



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Desenvolupament d'un mètode analític per a
determinar la transparència en resines de PVC

Treball de fi de grau

Nom: Armand Bielsa Martori

Tutora acadèmica: Montserrat Diéguez

Tutor professional: Manel Tierno

Tarragona, Juny 2024

Treball de Fi de Grau

AUTORITZACIÓ

per al dipòsit de la memòria del Treball de Fi de Grau
per a la seva avaluació i defensa

Nom de l'alumne/a: Armand Bielsa Martori

Títol del TFG: Desenvolupament d'un mètode analític per a determinar la transparència en resines de PVC.

Nom del director/a del treball: Manel Tierno García

Data: 10/06/2024

Signatura:

MANUEL
TIERNO
GARCIA - DNI
30503619F

Firmado
digitalmente por
MANUEL TIERNO
GARCIA - DNI
30503619F
Fecha: 2024.06.10
19:11:55 +02'00'

Nom del/de la tutor/a acadèmic/a (si s'escau):

Data:

Signatura:

Agraïments

Primer de tot, agrair a l'empresa Ercros l'oportunitat que m'han donat de poder realitzar aquesta modalitat dual.

Agraeixo també al meu tutor professional (Manel Tierno) i a la meva tutora acadèmica (Montserrat Diéguez) tot el suport i consells que m'han donat, els quals m'han ajudat a créixer com a estudiant i com a professional.

Finalment, donar les gràcies a tots els companys i companyes d'Ercros amb qui he après molt i que han estat presents sempre que ho he necessitat.

ÍNDEX

1. Resum	2
2. Objectius	2
3. Introducció	3
3.1 <i>Planta de VCM</i>	4
3.2 <i>Planta de PVC</i>	6
4. Part experimental	9
4.1 <i>Plantejament del mètode</i>	9
4.2 <i>Mètode quantitatiu per colorimetria</i>	11
4.3 <i>Proves amb la premsa tèrmica</i>	15
4.4 <i>Mètode quantitatiu utilitzant l'espectrofotòmetre</i>	20
4.5 <i>L'impacte de la terbolesa</i>	22
4.6 <i>Importància d'altres factors</i>	25
4.6.1 <i>Diferents analistes</i>	25
4.6.2 <i>Incertesa de l'espectrofotòmetre</i>	25
5. Resultats	26
5.1 <i>Densitat aparent</i>	27
5.2 <i>Absorció de plastificant a temperatura ambient (APTA)</i>	29
5.3 <i>Estudi d'infosos (fish eyes)</i>	32
5.4 <i>Transparència</i>	36
6. Conclusions	41
7. Bibliografia i web grafia	44
8. Annex	45

1. Resum

Alguns dels principals clients de clorur de polivinil (PVC) d'Ercros, que utilitzen la resina Etinox-610 (E-610) per a manufacturar els seus productes, estan demanant una millora en la porositat d'aquesta sense alterar la seva densitat aparent.

Actualment, la E-610 presenta una baixa porositat i una alta densitat aparent.

Uns altres clients que utilitzen la resina E-610 han fixat la seva atenció en la transmitància de la mateixa degut a que la utilitzen per fabricar objectes transparents.

En aquest treball, s'ha desenvolupat un mètode analític per a determinar quantitativament la transparència en resines de PVC. A més a més, també s'ha determinat la densitat aparent, l'absorció de plastificant i els infosos (partícules no foses), per a tenir un control d'aquests paràmetres. En totes les anàlisis s'ha utilitzat la E-610 com a resina de treball.

Abstract: Some of the main Ercros polyvinyl chloride (PVC) clients, are demanding an upgrade in the porosity of the Etinox-610 (E-610) resin, as it is the one used for their products, without being affected its bulk density.

For the time being, this resin presents low porosity and high bulk density.

Other clients that use this resin have focused their attention on the transmittance for the manufacture of transparent products.

In this report, an analytical method to determine transparency in PVC quantitatively has been developed. Apart from that, other parameters like apparent density, plasticizer absorption and infused analysis have also been determined. In all analysis has been used resin E-610 as the work sample.

2. Objectius

- L'objectiu principal d'aquest treball és desenvolupar un mètode analític reproducible per a determinar la transparència de manera quantitativa en resines de PVC, amb la finalitat de poder estudiar el seu comportament i tenir certesa de que, amb els valors obtinguts, els clients estaran satisfets amb la resina. Aquest mètode analític s'ha de poder desenvolupar amb els equips existents en el laboratori de verificació de l'empresa, per tal de no incórrer en despeses innecessàries, al menys en aquesta primera aproximació.

- Un altre objectiu d'aquest treball és tenir un control sobre dos paràmetres importants: la porositat (absorció de plastificant i infosos) i la densitat aparent que afecta directament a l'aparició de infosos. Tot i que el paràmetre de densitat aparent està perfectament controlat en l'anàlisi rutinària, la porositat no es té en consideració en l'anàlisi diari d'aquesta resina i és un factor molt important per valorar la qualitat de la mateixa.

3. Introducció

El grup industrial Ercros es va formar l'any 1989 amb la unió de dos dels grups industrials més importants del país, S.A. Cros i Unión Explosivos Río Tinto S.A.

Actualment, l'empresa està formada per 9 fàbriques distribuïdes per Espanya, les quals estan dividides en 3 divisions diferents:

- **Divisió de derivats del clor:** Està constituïda per dos negocis.
 - El negoci de química bàsica es dedica a la fabricació de clor, sosa i els seus derivats. Les fàbriques que el constitueixen són: Vila-seca I i Tarragona, ubicades a Catalunya, i Sabiñánigo, ubicada a Aragó.
 - El negoci dels plàstics es dedica principalment a la fabricació de PVC. Està format per 2 fàbriques que són: Monzón, ubicada a Aragó, i Vila-seca II, ubicada a Catalunya.

Aquesta és la divisió de més pes econòmic i compta amb dos centres d'investigació, un per cada negoci, que són: Monzón i Sabiñánigo.

- **Divisió de química intermèdia:** Està formada per 3 fàbriques que són: Cerdanyola i Tortosa (ubicades ambdues a Catalunya) i Almussafes (ubicada a València). Tots 3 centres són productius, a més a més, Tortosa és un centre d'investigació.
- **Divisió de farmàcia:** Està formada per 1 fàbrica situada a Aranjuez (Madrid).

El centre de producció on he realitzat el treball ha estat Vila-seca II, que es dedica a produir PVC a partir del seu monòmer clorur de vinil (VCM). Aquesta fàbrica està dividida en 3 plantes: la planta de VCM, la de PVC i la de serveis generals (no s'explica en aquest treball al no formar part del procés principal).

3.1 Planta de VCM ^[1]

El procés comença a la planta de VCM (figura 1) amb la obtenció de 1,2-dicloroetà (EDC) a partir de dos mètodes diferents: cloració directa i oxiclорació.

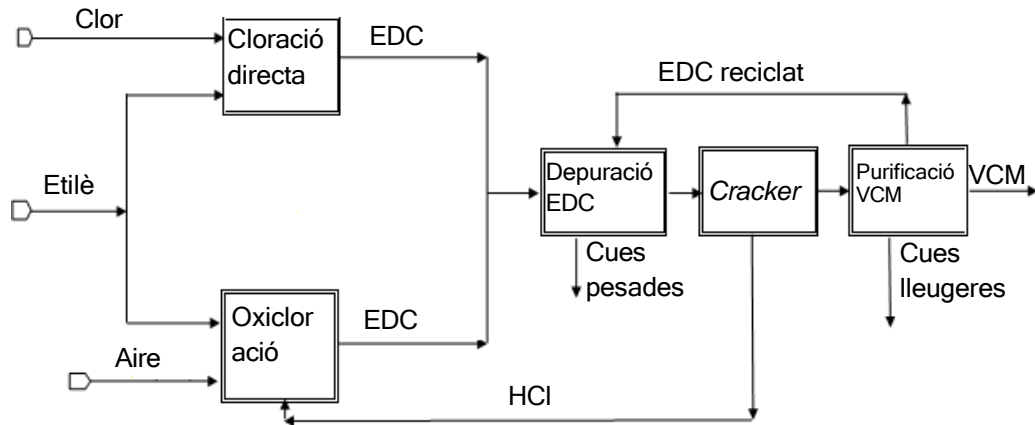
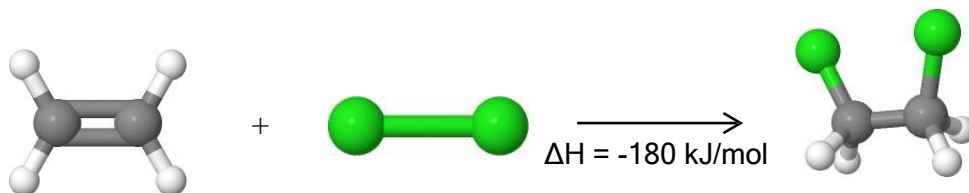


Figura 1: Procés de la planta de VCM.

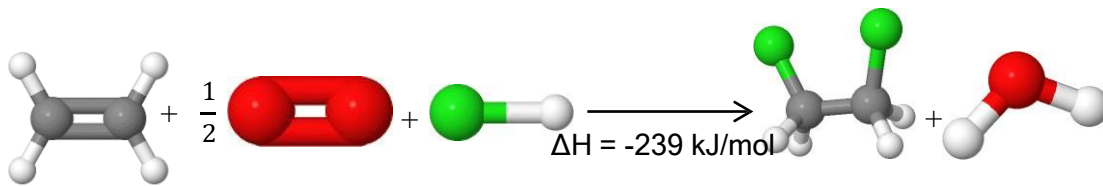
- **Cloració directa:** La cloració directa de l'etilè és una reacció altament exotèrmica en la que l'etilè i el clor gas reaccionen en medi líquid formant l'EDC (esquema de síntesis 1), en presència de clorur fèrric com a catalitzador. El 1,1,2-tricloroetà i el clorur d'etilè són alguns dels subproductes obtinguts.



Esquema de síntesis 1: Representació en 3D de la reacció de formació d'EDC a partir d'etilè i clor gas. En gris es representen els àtoms de carboni, en verd els de clor i en blanc els d'hidrogen.

- **Oxiclорació:** En la reacció d'oxiclорació, l'etilè, l'oxigen i el clorur d'hidrogen (aquest últim és un subproducte que prové de la reacció on s'obté VCM a partir de l'EDC als *crackers*) reaccionen en fase gas per

obtenir EDC i aigua (esquema de síntesis 2). L'oxicloració és una reacció més exotèrmica que la cloració directa.

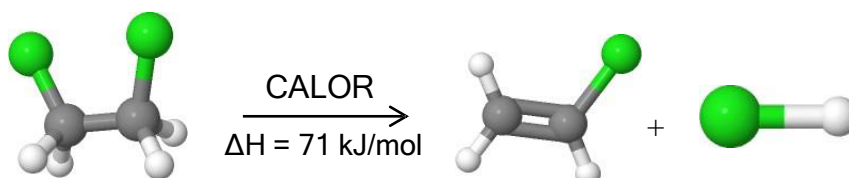


Esquema de síntesis 2: Representació en 3D de la reacció de formació d'EDC i aigua a partir d'etilè, oxigen i clorur d'hidrogen. En gris es representen els àtoms de carboni, en vermell els d'oxigen, en verd els de clor i en blanc els d'hidrogen.

