

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- Science Citation Index (SCIEExpanded)
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Zentralblatt Für Mathematik
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Revencyt
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

Regression Models for Prediction of Properties of PVC Compounds Considering the Effects of Additives Dosis

Luis Martínez¹, Jesús Linares¹, Rafael Martínez¹, Haydee Oliva²

¹Departamento de aplicaciones Investigación y Desarrollo C.A. Maracaibo, Venezuela

²Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. E- mail: holiva@fing.luz.edu.ve

Abstract

In this work, multivariable linear regression model for predicting certain properties of PVC compounds with applications in the construction industry were proposed. For this purpose, 24 experiments were carried out, by applying a combined factorial design 2ⁿ. The concentrations of a) a primary heat stabilizer (ET), b) a pseudo- component prepared with fixed concentrations of two process aids and an impact modifier (PCA), c) a commercial calcium carbonate (CCa) used as filler, and d) a commercial titanium dioxide (TiO) used as a pigment/ UV stabilizer, were selected as independent variables. The dependent variables were: module of elasticity, yield stress, fracture stress, heat deflection temperature (HDT), melting time, melting torque, stability time, torque stability, bulk density (DAP) and flow time. Excepting for the fracture stress and the torque stability, independent variables and/or their second and third order interactions chosen, explained at least 70% of the variability of the investigated properties. The analysis of the coefficients of the regression equations indicated that the variable with the highest effect on the mechanical properties was the concentration of PCA.

Keywords: multivariable linear regression; PVC compounds

Modelos de regresión para la predicción de propiedades de compuestos de PVC considerando el efecto de la dosis de aditivos

Resumen

En este trabajo, se proponen modelos de regresión lineal multivariable para la predicción de algunas propiedades de compuestos de PVC con aplicaciones en la industria de la construcción. Para tal fin, se llevaron a cabo 24 experimentos, aplicando un diseño factorial 2ⁿ combinado. Se seleccionaron como variables independientes las concentraciones de a) un estabilizante térmico primario (ET); b) un pseudo-componente preparado con concentraciones fijas de dos ayudantes de proceso y un modificador de impacto (PCA); c) un carbonato de calcio comercial (CCa) como carga y d) un dióxido de titanio comercial (TiO) usado como pigmento y protector contra la radiación UV. Las variables dependientes fueron: módulo de elasticidad, esfuerzo hasta la ruptura, esfuerzo de fluencia, temperatura de distorsión al calor (HDT), tiempo y torque de fusión, tiempo de estabilidad, torque de estabilidad, densidad aparente (DAP) y tiempo de flujo. Exceptuando al esfuerzo hasta la ruptura y el torque de estabilidad, las variables independientes seleccionadas y/o sus interacciones de segundo y tercer orden, explicaron al menos en un 70% la variabilidad de las propiedades investigadas. El análisis de los coeficientes de las ecuaciones de regresión indicó que la variable con mayor efecto sobre las propiedades mecánicas fue la concentración de PCA.

Palabras clave: regresión lineal múltiple; compuestos de PVC

Introducción

Para la formulación del PVC se utilizan distintos aditivos, entre los cuales se pueden mencionar: estabilizantes térmicos, modificadores de impacto, cargas, lubricantes, ayudantes de proceso y pigmentos.

El PVC y sus copolímeros representan un caso especial en la tecnología de estabilización, ya que son particularmente

sensibles al calor, pues durante el calentamiento, experimentan una reacción de deshidrocloración. Con la exposición a las condiciones anteriores, se requiere que los estabilizantes sean capaces de: absorber cloruro de hidrógeno, desplazar los átomos de cloro activo antes de la evolución cloruro de hidrógeno, evitar la formación de dobles enlaces, capturar radicales libres, prevenir la descomposición de hidroperóxidos, desactivar las

impurezas de la resina o los subproductos de degradación y absorber energía ultravioleta [1-5].

El PVC rígido exhibe una muy alta viscosidad en estado fundido y tendencia a adherirse a las superficies metálicas calientes, lo que resulta en inestabilidades de flujo, la fractura en fundido y la acumulación de calor por fricción, lo cual propicia la degradación del polímero. Para prevenir estos problemas, se emplean lubricantes y ayudantes de proceso.

Para algunas aplicaciones del PVC que requiere una resistencia al impacto relativamente alta, se utilizan agentes de refuerzo (comúnmente llamados modificadores de impacto). Además de los aditivos mencionados, típicamente en las formulaciones del PVC se agrega el carbonato de calcio como carga y el dióxido de titanio como pigmento y protector UV.

