar provar la hipòtesi de que existeix una relació directa entre la mida de partícula i els "Fish-Eyes", arrel de les noves aplicacions en plàstics de resines amb característiques per a productes rígids.

Per aconseguir els resultats desitjats el que es fa és un mostreig acumulant cada resina, separant cada una per mida de partícula, per així realitzar els anàlisis en cada un d'ells i poder corroborar de manera aïllada com afecten al comportament de la totalitat de la resina. Les proves que es realitzen són; absorció de plastificant (APTA), porositat, molins (FE), determinació del valor K, densitat i tamisat.

Introducció:

Ercros S.A.:

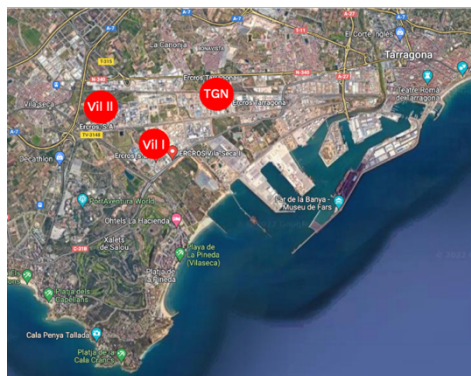
L'any 1989 es forma l'actual grup Ercros, amb els fonaments en la unió de S.A Cros (1904) i Explosivos Rio Tinto (ERT, 1972).

Amb el temps es van afegir altres centres fins a un total actual de 10, organitzats en 3 divisions segons l'àmbit que desenvolupen on tenim; farmàcia (Aranjuez), química intermèdia (Cerdanyola, Tortosa i Almussafes) i derivats del clor (Sabiñánigo, Monzón, Flix, Vila Seca 1, Vila Seca 2 i Tarragona).

En la totalitat del grup l'oferta de productes és molt gran però els que destaquen pel volum de vendes que representen són el PVC, la sosa càustica, poliols, formaldehid i ATCC (àcid tricloroisocianúric).

Ercros va generar l'any passat un total de vendes de 997 milions d'euros i té més de 2.000 clients al voltant de 95 països. La producció es ven principalment al mercat nacional, un 53% de les vendes es queden a empreses del territori. La resta representen les exportacions de les quals un 28% es fan dins de la Unió Europea i el 19% restant a països de la resta del món.

Quant al lloc de l'estada es situa al Complex Industrial de Tarragona (CIT), format pels centres de Vila Seca 1, Vila Seca 2 i Tarragona. Amb prop de 300 treballadors i aproximadament 372 milions d'euros de facturació el que comporta el 37% del volum total del grup.



Il·lustració 1 Localització dels centres productius que conformen el CIT de Ercros S.A.

En Vila Seca 1 la producció està basada en l'electròlisi de la sal, per tant, els productes principals són el clor i la sosa càustica dels quals és líder a escala nacional. Des de l'any 2017 per normativa Europea tota la producció funciona amb electrolitzadors de membrana el que suposa un aprofitament de l'energia millor i major rendibilitat.

Apart d'aquests productes també es generen hipoclorit sòdic, àcid clorhídric i hidrogen el qual es reaprofit a la fàbrica de Vila Seca 2 com a combustible. La fàbrica de Vila Seca 2 produeix policlorur de vinil (PVC), producte del qual també és líder nacional.

En el centre de Tarragona avui en dia ja no es produeix com a tal sinó que es dedica als serveis per a altres plantes que són principalment l'aigua de refrigeració, el vapor d'aigua, el tractament d'aigües residuals, el servei de bàscula a la part de càrrega i descàrrega, entre altres.

Procés productiu:

La fàbrica de Vila Seca 2 és on es desenvolupa aquest projecte i es divideix principalment en



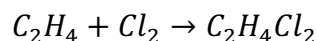
Il·lustració 2 Planta de VCM a Vila Seca 2

dos grans blocs: la planta de clorur de vinil monòmer (VCM) i la planta de policlorur de vinil (PVC). Uns s'encarreguen de la producció del monòmer a partir d'etilè i del clor que arriba de Vila Seca 1 i l'altre s'encarrega de la polimerització d'aquest monòmer. La coordinació entre plantes és molt important, ja que depenen l'una de l'altra.

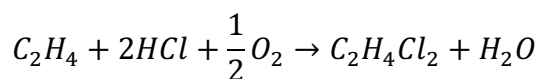
Les matèries primeres arriben per via directa en canonada i són etilè i clor.

Amb aquests dos es porten a terme dues reaccions per separat, la cloració directa i l'oxiclорació per tal de formar dicloroetà (EDC).

La principal és la cloració directa on es fa reaccionar les matèries primeres amb l'ajuda d'un catalitzador (clorur fèrric en aquest procés, FeCl_3) per formar el dicloroetà. Seguidament, aquest es renta per separar-ho del clor no reaccionat, el clorhídric i el catalitzador mitjançant columnes de "stripping" anomenades així de l'anglès on es traduiria com estripar components. Un cop net es porta cap a la següent etapa. La part no reaccionada es reaprofita per aconseguir més quantitat de EDC.



En el procés d'oxiclорació es reaprofita el clorur d'hidrogen que es genera al *cracking*. Aquest s'alimenta als reactors juntament amb etilè i aire enriquit, tots dos en excés, per assegurar la conversió de tot el clorur d'hidrogen en EDC. El reactor és multi tubular i de llit fluïditzat: la corrent gasosa que s'alimenta posa en suspensió el catalitzador sòlid amb l'objectiu de maximitzar l'àrea de contacte amb el catalitzador. La reacció es altament exotèrmica i amb la calor generada es produeix vapor que es s'aprofita en diferents punts de consum de la fàbrica.

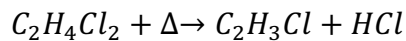


L'EDC s'ha de assecar i purificar amb una sèrie de columnes on es condensa i es recull per emmagatzemar abans de passar a l'etapa següent, això és així per aportar una etapa de control on poder rebutjar L'EDC en cas que fos necessari abans d'introduir-lo a la següent etapa del procés. Part dels gasos que queden és etilè sense reaccionar que per aprofitar-lo és recircula cap a un reactor més petit on s'opera de la mateixa manera que a la cloració directa.

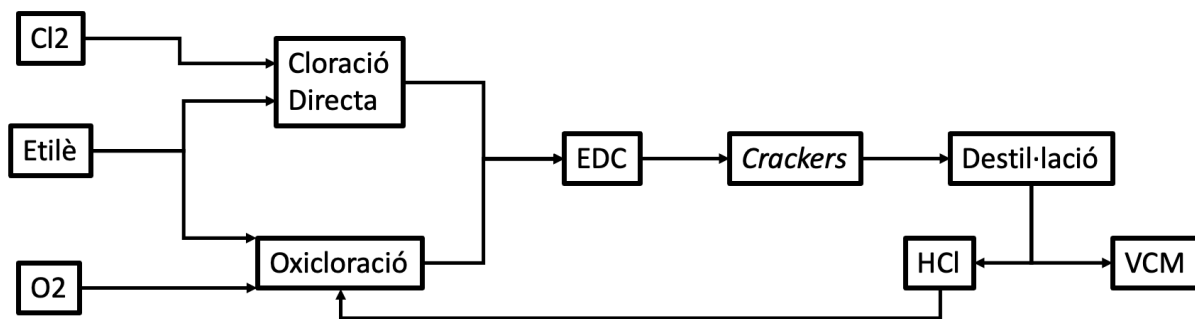
La següent etapa és la producció del VCM, que es fa mitjançant dos forns anomenats *crackers* (de l'anglès trencar referit al trencament de la molècula per contacte tèrmic). Aquests forns són alimentats amb gas natural que arriba per canonada directa des de la productora i des de

fa uns anys també amb hidrogen, subproducte generat a Vila Seca 1 per tal d'aprofitar el poder calorífic, disminuir el consum de combustible fòssil i les emissions de CO₂.

El dicloroetà (EDC) entra i passa a un cabal controlat per una sèrie de tubs a l'interior de la cambra de combustió del forn, així es com es controla el temps de residència a les altes temperatures.



Seguidament, es separen i purifiquen tots els producte que surten dels crackers: el VCM, el EDC no reaccionat (es tornarà a alimentar a cracking), el clorur d'hidrogen que, com es comentava prèviament, s'alimenta als reactors d'oxiclорació i la resta de subproductes no aprofitables, que es recullen en forma de *cues*, s'emmagatzemen i posteriorment es tracten com a residu. La capacitat de la planta és de ██████ t VCM/a.



Il·lustració 3 Esquema del procés productiu del VCM

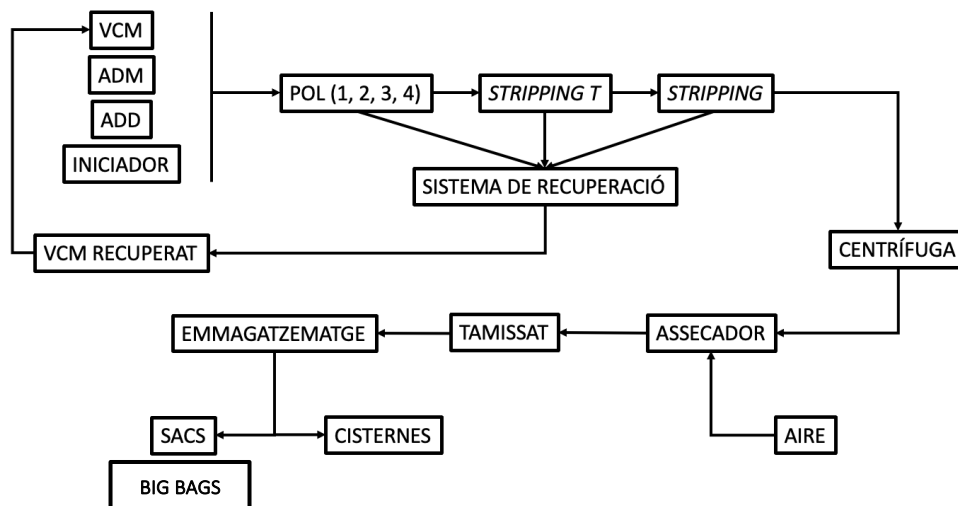
Un cop format el monòmer que s'emmagatzema en uns tancs esfèrics, on es controla també la qualitat abans de continuar amb la línia de procés.

El monòmer es reconduïx cap als polimeritzadors, hi ha 4 en total amb una capacitat de producció de ██████ t PVC/a entre tots. S'anomenen com POL 1, 2, 3 i 4. Un cop s'addicionen la resta de reactius i aigua el reactor es tanca i es porta a temperatura, el catalitzador s'afegeix a poc a poc a la reacció amb un sistema d'addició continua de catalitzador (CID) per tal de tenir més control sobre la reacció en cas de *runaway* poder-la parar. Aquest sistema fou una gran innovació ja que no només elimina la necessitat d'un dipòsit d'emergència sinó que també facilita l'eliminació dels residus en cas d'accident. Tot el procés es controla des de la sala de control i està automatitzat exceptuant l'abocament dels additius. Els paràmetres principals per controlar el procés són pressió i temperatura.

Quan s'arriba a un punt estable de temperatura la reacció ha assolit el punt final i es descarrega el producte junt amb el monòmer no reaccionat que es recupera per tornar a afegir-ho a l'inici per polimeritzar. Es pot arribar a rendiments del 95% en la reacció.

El producte quan surt del reactor és molt humit, l'anomenen *slurry* (paraula anglesa que defineix una textura de sòlid molt humit com el ciment quan es mescla amb aigua). Es conduïx cap a les columnes de *stripping* (procés utilitzat en molts tipus de productes per separar components) es tracta d'un corrent de vapor sobreescalfat a contracorrent que arrossega el monòmer no reaccionat que es recupera per tornar-lo a introduir a la reacció.

El *slurry* continua el procés per ser assecat, a la part on es porta a terme el que es fa primer és centrifugar per separar la major quantitat de líquid i al corrent de sòlids se li aporta calor amb la combustió de gas natural i amb vapor de calderes. La resina seca pràcticament del tot es condueix per transport pneumàtic a la zona d'emmagatzematge i envasament.



Il·lustració 4 Esquema del procés productiu del PVC fins emmagatzematge

Coneixements previs:

El policlorur de vinil és un polímer considerat amorf, es a dir, la distribució de les cadenes en l'estructura és sense periodicitat el que comporta que no tingui gairebé estructures cristallines.