La diferència principal entre les dues reaccions és que l'oxicloració produeix menys EDC i necessita un major cost econòmic, tot i així, és una reacció necessària per a consumir el clorur d'hidrogen que es produeix durant el procés, d'aquesta manera la planta està totalment balancejada.

L'EDC obtingut es depura ja que interessa que tingui la major puresa possible. La primera etapa de depuració consisteix en un rentat amb aigua i hidròxid de sodi per tal d'eliminar alguns subproductes i clorur d'hidrogen que no ha reaccionat. La segona etapa de depuració consisteix en un assecat per eliminar l'aigua.

L'EDC sec i purificat passa per un procés de piròlisi als *crackers*, a on es trenca la molècula d'EDC per formar VCM i clorur d'hidrogen. Aquest procés es coneix com a *cracking* de l'EDC (esquema de síntesis 3) i és endotèrmic, es porta a terme a altes temperatures. El clorur d'hidrogen obtingut es recicla per a utilitzar-lo en la reacció d'oxicloració, a part d'això, l'EDC que no s'ha arribat a consumir es mescla amb l'obtingut de la cloració directa i l'oxicloració, es purifica i es torna a utilitzar en el *cracking*.



Esquema de síntesis 3: Representació en 3D de la reacció de *cracking* d'EDC. En gris es representen els àtoms de carboni, en verd els de clor i en blanc els d'hidrogen.

El VCM obtingut passa per diferents etapes de separació i purificació per aïllar el monòmer de l'EDC que no ha reaccionat, del clorur d'hidrogen i altres impureses.

3.2 Planta de PVC ^[1]

Un cop purificat, el VCM s'envia a la planta de PVC (figura 2) per començar amb la segona part del procés.

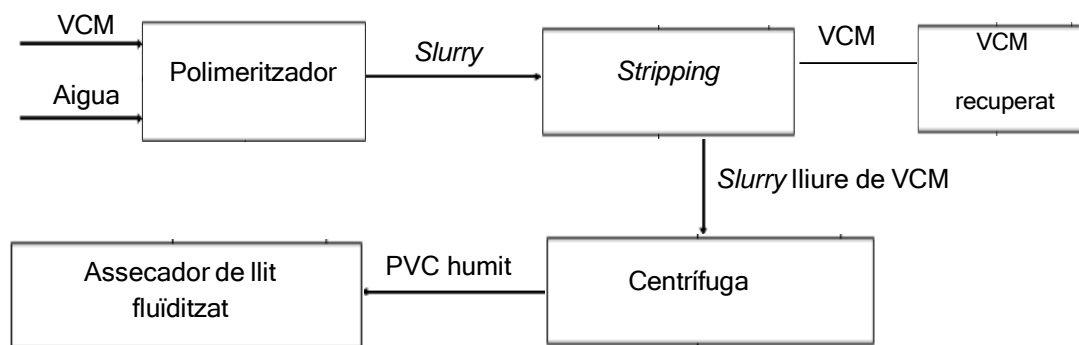


Figura 2: Procés de la planta de PVC.

Un cop en la planta de PVC, el VCM va al polimeritzador a on hi té lloc la polimerització per formar el polímer. Aquesta és una reacció exotèrmica ($\Delta H = -94 \text{ kJ/mol}$) i s'ha de realitzar en medi aquós per a obtenir les característiques de qualitat necessàries del producte final. És el que es coneix com a procés de polimerització en suspensió, que és el més utilitzat a nivell mundial en la producció de PVC.

Per tal d'absorbir la calor que es genera durant la reacció el reactor disposa de dos mitjans d'evacuació de calor que són: un encamisat per a que hi pugui circular l'aigua de refrigeració i un condensador de reflux.

Donat que la velocitat de reacció baixa de manera important quan la conversió arriba al 90%, no és rendible econòmicament continuar el procés i és per això que es descarrega el reactor sense que el 100% del VCM hagi reaccionat. Aquest es recupera i es reutilitza en reaccions posteriors.

Finalitzada la reacció de polimerització, el producte obtingut (*slurry*) és una mescla PVC amb aigua i restes de VCM, que es descarrega en un tanc d'on es recupera la majoria del monòmer no reaccionat. A continuació, el *slurry* passa per una columna de *stripping* per on hi circula vapor a contracorrent que escalfa

les partícules de PVC i evapora el monòmer contingut als porus d'aquestes. Aquest VCM s'arrossega, es recupera, es comprimeix i retorna cap als tancs de VCM recuperat.

El *slurry*, lliure de VCM (70% aigua i 30% PVC), es centrifuga per separar el sòlid del líquid generant una pasta (30% aigua i 70% PVC) que s'alimenta als assecadors per eliminar totalment l'aigua del producte de PVC (pot contenir un 0,3% d'humitat com a màxim). S'utilitza un assecador de llit fluiditzat (les partícules de PVC estan suspeses a l'aire ja que hi passa un corrent d'aire calent des de la part inferior). Aquest PVC sec és el producte final que es tamisa (per separar partícules gruixudes), es transporta pneumàticament i s'emmagatzema en diferents sitges.

Durant el procés es generen gasos no desitjats que s'han d'eliminar degut a la seva toxicitat, ja que aquests gasos poden contenir compostos orgànics volàtils (VOCs), clorats i no clorats, per tractar-los s'alimenten a la instal·lació d'oxidació tèrmica que els transforma en diòxid de carboni, clorur d'hidrogen i aigua.

El producte final es divideix en 5 resines diferents que es diferencien principalment per la seva porositat, que determinarà la seva aplicació en el mercat (taula 1), entre altres factors. Aquests factors es veuen modificats, principalment, per la temperatura de polimerització, la qual també afecta a la densitat aparent obtinguda.

Taula 1: Taula on s'indiquen les característiques principals de cada resina ^[2].

	E-610	E-630	E-630 P	E-631	E-650
Aplicació	Rígida	Plastificada	Rígida	Rígida	Plastificada
Porositat	Poc	Molt	Poc	Poc	Molt
Temperatura polimerització	68°C	60°C	60°C	56°C	54°C
Densitat aparent	>0,540	>0,470	>0,550	>0,540	>0,460

De les 5 resines que hi ha, 3 (E-610, E-630P i E-631) s'utilitzen principalment per a la fabricació de productes rígids i semirígids com poden ser: perfils per a les finestres, colzes de canonada, perfils compactes, etc; les altres 2 resines s'utilitzen principalment per a la fabricació de productes plastificats (elàstics) com poden ser: mànegues flexibles, bosses de sang, tubs mèdics, etc.

En el procés hi ha dos característiques principals que determinaran la naturalesa de la resina: la temperatura durant la polimerització (indicat a la taula 1) i la relació aigua/VCM junt amb els additius utilitzats a la polimerització, ja que, quanta més aigua tingui la mescla en comparació a la de VCM, major serà la porositat que presentarà el producte final.

Les aplicacions de les resines estan molt marcades per les seves característiques i no s'acostuma a utilitzar una resina rígida per a fabricar materials plastificats i al revés, tot i així, hi ha clients que per necessitat i evolució de mercat els interessa mantenir les característiques d'alta porositat (típiques de les resines plastificades) en la fabricació de materials plastificats però amb altes densitats aparents més habituals en resines rígides.

En el cas de la resina d'estudi d'aquest treball, la E-610 que és una resina rígida desenvolupada, inicialment, per a la fabricació de *fittings* (colzes i accessoris de canonades), diversos clients la estan utilitzant per a la fabricació d'objectes amb una certa plastificació. A aquests clients els interessa mantenir l'alta densitat aparent de la resina (important per a la manufacturació del producte final) i augmentar la porositat, per tal de que disminueixi la quantitat d'infosos^[3] presents en els articles obtinguts. A més a més, altres clients estan utilitzant aquesta resina per a la fabricació de materials transparents, cosa que dificulta encara més el seu control de qualitat.

Tenir un control de tots els paràmetres que poden afectar negativament en el producte final és molt important per aconseguir la màxima qualitat possible. Degut a que s'estan ampliant les aplicacions d'aquest tipus de resina rígida, comença a ser necessari desenvolupar o millorar mètodes analítics tenint en compte la demanda de cada client.

En aquest treball s'han analitzat 4 paràmetres diferents: la transparència (encara que primer s'ha hagut de desenvolupar un mètode), els infosos, l'absorció de plastificant i la densitat aparent.

En el control rutinari de la resina de PVC s'analitzen diferents paràmetres de qualitat abans de seleccionar la sitja d'emmagatzemament, això permet complir les especificacions requerides per cada client.

Entre aquests paràmetres analitzats amb una freqüència fixada pel Sistema de Control de Qualitat (ISO 9002) es troben: viscositat, contaminació, *pinkness*, humitat, densitat aparent, VCM residual, grandària de partícula i color. Tot i que la densitat aparent és un paràmetre que s'analitza diàriament, el temps que

roman a la sitja fa que perdi càrrega estàtica i que la seva densitat aparent augmenti.

La resta de paràmetres només s'analitzen de forma puntual o a petició del client, com és el cas de l'absorció de plastificant o infosos de la resina E-610 que es descriuran en apartats posteriors.

4. Part experimental

4.1 Plantejament del mètode

Es va haver de desenvolupar un mètode analític per a la determinació de la transparència ja que és un paràmetre que, fins el moment actual, no s'estava considerant pel control de la qualitat.

Totes les anàlisis del laboratori es realitzen seguint unes instruccions ja establertes que s'adeqüen a la norma ISO d'aplicació específica, per tal de que els resultats tinguin una validesa reconeguda, és per aquesta raó que, per a desenvolupar el mètode de la transparència, es va seguir la ISO d'aplicació (ISO 13468) referent a la transmitància de materials plàstics transparents utilitzant instruments de mesura d'un sol feix de llum. Aquest document és aplicable a materials plàstics transparents que no tinguin un gruix superior als 10 mil·límetres, també és aplicable a plàstics transparents que tinguin una lleugera coloració. En aquesta normativa també s'explica que els plàstics transparents, com el PVC, tenen una alta transmitància en la regió visible de l'espectre^[4].

Com s'ha comentat a l'inici del treball, l'objectiu principal va ser desenvolupar un mètode per a determinar la transparència quantitativament, utilitzant els equips presents en el laboratori de la fàbrica; el segon objectiu del treball va ser tenir un control sobre els infosos, densitat aparent i absorció de plastificant ja que són paràmetres importants per als clients.

Un dels clients interessats en que la transparència de la resina sigui màxima, fabrica una placa rectangular transparent una mica gruixuda, amb una extrusora, amb la que analitza qualitativament si es pot llegir bé o no un text (figura 3).