La obtención de los compuestos de PVC, involucra varias operaciones, siendo las principales el mezclado y la extrusión. El mezclado es el proceso en el cual todos los ingredientes que conforman un compuesto de PVC se unen físicamente para obtener una distribución uniforme de los

componentes. Para realizar mezclas secas (*dry blends*) se utilizan mezcladores de alta intensidad. [6]. La extrusión es una de las técnicas de transformación más utilizadas para convertir el compuesto de PVC en productos comerciales. El proceso consiste en la aplicación de calor; cizalla y presión al PVC en polvo o en '*pellets*', hasta transformarlo en un material fluido capaz de adoptar una forma definida (cuadrada, circular, anular, etc) con una sección transversal fija. Una de las características propias del PVC, es la rapidez con la que estos materiales se degradan bajo condiciones de procesamiento que involucran altos esfuerzos mecánicos y temperatura.

Las siguientes propiedades son de suma importancia para cuantificar la procesabilidad en fundido de compuestos de PVC [7]: torque de fusión, tiempo de fusión, torque de estabilidad y tiempo de estabilidad. Todas ellas pueden determinarse a partir de las curvas de fusión obtenidas mediante ensayos de estabilidad térmica dinámica (ver Figura 1). Con la información de la curva torque vs. tiempo se pueden inferir las condiciones más adecuadas para procesar un compuesto. El PVC debe procesarse en la zona de estabilización.

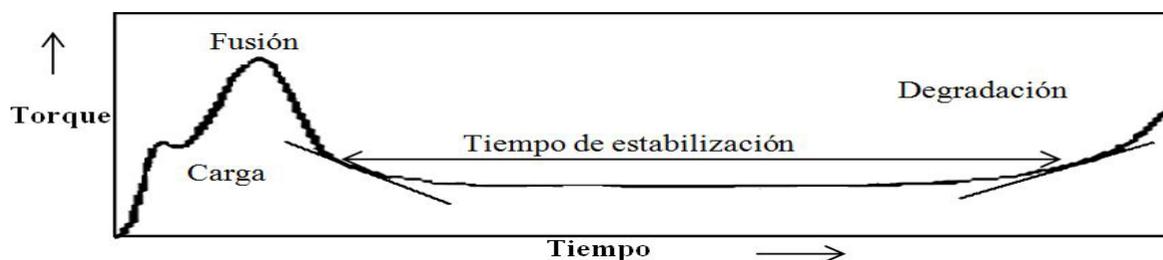


Figura 1. Curva de fusión típica de un compuesto de PVC.

La extrusión de PVC rígido es el proceso predominante para la fabricación de tuberías, así como para otro tipo de aplicaciones destinadas a la industria de construcción. En estos casos, se necesita un PVC con un peso molecular promedio de medio a alto (valor K entre 65 y 67). El proceso óptimo implica la mejor relación entre la calidad del producto y el costo. Algunos autores han intentado obtener correlaciones empíricas que permitan predecir los parámetros inherentes a la procesabilidad de compuestos de PVC, cambiando las proporciones del modificador de impacto, del ayudante de proceso y de negro de humo como carga [7]. Asimismo, se ha estudiado extensivamente el efecto de diferentes aditivos sobre las propiedades de compuestos de PVC, principalmente para el caso de PVC flexibles [8, 9]. No obstante, hasta donde conocen los autores, existe poca información publicada acerca de correlaciones empíricas que permitan predecir las propiedades de compuestos de PVC rígido, a partir de las dosis de diferentes aditivos y las existentes, son aplicables a condiciones distintas a las empleadas en la fabricación de perfiles destinados a la construcción. Por esta razón, el

objetivo de este trabajo es proponer modelos de regresión lineal múltiple que permitan correlacionar la concentración de aditivos de PVC empleados típicamente para esta aplicación y las propiedades reológicas, físicas y mecánicas de los compuestos obtenidos.

Procedimiento experimental y análisis de regresión

Procedimiento experimental

El procedimiento seguido en este trabajo, constó de una fase experimental y otra fase relacionada con el uso de herramientas estadísticas para la generación de los modelos de regresión.

Para la realización de los ensayos experimentales, se usaron los siguientes materiales: una resina de PVC grado

Vinilen 140 de PEQUIVEN con un valor $K=67$; un estabilizante térmico primario (ET) de tipo metálico específicamente de calcio/zinc provisto por REAGENS; un pseudo-componente acrílico (PCA) preparado con concentraciones fijas (20%) de dos ayudantes de proceso basados en polímeros acrílicos de baja masa molar y (80%) de un modificador de impacto de tipo acrílico, suministrados por LUSHAN; como carga se usó un carbonato de calcio (CCa) de OMYA y como pigmento y protector contra la radiación UV se empleó un dióxido de titanio (TiO) de KRONOS. Todos los materiales fueron utilizados, tal como se recibieron.