En quant a la tacticitat, que és la manera d'ordenar les unitats discretes de monòmer en la cadena, a nivell de laboratori si que es podria controlar de forma prou eficient, però a nivell industrial per quantitats i additius que es fan servir és molt complicat pel que es considera atàctic, té la distribució de les unitats a l'atzar.

Aquestes característiques entre altres fan que el PVC tingui propietats que el permeten ser dels polímers més utilitzats en la història. Es fa servir per materials flexibles i rígids segons la resina produïda i els additius utilitzats.

És molt resistent a l'abració i té molt bona resistència mecànica pel que es fa servir en construcció molt sovint, un exemple clar és en marcs de finestres on apart és ideal pel fet que és estable i no es degrada fàcilment amb la llum del sol ni amb les temperatures. Apart també és aïllant.

També es fa servir en medicina per fer catèters o bosses per sang o medicaments ja que és inert i assegura que no es contamina ni es degrada el recipient. Aquesta propietat és la que el fa un material perfecte per instal·lacions sanitàries com les canonades de cases i edificis, la durada normal d'una instal·lació feta d'aquest material pot ser de seixanta anys.

És un material que no crema amb facilitat i quan es retira la font de calor la flama s'extingeix immediatament, per aquest motiu es fa servir com aïllant en construcció i instal·lacions elèctriques juntament amb la capacitat d'aïllar l'electricitat.

Totes aquestes propietats i el baix cost en comparació a altres materials fan el PVC un dels polímers més comuns en tot el món.

Segons el tipus de procés productiu es poden distingir tres tipus de PVC amb propietats diferents; *bulking* (B), emulsió (E) i suspensió (S).

Bulking, és la paraula anglesa per definir la producció amb carga, és el mètode de producció on es mesclen directament el monòmer amb els additius per portar a terme la polimerització. Aquest mètode és va crear pel fet que teòricament es podia polimeritzar en continu i així tenir més capacitat.

Hi ha diversos problemes amb aquesta tècnica, el principal és la dificultat de controlar la mida de partícula, sobretot en els primers moments on és tan important fixar el grànul principal. També és difícil tant la extracció de la calor generada en la reacció com evitar la incrustació en les parets del reactor. Aquest és el mètode menys utilitzat en tota la història de la producció de PVC i avui dia quasi inexistent.

El procés de polimerització per emulsió és la segona via més utilitzada per la seva capacitat de produir partícules de gran pes molecular en poc temps i mides de partícula molt petites.

Els principals components que es fan servir són el monòmer, aigua i l'agent emulsionant que és el que fa de "protecció" de les unitats de polímer inicial i permet la polimerització controlada.

Per últim, la producció via suspensió, anomenada així perquè la molècula es troba en forma d'esfera suspesa en el líquid. En aquest procés hi ha més variables a controlar ja que es fa servir agitació mecànica per mantenir el medi homogeni i és un dels principals paràmetres que controlen la mida i la distribució de mida de partícula que és considerablement més gran que la del PVC-E però menor que el de PVC-B.

Apart és fan servir iniciadors per començar la polimerització i agents estabilitzants. En quant a les instal·lacions les dimensions i forma dels reactors influeixen de igual manera que la resta de paràmetres.

És el mètode més respectuós amb el medi ambient ja que la transferència de calor pel medi líquid en el que ocorre és molt més efectiva pel que la despesa energètica és menor. També pel fet que el processat posterior i els productes additius que es fan servir és molt més senzill que en les altres tècniques. Tots aquests motius fan que el PVC-S sigui el més triat avui en dia i el que es fa servir a Ercros S.A..

Experimental:

Hipòtesi:

Aquest treball esta basat en la idea de que la qualitat dels materials plàstics fabricats a partir de les resines fabricades a Ercros pot veure's afectada per la mida de partícula i la seva porositat.

Principalment hi ha dos paràmetres relacionats que es pretenen estudiar, la distribució de mides, és a dir, la campana gaussiana de mides que conforma la totalitat de la resina i per altra banda si les mides més grans es comporten de manera diferent.

Per trobar aquesta possible relació es van triar tres anàlisis:

Absorció de plastificant (APTA):

On es determina la quantitat de plastificant que absorbeix cada resina a temperatura ambient fins arribar a una mescla seca.

Aquest paràmetre ens dona coneixement sobre la capacitat de cada resina segons la seva porositat i morfologia d'aquests porus per absorbir plastificant i per tant no donar problemes com la exsudació o els "Fish-Eyes" a l'hora de plastificar un material.

Per dur a terme aquest anàlisi el que es necessita és:

Reactius	Materials
Di-(isononyl) phtalate (DINP)	Tubs de centrífuga de vidre i suport
Resines de PVC	Cotó
-	Centrífuga
-	Micropipeta 5 mL

Taula 1 Materials i reactius per l'anàlisi APTA

Procediment:

1. Es pesa el vial a la balança analítica (m_v), s'anota i es tara.
2. S'afegeix entre 0,1 i 0,2 g de cotó que es compacten amb un cargol metàl·lic sense arribar a quedar massa compactat ja que dificultaria el pas del plastificant. S'anota el pes (m_1) i es tara. El paper del cotó és evitar que es perdi la resina per l'obertura del fons del vial.
3. S'addiciona resina a analitzar, $2 \pm 0,1$ g (m_2) i s'anota.

4. Un cop preparat tots els vials s'addiciona el plastificant DINP, 5 mL que s'afegeixen amb la micropipeta graduada al volum necessari. La quantitat total de vials que es poden analitzar alhora són 20 ja que cada suport té 5 forats i la centrifuga pot treballar amb 4 suports. Es van fer proves i els resultats no eren representatius pel que es va optar per fer màxim 8 vials en cada tanda que es com treballen normalment als anàlisis rutinaris i així es varen aconseguir dades dins dels paràmetres normals.
5. Després de deixar reposar la mescla durant 30 minuts es porten els vials a la centrifuga de manera que es posicionen simètricament per tal de no descompensar l'eix de gir ja que es podria trencar l'instrument que ja està programat per girar a 4000 revolucions per minut durant 60 minuts per assegurar que s'escorre tot el DINP no absorbit per la resina.
Durant aquest temps la tapa es manté bloquejada per seguretat de l'usuari i només s'obre quan acaba el programa o si s'acciona el boto de parada d'emergència.
6. Un cop el programa ha finalitzat es porten els vials a la balança on es pesen (m_3).

Per calcular el resultat de la prova la fórmula es la següent:

$$\%(Absorció\ plastificant) = \frac{(m_3 - m_0) - m_2}{m_2 - m_1} \times 100$$

On:

- m_0 = pes tabulat al laboratori, 0,0165 g de DINP que absorbeix el cotó
- m_1 = vial + cotó
- m_2 = vial + cotó + PVC
- m_3 = vial + cotó + PVC + DINP (absorbit)

Determinació de la porositat:

Aquest mètode ens permet determinar diferents variables que defineixen la morfologia porosa de les partícules de les resines de PVC-S.

Els anàlisis de porositat es varen dur a terme amb la col·laboració de l'equip del laboratori de I+D de Ercros Monzón ja que és on compten amb l'instrument. S'enviaven les mostres en vials de plàstic nous i etiquetats.

Aquesta tècnica de porosimetria de mercuri es basa en els fenòmens de capil·laritat generats pels líquids que no mullen els sòlids amb els que estan en contacte. És per aquest motiu que es fa servir mercuri líquid que no penetra espontàniament sinó que necessita d'una pressió que és inversament proporcional al radi dels conductes capil·lars on s'introdueix segons la relació de Washburn:

$$r = 2 * \sigma * \cos \alpha / p$$

On:

- r = radi
- σ = tensió superficial del mercuri
- α = angle de contacte sòlid-líquid
- p = pressió

Per tant, consisteix en injectar mercuri a pressió i mesurar el volum absorbit que ens indicarà el volum de cavitats que tenen les partícules de la mostra. Amb aquesta tècnica s'aconsegueixen no només el àrea i volum total de porositat sinó dades de morfologia com l'obertura d'aquests conductes o la densitat aparent i esquelètal.

S'ha de considerar que només es poden mesurar porus oberts, aquesta tècnica és incapaç de mesurar oclusions a la superfície de la partícula.

Per dur a terme aquest anàlisi el que es necessita és:

Reactius	Materials
Mercuri	Porosímetre Autopore IV 9500
Resines de PVC	Programa Autopore IV 9500
-	Greix lubricant d'alt buit per penetròmetre
-	Penetròmetres
-	Tanca dels penetròmetres

Taula 2 Materials i reactius per l'anàlisi porosimetria

Procediment:

1. Connectar el porosímetre i obrir la línia d'entrada d'aire d'instruments.
2. Pesar el penetròmetre buit amb la tanca i anotar el pes.
3. Pesar entre 0,1 i 0,2 g de la resina de PVC a analitzar i anotar el pes.
4. Afegir la mostra al penetròmetre i aplicar el greix lubricant abans a la superfície de la copa abans de tancar.
5. Es pesa tot el conjunt i s'anota el pes per poder fer la resta i conèixer el pes exacte de mostra introduïda.
6. S'introdueix el penetròmetre a la cambra de baixa pressió i es tanca.

Els resultats els retorna ja calculats el software i són:

- Total intrusion volume (TIV): volum buit relatiu a la massa, mL/g
- Total pore area (TPA): suma de totes les àrees, m²/g

- Median pore radius, volume: radi del porus que correspon al 50% del volum total introduït, Å
- Median pore radius, area: radi quan s'acumula el 50% de l'àrea, segons l'equació $A = 4V/D$, quan més petit el diàmetre li correspon un àrea major pel mateix volum introduït, Å
- Average pore radius (APR): és la relació entre els dos anteriors, $APR = 2Volume/Area$, és el radi mitjà, Å

Més endavant per als resultats obtinguts només es tenen en compte només tres dades; el total intrusion volume, el total pore area i el average pore radius. Això és així perquè són les dades més significatives per a la caracterització de les resines i donen informació suficient sobre la morfologia de les partícules.

“Fish-Eyes” en resines de PVC-S:

L'objectiu d'aquest anàlisi és determinar la quantitat de partícules que no fonen per unitat de superfície en funció del temps durant el procés de plastificació en el molí.

Aquestes parts que no fonen s'anomenen “Fish-Eyes” perquè sobre la llum tenen un aspecte similar. Es produeixen perquè en les resines de PVC es poden formar gels de gran pes molecular o parts cristal·lines que no absorbeixen bé el plastificant.

Per determinar la quantitat de infosos el que es fa és preparar una quantitat de resina amb unes condicions que simulen les de la fabricació de materials plastificats per tal de tenir reproductibilitat. La mescla es processa en un molí de rodets o calandra en les condicions de temperatura corresponents per formar al final un film prim de coloració negra que sobre la llum permet observar les parts que no fonen i així poder quantificar-les.

Per dur a terme aquest anàlisi el que es necessita és:

Reactius	Materials
Di-(isononyl) phtalate (DINP)	Got i espàtula de metall
Resines de PVC	Molí de rodets
Negre PVB91 o negre de fum	
Estabilitzant Reapak 7060 Ca/Zn	

Taula 3 Materials i reactius per l'anàlisi de "Fish-Eyes"

Procediment:

1. Es posa en marxa el molí fins que s'estabilitza a 157°C.
2. La preparació de la mostra no té un ordre específic així s'addicionen els reactius al got i es mescla amb l'espàtula fins observar-se homogeni. Es deixa reposar 30 minuts.

Formulació			
Reactius (g)	E-650	E-630	E-610, E-631, E-630P
PVC	■	■	■
Estabilitzant	■	■	■
Negre	■	■	■
DINP	■	■	■

Taula 4 Formulació dels additius necessaris per l'anàlisi de "Fish-Eyes"

3. Un cop la temperatura és estable s'ajusta la separació del molí a 0,83 mm i es neteja amb cura la superfície dels rodets amb un drap net i sec per evitar qualsevol tipus de contaminació. És important ser coneixedor dels sistemes de seguretat del molí; en cas d'atrapament d'una extremitat amb el peu en la part inferior o amb la mà en les barres superiors s'obren automàticament les galgues. Si es dona un lleuger cop amb el genoll al lateral de l'estructura de l'instrument es dona una parada d'emergència total.
4. S'aboca la mescla als rodets a velocitat de 5 revolucions per minut inicialment per assegurar que no caigui per falta del contacte tèrmic. Un cop tot es troba a la superfície es puja a 22 revolucions per minut, quan tota la mescla s'observa girant es comença a cronometrar.
5. Durant el primer minut s'homogeneïtza realitzant talls amb el ganivet especial fins observar que tota la mescla té el mateix color negre.
6. Es deixa girant durant un minut més fins arribar a un total de dos minuts contant el temps del pas anterior. En aquest moment s'atura el gir dels rodets i es retalla amb el ganivet un quadrat de aproximadament 10 cm², es retira ràpidament però amb cura per evitar cremades i es retorna la marxa als rodets tornant a ficar el cronòmetre a zero.
7. Al passar un minut més es repeteix el pas anterior ja que hauran passat un total de tres minuts.
8. En aquest moment es deixa dos minuts més per fer un total de cinc minuts i es retalla la làmina de igual manera que en els minuts previs.
9. En aquest punt fem un tall de punta a punta del plàstic i activem el gir per tal que caigui i així retirar el material sobrant. Es torna a netejar els rodets de manera que no queden restes de la primera part de l'anàlisi.