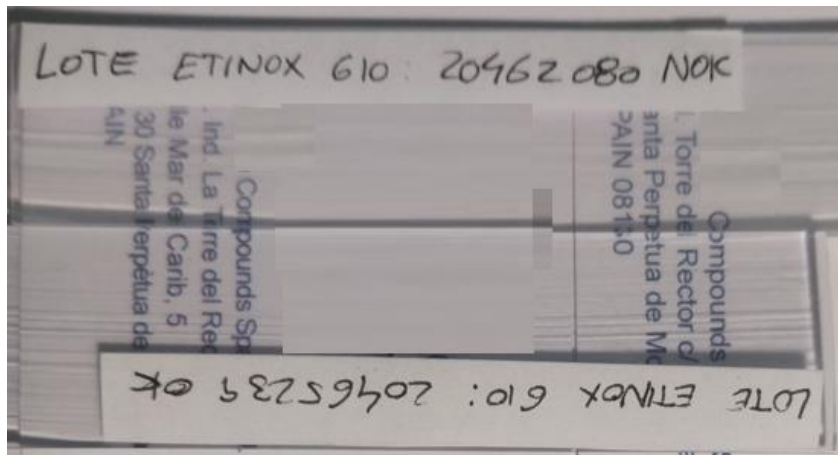


Figura 3. Mètode qualitatiu del client amb el que determina si la mostra és o no vàlida. La placa superior (NOK) es llegeix pitjor que la inferior (OK).

En el nostre cas, en no disposar d'una extrusora al laboratori, es va plantejar utilitzar el molí (calandra) que es fa servir per a determinar infosos (procediment explicat més endavant), on s'obté una làmina de color negre ja que s'utilitza colorant per a comptar millor els infosos presents. La primera incògnita que es va plantejar va ser si s'obtindrien làmines suficientment transparents en no afegir el colorant.

Per respondre la incògnita plantejada, el primer assaig que es va fer per obtenir una làmina transparent va ser una reproducció pas per pas de l'assaig d'infosos, sense afegir el colorant. Es va obtenir una làmina transparent molt fina però que presentava unes arrugues anomenades "aigües" (figura 4), formades pels moviments dels rodets de la calandra.



Figura 4. Primera làmina transparent obtinguda, és molt fina i s'observen unes arrugues (aigües).

Un dels clients interessats en altes transparències, fabrica peces per a les etiquetes del supermercat que tenen un cert gruix; per això es va haver de repetir l'assaig incrementant la distància entre els rodets el màxim possible, per a obtenir una làmina de 0,73 mil·límetres de gruix, tot i així, el problema de les aigües seguia present. Amb aquestes primeres làmines, només es van determinar resultats de manera qualitativa, és a dir, es posava la làmina sobre un paper i es comprovava si es podia o no llegir a través (figura 5), obtenint com a resultats vàlid o no vàlid.

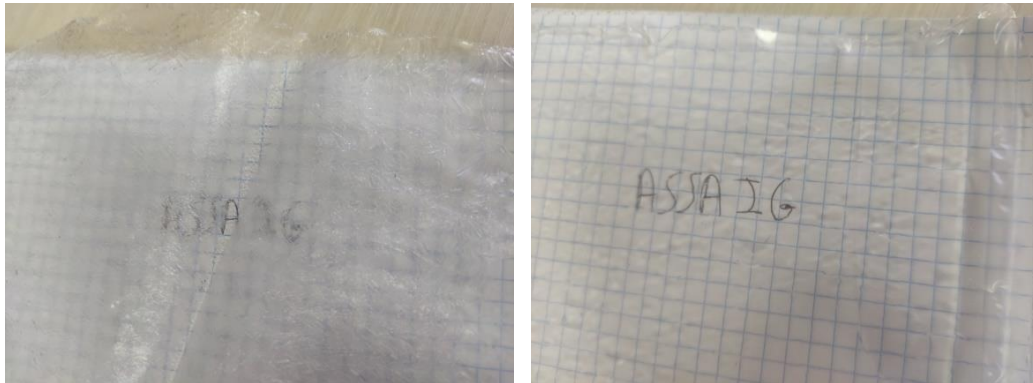


Figura 5. Comparació qualitativa entre 2 làmines transparents, amb la làmina de l'esquerra difícilment es llegeix la paraula "assaig".

4.2 Mètode quantitatiu per colorimetria

Com a mesura per intentar donar algun valor numèric i no purament qualitatiu, es va plantejar utilitzar un colorímetre, mesurant primer una peça blanca i després la mateixa sota la làmina transparent.

Comparant els diferents valors entre una lectura i l'altra, quan més transparent és la làmina menor serà la diferència entre lectures. Aquest colorímetre mesura el color dels objectes utilitzant les coordenades o espai de color CIE $L^*a^*b^*$, és una metodologia per expressar el color d'un objecte utilitzant els números i tres coordenades que són: L^* , a^* i b^* , tal i com s'observa a la figura 6, L^* mesura la lluminositat de la mostra (com més lluminosa sigui la mostra més blanca és, en canvi, com menys lluminosa sigui aquesta més negra és); a^* positiu indica vermell i a^* negatiu verd; b^* positiu indica groc i b^* negatiu blau.

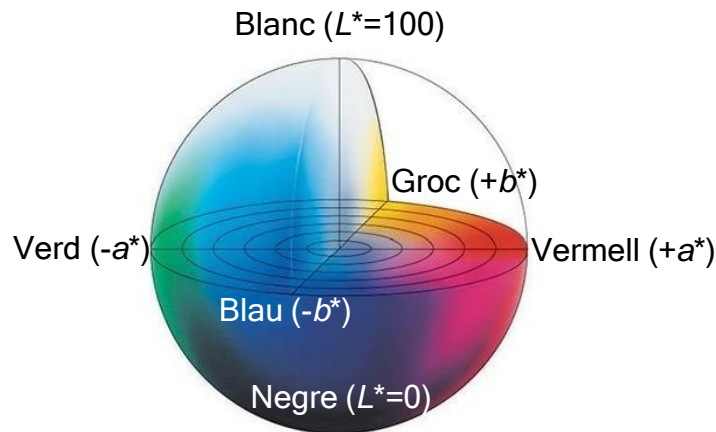


Figura 6. Representació de les coordenades CIE $L^*a^*b^*$.

A l'examinar les primeres làmines, es va observar una variable que afectava negativament a la qualitat de les lectures, degut a que s'estava utilitzant el mateix equip per a determinar infosos i per a fer làmines transparents. L'equip estava contaminat amb el colorant negre, fent que les làmines sortissin grises, a més a més, les arrugues que presentava la làmina dificultaven la lectura; degut a això, els resultats obtinguts en el colorímetre no podien ser vàlids, no es podia saber si la diferència de les lectures era deguda al color de la làmina o no.

A Monzón, que és el centre d'investigació de plàstics, tenen un colorímetre més precís, un molí més net (ja que allà no utilitzen el colorant negre) i una premsa tèrmica gran (es volia comprovar si a pressió i temperatura es podria eliminar el paràmetre de les aigües presents en la làmina), es va decidir anar a fer alguna lectura de les mostres obtingudes. Es va decidir tallar quadrats de la làmina gruixuda, obtinguda del molí de Vila-seca II, per a poder formar una placa transparent utilitzant la premsa. Els retalls es van col·locar sobre una gran planxa de metall i es van premsar a una temperatura de 160°C durant 20 minuts (la premsa controlava automàticament la temperatura i el temps). Passats els 20 minuts es va deixar refredar el material i es va obtenir una placa rígida transparent i totalment llisa, però amb una lleugera tonalitat grisa.

Per a comprovar si la diferència entre els colorímetres de les dues fàbriques era molt important, es va decidir fer una altra placa, en aquest cas de color blanc, aprofitant que el molí de Monzón no estava contaminat, que es va elaborar a partir d'un compost (gransa) de PVC de color blanc. Es van comparar els diferents compostos blancs fabricats allà i ens vam decidir per utilitzar la més blanca (major número de L^*).

Amb les dues plaques obtingudes es van fer 6 lectures amb el colorímetre: 3 lectures de la placa blanca exclusivament i 3 lectures de la placa blanca sota la placa transparent (figura 7). Aquestes mateixes 6 lectures es van repetir posteriorment al laboratori de Vila-seca II (taula 2).



Figura 7. Placa transparent (esquerra); placa blanca (centre); placa transparent sobre placa blanca (dreta).

Taula 2. Resultats obtinguts del color de les plaques utilitzant les coordenades CIE $L^*a^*b^*$.

Mostra	Monzón					
	Placa blanca			Placa blanca + transparent		
L^*	95,50	95,53	95,52	89,47	89,45	89,47
a^*	-0,51	-0,54	-0,51	-0,50	-0,48	-0,51
b^*	0,45	0,46	0,46	2,86	2,85	2,86

Mostra	Vila-seca II					
	Placa blanca			Placa blanca + transparent		
L^*	94,10	94,11	94,13	86,03	86,10	85,99
a^*	-0,55	-0,57	-0,61	-0,22	-0,23	-0,25
b^*	4,50	4,50	4,51	8,25	8,25	8,32

Tal i com es pot observar en la taula 2, es poden extreure dues conclusions principals:

- Dins del mateix grup de dades (comptant 4 grups de dades diferents) no existeix una variació rellevant.
- Hi ha una certa diferència entre les mesures de Monzón i les de Vila-seca II. Encara que la diferència no sembli gaire significativa a ull, si s'introdueixen les dades de la placa blanca en un convertidor de color^[5] s'observa que hi ha una diferència important entre el que observa cada colorímetre (figura 8).



Figura 8. Comparació de les lectures obtingudes pels colorímetres utilitzant les coordenades CIE $L^*a^*b^*$.

D'aquesta mateixa manera, si es fa el mateix però comparant les lectures fetes a Vila-seca II de la placa blanca amb les de la placa blanca i la transparent, s'observa encara més diferència entre el que interpreta el colorímetre (figura 9).

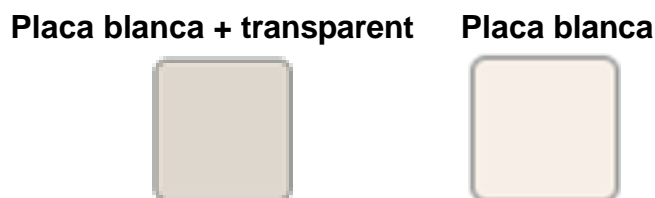


Figura 9. Comparació de les lectures obtingudes pels colorímetres utilitzant les coordenades CIE $L^*a^*b^*$.

Aquest minvament de la coordenada L^* és degut al gris provinent del colorant present en el molí, a més a més, també s'observa un increment de la coordenada b^* degut a que l'estrès tèrmic ha engroguit la mostra.

Amb aquest assaig es va demostrar que aquest primer mètode quantitatiu no proporcionava valors prou fiables per a determinar la transparència de la resina, ja que la pèrdua de color no es podia demostrar si era ocasionada per la possible opacitat de la placa o pels colors obtinguts durant el procés; per

aquest motiu, es va decidir intentar desenvolupar un altre procediment a partir de la làmina obtinguda de la calandra.

4.3 Proves amb la premsa tèrmica

Del laboratori de Monzón es va portar al laboratori de Vila-seca II una premsa tèrmica petita que no s'estava utilitzant (figura 10). Amb l'ajuda d'aquesta premsa es van poder obtenir unes plaques similars a les que s'havien fet a Monzón, però en comptes de ser quadrades eren arrodonides. Originalment, aquesta premsa s'utilitzava per a fondre productes plàstics i obtenir films de diferents gruixos per a llegir els corresponents IR quan no es disposava d'un accessori ATR.



Figura 10. Premsa tèrmica petita utilitzada per obtenir les plaques transparents.




El motlle rodó (figura 11) que es va utilitzar comptava amb diferents anells que li proporcionaven un gruix específic a la peça final, en aquest cas es va utilitzar l'anella de major gruix per obtenir una placa rodona de 2 mil·límetres de grossor.