En la Tabla 1 se presenta el diseño experimental implementado. Los experimentos se llevaron a cabo siguiendo un diseño factorial con 4 factores cada uno en dos niveles (2^4 correspondientes a los Exps 1-16 en la Tabla 1). Adicionalmente, se llevaron a cabo 8 réplicas: 4 en un punto central con concentraciones intermedias de todos los aditivos seleccionados como factores o variables independientes (Exps 17 a 20) y 4 réplicas de los Exps 1, 6, 7 y 10 en la Tabla 1, dando lugar a un total de 24 formulaciones. Además, para evitar sesgo y minimizar los errores sistemáticos, los experimentos se ejecutaron aleatoriamente y los ensayos se efectuaron luego de transcurridas 48 a 72 h de preparados los compuestos.

Preparación de los compuestos

Inicialmente, todos los aditivos utilizados fueron pesados en una balanza marca Mettler, modelo PE 11, de precisión $\pm 0,01$ g, según la formulación a preparar. Seguidamente, se prepararon las mezclas en un mezclador de alta intensidad marca PAPANMEIER, modelo TGHKV20.

El agregado de los diferentes aditivos se llevó a cabo siguiendo un orden pre-establecido y el siguiente perfil de temperatura y de velocidades de agitación: a) adición del PVC y encendido del equipo a una velocidad de rotación de 1500 rpm a temperatura ambiente (aprox. 35°C); b) al alcanzar la temperatura de 60°C se procedió a agregar el estabilizante térmico y se aumentó la velocidad a 1800 rpm; c) al aumentar la temperatura a 80°C, se agregó el pseudo-componente previamente preparado y se incrementó la velocidad a 2000 rpm; d) la carga (CaCO_3) y el pigmento se añadieron a 90°C.

Después de agregar todos los aditivos, se esperó a que la temperatura alcanzara 110°C. Entonces, se redujo la velocidad de rotación del motor a 750 rpm y se enfrió el mezclador hasta 60°C abriendo la válvula para el acceso del agua de enfriamiento. Por último, se procedió a la descarga de la mezcla.

Tabla 1
Diseño experimental factorial implementado

Experimento	Estabilizante térmico (ET) (ppc)	Pseudo-componente (PCA) (ppc)	Carbonato de calcio (CCa) (ppc)	Dióxido de titanio (TiO) (ppc)	PVC (ppc)
1	2,5	3	5	3	100
2	2,5	12	5	3	100
3	2,5	3	15	3	100
4	2,5	12	15	3	100
5	2,5	3	5	9	100
6	2,5	12	5	9	100
7	2,5	3	15	9	100
8	2,5	12	15	9	100
9	5,1	3	5	3	100
10	5,1	12	5	3	100
11	5,1	3	15	3	100
12	5,1	12	15	3	100
13	5,1	3	5	9	100
14	5,1	12	5	9	100
15	5,1	3	15	9	100
16	5,1	12	15	9	100
17	3,8	7,5	10	6	100
18	3,8	7,5	10	6	100
19	3,8	7,5	10	6	100
20	3,8	7,5	10	6	100
1	2,5	3	5	3	100
6	2,5	12	5	9	100
7	2,5	3	15	9	100
10	5,1	12	5	3	100

Una vez preparadas, las mezclas se extruyeron a 70 rpm, siguiendo el siguiente perfil de temperatura: 145°C en la zona de alimentación, 155°C en la zona de transición

y 170°C en la zona de fusión y en la boquilla. El equipo empleado para tal fin, fue una extrusora monotornillo marca Brabender, modelo PL 650 (L/D:26 y D:19).

Posteriormente, los filamentos del material se hicieron pasar por una granuladora marca Killion, con controlador de velocidad variable.

Determinación experimental de propiedades físicas, mecánicas y reológicas de los compuestos de PVC

Luego de granular el material, se procedió a su transformación en placas de 2 mm de espesor a través de moldeo por compresión, manteniendo fijos los perfiles de temperatura y presión en todos los casos. Una vez moldeadas las placas, se mecanizaron las probetas con geometría acorde con el ensayo a realizar, empleando para tal fin un equipo marca CEAST. Seguidamente, se llevaron a cabo los ensayos de tracción y de HDT (temperatura de reblandecimiento), utilizando para ello una máquina de ensayos universales marca Instron, modelo 5500 R y un HDT *tester*, marca CEAST. Las pruebas de tracción se llevaron a cabo según la norma ASTM D 638, se ensayaron 7 probetas por formulación. La temperatura de deflexión (HDT) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 648. Cada ensayo se efectuó por cuadruplicado. Para medir las propiedades reológicas se realizaron ensayos térmicos dinámicos (ETD), con una cámara de mezclado marca Brabender, modelo PL 2000, siguiendo la norma ASTM D 2538-10.