10. El següent pas és obrir els rodets totalment i amb la rotació parada es col·loca la primera làmina obtinguda amb cura a la superfície entre els rodets. Es tanquen ajustant la separació a 0,1 mm i es deixa 20 segons de cronòmetre per a que tingui bon contacte tèrmic. Quan ha passat aquest temps es posa en marxa la rotació però aquest cop a 5 revolucions per minut, en aquest moment l'analista ha d'observar per la part inferior per quin dels rodets surt el film (de vegades s'enganxa en el rodet mòbil i surt per l'altra banda) i col·locar-se del costat adient. Amb unes pinces es retira amb cura el film intentant que no s'arrugui i el deixem sobre la taula per a que es refredi.
11. Es repeteix el procés amb les altres dues làmines.

Els resultats s'expressen com quantitat de "*Fish-Eyes*" per unitat de superfície en cada interval de temps. La llum blanca sobre la qual s'observen ja està mesurada per fer 1 dm² segons els requisits de qualitat.

Resines PVC-S:

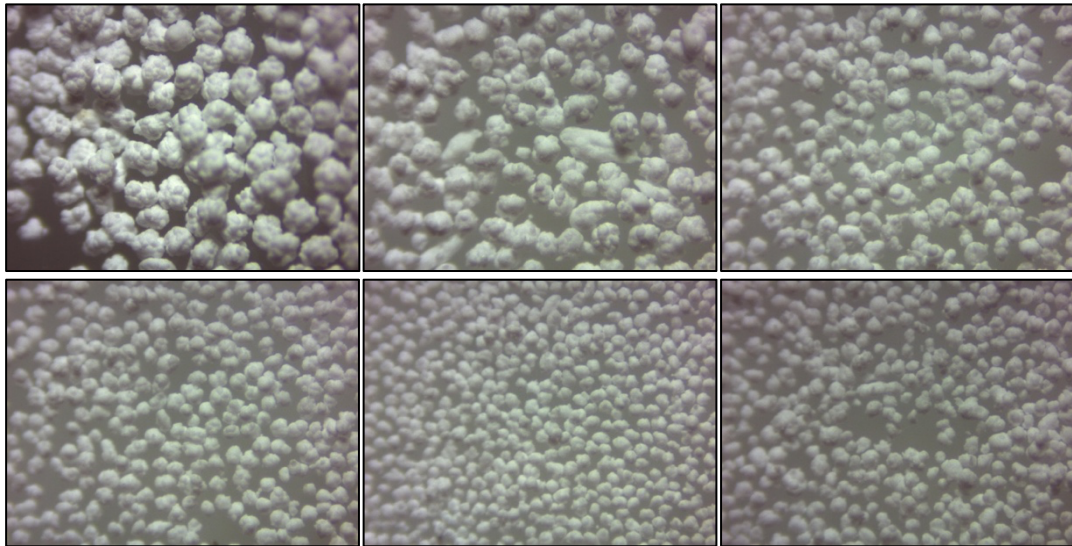
En la fabricació de resines de PVC-S a Ercros es fa una distinció entre elles mitjançant el valor K o valor Schukz-Blaschke que relaciona de manera directa la viscositat amb el pes molecular mitjà d'un polímer i per tant la llargada de les cadenes que el formen. Quant més alt és aquest valor més gran és la viscositat i per tant més llargues són les cadenes.

A la producció per controlar aquest paràmetre, que determina la utilització posterior del polímer, principalment es manipula la temperatura de polimerització¹.

Es fabriquen un total de cinc resines diferents i es divideixen en dos grans grups; resines plastificades i resines rígides. Aquesta nomenclatura ve donada per l'ús pel que han estat formulades i les propietats que tenen. La gran diferència entre aquests dos tipus és principalment la porositat de les partícules que les formen i per conseqüència la densitat de la resina. Aquest paràmetre es controla mitjançant la quantitat i el tipus d'agitació subministrada al reactor i també l'addició d'agent dispersant, en aquesta fàbrica es fa servir alcohol polivinílic (PVA) amb diferents graus d'hidròlisis en diferents etapes. El grau d'hidròlisis és important perquè defineix tant la solubilitat d'aquest agent com la seva activitat superficial. Es diu que es fa servir PVA primari i secundari amb major i menor grau d'hidròlisi respectivament².

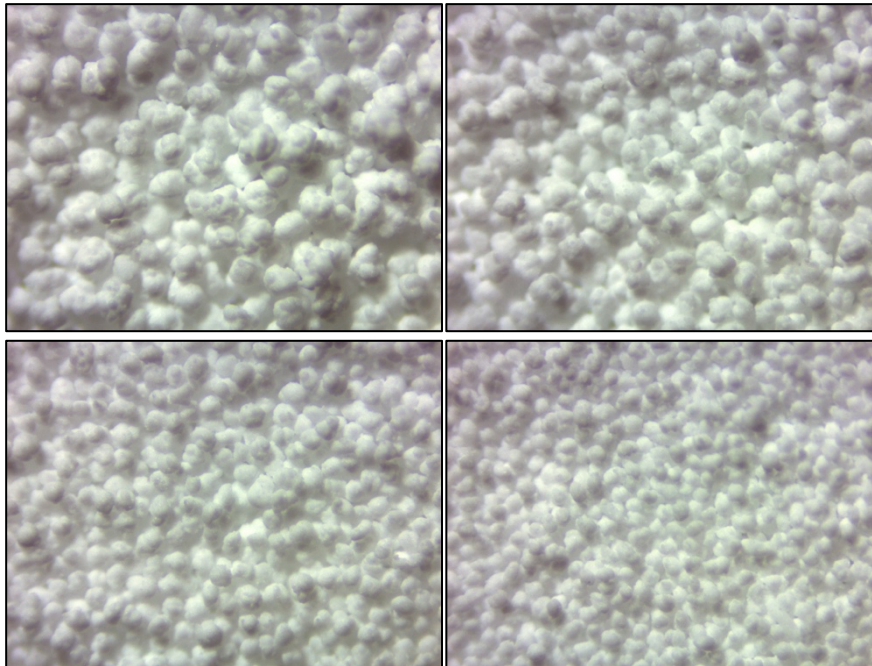
Les que estan dissenyades per plastificar es caracteritzen per ser molt poroses i tenir una densitat menor, és així perquè tinguin la capacitat d'absorbir la major quantitat de plastificant possible i així fondre millor a l'hora de processar-les. En la fabricació d'aquestes resines és fa servir agent dispersant primari i una gran quantitat d'agent secundari juntament amb una agitació més moderada.

La E-650 és la resina de més alt valor K (70) i optimitzada al màxim per al seu us en plàstics, es pot observar en les imatges ordenades per mida de partícula la gran porositat que posseeixen:



Il·lustració 5 Imatges al microscopi de la resina E-650, d'esquerra a dreta les malles; 60, 80, 100, 140, 200 i 230

La segona i darrera resina dissenyada per plàstics és la E-630, aquesta és la variant plastificada de la resina, té un valor K (64) menor que l'anterior i una densitat aparent lleugerament més alta. De igual manera podem observar a les imatges la morfologia porosa de les partícules que la conformen:



Il·lustració 6 Imatges al microscopi de la resina E-630, d'esquerra a dreta les malles; 60, 80, 100 i 140

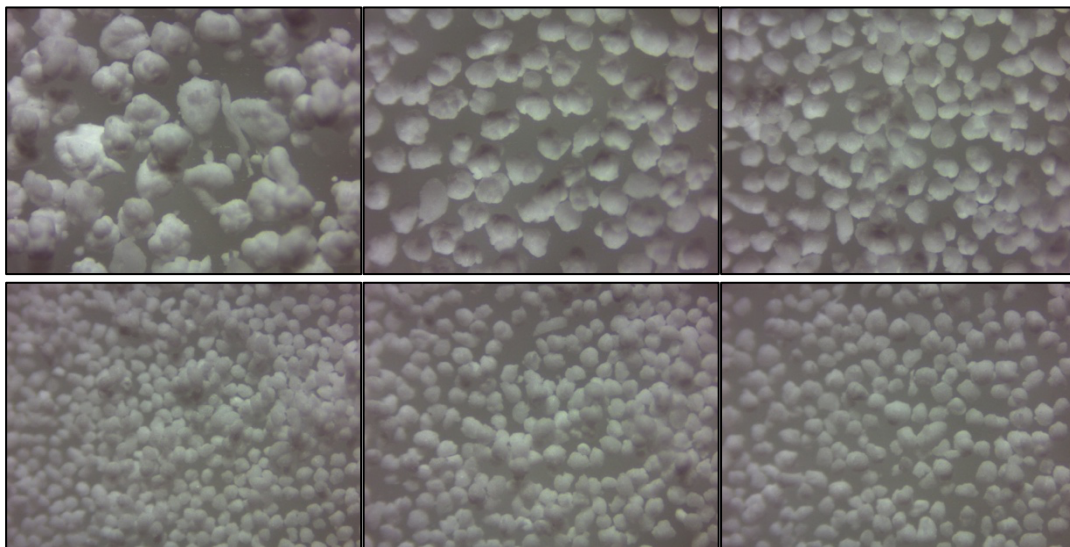
Per altra banda estan les resines que la seva finalitat és conformar materials rígids. Aquestes necessiten de característiques oposades a les anteriors, els valors K són iguals o més baixos, les densitats aparents més grans i una estructura notòriament menys porosa.

Les resines rígides, així com les plastificades el pes molecular (valor K, longitud de la cadena del polímer) es controla amb la temperatura de polimerització.

La distribució de mida de partícula es controla amb el tipus d'agitació (tipus d'agitador i bafles) així com les dimensions del reactor (longitud i diàmetre del cilindre)³, l'addició d'alcohols polivinílics de diferents graus d'hidròlisi, PVA primari (alt grau d'hidròlisi) per controlar la mida de les partícules i PVA secundari (baix grau d'hidròlisi) per la porositat de les mateixes, en aquest cas les resines rígides el PVA secundari es carrega en menor quantitat perquè es requereix menor porositat i major densitat aparent.

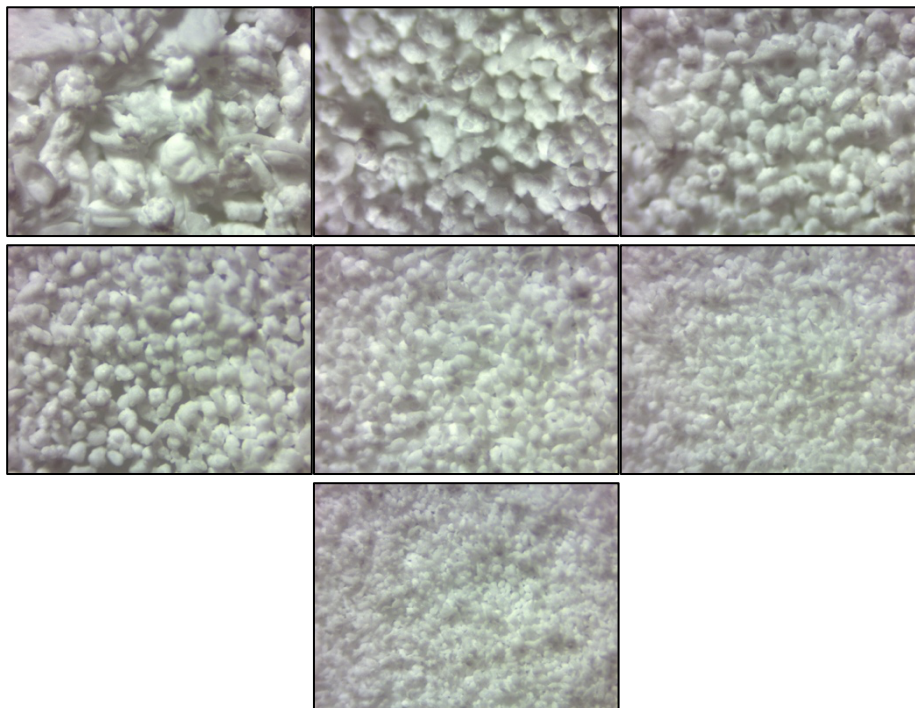
En el cas de la resina E610 amb el iniciador (*continuous initiator dosing*, CiD, es descompon molt ràpid a temperatures elevades) que s'utilitza ara és un cas especial, perquè és la resina amb el pes molecular més baix i utilitzem altes concentracions de PVA secundari per obtenir una baixa porositat, però suficient per complir amb el VCM residual.