Figura 11. Motlle utilitzat per obtenir plaques rodones.

Es van realitzar 5 proves inicials per verificar el funcionament de l'equip i certificar les condicions de temperatura i temps adients (taula 3).

Taula 3. Comparació de les proves que s'han realitzat a diferent temperatura i temps.

Temperatura (°C)	Temps (minuts)	Imatge	Conclusions
150	10		10 minuts és massa temps per a la mostra, s'obté una placa totalment cremada.
150	5		5 minuts és massa temps per a la mostra, s'obté una placa totalment cremada.
150	3		3 minuts no és temps suficient per a que els retalls es fonguin, el material es crema tot i així.

160	1		1 minut no és massa temps, però a 160°C de temperatura fa que s'obtingui una placa bastant cremada.
130	5		La temperatura és molt més baixa que abans, la mostra es crema parcialment i no arriba a fondre, dificultant la validesa de la placa obtinguda.

Tal i com s'observa en la taula 3, la placa es va cremar en les 5 proves, tot i que en dues ocasions no va arribar a fondre completament. Amb aquests resultats, es van plantejar dues proves més:

- La primera servia per comprovar si el factor de l'estrès tèrmic acumulat del molí i de la premsa afectava negativament fins al punt de cremar la mostra (tot i que la placa transparent de PVC realitzada a Monzón sota unes condicions majors de temperatura no presentava cremades). Es va provar a fer la placa a 150°C i 3 minuts utilitzant directament la mescla de PVC, plastificant di-isononil ftalat (DINP) i estabilitzant. La placa resultant va sortir cremada i blanca (figura 12) al no haver homogeneïtzat la mescla a 150°C.

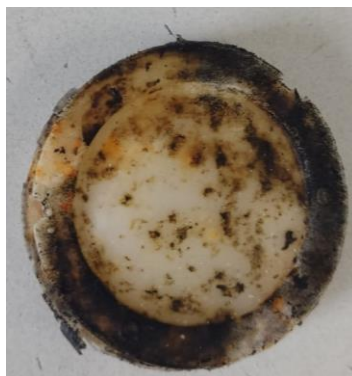


Figura 12. Placa obtinguda directament de la mescla.


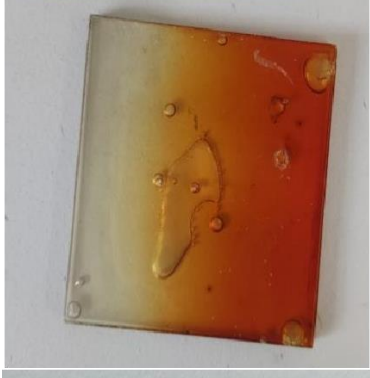
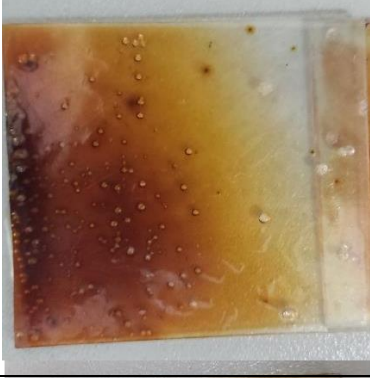
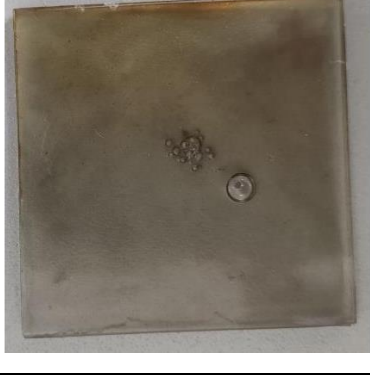
- Amb la segona prova que es va plantejar es va intentar comprovar com sortiria la placa si s'agafava la mostra de la làmina a 150°C, sense deixar-la refredar, i se li aplicava pressió, sense temperatura. La peça obtinguda va sortir transparent i sense cremar (figura 13). Tot i així, al producte obtingut no se li podia mirar bé cap paràmetre degut a que no havia acabat d'adoptar la forma del motlle i la placa obtinguda sortia arrugada.


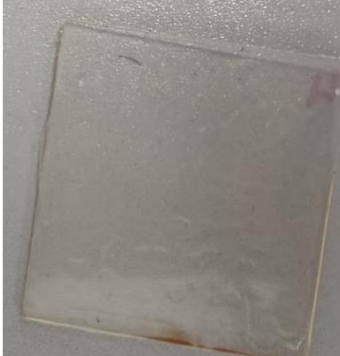


Figura 13. Placa obtinguda de la làmina de PVC a 150°C.

Amb les proves realitzades va quedar demostrat que hi havia un problema amb el motlle utilitzat o amb la pròpia premsa. Com a tercera prova, es va optar per utilitzar un altre motlle i observar els resultats obtinguts. Es va decidir utilitzar un motlle com el de Monzón, dues planxes de metall com a base i dues planxes amb forats quadrats com a motlle (figura), obtenint plaques quadrades de 3 mil·límetres de gruix. Es van utilitzar dues planxes amb motlles quadrats per a que la placa resultant tingués més gruix que si només s'hagués utilitzat una, com s'ha comentat abans, interessa que la mostra obtinguda sigui prou gruixuda. Es van realitzar 6 proves amb aquest motlle (taula 4):

Taula 4. Comparació de les proves que s'han realitzat a diferent temperatura i temps.

Temperatura (°C)	Temps (minuts)	Imatge	Conclusions
150	6		La mostra es crema totalment, a més a més, s'observa la presència de bombolles.
150	5		La mostra es crema parcialment, a més a més, s'observa la presència de bombolles.
150	4		La mostra es crema parcialment, a més a més, s'observa la presència de bombolles.
160	1		La mostra surt cremada (lleugerament groga) i amb bombolles, el gris és degut al molí.

130	5		No s'acaba de fondre bé obtenint una placa incompleta
150	3		La placa surt llisa (sense bombolles) i no surt cremada.

Es van realitzar 5 intents més a 150°C i 3 minuts, per comprovar si aquestes condicions de temperatura i temps eren les òptimes. Totes les plaques que es van obtenir en aquestes condicions de temperatura i temps van sortir totalment llises (sense bombolles) i sense cremar-se, per aquest motiu, es va decidir utilitzar aquestes condicions per a totes les anàlisis. Els únics inconvenients que no es van poder arreglar canviant les condicions: la lleugera presència de coloració groga (provinent de l'estrès tèrmic) i la lleugera presència de coloració grisa (provinent del colorant present en el molí).

4.4 Mètode quantitatiu utilitzant l'espectrofotòmetre

Com ja s'ha comentat anteriorment, la transparència sense quantificar porta a una avaluació subjectiva que no és fiable per expressar un resultat. Per eliminar aquesta subjectivitat són necessaris dispositius de mesura veraç, que proporcionen una lectura quantificable i reproduïble. Com s'ha exposat abans, en la ISO 13468 s'utilitza un instrument òptic d'un sol feix de llum. L'únic equip del laboratori que complia aquestes característiques era l'espectrofotòmetre, per aquest motiu, es va optar a utilitzar-lo com a equip per a mesurar la transparència.

L'espectrofotòmetre mesura la transmittància total de les mostres. Aquesta transmittància total està relacionada amb la intensitat de la llum incident, la qual es determina durant el calibratge del 100% de transmittància (en el que s'utilitza l'aire per a fer el "zero", és a dir, no s'introdueix cap mostra en el carregador de l'equip). Després de calibrar el 100% de transmittància, es va introduir la mostra en el carregador de l'equip (utilitzant una goma per a que no caigués la placa) i es van realitzar 6 lectures per a tenir més representació de la transparència de la mostra, ja que en total es van llegir 6 punts diferents (figura 14).

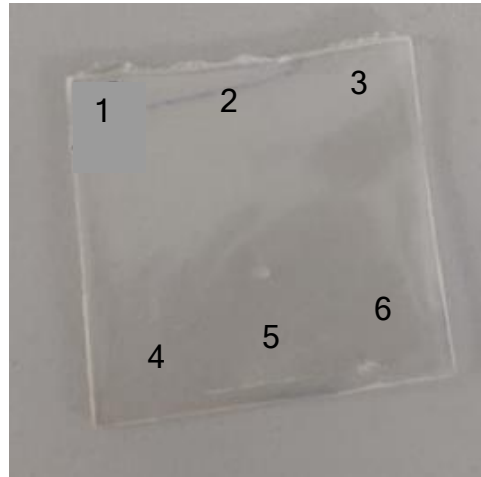


Figura 14. Els 6 punts que es llegeixen a l'espectrofotòmetre.

La longitud d'ona de treball es va determinar aprofitant la funció d'escombrat de longituds d'ona de l'espectrofotòmetre de la fàbrica de Vila-seca I. L'escaneig es va fer des de 300 nanòmetres fins a 900, ja que sabem que el PVC té una alta transmittància en el rang de l'espectre visible (el qual integra des dels 400 nanòmetres fins als 750 aproximadament, això ho sabem per la ISO 13468), mesurant el percentatge de transmittància cada 5 nanòmetres. En total es van analitzar 6 plaques diferents i cada una es va llegir per triplicat, a més a més, es va fer la lectura en totes les posicions possibles, per a tenir una major representació de la mostra i poder escollir la longitud d'ona idònia. Finalment, per a cada mostra, es van obtenir un total de 24 mesures (figura 15).

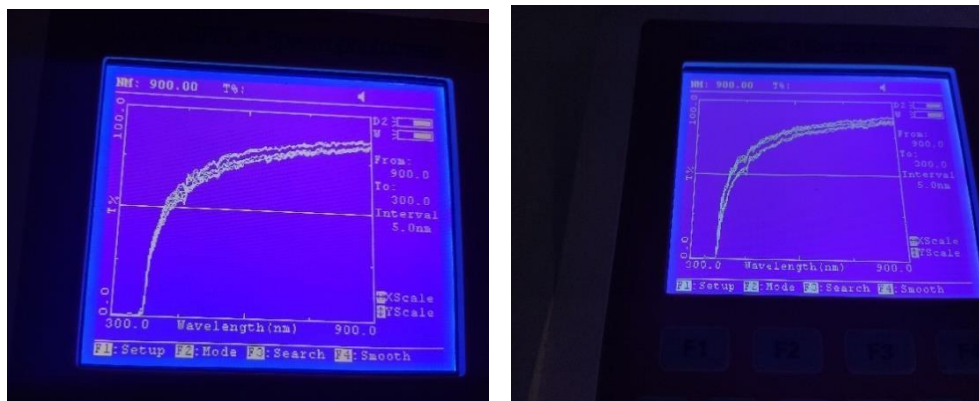


Figura 15. Lectures obtingudes de dos mostres diferents.