Generación de los modelos de regresión

El proceso de selección de las variables a incluir en los modelos, se realizó con base en una herramienta estadística denominada diagrama de Pareto [10,11]. A través del uso de este diagrama, es posible reducir el número de variables independientes en el modelo mediante criterios estadísticos como el coeficiente de determinación ajustado (R^2_{Aj}). Un alto coeficiente de determinación ajustado, significa que un porcentaje significativo de la variabilidad observada en el experimento, es explicada por los efectos considerados o variables independientes. Para fines de predicción, se recomienda un R^2_{Aj} de al menos 70% [12]. Una vez seleccionadas y filtradas las variables, se procedió a la generación de los modelos de regresión con el 80 % de la data generada.

Todas las etapas involucradas en los análisis de regresión, estimación de los parámetros, aplicación de las pruebas F y t, análisis de los residuales, y el parámetro Durbin Watson (D-W) fueron desarrollados con el programa estadístico "STATGRAPHICS®".

Validación de los modelos

El 20% del resto de los datos generados y no usados para la obtención del modelo, se emplearon para efectos de validación, mediante la comparación entre la variable de respuesta medida experimentalmente y la predicha por el modelo de regresión. Se determinaron las desviaciones

o errores entre los valores experimentales y los predichos por los modelos y se construyeron gráficos de dispersión.

Resultados y discusión

Selección de variables para el desarrollo de los modelos

Como se mencionó antes, todos los modelos generados fueron sometidos a un proceso de discriminación de variables combinando el diagrama de Pareto y el coeficiente de correlación R^2_{Aj} . En todos los casos, se tomó en cuenta el efecto estandarizado. Cabe destacar que para que el efecto de la variable se considere estadísticamente significativo (con un 95% de confianza en este caso), debe ser superior al efecto estandarizado (indicado como una línea vertical en los gráficos de Pareto y correspondiente al valor de la distribución *t* de Student, determinado a través de los grados de libertad y el nivel de confianza de cada factor). [11]

En la Figura 2, se muestran diagramas de Pareto típicos para algunas de las variables de respuesta. Cabe destacar, que en algunos casos el modelo incluyó variables no consideradas en el diagrama de Pareto, que no presentaron problemas de multicolinealidad.

El modelo general planteado fue el siguiente,

$$Y = a + b * ET + c * PCA + d * CCa + e * TiO + f * ET^* \quad (1)$$

$$PCA + g * ET^* CCa + h * ET^* TiO + i * PCA^*$$

$$CCa + j * PCA^* TiO + k * CCa^* TiO + l * ET^*$$

$$PCA^* CCa + m * PCA^* CCa^* TiO + n * ET^* CCa^*$$

$$TiO + o * ET^* PCA^* TiO + p * ET^* PCA^* CCa^* TiO$$

Donde: Y es la propiedad considerada como variable independiente y *a, b, ...p*: son los coeficientes de la regresión.

En la Tabla 2 se resumen los resultados de los parámetros de los modelos obtenidos por el método de regresión y la aplicación de las pruebas estadísticas para estos modelos. En este trabajo se consideraron adecuadas las ecuaciones de regresión con valores de R^2_{Aj} superiores a 70% y del estadístico de Durbin Watson (D-W) entre 1,25 y 2,75. De acuerdo con estos criterios, las correlaciones fueron adecuadas para todas las propiedades evaluadas, excepto para el esfuerzo hasta la ruptura y el torque de estabilidad (valores de $R^2_{Aj} < 70$). La escasa correlación encontrada entre estas dos últimas propiedades y las variables manipuladas puede atribuirse a las siguientes razones: a) las variaciones en las dosis de los aditivos no provocaron cambios detectables por el equipo empleado para la medición del torque de estabilidad. b) Se ha reportado que el desempeño de los materiales en deformaciones cercanas a su ruptura es altamente no lineal, debido a la formación de minúsculas fracturas a través de la sección transversal de la probeta, en donde se generan zonas de alta concentración de esfuerzo.

A este efecto se suman las heterogeneidades en la estructura molecular del PVC y las inducidas durante el procesamiento del compuesto [13]