La E-610 és la resina per excel·lència per a materials rígids, amb el valor K (58) més petit de les tres:



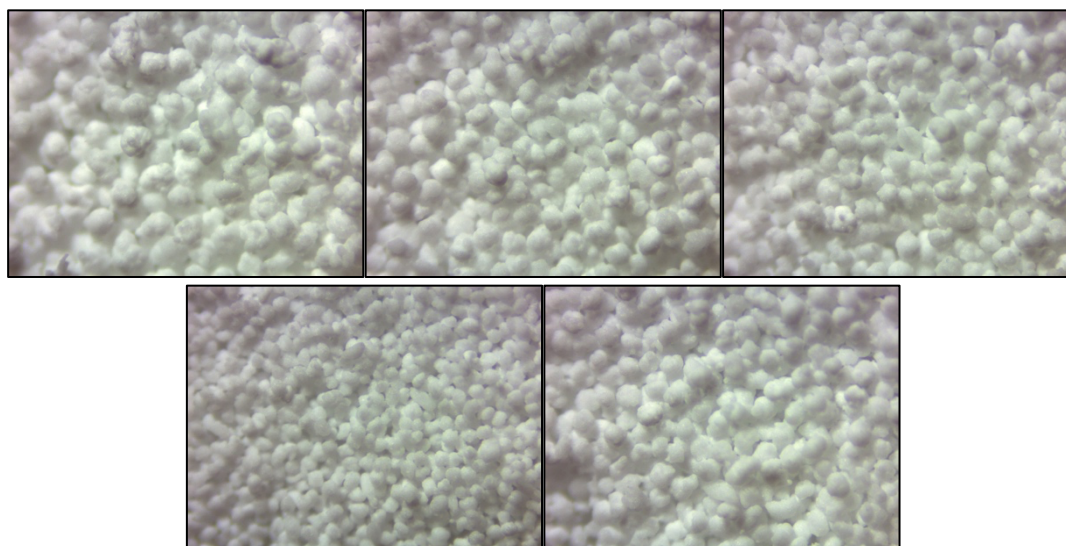
Il·lustració 7 Imatges al microscopi de la resina E-610, d'esquerra a dreta les malles; 60, 80, 100, 140, 200 i 230

La segona resina rígida és la E-631, té un valor K (68) més gran que l'anterior al igual que la densitat aparent:



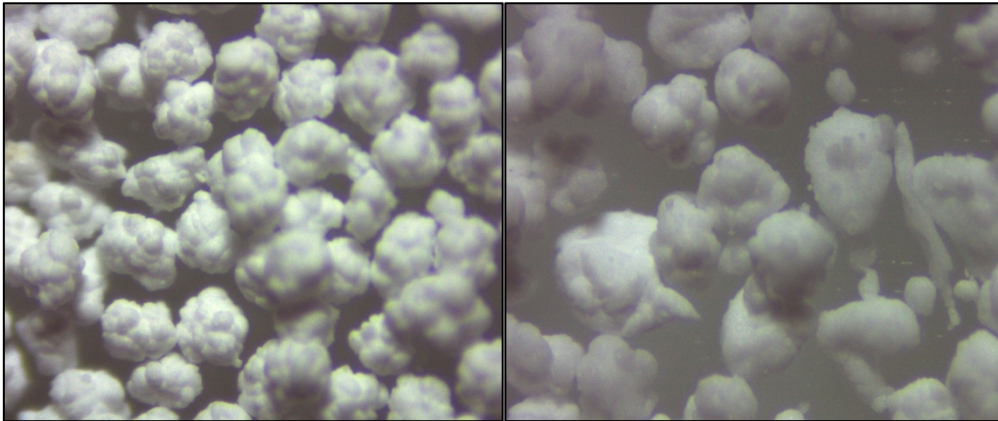
Il·lustració 8 Imatges al microscopi de la resina E-631, d'esquerra a dreta les malles; 60, 80, 100, 140, 200, 230 i P230

La darrera resina rígida és la E-630P, valor K (64), la lletra P correspon a la paraula "perfiles", ja que està destinada a la fabricació de perfils de portes i finestres. És la variant rígida de la E-630:



Il·lustració 9 Imatges al microscopi de la resina E-630P, d'esquerra a dreta les malles; 60, 80, 100, 140 i 200

És interessant veure més detalladament la comparació directa entre resines plastificades i rígides per observar la diferència de porositat en la seva estructura:



Il·lustració 10 Imatges al microscopi, comparativa entre la malla 60 de les resines E-650 (esquerra) i E-610 (dreta)

Mostreig:

L'acumulació de mostra per aquest estudi s'ha dissenyat per intentar maximitzar la quantitat acumulada i poder portar a terme l'anàlisi de "Fish-Eyes", ja que, és el que més quantitat de mostra necessita i només es poden tamisar 50 grams cada cop pel fet que les malles de mida més petita es saturen per l'estàtica que genera el frec de les partícules i deixen de filtrar.

Com que la caracterització es basa en el comportament de cada mida de partícula el que s'ha fet ha sigut separar les resines amb tamisats fets amb un joc de malles amb el que s'analitza de manera rutinària de 8" de diàmetre de la marca Filtra.

Malla	Llum (µm)
60	250
80	180
100	150
140	106
200	76
230	65
P-230	<65

Taula 5 Llistat de nom de les malles i la mida de pas de llum corresponent



Il·lustració 11 Exemple d'un plat dels que conformen un joc de malles per tamisar

Les mostres que s'obtenien es guardaven en pots de polietilè nous d'un litre ben etiquetats que es van comprar per portar a terme l'acumulació.

Per a que les mostres també siguin representatives en el temps per tenir en compte problemes de producció com contaminacions, humitat o qualsevol paràmetre fora de norma es va organitzar juntament amb el laboratori d'I+D de Monzón tres períodes d'acumulació:

- 1er període: del 20/02 al 03/03
- 2on període: del 06/03 al 31/03
- 3er període: del 11/04 al 09/05

Durant aquests intervals de temps es realitzaven tamisats apart dels rutinaris que gràcies a la col·laboració del laboratori de fàbrica també sumaven quantitat.

Un cop passat cada període és quan es realitzaven tots els anàlisis mencionats anteriorment a excepció dels molins i es feia l'enviament dels vials a Monzón. Les mostres acumulades es retiraven en uns altres pots nous per continuar amb l'acumulació.

Al finalitzar les tres etapes es quan es van realitzar tots els molins, malgrat que aquest no és representatiu en intervals de temps era la única manera de tenir quantitat suficient per realitzar la prova.

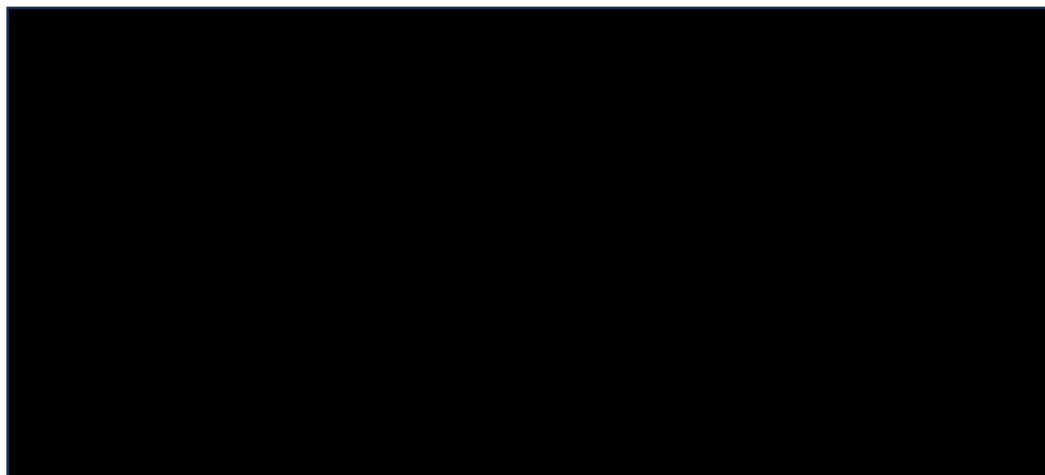
Resultats i discussió:

Per discutir els resultats obtinguts el que es farà és ordenar-los, primerament, pels dos tipus principals de resines, plàstiques i rígides. Posteriorment es compararan els grups entre si. Com que hi ha diferents resines dins de cada grup es presenten tots els resultats dels anàlisis fets per cada una.

Resines plàstiques:

E-650:

Com s'ha comentat amb anterioritat aquesta resina és la que té les propietats més adaptades a la fabricació de plàstics. Amb una gran porositat que permet l'absorció de plastificant i facilita el seu processat.



Il·lustració 12 Gràfica amb les dades obtingudes d'APTA en la resina E-650

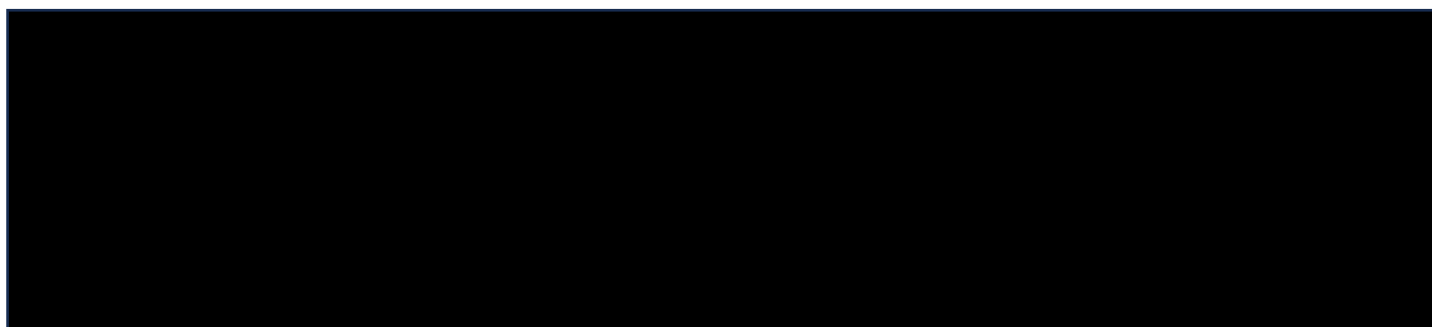
En aquesta gràfica es troba representat els resultats de l'anàlisi d'absorció de plastificant. En l'eix horitzontal apareixen les mides de malla i en l'eix de les ordenades el percentatge d'absorció. En general té una tendència prou regular amb un lleuger augment a la malla 140 (malla central) que és l'esperat en aquesta resina i indicatiu de que la formulació dona bons resultats.

En la següent taula es troben les dades d'absorció de plastificant comparades amb la mitjana de la resina E-650 durant tot l'any 2022, aquestes dades proporcionades per l'equip del departament d'I+D ens permeten observar que en comparació de la mitjana de cada mida de partícula la desviació respecte a l'absorció total no és significativament gran.

Data d'anàlisi	APTA (%Absorció)						
	60	80	100	140	200	230	P230
1a tanda 28/2/23	■	■	■	■	■	■	
2a tanda 12/4/23	■	■	■	■	■	■	
3a tanda 8/5/23	■	■	■	■	■		
Mitjana per malla	■	■	■	■	■	■	
Mitjana any 2022			■				
Desviació	■	■	■	■	■	■	

Taula 6 Dades obtingudes d'APTA per la resina E-650 i comparativa amb la mitjana anual 2022

Les següents gràfiques representen les dades obtingudes en l'anàlisi de porositat:



Il·lustració 13 Dades obtingudes de "Total Intrusion Volume" per la resina E-650

En les primeres gràfiques apareixen les dades de "Total Intrusion Volume", en principi haurien de coincidir amb les dades de l'APTA, però, la diferència és que en aquest anàlisi el líquid amb el que s'anàlitzava s'introdueix sota pressió per tant s'absorbeix més quantitat, per aquest motiu en les mides més grans els valors són més alts, perquè són més porosos.