Les dades obtingudes es van anotar en un document Excel i es va fer la mitjana dels 3 punts mesurats cada 5 nanòmetres per a cada mostra, obtenint la figura 16 com a resultat:

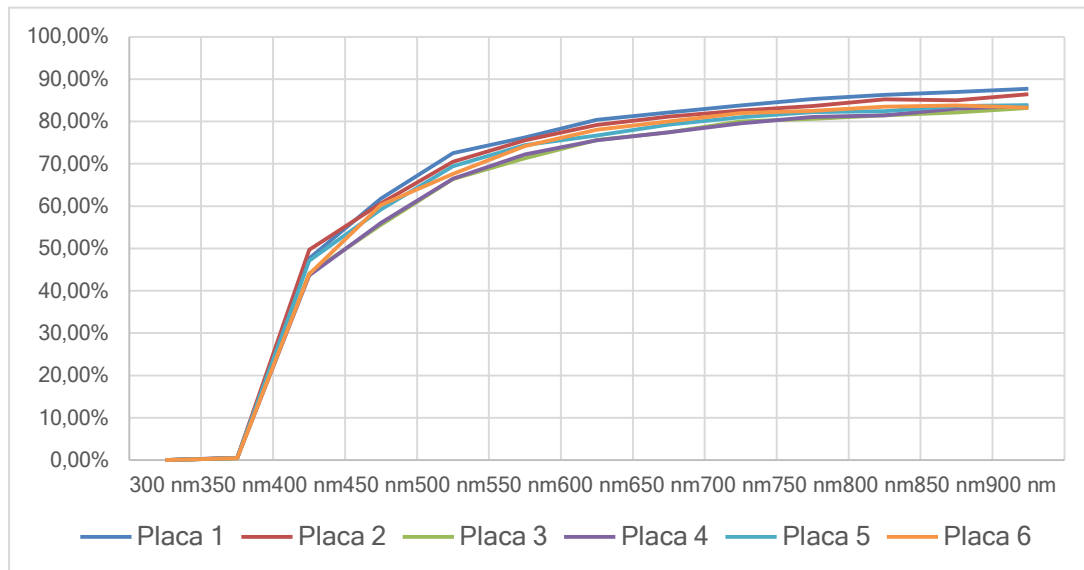


Figura 16. Espectre obtingut de les 6 plaques.

Tal i com es pot observar en la figura 16 hi ha una regió entre 600 i 800 nanòmetres en la que el percentatge de transmitància obtingut no varia significativament, la longitud d'ona de treball serà per tant 700 nanòmetres, degut a que forma part de l'espectre visible i és una longitud d'ona de màxima absorbància. Determinar la longitud d'ona de treball és molt important ja que l'espectrofotòmetre de Vila-seca II no disposa d'aquesta funció d'escombrat i només llegeix a la longitud d'ona seleccionada.

4.5 L'impacte de la terbolesa^[6]

Un cop determinada la longitud d'ona de treball, es van començar a fer lectures de les plaques i es va observar un altre factor negatiu en els resultats obtinguts, l'entelat de les mostres. A l'utilitzar planxes una mica antigues (lleugerament desgastades) i no totalment brillants (efecte de la cara mirall, en el que els defectes presents en la base es veuen reflectits en les mostres produïdes), les plaques obtingudes presentaven terbolesa (*haze*) en la part del centre. Aquest inconvenient es va solucionar utilitzant unes planxes de metall addicionals col·locades entre la base i el motlle, d'aquesta manera la mostra es trobava en contacte directe amb la planxa nova obtenint una placa més transparent.

Aquest factor és molt determinant a l'hora de fer als assaigs, ja que, si tenim un material llis i altament transparent la llum emesa passarà a través de la mostra amb una dispersió molt baixa. En el cas contrari, si la placa conté alguna

bombolla, contaminació o terbolesa, la dispersió de la llum serà bastant elevada (figura 17) i s'obtidran resultats erronis, la quantitat de llum dispersada augmenta en funció dels dispersors presents en el material i de la seva grandària.

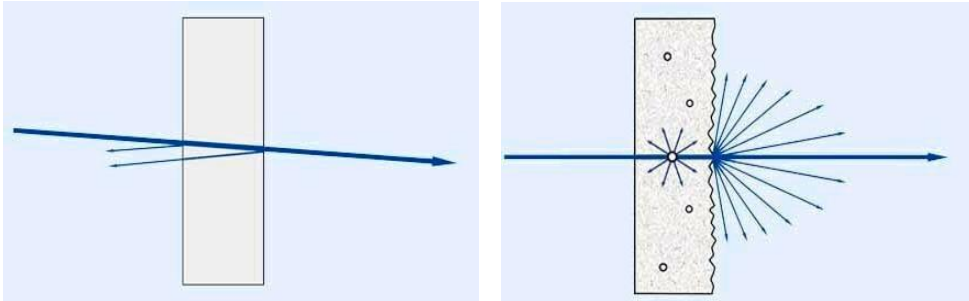


Figura 17. Representació de com afecten els defectes a la dispersió de la llum.

Per comprovar la importància d'aquest factor, es van fer 10 plaques en total, 5 en contacte directe amb les planxes velles (presentaven *haze*) i 5 amb les noves (no presentaven *haze*), obtenint d'aquesta manera 5 plaques amb terbolesa i 5 molt transparents (figura 18).

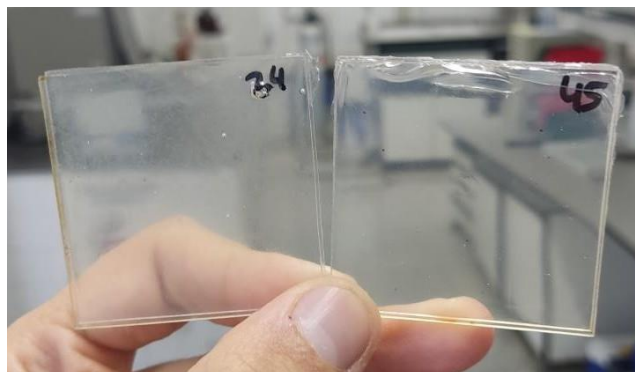


Figura 18. Comparació entre una placa amb terbolesa (esquerra) i una sense (dreta).

La resina que es va utilitzar en cada mostra va ser la E-610 "tipus" i, per a evitar la propagació d'errors durant el procés, les plaques es van produir a partir de làmines diferents, és a dir, es van elaborar 10 làmines diferents de la mateixa resina i es va fer una placa de cada una (taula 5).

Taula 5. Resultats obtinguts de les 10 làmines transparents.

Placa	Transmitància (%) a 700 nanòmetres						Mitjana	Desviació
1	80,5	81,3	81,8	81,2	80,0	80,4	80,9	0,67
2	79,7	80,8	80,6	79,1	79,4	80,0	79,9	0,67
3	80,7	81,5	80,1	81,1	79,5	80,4	80,6	0,71
4	81,6	81,9	81,5	80,3	80,7	81,0	81,2	0,61
5	81,2	79,8	81,7	80,5	80,0	80,7	80,7	0,72
6	71,7	73,0	71,3	74,6	71,6	72,4	72,4	1,23
7	68,3	70,8	69,1	74,3	76,9	71,7	72,9	3,25
8	70,2	65,1	63,1	67,3	62,6	67,2	65,9	2,88
9	70,0	66,4	73,3	72,1	61,5	71,0	69,1	4,38
10	74,2	66,8	70,5	69,0	68,1	69,5	69,7	2,55

	F crítica	F
Plaques sense haze	2,76	2,73
Plaques amb haze	2,76	4,18

Hi ha una diferència molt notable entre les primeres 5 mostres respecte a les 5 últimes, essent les 5 primeres les plaques que van estar en contacte directe amb les planxes noves i les 5 últimes amb les velles. Per a verificar si els valors obtinguts en cada grup eren estadísticament iguals, es va fer una taula d'anàlisi de variància (ANOVA) per a cada grup, 2 grups en total. Donat que els dos grups tenen el mateix número de mostres, la F crítica és la mateixa (valor crític de $F = 2,76$). En el cas del primer grup, les 5 plaques en contacte directe amb les planxes noves, es va obtenir un valor de F de 2,73, la F obtinguda és menor que la F crítica, per tant, les dades del primer grup son estadísticament iguals. Per al segon grup, es va obtenir un valor de F de 4,18, el que significa que les dades del segon grup no son estadísticament iguals. Hi ha dos factors importants a tenir en compte en aquest segon grup de dades: la gran dispersió dins de la mateixa mostra fa que les desviacions estàndard siguin prou elevades, aquesta dispersió dins de cada mostra és deguda a la presència de terbolesa en alguns punts de la mostra, fent que depenent de quina part de placa estigui llegint l'equip la transmitància sigui major o menor; en comparació a l'altre grup de dades els valors de transmitància decreixen, arribant fins i tot a un valor de 61,5% que no es correspon a l'observat en la primera sèrie de valors, aquest factor és també originat per la terbolesa, ja que la llum que incideix en la mostra es dispersa més del compte obtenint uns valors que son erronis i dispersos.

4.6 Importància d'altres factors

4.6.1 Diferents analistes

Un altre factor que és va estudiar va ser si la diferència entre analistes podia variar el resultat. 3 analistes diferents van realitzar l'assaig de determinació de transparència des del començament, seguint les pautes estipulades. Es van obtenir els següents resultats (taula 6):

Taula 6. Resultats obtinguts de la comparació entre analistes.

Analista	Transmitància (%) a 700 nanòmetres						Mitjana	Desviació
A. 1	79,3	79,7	79,6	79,2	79,1	80,2	79,5	0,41
A. 2	79,9	80,3	80,2	79,0	80,4	79,7	79,9	0,52
A. 3	80,4	79,1	80,3	80,6	80,3	79,8	80,1	0,55

	F crítica	F
Comparació analistes	3,68	2,07

De la mateixa manera que abans, es va fer una taula d'anàlisi de variància per comprovar si els valors són estadísticament iguals. El valor crític de F en aquest cas va donar un valor de 3,68, al comparar-lo amb el valor de F de 2,07 queda demostrat que les dades obtingudes són estadísticament iguals i que la variació derivada per l'analista que realitza l'assaig no és un factor que afecti molt negativament als resultats obtinguts.

4.6.2 Incertesa de l'espectrofotòmetre

Finalment, l'últim factor que es va consultar va ser la pròpia variació de l'espectrofotòmetre. Es van preparar 5 plaques de mostres diferents i es van analitzar durant 3 dies seguits (taula 7).

Taula 7. Resultats obtinguts de la comparació entre dies.

Placa	Dia 1						Mitjana	Desviació
	Transmitància (%) a 700 nanòmetres							
Placa 1	78,0	78,7	78,7	77,9	77,5	77,7	78,1	0,51
Placa 2	78,3	79,5	77,4	77,6	79,4	78,6	78,5	0,88
Placa 3	78,7	79,0	79,5	78,3	79,5	78,4	78,9	0,53
Placa 4	74,4	73,6	74,7	75,8	75,6	75,0	74,85	0,81
Placa 5	77,3	76,0	76,4	77,9	76,6	77,2	76,90	0,69

Dia 2								
Placa	Transmitància (%) a 700 nanòmetres						Mitjana	Desviació
Placa 1	79,4	77,6	77,9	77,9	78,2	78,2	78,20	0,63
Placa 2	78,1	79,4	77,3	79,0	79,1	78,3	78,53	0,78
Placa 3	79,4	79,1	77,5	78,6	78,6	78,3	78,58	0,66
Placa 4	74,8	74,8	74,6	75,9	76,2	74,4	75,12	0,74
Placa 5	76,9	76,8	77,8	76,5	76,0	77,6	76,93	0,67

Dia 3								
Placa	Transmitància (%) a 700 nanòmetres						Mitjana	Desviació
Placa 1	77,8	77,7	78,3	78,4	79,3	78,3	78,30	0,57
Placa 2	77,5	78,8	77,6	77,9	79,3	77,7	78,13	0,74
Placa 3	77,9	78,1	78,9	79,0	78,5	78,7	78,52	0,44
Placa 4	75,7	75,5	74,7	75,1	74,9	74,5	75,07	0,46
Placa 5	76,0	76,0	76,5	77,0	77,3	77,8	76,77	0,73

	F crítica	F
Placa 1	3,68	0,22
Placa 2	3,68	0,43
Placa 3	3,68	0,83
Placa 4	3,68	0,25
Placa 5	3,68	0,10

Repetint el mateix procediment estadístic d'abans, es va fer una taula d'anàlisi de variància per comprovar si els resultats són estadísticament iguals i saber si la variació de l'espectrofotòmetre és significativa. L'anàlisi de variància es va fer per a cada placa individual ja que al ser mostres diferents no es poden comparar entre elles. El valor crític de F és el mateix per als 5 grups de mostres (valor crític de $F = 3,68$). Tal i com es pot apreciar, totes les F son inferiors al valor crític de F, això vol dir que la variació pròpia de l'espectrofotòmetre no és significativa.