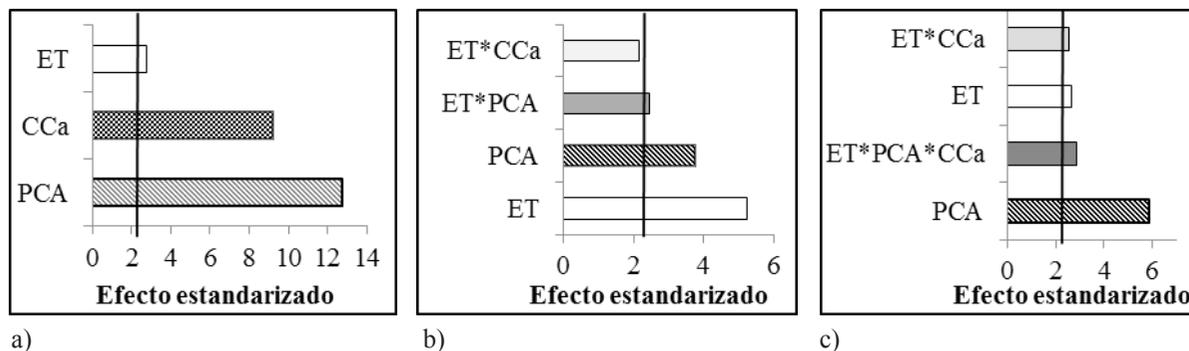


Figura 2. Diagramas de Pareto para a) Módulo de elasticidad; b) Tiempo de estabilidad y c) Tiempo de fusión

La variable con el efecto más significativo (con el mayor coeficiente de regresión en los modelos) sobre todas las propiedades mecánicas fue el PCA. Esto se explica porque los componentes presentes en mayor proporción en este aditivo son modificadores de impacto, que al dispersarse en la matriz de PVC, absorben la energía de impacto mejorando la tenacidad del material lo que causa una disminución en su rigidez. El aumento en la tenacidad se puede atribuir a la formación de cavidades en las partículas de caucho cuando se aplica un esfuerzo. Por lo tanto, la deformación de la matriz tiene lugar a través de la formación de bandas de cizallamiento o "crazes" que pueden absorber la energía. Es

bien sabido que las "crazes" se definen como fibrillas interpenetradas con micro-poros o espacios vacíos [14].

Este efecto se aprecia en la Figura 3a), pues al variar la dosis de este aditivo de 2, 5 a 5,1 ppc el módulo de elasticidad disminuyó. Por otro lado, en la misma Figura 3a) se observa que el módulo aumenta cuando el carbonato de calcio se incrementó del nivel más bajo al nivel más alto (5 hasta 15 ppc), debido a que el carbonato de calcio utilizado como carga, es considerablemente más rígido que la matriz polimérica de PVC [2, 15].

Tabla 2.

Modelos generados para las propiedades mecánicas.

Propiedad	Modelo	R ² _{Aj} (%)	D-W	Ec.
Módulo de elasticidad (MPa)	$3025,25 - 36,91*ET - 48,92*PCA + 32,28*CCa$	93,65	1,88	(2)
Esfuerzo hasta la ruptura (MPa)	R ² _{Aj} no cumple con el criterio establecido	52,61	1,41	
Esfuerzo de fluencia (MPa)	$49,99 - 0,54*PCA - 0,32*CCa - 0,38*TiO$	78,34	2,15	(3)
HDT (°C)	$63,16 + 3,16*ET + 1,22*PCA + 0,36*CCa + 1,50*TiO - 0,32*ET*PCA - 0,08*ET*CCa - 0,39*ET*TiO - 1,88*10^{-2}*PCA*CCa - 0,20*PCA*TiO + 5,24*10^{-2}*ET*PCA*TiO$	77,48	2,72	(4)
Tiempo de fusión (s)	$-62,97 + 47,62*ET + 8,68*PCA + 15,32*CCa - 3,50*ET*PCA - 4,03*ET*CCa - 1,33*PCA*CCa + 0,35*ET*PCA*CCa$	73,27	2,22	(5)
Torque de fusión (N*m)	$28,38 - 1,28*ET + 0,77*PCA$	81,14	1,69	(6)
Tiempo de estabilidad (min)	$1,04 + 2,62*ET + 0,19*PCA + 0,32*CCa - 0,10*ET*PCA - 8,4*10^{-2}*ET*CCa$	73,42	1,69	(7)
Torque de estabilidad (N*m)	R ² _{Aj} no cumple con el criterio establecido	14,60	1,75	
DAP (g/mL)	$0,67 - 2,5*10^{-2}*ET - 1,47*10^{-3}*PCA + 1,06*10^{-2}*CCa - 5,15*10^{-3}*TiO + 4,20*10^{-3}*ET*TiO - 1,08*10^{-3}*CCa*TiO$	77,89	2,30	(8)
Tiempo de flujo (s)	$5,81 + 0,33*ET + 0,49*CCa - 9,79*10^{-2}*ET*CCa$	78,10	1,71	(9)

ET: Estabilizante térmico; PCA: Pseudo-componente acrílico; CCa: Carbonato de calcio; TiO: Dióxido de titanio