Il·lustració 15 Dades obtingudes de "Total Pore Area" per la resina E-650

"Total pore area", és la dada que ens proporciona el valor de la suma de totes les àrees dels porus de les partícules. És pot observar com al igual que amb el TIV els valors són més grans a mida més gran per la quantitat de porositat i baixa a mesura que disminueix la mida.

Il·lustració 14 Dades obtingudes de "Average Pore Radius" per la resina E-650

Les darreres gràfiques representen el "Average Pore Radius", aquesta dada s'ha descobert que és molt rellevant perquè dona informació sobre la morfologia del porus, ja que, en alguns casos la porositat s'observa elevada però amb el porus amb l'obertura oclusa que evita el bon processat a l'hora de plastificar.

En aquest paràmetre s'observa una tendència similar a les anteriors en aquesta resina amb la diferència que en les partícules més petites hi ha un augment en la mida del radi del porus.

Malla	60	80	100	140	200	230	P230
TIV Mitjà							
Mitjana any 2022							
Desviació							
TPA Mitjà							
Mitjana any 2022							
Desviació							
APR Mitjà							
Mitjana any 2022							
Desviació							

Taula 7 Dades obtingudes de porosimetria per a la resina E-650 comparades amb la mitjana anual 2022

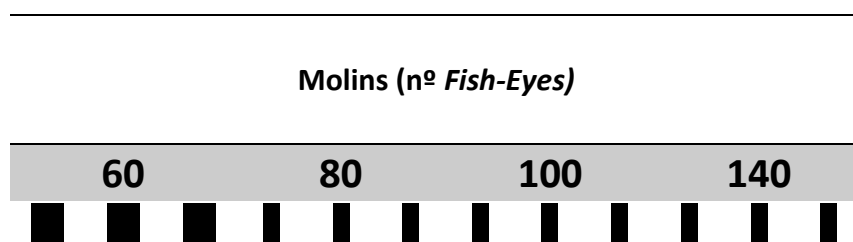
La següent taula és un resum de totes les dades anteriors de porosímetre. El que es pot observar és una comparativa entre la mitjana entre les tres tandes de cada malla i la mitjana de l'any 2022, l'objectiu d'aquesta comparació és veure com es comporta cada mida respecte al global de la resina.

En quant al TIV, la desviació més gran és a la mida més gran però malgrat això cap és significativa com per poder tenir cap conclusió.

Al TPA, si que es poden observar diferències més grans, la malla 100 presenta una baixada observable a les gràfiques d'aquest paràmetre al revés que la malla més prima, la P230, que presenta un area major de manera aïllada.

L'APR és el que presenta diferències més significatives, les malles més gruixudes tenen un radi d'obertura del porus considerablement més gran. Les més primes també són més grans a excepció de la P230 que són partícules molt petites.

La dada més interessant en els tres paràmetres, és la malla 140 que és comporta de manera molt similar al total de la resina fet que serà molt important per a les conclusions d'aquest estudi.

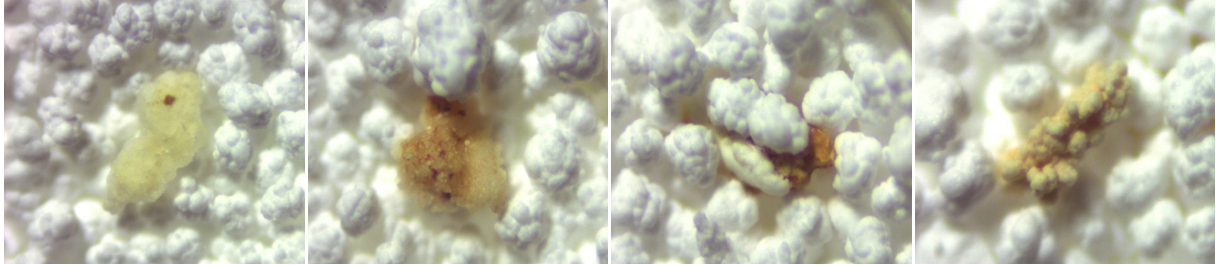


Taula 8 Dades obtingudes de "Fish-Eyes" per a la resina E-650

En aquest treball l'objectiu principal era trobar els resultats dels "*Fish-Eyes*" (FE) per mida de partícula. Les dades obtingudes són les que el temps de mostreig ha permès pel fet que és un procés molt lent i la quantitat requerida per repetició és molt gran.

En aquesta resina es pot observar que el comportament és molt bo en totes les mides que és l'esperat per les propietats d'aquesta, a excepció de la malla 60 on apareixen, en comparació a la resta, una gran quantitat d'imperficcions. Es creu que pot ser perquè malgrat tenir els valors més alts en el que a porositat es refereix, la pròpia mida de la partícula dificulta el procés de fondre en aquestes condicions. També és creu que les contaminacions que conté també formen part d'aquests FE ja que és la malla que conté pràcticament tots els cossos estranys que apareixen a la fabricació.

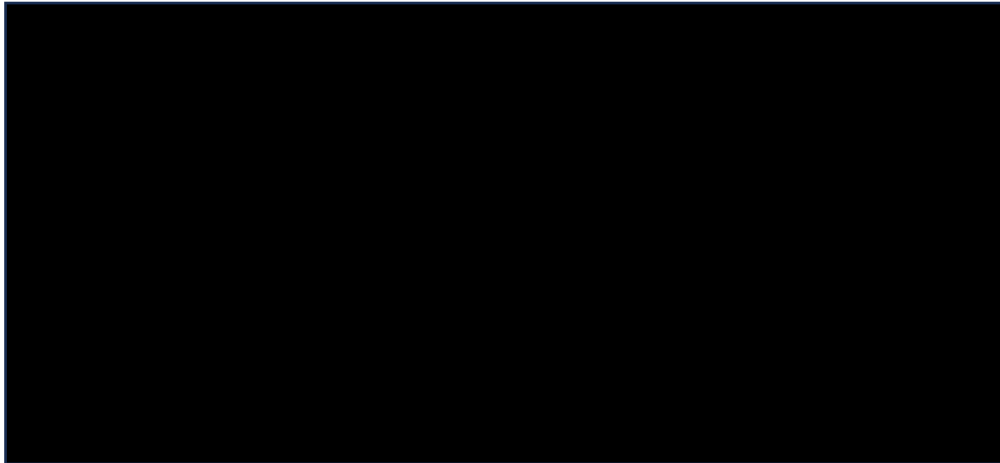
En les següents imatges es poden observar contaminacions comuns en la malla 60. En aquest cas sembla que l'origen podria ser el mateix, causa de doble polimerització és la mida molt més gran d'aquests grànuls i degradació tèrmica en l'assecat que provoca aquesta coloració groguenca.



Il·lustració 16 Imatges al microscopi de contaminacions en la malla 60 de la resina E-650

E-630:

Aquesta és la segona resina de les plàstiques i com podem observar en aquest cas no s'ha pogut analitzar les malles dels extrems pel fet que són les mides que menor quantitat s'acumula i com que el mostreig depèn de la quantitat de temps que s'està fabricant no es tenia prou quantitat.



Il·lustració 17 Gràfica amb les dades obtingudes d'APTA en la resina E-630

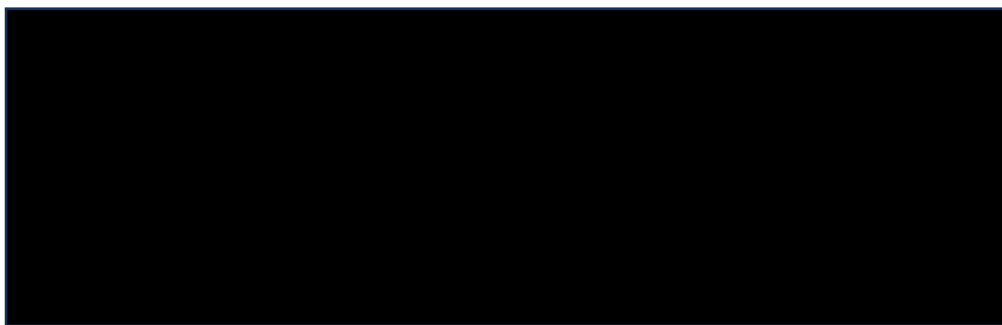
Malgrat això, podem veure com el comportament és més regular que l'anterior però amb la mateixa tendència en augment a les partícules més gruixudes. Al igual que abans la regularitat en aquesta propietat és indicatiu d'una bona formulació ja que compleix l'objectiu del material.

La següent taula mostra la comparativa de la mitjana de cada malla de les dos tandes realitzades amb la mitjana anual del 2022. Com es pot veure la desviació respecte al total de la resina és encara menys important que en la E-650, el que reivindica la bona qualitat d'aquest producte.

Data d'anàlisi	APTA (%Absorció)						
	60	80	100	140	200	230	P230
1a tanda 12/4/23	■	■	■	■			
2a tanda 8/5/23	■	■	■	■			
Mitjana per malla	■	■	■	■			
Mitjana any 2022			■				
Desviació	■	■	■	■			

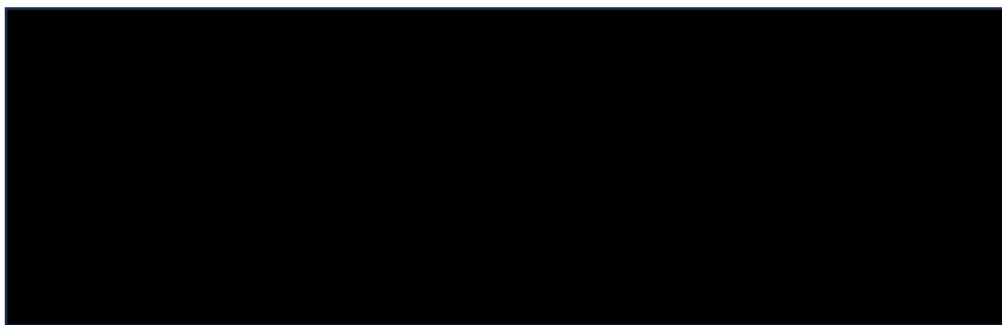
Taula 9 Dades obtingudes d'APTA per la resina E-630 i comparativa amb la mitjana anual 2022

Igual que abans apareixen els resultats de l'anàlisi amb el porosímetre:



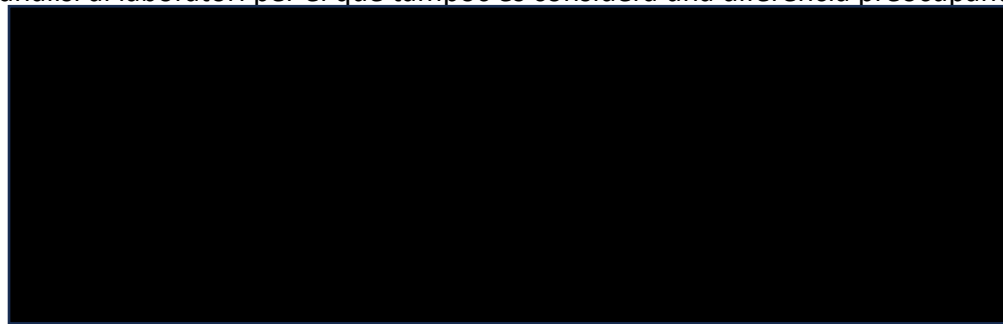
Il·lustració 18 Dades obtingudes de "Total Intrusion Volume" per la resina E-630

En aquesta resina els resultats obtinguts coincideixen en tendència amb els de l'anàlisi APTA i com en la resina anterior el TIV és més gran en les resines més grans pel propi fet de tenir més porus. En aquest cas concret es pot observar una petita disminució a la malla 100 respecte a les altres però insuficient com per destacar.



Il·lustració 19 Dades obtingudes de "Total Pore Area" per la resina E-630

En el TPA com en les altres propietats hi ha una bona regularitat encara que en la segona tanda es pot observar una variació a la baixa. Això pot ser degut tant a factors com la producció com el propi anàlisi al laboratori per el que tampoc es considera una diferència preocupant.



Il·lustració 20 Dades obtingudes de "Average Pore Radius" per la resina E-630

Per als valors d'APR continua apareixent una tendència molt regular i al igual que abans es troba una discrepància en el valor de la malla 100 en la segona tanda de mostreig.

L'única discrepància és el valor de la malla 140 en la làmina als 5 minuts d'anàlisi on apareixen els mateixos FE que en la malla 80. No és un anàlisi senzill i té moltes variables i possibles contaminacions que poden afectar.