5. Resultats

Un cop es van verificar els factors que a priori podien proporcionar resultats alterats i erronis, es va començar a realitzar els assajos de totes les mostres. En total es van assajar 50 mostres diferents, de les quals s'han recopilat 15 per aquest treball. Com s'ha comentat anteriorment, es va fer el seguiment de 4

assajos diferents (densitat aparent, absorció de plastificant, anàlisi d'infosos i transparència).

Totes aquestes mostres de resina de PVC E-610 que es van analitzar al laboratori van afluir cap a dos clients principals. La importància d'aquests assajos ve donada per detectar algun inconvenient en els resultats abans de fer arribar el producte al client.

5.1 Densitat aparent

Aquest anàlisi ens permet definir les condicions per a determinar la densitat aparent del PVC, la massa per unitat de volum. La determinació de la densitat aparent es fa per duplicat (sense i amb antiestàtic) ja que, normalment, el desplaçament de les partícules de PVC per la instal·lació provoca que es carreguin elèctricament ocasionant interaccions elèctriques entre elles, modificant la relació entre el pes i el volum que ocupen. La càrrega estàtica present en el producte fa que hi hagi certa alteració en el resultat de l'assaig, per això és necessari utilitzar agents antiestàtics que la eliminin, com és el cas de l'etanol. Els materials que s'utilitzen són: la mostra de resina de PVC E-610 i l'etanol.

Procediment:

- Es pesa el cilindre metàl·lic buit i net i s'anota el pes (m_1). Es fixa l'embut metàl·lic de manera que estigui a 25 ± 5 mil·límetres per sobre del cilindre metàl·lic (figura 19).



Figura 19. Posició de l'embut metàl·lic respecte al cilindre metàl·lic.

- Es tanca l'orifici de sortida de l'embut i s'omple de resina (figura 20).



Figura 20. L'embut metàl·lic ple de resina.

- Posteriorment, es col·loca el cilindre a sota, s'obre l'orifici de sortida de l'embut i es deixa caure el PVC per gravetat, s'enrasa el cilindre amb una regleta (figura 21), es pesa i s'anota el resultat (m_2).



Figura 21. El cilindre metàl·lic enrasat amb la resina (esquerra), per a, posteriorment, pesar-lo (dreta).

- Per a calcular la densitat aparent amb antiestàtic, es torna a seguir el mateix procediment anterior però, abans d'afegir la resina dins l'embut, es polvoritza una mica d'etanol sobre la mostra i s'homogeneïtza bé per eliminar la càrrega estàtica. La densitat aparent del PVC es determina aplicant la següent fórmula:

$$\text{Densitat aparent } \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) = \frac{(m_2 - m_1)}{V}$$

Taula 8. Resultats obtinguts de la densitat aparent, expressats en g/mL. Es comparen els valors de densitat aparent sense antiestàtic (s/a) i amb antiestàtic (a/a).

Resina E-610	Densitat aparent (s/a)	Densitat aparent (a/a)
W. 1973	0,565	0,572
W. 1977	0,567	0,572
W. 1986	0,556	0,560
W. 2007	0,568	0,575
W. 2015	0,564	0,567
W. 2020	0,564	0,570
W. 2059	0,565	0,570
W. 2088	0,562	0,570
B. 1976	0,564	0,571
B. 1985	0,569	0,572
B. 6065	0,566	0,573
B. 2025	0,562	0,571
B. 2033	0,560	0,570
B. 2075	0,564	0,568
B. 2097	0,565	0,570
Mitjana	0,564	0,570
Desviació	0,003	0,003

La densitat aparent de la resina E-610 és més elevada en comparació a la resta de resines, degut a que les partícules són més compactes. Tal i com es pot apreciar en la taula 8, els valors de densitat aparent entre les diferents mostres no varia significativament, és un paràmetre altament regular, el que permet que qualsevol problema sigui fàcilment detectable.

5.2 Absorció de plastificant a temperatura ambient (APTA)

L'absorció de plastificant determina la quantitat de plastificant que pot absorbir una resina de PVC a temperatura ambient, d'aquesta manera podem saber si una resina és útil o no per a fabricar material plastificat. La resina d'estudi, la E-610, és la resina que menys capacitat d'absorció té. Els materials que s'utilitzen són: la mostra de resina de PVC E-610 i el plastificant DINP.

Procediment:

- En la balança analítica es pesa un tub de vidre net i sec (figura 22).



Figura 22. Tub de vidre que s'utilitza per aquest assaig.

- S'introdueixen primer uns 0.1 grams de cotó i després uns 2 grams de resina, anotant els grams de resina (m_1) i els grams totals del tub de vidre abans d'afegir el plastificant (m_2) (figura 23).

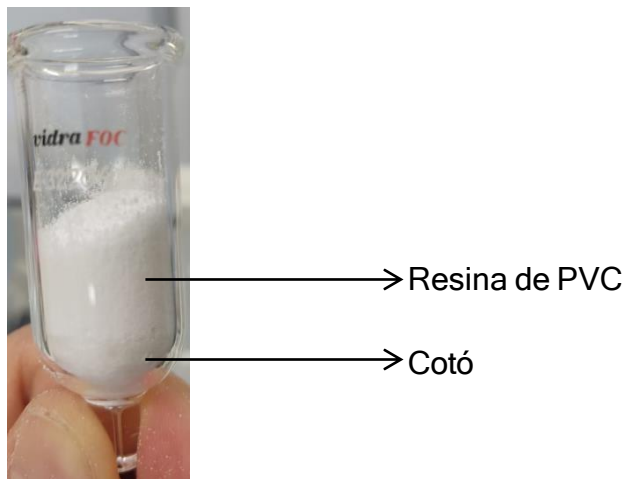


Figura 23. Tub de vidre abans d'afegir el plastificant DINP

- S'afegeixen 4 mil·lilitres de plastificant DINP i s'introdueix el tub en un recipient (figura 24).



Figura 24. Tub de vidre amb els 4 mil·lilitres de plastificant DINP (esquerra). Recipient en el que s'introdueixen els tubs per a poder posar-los en la centrífuga (dreta).

- Es col·loquen els recipients dintre de la centrífuga, que té una capacitat màxima de 4 recipients (figura 25), el cicle de centrifugació de l'equip és de 1 hora a 4000 revolucions per minut i a temperatura ambient.

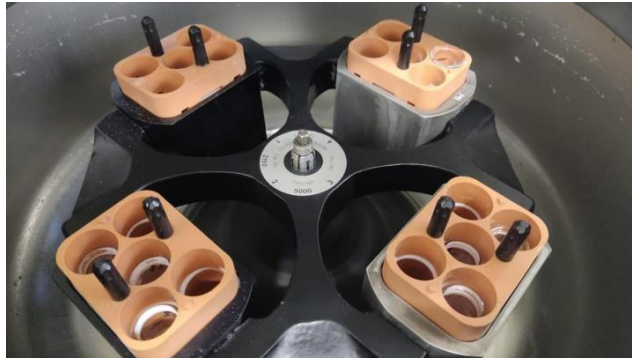


Figura 25. Els 4 recipients col·locats dins la centrífuga

- Un cop ha acabat de centrifugar, es tornen a pesar els tubs (m_3) i es calcula el percentatge d'absorció de plastificant:

$$(\%) \text{Absorció plastificant} = \frac{(m_3 - \text{absorció del cotó}) - m_2}{m_1} * 100$$

Taula 9. Resultats obtinguts de l'absorció de plastificant.

Resina E-610	Absorció plastificant (%)
W. 1973	20,44
W. 1977	20,83
W. 1986	19,79
W. 2007	20,65
W. 2015	20,90
W. 2020	19,43
W. 2059	19,50
W. 2088	19,59
B. 1976	19,71
B. 1985	20,38
B. 6065	20,10
B. 2025	20,37
B. 2033	20,78
B. 2075	20,36
B. 2097	19,75
Mitjana	20,17
Desviació	0,51

Com s'observa en la taula 9, l'absorció de plastificant de la resina E-610 oscil·la entre un 19 i un 21%. Com ja s'ha comentat anteriorment, al ser una resina molt poc porosa, té una baixa capacitat d'absorció, en comparació a altres resines que compten amb un 33%.

5.3 Estudi d'infosos (*fish eyes*)

En el procés de polimerització es poden formar partícules poc poroses o inclús cristal·lines, d'una alta densitat i molt poca capacitat d'absorció de plastificant. En aquestes, el plastificant que actua com a un tipus de dissolvent que mobilitza les cadenes polimèriques fent que el material sigui més fàcilment processable, no pot penetrar dins dels porus i tenen més dificultat per fondre. Això provoca que apareguin en la làmina obtinguda com uns defectes anomenats *fish eyes*. La resina d'estudi, la E-610, no pensada inicialment per aquestes aplicacions plastificades, és poc porosa, en general, i presenta una gran quantitat d'infosos.

Un dels clients que utilitza aquesta resina fa servir un mètode quantitatiu particular (diferent de qualsevol mètode estàndard internacional) per tal de discriminar si la resina és apta per a la fabricació dels seus materials, aquest assaig consisteix en l'elaboració d'una cinta fina i transparent (figura 26) utilitzant una extrusora. Aquest client discrimina la resina observant infosos en la cinta, si el número de *fish eyes* és superior a un cert valor, la rebutja donat que no li serveix per a fabricar el seu producte.

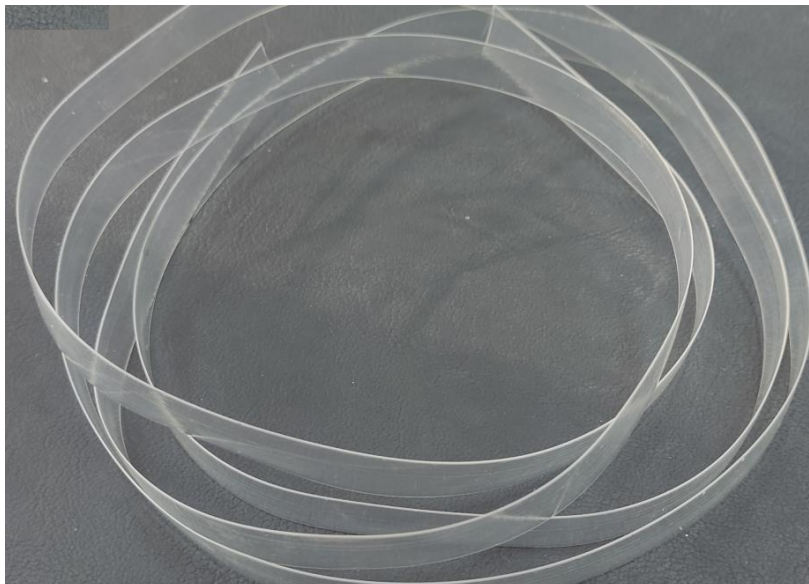


Figura 26. Mètode quantitatiu del client amb el que determina si el producte és o no vàlid observant els infosos presents en la cinta.