Los valores negativos de los coeficientes de regresión, indican en todos los casos que al incrementar las dosis de los aditivos que tienen influencia sobre esta propiedad, disminuye el esfuerzo de fluencia. Esto se debe a las siguientes razones: a) para el caso del PCA, con el incremento del modificador de impacto disminuye el esfuerzo de fluencia para aplicaciones rígidas de PVC. Esto indica que se redujo el esfuerzo necesario para que el material se deforme y además, no se fractura cuando es sometido a una carga de forma repentina. b) En el caso de las cargas, como el CCa y el TiO que no funden a las

condiciones de mezclado, su efecto depende de: i) la forma de las partículas; ii) el tamaño promedio de las partículas de la carga y iii) la interacción polímero-carga. El CCa comercial se sometió a un tratamiento superficial con ácido esteárico para aumentar su afinidad por la matriz polimérica. Cuando este aditivo se usa en altas proporciones puede causar una disminución en el esfuerzo de fluencia, debido a que la larga cadena de 18 átomos de carbono del ácido esteárico, a pesar de mejorar la dispersión de la carga en la matriz, desfavorece la interacción interfacial del polímero con la superficie del CCa [16].

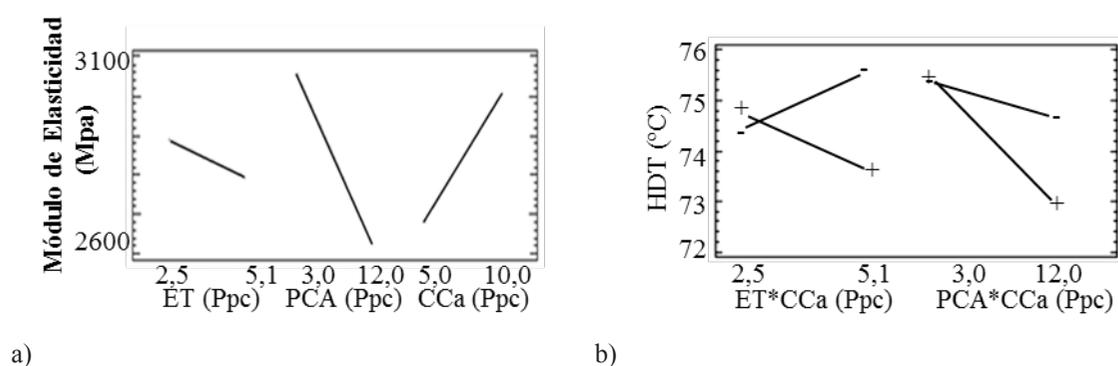


Figura 3. Gráficos típicos de: a) Efectos principales para módulo de elasticidad. b) Interacciones para HDT.

Los resultados para la temperatura de deflexión por calor HDT y de tiempo de fusión indican que a diferencia de las propiedades anteriormente analizadas, aparecen 3 interacciones significativas en las dosis de ET, PCA y de CCa (ver Figura 2c). En el caso del HDT, al coincidir las dosis en sus niveles altos tanto del ET como del CCa, se produce una disminución en la HDT debido a que estos 2 aditivos comerciales son tratados superficialmente con lubricantes que al utilizarse en altas dosis pueden afectar la capacidad de ablandamiento del material, lo que causaría una pérdida de su rigidez. De la misma manera se observa en la interacción PCA*CCa, que cuando el PCA incrementa entre 3 y 12 ppc, para ambos casos (tanto cuando el CCa se encuentra en su nivel bajo (5 ppc), como cuando está en su nivel alto (15 ppc)), la temperatura disminuye, siendo el descenso más pronunciado cuando los niveles de ambos aditivos (el carbonato y el pseudo-componente acrílico) son altos (5 y 12 ppc, respectivamente) (Figura 3b).

El incremento en las dosis del PCA produjo un aumento en el torque de fusión. Este comportamiento responde a que típicamente las cadenas de los polímeros que actúan como ayudantes de procesamiento en el PCA, son más

largas que las del PVC. Este aditivo produce la aglomeración de las partículas sin fundir, incrementando la transferencia del esfuerzo necesario para la ruptura de las mismas. Por el contrario, en el caso del estabilizante térmico al incrementar sus dosis de 2, 5 a 5, 1 ppc, el o los lubricantes adheridos a la superficie de este aditivo, ejercen un efecto similar al observado para el tiempo de fusión. Al reducirse la fricción inter-partículas por efecto del lubricante, tiende a disminuir el torque de fusión.

Evaluación de la calidad de los modelos generados

En la Figura 4, se muestran los gráficos de residuos (diferencia entre el valor medido experimentalmente y el valor estimado a través del modelo) para cada uno de los modelos generados. Estos gráficos presentan los residuos con respecto a los valores predichos. Se observa un comportamiento aleatorio en todos los puntos, lo cual comprueba la ausencia de errores sistemáticos en la medición de las propiedades, en concordancia con los valores del estadístico D-W mostrados en la Tabla 2.