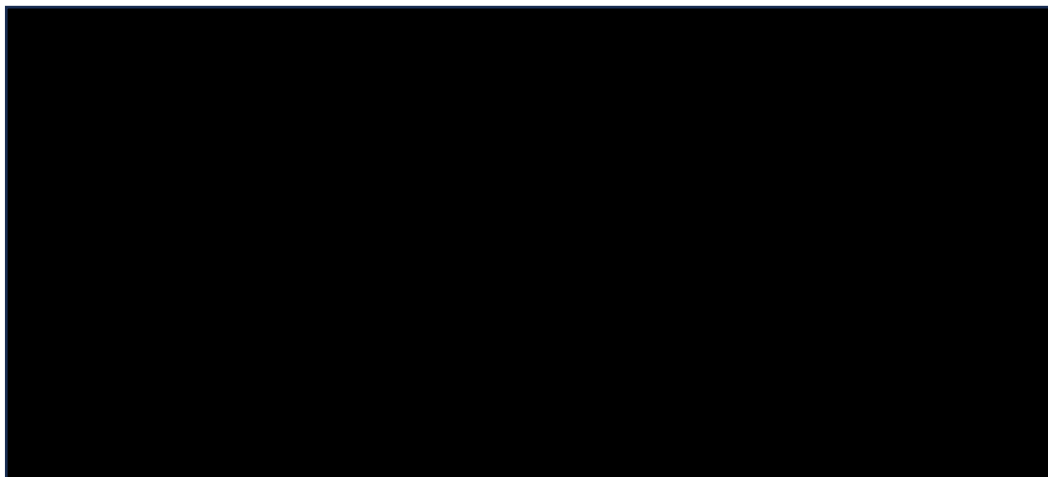
Resines rígides:

E-610:

Les dades a continuació corresponen a les tres resines rígides que es fabriquen. El primer cas és la E-610 i és la que ha originat el principi d'aquest estudi pel fet que certs clients s'han interessat en les propietats que atorga el valor K d'aquest polímer en productes plastificats. Això ha generat reclamacions perquè al no ser una resina formulada per aquest ús sovint dona problemes a l'hora de processar-la.

En aquesta resina es podrà comparar no només les tandes de mostreig sinó dades de lots reclamats i el més interessant que serà la comparació amb una contramostra de la competència.

Com es pot veure a primera vista sembla que en quant absorció de plastificant totes segueixen una tendència regular i dins del que cap esperar d'una resina amb baixa porositat. Com en les plastificades hi ha un augment de l'absorció en les mides més grans però amb una diferència menys notòria.



Il·lustració 21 Gràfica amb les dades obtingudes d'APIA en la resina E-610

Com es pot comprovar tant a la gràfica com a la taula la diferència entre el lot reclamat i la primera tanda és quasi inexistent ja que es tracta del mateix interval de temps per tant una conclusió seria que l'absorció del plastificant no va ser una de les causes de la reclamació.

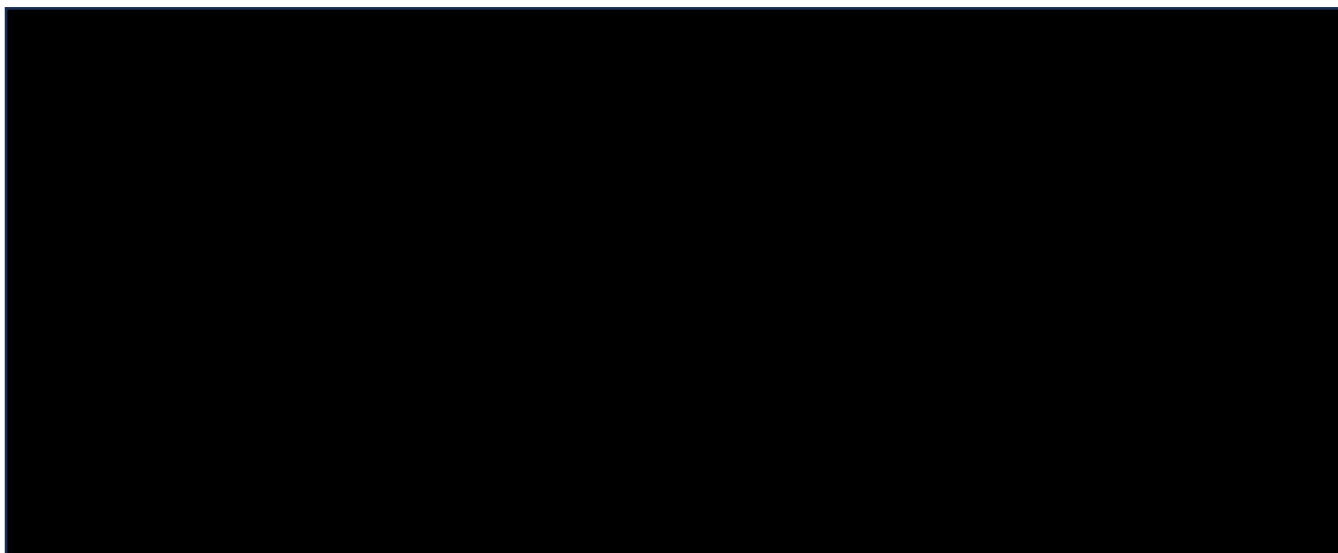
En quant a la comparació amb la mitjana de l'any 2022 no es veuen grans diferències, la malla més gran és la que més diferència té en aquest paràmetre però en general la desviació no és significativament.

Data d'anàlisi		APTA (%Absorció)					
		60	80	100	140	200	230 P230
Reclamació	27/2/23		■	■	■	■	
1a tanda	28/2/23	■	■	■	■	■	■
2a tanda	12/4/23		■	■	■	■	
3a tanda	8/5/23	■	■	■	■	■	
Mitjana per malla		■	■	■	■	■	■
Mitjana any 2022				■			
Desviació		■	■	■	■	■	■

Taula 12 Dades obtingudes d'APTA per la resina E-610 i comparativa amb la mitjana anual 2022

Abans de continuar amb les dades de porosímetre cal remarcar que les dades de la contramostra no es troben entre les citades fins el moment pel fet que van ser realitzades pel personal de laboratori i les diferències amb els valors de la resina de la casa eren nul·les en aquests anàlisis.

Ara bé, per comparar-les es van enviar mostres juntament amb la E-610 per comprovar la morfologia porosa de la resina.



Il·lustració 22 Dades obtingudes de "Total Intrusion Volume" per la resina E-610

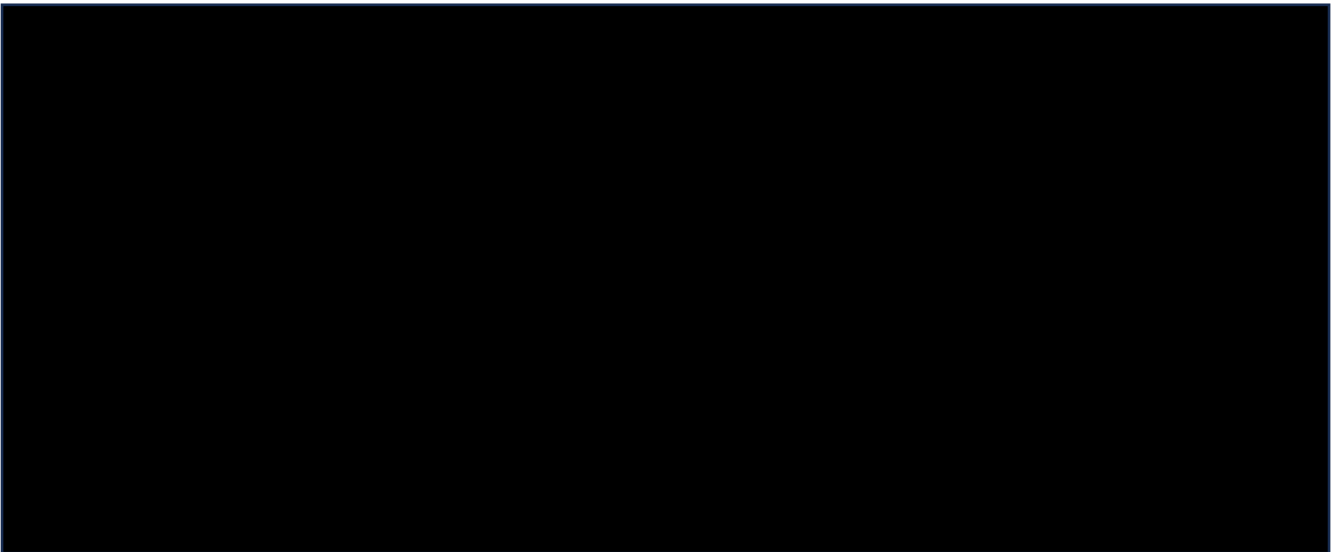
Per al TIV s'observa com en les tres tandes de mostreig la tendència és molt similar, com abans s'ha adreçat és indicatiu de un procés regular. En la gràfica de la resina E-610 reclamada si que es pot observar una caiguda de la intrusió en les malles més primes en comparació amb la primera tanda que corresponen al mateix període de temps.

En quant a la relació amb la contramostra en aquest valor no es pot observar grans diferències amb la resina de la casa, continua amb la tendència de la resta i dins dels mateixos valors.



Il·lustració 23 Dades obtingudes de "Total Pore Area" per la resina E-610

Per al TPA no és pot realitzar una comparativa fiable de les tendències, no presenten regularitat cap de les gràfiques obtingudes. El que si es pot observar és que en comparació la contramostra de la competència és quasi horitzontal i en valors lleugerament més baixos que en les resines de E-610.



Il·lustració 24 Dades obtingudes de "Average Pore Radius" per la resina E-610

En l'APR és on es poden observar diferències significatives, no en la figura de la gràfica ja que segueixen un patró més regular però la contramostra té el valor més baix de radi on la de la casa té el més alt. Podria ser un dels paràmetres claus per a l'efectivitat a l'hora de plastificar.

Aquesta taula és potser la millor comparació pel fet que resumeix totes les figures anteriors en un sol espai on observar les mitjanes de forma directa.

Malla	60	80	100	140	200	230	P230
TIV Mitjà	■	■	■	■	■	■	■
Mostra competència	■	■	■	■	■		
Desviació	■	■	■	■	■		
Mitjana any 2022	■	■	■	■	■	■	■
Desviació	■	■	■	■	■	■	■
TPA Mitjà	■	■	■	■	■	■	■
Mostra competència	■	■	■	■	■		
Desviació	■	■	■	■	■		
Mitjana any 2022	■	■	■	■	■	■	■
Desviació	■	■	■	■	■	■	■
APR Mitjà	■	■	■	■	■	■	■
Mostra competència	■	■	■	■	■		
Desviació	■	■	■	■	■		
Mitjana any 2022	■	■	■	■	■	■	■
Desviació	■	■	■	■	■	■	■

Taula 13 Dades obtingudes de porosimetria per a la resina E-610 comparades amb la mitjana anual 2022 i la contramostra de la competència

La comparació és igual que les realitzades anteriorment, la mitja dels valors per cada malla comparada amb la mitjana de l'any anterior i en aquest cas comparada amb els valors de la competència.

Per al TIV no es pot diferenciar entre cap de les resines, totes les malles tant comparades amb la contramostra com amb la resina global les desviacions són pràcticament zero.

Al TPA les desviacions són similars en les dos comparatives. La resina de la casa per motius obvis presenta desviacions menors amb la mitjana del total de la resina.

L'APR és con apareixen les disparitats més notòries. Com amb el TPA les diferències de les dades de les mostres aconseguides amb la mitjana anual són molt petites (com s'ha esmentat, senyal de producció regular), però, la diferència en la mida del radi del porus en la resina de la competència pot arribar a valors de quasi 1000 Å.

Molins (nº <i>Fish-Eyes</i>)		
80	100	140
■ ■ ■	■ ■ ■	■ ■ ■ ■ ■

Taula 14 Dades obtingudes de "Fish-Eyes" per a la resina E-610

Per a l'anàlisi de processat en plastificat es pot veure com passat només 3 minuts d'anàlisi la resina no té capacitat de fondre i apareixen quantitats incomputables de FE, milloren a la malla 140 on és la que millor es comporta. La disminució de imperfeccions s'observa exponencial a mesura que avança el temps d'anàlisi.

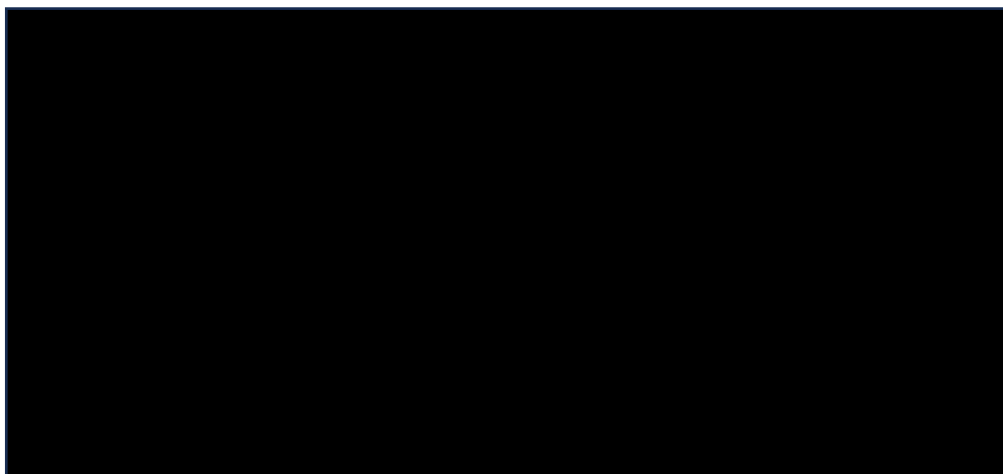
La contramostra de la competència va presentar una quantitat nul·la de FE en tots els lapses de temps. Es per això que una de les possibles causes de la diferència en el comportament a l'hora de processar-les es creu que és l'obertura del porus, molt més gran, que permet més entrada de plastificant, ja que cal recordar, que el TIV és forçat a pressió però l'absorció real és passiva i la distribució de mida de partícula és més estreta en la resina de la competència.

Un altra de les possibilitats en la diferència de comportament és, al igual que en la E-650, la contaminació de les malles més grans com en les següents imatges podem observar l'acumulació de cossos estranys en la malla 60:



Il·lustració 25 Mostra de la malla 60 de la resina E-610 contaminada

E-631:



Il·lustració 26 Gràfica amb les dades obtingudes d'APTA en la resina E-631

Aquesta és la segona resina rígida, presenta una regularitat molt alta en comparació a la E-610, la tendència en l'absorció de plastificant és quasi en línia recta sense cap valor que destaquí.

Data d'anàlisi	APTA (%Absorció)					
	60	80	100	140	200	230 P230
1a tanda 28/2/23	■	■	■	■	■	
2a tanda 12/4/23	■	■	■	■	■	■
3a tanda 8/5/23	■	■	■	■	■	
Mitjana per malla	■	■	■	■	■	■
Mitjana any 2022			■			
Desviació	■	■	■	■	■	■

Taula 15 Dades obtingudes d'APTA per la resina E-631 i comparativa amb la mitjana anual 2022

Com es pot comprovar amb la taula les desviacions amb la mitjana anual també són molt baixes i regulars.

Per a les dades de porositat en general es pot dir el mateix que en les dades prèvies:

El TIV varia 0,1 cm³/g en totes les tandes i les tendències son molt similars en totes tres. No és una dada que aportí molta informació.



Il·lustració 27 Dades obtingudes de "Total Intrusion Volume" per la resina E-631

Al TPA com en la resta no s'observen diferències molt grans fins que s'arriba a les malles més primes on es dispara fins quasi dos unitats més alta. Només hi ha dades d'aquestes malles en la primera tanda pel motiu que durant aquest període va haver més producció d'aquesta resina i es va aconseguir acumular quantitat suficient.



Il·lustració 28 Dades obtingudes de "Total Pore Area" per la resina E-631

Com en el cas del paràmetre anterior la tendència és constant fins que s'arriba a la malles més primes con el comportament es dispara, en aquest cas la mida del porus cau considerablement.



Il·lustració 29 Dades obtingudes de "Average Pore Radius" per la resina E-631

Lamentablement no es van poder obtenir més dades de les malles més primes com ja he comentat per la incompatibilitat de la producció amb els períodes de mostreig, però sembla ser que la tendència en aquestes mides de partícula és a tenir més àrea de porus amb radi menor el que podria indicar que malgrat tenir més porositat no és tan funcional.

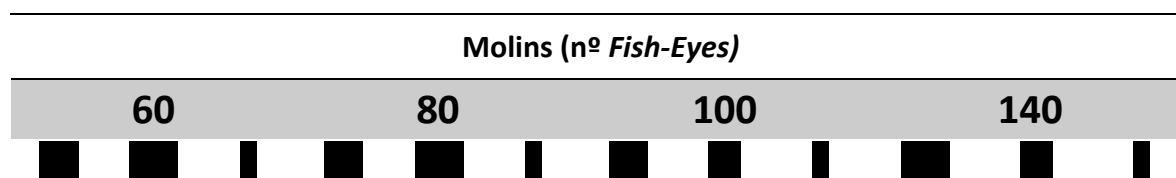
Malla	60	80	100	140	200	230	P230
TIV Mitjà	■	■	■	■	■	■	■
Mitjana any 2022	■	■	■	■	■	■	■
Desviació	■	■	■	■	■	■	■
TPA Mitjà	■	■	■	■	■	■	■
Mitjana any 2022	■	■	■	■	■	■	■
Desviació	■	■	■	■	■	■	■
APR Mitjà	■	■	■	■	■	■	■
Mitjana any 2022	■	■	■	■	■	■	■
Desviació	■	■	■	■	■	■	■

Taula 16 Dades obtingudes de porosimetria per a la resina E-631 comparades amb la mitjana anual 2022

En la comparativa de les mides amb la mitjana anual com en els anteriors casos el TIV no és un paràmetre significatiu ja que no presenta quasi desviacions.

Al TPA les desviacions són baixes i molt regulars com és d'esperar fins les malles primes on en haver-hi només una tanda de mostra els valors són molt més alt que la mitjana global.

L'APR és la dada que possiblement és mes valuosa en aquest anàlisi, es pot veure com en les malles centrals 80, 100 i 140 la desviació és molt baixa en comparació als extrems el que indica que aquestes mides és comporten de manera similar a la mitjana.



Taula 17 Dades obtingudes de "Fish-Eyes" per a la resina E-631

En la anàlisi de FE podem observar un comportament similar a la resina anterior, una quantitat molt alta en els primers moments i una disminució exponencial a mesura que avança. En aquest cas la millora quan la mida va disminuint es bona però menor que en la E-610.

E-630P:

D'aquesta resina només s'ha pogut aconseguir una única tanda, és la que menys quantitat es produeix i per tant la que menor temps ha estat disponible per acumular.



Il·lustració 30 Gràfica amb les dades obtingudes d'APTA en la resina E-630P

Com en la resina anterior també presenta una tendència lineal i regular en l'APTA.

Data d'anàlisi		APTA (%Absorció)						
		60	80	100	140	200	230	P230
1a tanda	1/3/23	■	■	■	■	■		
Mitjana per malla		■	■	■	■	■		
Mitjana any 2022				■				
Desviació		■	■	■	■	■		

Taula 18 Dades obtingudes d'APTA per la resina E-630P i comparativa amb la mitjana anual 2022

En comparació amb la mitjana anual del total de la resina es pot dir que tampoc hi ha gaire desviació en el comportament de cada malla.



Il·lustració 31 Dades obtingudes de "Average Pore Radius", "Total Pore Area" i "Average Pore Radius" per la resina E-630P

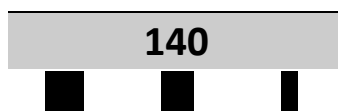
Per als anàlisis de porositat com no es poden comparar amb altres mostres només apareixen cada un dels paràmetres aconseguits. Com les propietats són similars en quant a estructura del polímer les tendències i valors s'apropen molt al comportament de la E-631 comentada anteriorment.

Malla	60	80	100	140	200	230	P230
TIV Mitjà	█	█	█	█	█	█	█
Mitjana any 2022	█	█	█	█	█	█	█
Desviació	█	█	█	█	█	█	█
TPA Mitjà	█	█	█	█	█	█	█
Mitjana any 2022	█	█	█	█	█	█	█
Desviació	█	█	█	█	█	█	█
APR Mitjà	█	█	█	█	█	█	█
Mitjana any 2022	█	█	█	█	█	█	█
Desviació	█	█	█	█	█	█	█

Taula 19 Dades obtingudes de porosimetria per a la resina E-630P comparades amb la mitjana anual 2022

Per a la comparativa amb la mitjana de l'any 2022 aquest cas no és l'excepció de la norma, mantenint una desviació al TIV molt baixa i regular en totes les mides. Al TPA és molt similar menys a la malla P230 que és la més prima i l'àrea total es dispara dos unitats per sobre al contrari que en l'APR on el valor cau molt en comparació a la resta de malles.

Molins (nº Fish-Eyes)



Taula 20 Dades obtingudes de "Fish-Eyes" per a la resina E-630P

En l'anàlisi de FE només és té informació de la malla central que era l'única amb quantitat suficient. La conclusió que es pot treure és que el comportament és similar a la resta de resines de formulació rígida.

Conclusions:

Experimental:

Per aquesta part la conclusió principal és que per arribar a obtenir repeticions dels anàlisis portats a terme i de cada una de les malles en les que es separen les resines és necessita un lapse de temps molt més llarg que el que s'ha disposat.

Malgrat això les dades obtingudes són útils pel fet que mai s'havia realitzat un estudi de caracterització per mida de partícula i es pot obtenir informació valuosa per poder prendre decisions i confirmar o no sospites que es tenien sobre la qualitat dels productes fabricats.

En quant als anàlisis que s'han realitzat s'ha de concretar una idea a la qual s'ha arribat amb tot l'equip de producció e I+D de la secció de PVC, en l'estudi de porosímetre el paràmetre més significatiu en quant a informació útil és el *"Average Pore Radius"*. El motiu d'aquesta conclusió és que en els altres dos paràmetres és depèn del volum de mostra introduït i és per aquest mateix motiu que a mesura que les mides de partícula van minvant per al mateix volum (la quantitat de mostra introduïda al porosímetre) hi ha més partícules, és per això que la desviació tant en el *"Total Intrusion Volume"* com en la *"Total Pore Area"* és tant petita i constant.

Sintetitzat, és compensa la disminució de la porositat amb quantitat de partícules per un mateix volum i això fa que no sigui un resultat fiable en quant a informació real sobre la morfologia de partícula.

Per altra banda el *"Average Pore Radius"* és possiblement la dada més significativa ja que ens aporta informació sobre quant "eficient" són els porus de la partícula a l'hora d'absorbir plastificant per el seu processat. En general, potser que la TPA sigui menor en una resina però que tingui millor comportament en el moment de plastificar-la justament perquè el APR és més gran i permet més entrada de l'additiu.

Els resultats obtinguts són en general els esperats, més absorció de plastificant a les plastificades i menys quantitat d'imperficcions a l'hora de plastificar.

Resines:

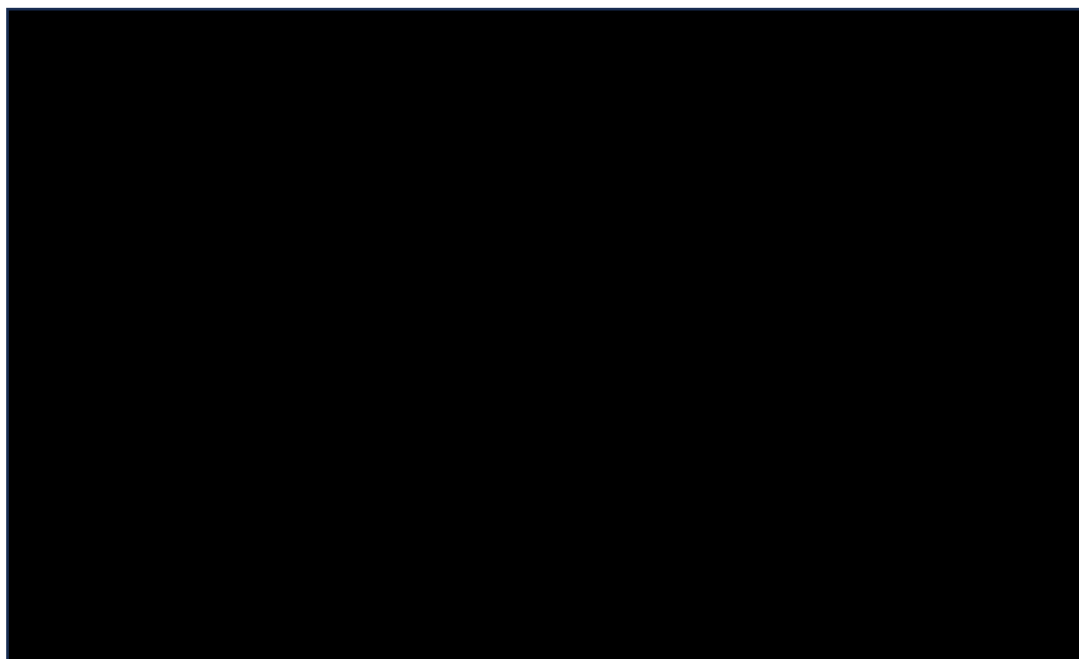
Per a les hipòtesis plantejades en aquest estudi es pot dir que, respecte al comportament de les mides més grans de partícula si hi ha un comportament diferent, els valors en tots els estudis sobre la morfologia porosa són més alts que la resta, però, per la pròpia mida de les partícules encara tenir aquestes capacitats d'absorció en el moment del processat plàstic presenten més imperficcions per la dificultat de fondre. També en ser les malles que més contaminació retenen són més susceptibles a tenir infosos per culpa d'aquestes partícules que no són PVC o que ho són però degradat e incapaç de ser processat.

L'altra idea que es plantejava era que la distribució de mides podia influenciar en el comportament de les resines. Després d'aquest estudi amb tot l'equip de producció i I+D de PVC s'ha arribat a la conclusió de que si és un paràmetre crític en el processat.

En general en tots els anàlisis realitzats per a totes les resines que es fabriquen el comportament observat en comparació a la mitjana anual del 2022 per a la totalitat de la resina és que les malles centrals (100 i 140) són molt properes al comportament global. A mesura que s'allunya la mida cap a les cues de la distribució augmenta la desviació en valor absolut.

Per tant, es pot dir que aquestes malles centrals tenen el comportament més mitjà i quanta més quantitat de partícules de mida central millor serà el comportament general de la resina.

La reclamació sobre la resina E-610, com ja s'ha comentat prèviament és la que ha donat pas a realitzar aquest estudi i no hi ha millor manera de representar la conclusió que amb imatges on s'aprecia directament la diferència principal amb la competència:



Il·lustració 32 Comparativa de la campana de distribució de mida de partícula entre la resina E-610 i la resina de la competència

En aquesta comparació no és rellevant la quantitat de resina sinó la diferència de quantitat obtinguda després del tamisat entre les mides de partícula.

La resina de la competència té la campana de distribució molt centrada amb una malla 140 que és el triple de quantitat que les més pròximes a diferència de la E-610 on la distribució no és dolenta però la diferència en quantitat a la malla central no és tan notòria.

Aquesta distribució tan optimitzada i la mida de l'obertura del radi de les partícules és el que es creu que es la clau per la que la resina de la competència no presenta infosos en plastificar-se ja que la resta de paràmetres són molt similars sinó iguals a la resina de la casa.

En el cas de la resina E-610 comparada amb la competència, es nota una diferència en la distribució de mida de partícula que és més estreta i prima, que amb el que s'ha analitzat té més absorció de plastificant, amb el qual, s'iniciarà un treball en I+D amb el proveïdor d'agitació del reactor per estrènyer la distribució de la mida de partícula, així com les proves en planta pilot a Monzón.

Experimental:

For this part, the main conclusion is that to achieve repetitions of the carried-out analyses and of each of the meshes in which the resins are separated, a much longer time period is needed than what has been given.

Nevertheless, the obtained data is valuable because a particle size characterization study had never been conducted before, and valuable information can be obtained to make decisions and confirm or refute suspicions regarding the quality of the manufactured products.

Regarding the analyses that have been carried out, a specific idea has been reached with the entire production and R&D team of the PVC section. In the porosimeter study, the most significant parameter in terms of useful information is the Average Pore Radius. The reason for this conclusion is that the other two parameters depend on the volume of the introduced sample. For this same reason, as the particle sizes decrease for the same volume (the amount of sample introduced into the porosimeter), there are more particles. Therefore, the deviation in both the Total Intrusion Volume and the Total Pore Area is small and constant.

In summary, the decrease in porosity is compensated by the quantity of particles for the same volume, which makes it an unreliable result in terms of real information about particle morphology.

On the other hand, the Average Pore Radius is possibly the most significant data as it provides information on how "efficient" the particle pores are in absorbing plasticizer for processing. In general, it is possible that a resin may have lower TPA but behaves better when plasticizing it precisely because the APR is larger, allowing more entry of the additive.

The obtained results are generally as expected, with more plasticizer absorption in the plasticized samples and a lower quantity of imperfections when plasticizing.

Resins:

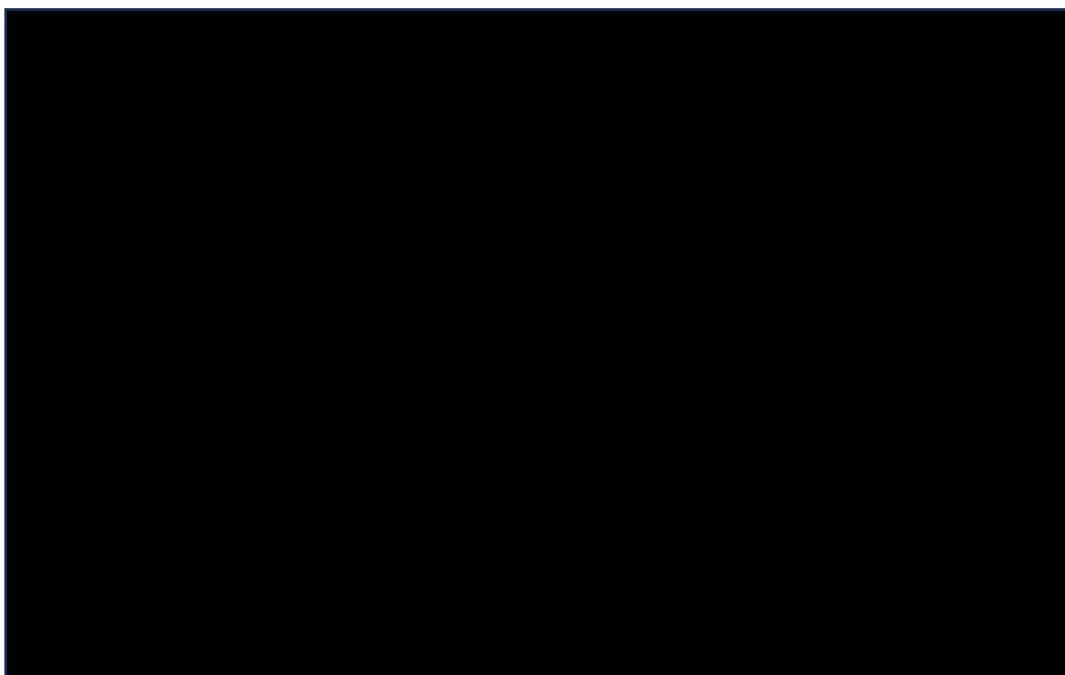
Regarding the hypotheses raised in this study, it can be said that, concerning the behavior of larger particle sizes, there is indeed a different behavior. The values in all studies on porous morphology are higher than the rest. However, due to the size of these particles, they still possess absorption capabilities during the plastic processing, but they present more imperfections due to the difficulty of melting. Additionally, as the meshes that retain more contamination, they are more susceptible to having impurities caused by these particles that are either non-PVC or degraded and incapable of being processed.

The other idea that was proposed was that the size distribution could influence the behavior of the resins. After this study, with the entire PVC production and R&D team, it has been concluded that it is indeed a critical parameter in processing.

In general, in all the analyses conducted for all the manufactured resins, the observed behavior, compared to the 2022 annual average for the entire resin, is that the central meshes (100 and 140) are very close to the overall behavior. As the size moves away towards the tails of the distribution, the deviation increases in absolute value.

Therefore, it can be said that these central meshes have the most average behavior, and the more quantity of particles of central size, the better the overall behavior of the resin will be.

The complaint regarding the E-610 resin, as previously mentioned, has led to this study, and there is no better way to represent the conclusion than with images that directly show the main difference with the competition:



Il·lustració 33 Comparativa de la campana de distribució de mida de partícula entre la resina E-610 i la resina de la competència

In this comparison, the quantity of resin is not relevant, but rather the difference in quantity obtained after sieving between particle sizes.

The resin from the competition has a distribution curve that is very centered, with a mesh size of 140 that is three times the quantity of the nearest sizes, unlike the E-610 resin, where the distribution is not bad, but the difference in quantity at the central mesh is not as noticeable.

This optimized distribution and the size of the particle radius opening are believed to be the key factors why the competition's resin does not have imperfections during plasticization, as the rest of the parameters are very similar, if not identical, to the house resin.

In the case of E-610 resin compared to the competition, a difference is noticed in the particle size distribution that is narrower and finer, which, according to the analysis, has higher plasticizer absorption. Therefore, an R&D work will be initiated with the reactor agitation supplier to tighten the particle size distribution, as well as conducting tests in the pilot plant in Monzón.

Bibliografia:

- (1) R.H.Burgess. *MANUFACTURE AND PROCESSING OF PVC*.
- (2) *Basic Physical Properties of PVOH Resin*.
- (3) Guo, R.; Yu, E.; Liu, J.; Wei, Z. Agitating Transformation during Vinyl Chloride Suspension Polymerization: Aggregation Morphology and PVC Properties. *RSC Adv* **2017**, 7 (39), 24022–24029.

Annexos:

E-650:

1a tanda	60	80	100	140	200	230	260
Total intrusion V (cm³/g)	■	■	■	■	■	■	■
Total pore area (m²/g)	■	■	■	■	■	■	■
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■	■	■
2a tanda	■	■	■	■	■	■	■
Total intrusion V (cm³/g)	■	■	■	■	■	■	
Total pore area (m²/g)	■	■	■	■	■	■	
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■	■	
3a tanda	■	■	■	■	■	■	■
Total intrusion V (cm³/g)	■	■	■	■	■		
Total pore area (m²/g)	■	■	■	■	■		
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■		

Taula 21 Totalitat de les dades obtingudes per porosimetria de la resina E-650

E-630:

1a tanda	60	80	100	140	200	230	P230
Total intrusion V (cm ³ /g)	■	■	■	■	■		
Total pore area (m ² /g)	■	■	■	■	■		
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■		
2a tanda	■	■	■	■	■	■	■
Total intrusion V (cm ³ /g)		■	■	■	■		
Total pore area (m ² /g)		■	■	■	■		
Avg pore radius (A)		■	■	■	■		

Taula 22 Totalitat de les dades obtingudes per porosimetria de la resina E-630

E-630P:

1a tanda	60	80	100	140	200	230	260
Total intrusion V (cm ³ /g)	■	■	■	■	■	■	■
Total pore area (m ² /g)	■	■	■	■	■	■	■
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■	■	■

Taula 23 Totalitat de les dades obtingudes per porosimetria de la resina E-630P

E-610:

Taula 24 Totalitat de les dades obtingudes per porosimetria de la resina E-610

Reclamació	60	80	100	140	200	230	260
Total intrusion V (cm3/g)		■	■	■	■	■	■
Total pore area (m2/g)		■	■	■	■	■	■
Avg pore radius (A)		■	■	■	■	■	■
1a tanda	■	■	■	■	■	■	■
Total intrusion V (cm3/g)	■	■	■	■	■	■	■
Total pore area (m2/g)	■	■	■	■	■	■	■
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■	■	■
2a tanda	■	■	■	■	■	■	■
Total intrusion V (cm3/g)		■	■	■	■		
Total pore area (m2/g)		■	■	■	■		
Avg pore radius (A)		■	■	■	■		
Contramuestra	■	■	■	■	■	■	■
Total intrusion V (cm3/g)	■	■	■	■	■		
Total pore area (m2/g)	■	■	■	■	■		
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■		
3a tanda	■	■	■	■	■	■	■
Total intrusion V (cm3/g)	■	■	■	■	■		
Total pore area (m2/g)	■	■	■	■	■		
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■		

E-631:

1a tanda	60	80	100	140	200	230	260
Total intrusion V (cm ³ /g)	■	■	■	■	■	■	■
Total pore area (m ² /g)	■	■	■	■	■	■	■
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■	■	■
2a tanda	■	■	■	■	■	■	■
Total intrusion V (cm ³ /g)	■	■	■	■	■		
Total pore area (m ² /g)	■	■	■	■	■		
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■		
3a tanda	■	■	■	■	■	■	■
Total intrusion V (cm ³ /g)	■	■	■	■	■		
Total pore area (m ² /g)	■	■	■	■	■		
Avg pore radius (A)	■	■	■	■	■		

Taula 25 Taula 24 Totalitat de les dades obtingudes per porosimetria de la resina E-631