El mètode que s'ha utilitzat en aquest treball per a la determinació d'infosos, és una adaptació del que s'utilitza en el control rutinari de la qualitat. Els materials utilitzats en aquest assaig són: la mostra de resina de PVC E-610, plastificant DINP, colorant negre i estabilitzador de PVC Ca/Zn.

Procediment:

- En un recipient d'alumini s'introdueixen 100 grams de resina de PVC, 0,2 grams de colorant negre, 0,5 grams d'estabilitzador Ca/Zn i 45 grams de plastificant DINP, s'homogeneïtza bé la mescla manualment i es deixa reposar uns trenta minuts per a que el PVC pugui absorbir el plastificant (figura 27).



Figura 27. Mescla homogeneïtzada de PVC, colorant negre, estabilitzant i plastificant.

- Passats els trenta minuts, es deposita la mescla sobre un molí de rodets (figura 28), que prèviament s'ha hagut d'esclafar fins a 150°C. Els diferents paràmetres de l'equip que es tenen en compte en aquest assaig són: la temperatura dels rodets, la distància entre ells i la velocitat. La temperatura es manté durant tot l'assaig a 150°C, la distància es manté durant tot l'assaig a 0,1 centímetres, ja que interessa obtenir una làmina fina per a poder observar correctament els infosos, i la velocitat es va variant, al principi s'inicia amb una marxa lenta (5 revolucions per minut) per a recollir bé la mescla.



Figura 28. Els rodets del molí (esquerra). La mescla depositada sobre els rodets (dreta).

- Un cop depositada la mescla sobre els rodets, s'incrementa la velocitat a 22 revolucions per minut i s'homogeneïtza la mostra durant 1 minut (figura 29) per a que el colorant negre estigui ben repartit en la làmina.

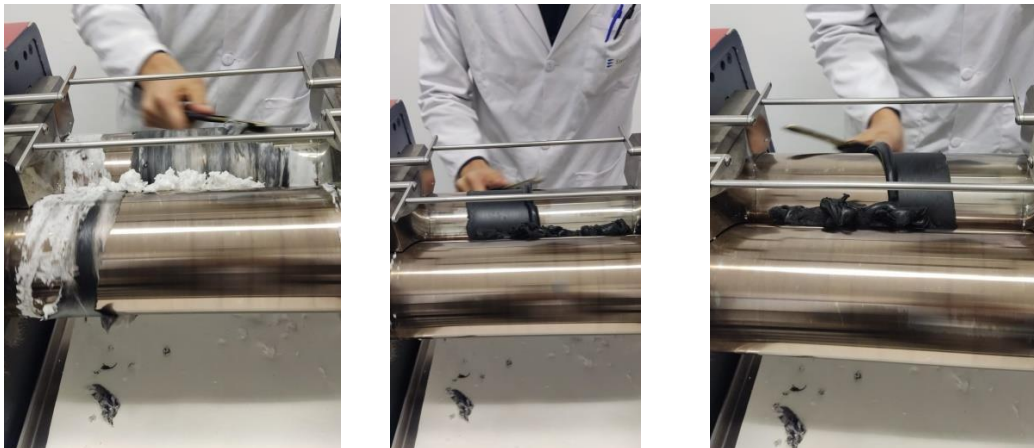


Figura 29. Com homogeneïtzar la mostra.

- Després del minut d'homogeneïtzació es deixa reposar la mostra dos minuts més a 150°C. Als 3 minuts es paren els rodets per a poder extreure la mostra i deixar-la refredar (figura 30).



Figura 30. Làmina de PVC amb colorant negre.

- Finalment es miren els infosos a través d'un feix de llum (figura 31), gràcies al colorant negre es poden distingir bé els punts translúcids que es quantifiquen en aquest assaig. Només es compten els punts que es veuen en el quadre del feix de llum, no es quantifica tota la mostra. És important que no es confonguin els infosos amb ruptures o aigües que es generen per la acció del molí.

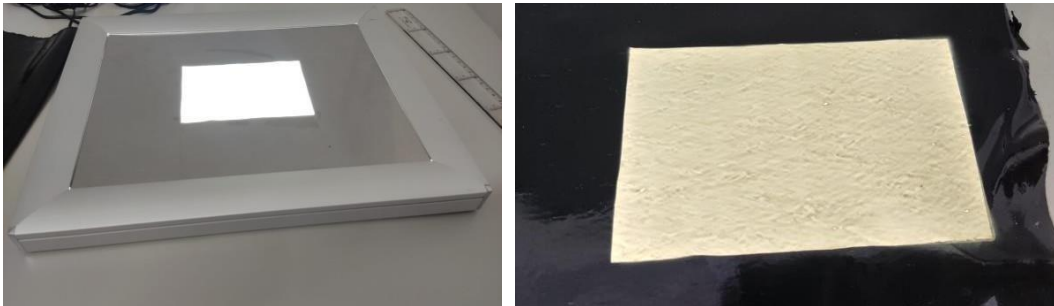


Figura 31. Feix de llum en el que es miren els infosos (esquerra). Làmina de PVC amb colorant negre per a quantificar els infosos (dreta).

Taula 10. Resultats obtinguts del nombre d'infosos.

Resina E-610	Nombre d'infosos
W. 1973	600
W. 1977	576
W. 1986	600
W. 2007	2000
W. 2015	272
W. 2020	184
W. 2059	552
W. 2088	744
B. 1976	504
B. 1985	2000
B. 6065	304
B. 2025	584
B. 2033	552
B. 2075	864
B. 2097	472

Tal i com es veu en la taula 10, el nombre d'infosos és un paràmetre altament irregular, ja que qualsevol petit factor durant el procés (canvi de temperatura o temps durant la polimerització, presència d'alguna partícula estranya en el reactor, reacció de polimerització incompleta...) pot afectar molt negativament en el resultat obtingut. Al ser una resina poc porosa, els resultats d'aquest assaig acostumen a ser molt elevats, en la majoria de les anàlisis realitzades es van obtenir sobre 300 o 400 infosos, en 3 ocasions es va obtenir un valor de 2000 infosos. Es va observar que els clients van reclamar aquestes 3 mostres que van donar resultats de 2000 infosos, en canvi, altres mostres amb valors elevats (sobre 900) no les va reclamar, amb això es pot concloure que al client li serveix qualsevol mostra que tingui una quantitat d'infosos inferior a 1000.

5.4 Transparència

La transparència és la interacció entre la llum i les propietats físiques del material, si no es quantifica és un paràmetre subjectiu ja que depèn principalment de la percepció de l'observador. Aquest paràmetre és una característica que ve donada per la distribució de les molècules i ve definit per dos paràmetres de mesura que són: la transmitància i la terbolesa, s'entén per transmitància la relació entre la llum transmesa i la llum incident i s'entén per terbolesa la quantitat de llum incident que passa a través de la mostra i que és dispersada. Per a que un material tingui una bona transparència ha de tenir una alta transmitància i una baixa terbolesa. La resina d'estudi, la E-610, compta

amb una viscositat i porositat molt baixa, el que fa que tingui una major transparència (estructura més ordenada). Els materials utilitzats en aquest assaig són: la mostra de resina de PVC E-610, plastificant DINP (irritant, cancerigen i tòxic pel medi ambient) i estabilitzador de PVC Ca/Zn (corrosiu), mateixos reactius que per l'assaig anterior però sense colorant negre.

Procediment:

- La primera part de l'assaig és molt similar a l'anterior, en un recipient d'alumini es pesen 100 grams de resina de PVC, 0,5 grams d'estabilitzador Ca/Zn i 45 grams de plastificant DINP. S'homogeneïtza la mescla i es deixa reposar durant 30 minuts.
Les condicions del molí de rodets són les mateixes que abans a excepció de la distància entre els rodets. La temperatura es manté durant tot l'assaig a 150°C, la distància es manté durant tot l'assaig a 0,73 centímetres, ja que interessa obtenir una làmina grossa per a que a l'hora de fer la placa obtenir un gruix paregut al que fabrica el client, i la velocitat es va variant, al principi s'inicia amb una marxa lenta (5 revolucions per minut) per a recollir bé la mescla, després s'incrementa a 22 revolucions per minut.
- Passats els 30 minuts, es deposita la mescla sobre els rodets del molí i s'incrementa la velocitat a 22 revolucions per minut durant 3 minuts, 1 minut d'homogeneïtzació i 2 minuts de repòs a 150°C, s'observa com la làmina queda transparent (figura 32).

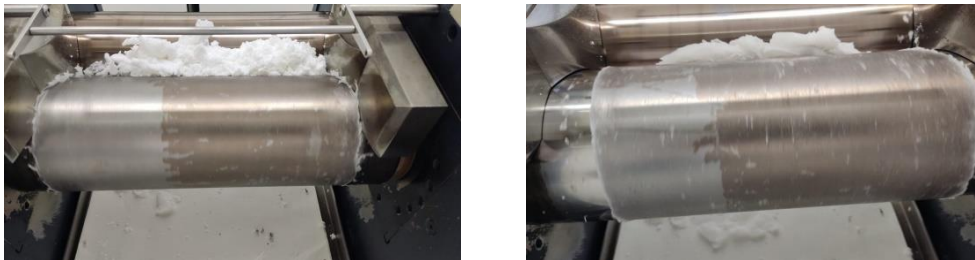


Figura 32. Al no haver colorant negre la làmina de PVC obtinguda queda transparent.

- Als 3 minuts es paren els rodets per a poder extreure la mostra i deixar-la refredar (figura 33), és important que la mostra no estigui més de 4-5 minuts ja que degut a l'estrès tèrmic comença a engroguir-se i això afecta negativament a l'assaig fent que les lectures siguin errònies, el control del temps és fonamental.



Figura 33. Làmina transparent de PVC.

- Un cop refredada la làmina es fan 5 talls quadrats (figura 34) per a poder fondre'ls i formar la placa amb la que mesurarem la transmitància. El material a utilitzar per a fer la placa son diverses planxes de metall i una premsa tèrmica de taula.



Figura 34. 5 talls quadrats de la làmina de PVC per a fer la placa quadrada (esquerra). Material a utilitzar per a fer la placa (dreta).

- La premsa tèrmica (figura 35) compta amb dos plats (un superior i un inferior) que s'escalfen i apliquen pressió sobre la mostra, la temperatura dels plats es controla amb un sensor de temperatura, incorporat directament a aquests, i una pantalla que mostra la contínuament la temperatura dels plats. Per evitar un sobreescalfament i controlar millor la temperatura, es fa circular aigua de refrigeració.

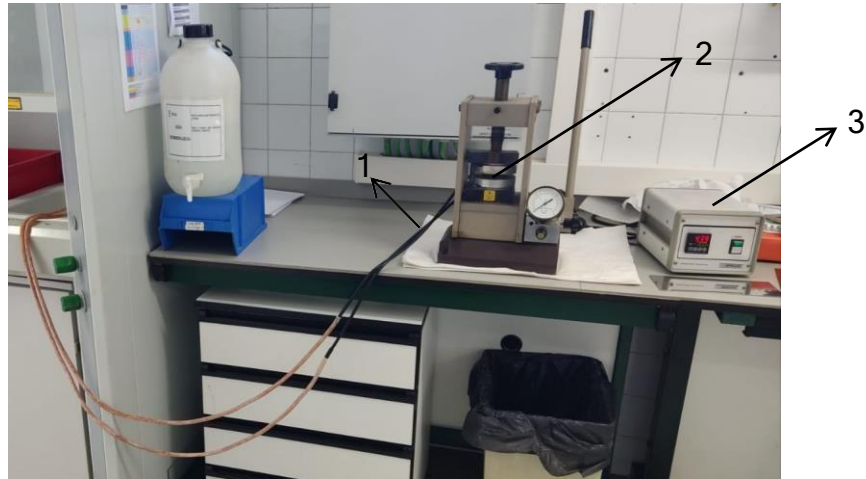


Figura 35. La premsa tèrmica utilitzada per fer les plaques. 1- Aigua de refrigeració; 2- Premsa; 3- Controlador de temperatura.

- La planxa de metall amb el mànec és la peça exterior, damunt d'aquesta es col·loca la planxa llisa i, per últim, la planxa que té tres forats quadrats. Els 5 talls quadrats s'introdueixen dins de la planxa amb forats (figura 36) i es tanquen les planxes com si fossin un sandvitx.



Figura 36. Ordre correcte per a col·locar les planxes. Els 5 talls quadrats es poden posar en qualsevol dels tres forats quadrats.

- Quan la temperatura de la premsa s'estabilitza als 150°C s'introdueixen les planxes de metall entre els plats i es fa pressió amb la maneta fins a una pressió de 8 tones (figura 37).



Figura 37. Els plats exercint pressió sobre la mostra.

- Es deixa 3 minuts a pressió i a 150°C, passats aquests minuts s'atura l'escalfament i es deixa 10 minuts únicament aplicant pressió. Posteriorment, s'extreuen les planxes i es deixen refredar, per a poder extreure la placa de PVC totalment rígida (figura 38).

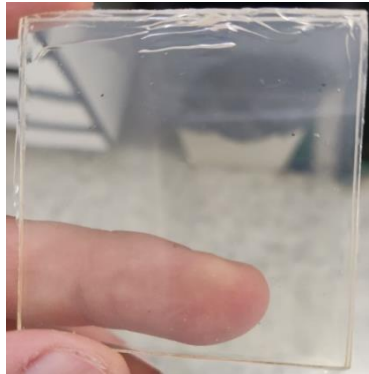


Figura 38. Placa quadrada de PVC totalment rígida.

- Un cop extreta la placa es mira la transmittància utilitzant un espectrofotòmetre, per a fer-ho, es fixa la longitud d'ona a 700 nanòmetres i es canvia el mode de l'equip d'absorbància a transmittància. Es col·loca una goma en el porta cubetes, per a que no caigui la placa, i s'introdueix la mostra de manera que ocupi l'espai de 3 cubetes (figura 39).



Figura 39. Com col·locar la placa dins de l'espectrofotòmetre.

- Finalment, s'anoten els valors de transmitància obtinguts en els tres punts que ocupa la mostra. Per a tenir més representació es gira la mostra 180° i es mesuren 3 nous punts.

Taula 11. Resultats obtinguts de la transmitància a 700 nanòmetres.

Placa	Transmitància (%) a 700 nanòmetres						Mitjana	Desviació
W. 1973	80,0	79,7	79,7	79,9	79,5	79,5	79,7	0,20
W. 1977	79,7	79,0	79,5	80,3	79,5	80,4	79,7	0,53
W. 1986	79,8	80,2	80,3	80,6	81,0	80,5	80,4	0,40
W. 2007	79,5	79,6	79,9	79,7	79,2	79,1	79,5	0,30
W. 2015	80,8	80,4	81,2	81,0	80,8	80,9	80,9	0,27
W. 2020	80,7	79,9	80,6	80,6	79,8	80,1	80,3	0,40
W. 2059	81,6	80,8	81,2	81,4	80,9	80,6	81,1	0,38
W. 2088	79,8	79,6	79,6	80,3	80,3	79,5	79,9	0,36
B. 1976	79,3	79,5	79,4	79,6	79,4	79,3	79,4	0,12
B. 1985	81,3	81,0	81,4	80,9	80,7	80,7	81,0	0,30
B. 6065	79,0	79,1	79,4	79,5	79,3	78,9	79,2	0,24
B. 2025	80,2	80,3	80,0	79,8	79,9	79,9	80,0	0,19
B. 2033	80,3	80,2	79,9	80,4	80,5	79,6	80,2	0,34
B. 2075	78,8	79,2	79,4	79,4	79,6	79,0	79,2	0,29
B. 2097	79,7	79,6	79,3	79,6	79,8	80,0	79,7	0,23
							Total	80,0
								0,66

Tal i com s'aprecia en la taula 11, aquesta resina és altament transparent, arribant a uns valors de transmitància sobre el 81%. El PVC és un polímer d'estructura amorfa, el que permet que tingui una bona transparència òptica, a més a més, la resina E-610 és menys cristal·lina, menys porosa i menys viscosa, el que permet que sigui més amorfa que les altres resines, és a dir, més transparent.

6. Conclusions

En aquest treball s'ha desenvolupat un mètode que ens permet obtenir valors numèrics de la transparència de la resina d'estudi. A més a més, s'han analitzat altres paràmetres importants (infosos, densitat aparent i absorció de plastificant) per a tenir un control dels mateixos.

Durant la realització d'aquest mètode, s'han detectat una sèrie de factors a tenir en compte durant el procés de formació de la placa, ja que poden afectar als resultats finals de transmitància: la possible contaminació present en la mostra inicial de PVC, el colorant present en la calandra, l'estrès tèrmic, el desgast de les planxes utilitzades per a fer la placa i altres factors presents en la placa que afectin a la transmitància observada (bombolles, col·locació de la placa en la lectura...). Tots aquests factors poden afectar en la lectura d'una manera o d'una altra.

Tot i els problemes anomenats anteriorment, els resultats obtinguts demostren que aquest mètode serveix per a llegir transmitància i és totalment reproducible. El mètode es pot aplicar per a qualsevol mostra de resina E-610 i és molt útil per a comparar resines obtingudes en referència a la resina E-610 “tipus”. El valor de transmitància obtingut en aquest assaig, ens pot donar una idea de les seves propietats transparents de la resina en qüestió, coneixent que la resina “tipus” compta amb una transmitància del 80-81%

Si es volguessin eliminar alguns dels factors principals, citats abans, que poden afectar en la lectura de transmitància, caldria invertir econòmicament en agenciar-se equips nous d'ús exclusiu per aquest assaig (nova calandra o una extrusora de laboratori, una premsa tèrmica gran i un equip que mesuri transparència i compleixi amb la normativa).

Podem considerar que s'han assolit tots els objectius del treball i s'ha aconseguit desenvolupar un mètode utilitzant els equips presents, actualment, en el laboratori.

Conclusions: In this report it has been developed a method that allows us to obtain transparency values of the analysed resin, as well as the study of other important parameters (density, fish eyes and plasticizer absorption).

For the realization of this method, it has been detected an amount of important factors, that can affect the final measure, during the plaque formation process: contamination in the initial PVC powder, the black colorant present on the steamroller, thermal stress, the wear out of the metal sheet, the measure variation of the spectrophotometer and other elements that can affect the observed transmittance (bubbles, contamination, plaque location during the measurement...). All of them can affect the final result on a way or another:

Even though the problems mentioned before, with the results obtained it has been proven that this method works as a transmittance reader and it is totally reproducible. It can be useful to compare E-610 resins with the E-610 “type” one. The transmittance value obtained let us know the transparent properties of the sample, as we find out that the transmittance of the resin E-610 “type” is around 80-81%.







If we wanted to remove some of the important factors mentioned before, it would be necessary to invest money in new equipment used exclusively for this method (a new steamroller or an extruder, a big thermal press and equipment meant to measure transmittance that follows the regulations).

We can consider that we achieved the objectives of this report, as it has developed a transparency method using the available laboratory equipment.

7. Bibliografia i web grafia:

- [1] Wilkes, C. E.; Summers, J. W.; Daniels, C. A. *PVC Handbook*; Hanser GmbH & Company, Carl, 2005. **2.5 (VCM)**, p.26-35; **3.2 (PVC)**, p.60-66
- [2] *Policloruro de vinilo (PVC-S)*. (s.f.). Ercros. <https://www.ercros.es/es/productos/cartera-de-productos/policloruro-de-vinilo-pvc-s>
- [3] Burgess, R. H. *Manufacture and Processing of PVC*; Taylor & Francis Group, 1981. **7 (Morphology of PVC)**, p.161-182
- [4] *Plastics – Determination of the total luminous transmittance of transparent materials – Part 1: Single-beam instrument*; ISO 13468-1; 2019.
- [5] *Delta-E Calculators and Color Converter*. Colormine.org. <http://colormine.org/delta-e-calculator>
- [6] *Plastics – Determination of haze for transparent materials*; ISO 14782; 2021.
- [7] Etanol; CAS Nº. 64-17-5; Panreac química S.L.U: C/Garraf 2 Polígono Pla de la Bruguera E08211Castellar del Vallès (Barcelona) España
- [8] Di-isononil ftalat; CAS Nº. 131-17-9; Fischer Scientific UK: Bishop Meadow Road, Loughborough, Leicestershire LE11 5RG, United Kingdom
- [9] Estabilitzador de PVC Reapak B-NT/7060; CAS Nº. 553-72-0; Reagens S.P.A: Via Codronchi, 4 40016 S. Giorgio di Piano Bolonya (Itàlia)
- [10] Hubron MB PVB 91 negre (colorant); CAS Nº. 108-05-4; Brenntag química S.A.U: Políg. Ind. La Isla C/ Torre de los Herberos 10 ES 41703 DOS HERMANAS (Sevilla)

8. Annex
Annex 1. Taula dels reactius utilitzats

Reactius	Risc	Protecció	Pictogrames
Etanol ^[7]	<ul style="list-style-type: none"> • Líquids i vapors molt inflamables. • Provoca irritació ocular greu. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ulleres de seguretat. • Guants. • Bata de laboratori. 	 
Plastificant DINP ^[8]	<ul style="list-style-type: none"> • Irritació cutània. • Pot provocar defectes genètics. • Nociu per als òrgans si hi ha una exposició prolongada. • Tòxic per a organismes aquàtics. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ulleres de seguretat. • Guants. • Bata de laboratori. • Treballar sota campana extractora. 	  
Estabilitzador de PVC Ca/Zn ^[9]	<ul style="list-style-type: none"> • Lesions oculars greus. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ulleres de seguretat. • Guants. • Bata de laboratori. 	
Colorant negre ^[10]	<ul style="list-style-type: none"> • No classificat com a perillós. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ulleres de seguretat. • Bata de laboratori. 	No en té.