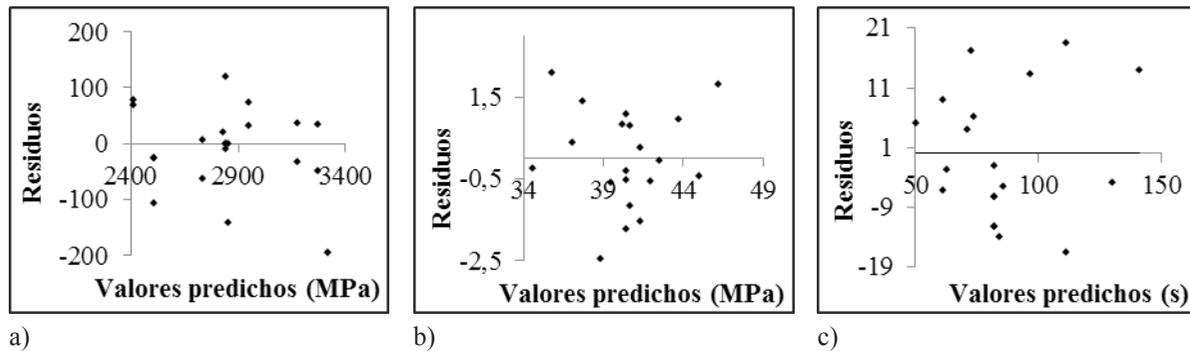


Figura 4. Gráficas de residuos para las propiedades mecánicas estudiadas. a) Módulo de elasticidad; b) Esfuerzo de fluencia; c) Tiempo de fusión.

Los modelos que se consideraron adecuados se validaron con el 20% de los datos generados. Estos datos, se seleccionaron de manera aleatoria de la Tabla 1 y no fueron empleados para la generación de los modelos. La Tabla 3

muestra los resultados de esta validación. Se obtuvieron errores máximos de 4,91% para el módulo de elasticidad; 4,18% para el esfuerzo de fluencia y de 6,10% para la temperatura de deflexión por calor (HDT).

Tabla 3.

Validación de los modelos de regresión para las propiedades mecánicas y térmicas en función de las dosis de los aditivos investigados.

Propiedades		Formulaciones usadas para la validación			
		3	4	6	10
Módulo de elasticidad (MPa)	Valor experimental	3260	2730	2530	2530
	Valor predicho	3270	2830	2507	2411
	Error (%)	0,31	3,53	0,90	4,91
Esfuerzo de Fluencia (MPa)	Valor experimental	44,1	37,16	38	41,6
	Valor predicho	43,32	37,46	38,46	40,73
	Error (%)	4,18	0,81	1,21	2,11
HDT (°C)	Valor experimental	77,4	76,2	77,4	78,7
	Valor predicho	74,82	74,30	73,12	74,16
	Error (%)	3,43	2,50	5,84	6,10
Tiempo de fusión (s)	Valor experimental	115	50	60	66
	Valor predicho	114,01	52,02	54,21	71,04
	Error (%)	0,86	3,88	10,67	7,10
Torque de fusión (N*m)	Valor experimental	24,6	31,2	32,6	27,71
	Valor predicho	27,49	34,45	34,45	31,12
	Error (%)	10,53	9,44	5,38	10,96
Tiempo de estabilidad (min)	Valor experimental	7,9	7,43	7,3	9,33
	Valor predicho	9,01	8,34	7,25	9,74
	Error (%)	12,32	11,01	0,59	4,27
DAP (gr/mL)	Valor experimental	0,64	0,63	0,64	0,63
	Valor predicho	0,731	0,717	0,64	0,61
	Error (%)	11,91	11,82	0,83	2,13
Tiempo de flujo (s)	Valor experimental	10,8	10,56	8,47	8,10
	Valor predicho	10,42	10,42	7,90	7,49
	Error (%)	3,64	1,34	7,18	8,06

DAP: Densidad aparente; HDT: temperatura de deflexión por calor

Adicionalmente, se construyeron gráficos de dispersión para los valores predichos por el modelo de regresión vs. el valor real medido experimentalmente para estas tres propiedades (ver Figura 5). Es notable la baja desviación con

respecto a la línea de referencia (45°), lo cual confirma que los modelos desarrollados pueden utilizarse para predecir las propiedades en función de los aditivos utilizados, ya que los mismos presentan un ajuste adecuado.

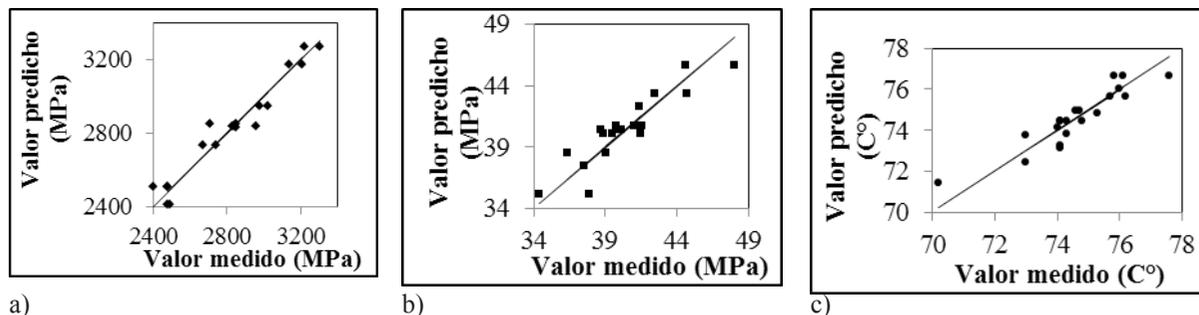


Figura 5. Gráficas de dispersión. a) Módulo de elasticidad; b) Esfuerzo de fluencia; c) HDT

Conclusiones

Se propusieron modelos de regresión lineal múltiple para correlacionar las propiedades mecánicas, reológicas y físicas con las dosis de algunos aditivos tradicionalmente empleados en la formulación de compuestos de PVC con aplicaciones en la industria de la construcción. Para la selección de las variables independientes a incluir en los modelos, se emplearon diagramas de Pareto y se trabajó con un nivel de confianza del 95%. Los modelos predijeron adecuadamente todas las propiedades investigadas, a excepción del esfuerzo hasta la ruptura y el torque de estabilidad. En la validación de los modelos de regresión, los errores en promedio estuvieron entre 1,2 y 9,1 %, encontrándose las menores desviaciones para el módulo de elasticidad (2,4%) y el esfuerzo de fluencia (1,2%). El análisis de los coeficientes de las ecuaciones de regresión indicó que la variable con mayor efecto sobre las propiedades mecánicas fue la concentración de PCA.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-LUZ) y a la empresa Investigación y Desarrollo C.A. (INDESCA)

Referencias Bibliográficas

1. Thacker, G. A. "Formulating Rigid PVC for Extrusion." Handbook of Vinyl Formulating", Edited by R. Grossman. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, (2008): 503-514
2. Thacker S. "Rigid PVC Handbook: Raw Mat'l Selection" <http://www.plastics.com/content/articles/10/1/> (2006) 1-11
3. Owen, E. D. "Degradation and Stabilization of PVC". Elsevier Science & Technology, New York, (1984).
4. Fisch M. and Bacaloglu R. "Degradation and stabilization of poly (vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly (vinyl chloride) degradation". Polymer Degradation and Stability, Vol. 47, (1995) 33-57.
5. Starnes Jr. W. "Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)" Progress in Polymer Science, Vol. 27, (2002) 2133-2170
6. Wicskon, Edward J. "Handbook of PVC formulating". John Wiley & Sons, Inc., Portland (1993) 747 -755.
7. Rusu M., Bucevachi M., Petrart F. and Grameseu L. "New Polyvinyl chloride) - Based Blends: Aspects of Processability (Part I)" Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol 3, (1994) 121-132.
8. Unar, I., Soomro, S., and Aziz, S. "Effect of Various Additives on the Physical Properties of Polyvinylchloride Resin" Pakistan Journal Analytical and Environmental. Chemistry, Vol. 11, (2010) 44-50
9. Shubbar S. "The Effect of Shear on the Properties of Rigid PVC". Journal of Engineering, Vol. 17, (2011) 1567- 1575
10. Montgomery, D., Runger, G., and Hubele, N. "Engineering Statistics". John Wiley & Sons, Danvers (2009).
11. Johnson, R., Miller, I., and Freund, E. "Probability and Statistics for Engineers". Prentice-Hall, Madison (2011).
12. Gutiérrez H. y De la Vara, R. "Análisis de Experimentos". Mc Graw Hill, México (2004) 417 -452.
13. J.C.Chaffooureaux, "Mechanical properties of rigid

- PVC, effect of fillers”, Pure and Applied Chemistry, Vol 151, (1979) 1123-1147
14. Kemal I., Whittle A., Burford R., Vodenitcharova T., Hoffman M. “Toughening of unmodified polyvinylchloride through the addition of nanoparticulate calcium carbonate, Polymer Vol. 50, (2009) 4066–4079
15. Bryant W., Wiebking H. “The effect of calcium carbonate size and loading level on the impact performance of rigid PVC compounds containing varying amounts of acrylic impact modifier”. ANTEC Conference Proceeding Vol 3, (2002) 1-5
16. Mortesen A. “Concise Encyclopedia of Composite Materials”. Elsevier, LTD, Amsterdam, (2007) 517-518.

Recibido el 27 de Abril de 2014

En forma revisada el 02 de Noviembre de 2015



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 38. N°3 2015 _____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada
en diciembre de 2015, por el **Fondo Editorial Serbiluz,**
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve