

Tesis de Posgrado

Instalación de una planta piloto : estudio y experimentación previos

Vispo, Adolfo J.

1951

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Vispo, Adolfo J.. (1951). Instalación de una planta piloto : estudio y experimentación previos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0664_Vispo.pdf

Cita tipo Chicago:

Vispo, Adolfo J.. "Instalación de una planta piloto : estudio y experimentación previos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0664_Vispo.pdf

T.

INSTALACION DE UNA PLANTA PILOTO
ESTUDIO Y EXPERIMENTACION PREVIOS

Tesis presentada a la Facultad de
Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
para optar al título de Doctor en
Química por:

ADOLFO J. VISPO

1951

Tesis: 664

**Al Dr. Carlos Gini Lacorte mi más profundo
agradecimiento por el alto honor que me
confiere al acompañarme como padrino en la
terminación de mis estudios.**

Encarada por un grupo de amigos la posibilidad de fabricar plásticos fenol formolicos por colada se procedió a trazar un plan de investigación con miras a la instalación de una planta piloto para el estudio de su producción industrial.

Esta tesis es una recapitulación del proceso hasta llegar a la instalación de la planta piloto y es el fruto de cerca de quinientos ensayos seriados hasta el momento, con los que se obtuvo el conocimiento de las principales variables del sistema.

INTRODUCCION Y ESTUDIO TEORICO BIBLIOGRAFICO

El primer capítulo de la historia de los fenoplásticos tiene ya más de un siglo de antigüedad y lleva un nombre quizás más farmacéutico que industrial: saliretinas.

Una primitiva literatura nos cuenta que con el vago título de saliretinas se designaban las sustancias resinosas que se obtenían por condensación de n moléculas de saligenina (o-hidroxibencil alcohol) con pérdida de $n-1$ moléculas de agua, bajo la acción de diferentes catalizadores: ClH , SO_2H_2 , anhídrido acético, ioduro de etilo, etc.; o simplemente por acción del calor. Y los firmantes de este olvidado capítulo son:

Piria, Ann., 1843, 1845, 1852, 1855

Gerhardt, Ann. Chim. Phys., 215 (1844)

Beilstein y Seeheim, Ann., 117, 84 (1861)

Kraut, Ann., 155, 124 (1870)

La primera referencia a la reacción entre aldehidos y fenoles se remonta a 1872, año en que Baeyer publicó sus primeros trabajos sobre el tema, describiéndola como una reacción de tipo general y obteniendo en algunos casos (ácido pirogálico y benzaldehido) un compuesto cristalino, y en otros (fenol-formol) una sustancia resinosa usando catalizadores ácidos, y atribuyendo la formación de las resinas a la condensación de los fenolaldehidos que se formarían en primera instancia.

Otros investigadores: Michael, Comoy, Terrier, Tracinski, etc. trabajaron posteriormente en el tema limitándose

a usar diferentes fenoles y aldehidos y variados catalizadores pero sin profundizar las condiciones de la reacción.

Es recién desde 1890 que los químicos tratan de usar estas resinoideas como sustitutos de la laca y se patentan métodos (De Laire, Smith, Lebach) sin llegar a tener éxito comercial. Kleeberg en 1891 concluye que de la reacción fenol-formol se obtiene una sustancia que es una mezcla de complejos productos de condensación.

Manasse (1894) y Lederer (1894) establecen definitivamente el papel intermedio que juegan los alcoholes fenólicos en la formación de las resinas. La literatura cuenta ya con toda una serie de autores que se ocupan en el asunto, hasta que en 1905 Leo Baekeland hace posible con un serio estudio el aprovechamiento comercial de esta resina.

Baekeland logra resolver las dificultades que hasta entonces se habían encontrado en moldear estos materiales haciendo uso de dos innovaciones fundamentales: el empleo de carga o relleno que reduce la fragilidad y la utilización de presión durante el moldeo que evita las burbujas y la porosidad con que habían chocado los anteriores investigadores, pudiendo de esta manera elevarse la temperatura de curado lo suficiente para obtener un corto tiempo de moldeo.

En 1909 publicó Baekeland sus trabajos desencadenando gran interés en la investigación e industrialización de los fenoplásticos. Nacen entonces las grandes fábricas cuyos investigadores estimulados por la competencia y por el cada día más amplio

campo de aplicaciones, perfeccionan continuamente las propiedades específicas de estos plásticos. Los plásticos fenólicos por calada precedieron históricamente a los obtenidos por moldes a presión, en 1904 Story los obtenía ya, pero comercialmente, tal cual se fabrican hoy, recién aparecieron en 1928 en U.S.A. protegidos por patentes de la Catalin Corporation.

El conocimiento de la estructura química de los actuales fenoplasticos y de las reacciones que tienen lugar durante el curado no fué en modo alguno paralelo al desarrollo cuantitativo de su fabricación y a su constante perfeccionamiento técnico; se conjuraron para ello las propiedades que caracterizan estas sustancias, pues son amorfas desafiando todo intento de cristalización, no volátiles e imposibles de purificar con los medios corrientes de laboratorio. Es sólo en las últimas décadas que se ha avanzado notablemente en el estudio y conocimiento de las reacciones de plastificación en U.S.A. y Europa.

Empero los elementos primarios y más simples resultantes de la reacción entre diversos fenoles y aldehidos en presencia de catalizadores fueron conocidos e identificados desde un principio, sabiéndose que el grupo alcohólico se fija en el anillo benzénico en posición orto o para originándose un alcohol fenólico:

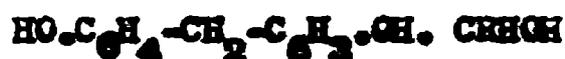


Sobre el núcleo benzénico pueden unirse de esta manera hasta tres radicales alcohólicos :



No ha sido posible aislar el trialcohol en forma pura aunque sí obtener compuestos de adición derivados de él. Aún en 1938 Stäger y Biert no lograron obtenerlo usando diferentes catalizadores (NaOH, Ca(OH)₂, NH₄OH) y técnicas avanzadas.

El alcohol fenólico se condensa con otra molécula de fenol o alcohol fenólico para formar un derivado dihidroxyl difenil metánico.



Ha sido posible obtener en estado cristalino tanto los compuestos difenilmetánicos como los alcoholes fenólicos pero desde este punto en adelante sólo se han podido identificar otros compuestos haciendo uso de técnicas especiales.

Los catalizadores juegan desde un principio un rol principal en estas reacciones (Lehse 1945). Si se usa un catalizador alcalino el primer producto separable de la reacción será un alcohol fenólico. Si se emplea un catalizador ácido se obtiene un derivado difenilmetánico pues el alcohol fenólico que se forma primeramente se condensa acto seguido con otra molécula de

fenol para formar el derivado metánico. Aclaremos que esto es tan solo una simplificación, no es que en medio alcalino o ácido se obtengan respectivamente alcohol fenólico o difenil metano con exclusividad; en medio alcalino Stäger y Biert (1938) lograron separar difenil metano y Granger (1932), Kolbner (1933) y Auer (1907) han descrito alcoholes de este difenil metano, mientras Backland (1912), Koenigs y Carl (1891), Schrauth y Quasebarth (1904) y Ziegler y Simmler (1941) dicen haber logrado separar cristales de fenol alcohol de condensaciones ácidas. Lo que pasa es que con catalizador alcalino los únicos compuestos relativamente fáciles de identificar por formarse en cantidad preponderante son los alcoholes fenólicos y lo mismo pasa con el catalizador ácido y los difenil metanos.

Pero la diferencia es importantísima y son estas dos posibilidades los dos caminos que, correctamente seguidos conducen a la formación de distintas resinas fenólicas.

La reacción en medio básico (cualquiera sea el álcali que se use) nos dará, pasando por sucesivos estados de plastificación que se aprovechan en la composición de polvos de maldeo, un producto final sólido e infusible.

De la reacción en medio ácido se pueden obtener también materiales sólidos e infusibles similares a los anteriores pero si se usan menos de seis moles de formaldehído por siete de fenol se llega a compuestos que son permanentemente fusibles y se-

lubios, denominados **Novolacs**.

Una aclaración se impone : para el proceso fenoplástico se han ensayado como catalizadores todas las sustancias puras e impuras que existen y la mayor parte actúan positivamente como aceleradores, siendo un gran número de ellas objeto de patentes protectoras. Nosotros mismos hemos efectuado ensayos con gran variedad de sustancias, observándose con algunas la extraña propiedad de dar tras calentamiento un líquido denso como el agua que al agregarle un ácido se transforma instantáneamente y con gran desprendimiento de calor en un sólido coloreado. Sin embargo industrialmente se usan los catalizadores ácidos y alcalinos más simples y conocidos.

La formación de las resinas por colada se efectúa en medio alcalino primeramente y luego en medio ácido; por ello nos conviene hacer un estudio somero de las características de la reacción en ambos medios.

Plastificación en medio alcalino

Casi todos los álcalis pueden ser usados aunque los productos iniciales formados no son idénticos pues el catalizador puede afectar la posición del grupo sustituyente y, como en el caso del amoníaco y las aminas, entrar en la reacción de condensación.

El mecanismo de este proceso ha sido dividido teóricamente en tres partes (según **Baekeland** y **Lebach**).

Estado **A**, marca la reacción inicial de las materias

primas para formar principalmente fenoles alcohólicos junto con los primeros metilal derivados del difenil metano y quizás de metilenquinona. El nombre de resoles alude a su solubilidad en medio alcalino y a la presencia de grupos hidroxílicos.

Estado B, segundo estado de la condensación en el cual la resina no es más soluble en álcalis aunque es aún soluble total o parcialmente en solventes orgánicos como la acetona o el alcohol etílico. Es aún ablandable y moldeable por el calor aunque sólida en frío, desmenuzada sirve de base para los polvos de moldeo. Llamada también en este estado resitol.

Estado C, o resite: estado final de la plastificación, es ya enteramente insoluble e infusible.

Dejemos ya las clasificaciones y vayamos a los hechos. Como ya dijimos a la formación de dos moléculas para formar un diaril metano con ambos grupos OH en posición para principalmente, habiéndose aislado e identificado el 44° dihidroxil difenil metano.

Y desde aquí en adelante para el estudio y el conocimiento de esta plastificación se abren a los investigadores dos caminos diferentes: uno, el estudio cuantitativo de la cinética de la reacción; otro, el análisis cualitativo de la química de la reacción; y luego les queda el consuelo de emitir sus propias teorías sobre el proceso.

En la parte que más interesa al futuro fabricante, la cinética de la reacción, está inscripta una abundante bibliografía. Encontramos en ella el análisis de todas las variables.

Holmes y Megson (1933) condensaron cresol en presencia de una misma cantidad de diferentes catalizadores alcalinos tomando como medida arbitraria el tiempo de resinificación, que se extiende desde el calentamiento inicial hasta la aparición de turbiedad.

Observamos en sus tablas que los hidróxidos alcalinos tienen el mismo tiempo de resinificación, el amoníaco ligeramente mayor que éstos, la benzilamina, dibencilamina y piridina unas diez veces mayor, las demás aminas valores una a tres veces mayores. La excepción la constituye la dimetilamina que es la única que tiene la mitad de tiempo de resinificación de los hidróxidos alcalinos. No figuran allí otros álcalis minerales de posible uso.

También trazaron curvas en función de la cantidad de catalizador y más tarde Nordlander (1936) expresó asimismo en una ecuación los resultados de sus observaciones sobre el efecto de la cantidad de catalizador. Granger (1937) estudió la plastificación en caliente de los fenoles alcohólicos anotando que luego de sobrepasar un cierto nivel la cantidad de catalizador no tiene efecto sobre la velocidad de resinificación.

Así esta es igual (a 100°) para cantidades equimoleculares de fenol e hidróxido de sodio o para similar reacción con la vigésima parte de hidróxido. Sin embargo ambos tratamientos presentan un comportamiento diferente que por investigación somera podría creerse causado por desigual velocidad de resinificación. En efecto, con proporciones equimoleculares de NaOH y fenol

e hasta un quinto de esa cantidad de álcali la resina permanece generalmente en solución hasta que es liberada por neutralización. En cambio con poca alcalinidad la resina precipita cuando la reacción ha avanzado hasta el punto en que el efecto solvente de la decreciente concentración del fenol alcohol es superado por el aumento de la concentración de la resina. Este fenómeno es estrictamente de orden químico y depende de los diferentes compuestos formados y de la cantidad de álcali presente. Resultados algo similares obtuvieron Holmes y Megson (l.c.) pues usando cantidades crecientes de piridina como catalizador hallaron que el tiempo necesario para producir un enturbiamiento permanente en la mezcla reaccionante iba en disminución hasta un cierto límite luego del cual con cantidades mayores de piridina aumentaba bruscamente. Morgan, Megson y Drummond (1930) observan que a temperatura ambiente el fenol y los orto y para cresoles son estables cuando el álcali está en proporción equimolecular con el fenol, no resinificando en varios días; pero con baja alcalinidad a temperatura ambiente hay un aumento de la velocidad de plastificación, plastificando en cierto grado hasta los más lentos.

Con respecto a la influencia de la temperatura Granger (l.c.) hace notar que en ausencia de catalizador la resinificación de los fenoles alcohólicos tiene lugar pero es relativamente lenta. Weith considera que el endurecimiento de un resol es debido aparentemente más al efecto del calor que al efecto catalítico del álcali empleado. Nuestra experiencia confirma ampliamente

este hecho, con la cantidad de catalizador empleada en la industria a 10° C. la reacción no avanza en forma visible en un mes, a 100° la solidificación se produce en menos de una hora. Helmes y Hagsen (I.S.) estudiaron el efecto de altas temperaturas (110-160°) en condensaciones de meta cresol usando piridina como catalizador. El tiempo de condensación se mide hasta el momento en que aparecen las primeras señales de separación de la resina. Sus resultados pueden ser expresados por el trazado de una curva parabólica que relaciona las temperaturas y los tiempos de condensación. Dostal y Raff (1936) condensando también m-cresol con formal pero sin usar catalizador expresaron la cinética de la reacción por medio de una fórmula de este tipo $R = 2aT/(0,3+2aT)$ donde R es el producto total de condensación, a es una constante y T el tiempo en horas. Sprung (1941) también estudió el efecto de la temperatura (62 a 98° C.) usando m-cresol y trietanolamina,

Este investigador asigna al calor de activación para la reacción inicial un valor de 13,800 cal. por mol mientras Dostal y Raff le habían dado un valor de alrededor de 20,000 cal. Kienle (1930) calculó para varios tipos de plásticos el calor de activación entre 22,000 y 28,000 cal. por mol dentro de cuyos límites estaría el de los fenoplásticos para él.

Granger (1937) para estudiar variaciones de tiempo de reflujo condensó cantidades equimoleculares de fenol, formal e hidróxido. Al terminar la primera fase se diluye diez veces y neutraliza con ClH normal, observándose un fenómeno común : el

aspecto de la resina que precipita como resultado de la neutralización varía en una serie de formas físicas proporcionales al estado de plastificación. Para diferentes fenoles varía el tiempo de reflujó pero la serie no se altera. Estos diferentes estados de separación de la resina son:

- 1) líquido
- 2) masa sólida, plástica o gomosa
- 3) laxo, compacto (sic), fino, arenoso, granular no hidratado
- 4) voluminoso, arcilloso, blando, granular hidratado
- 5) gelatinoso

Si se prosigue aumentando el tiempo de reflujó no aparece otra forma de precipitación, obteniéndose solamente la solidificación de toda la masa.

Sprung (l.c.) investigó también la influencia de la proporción fenol formol en la velocidad de reacción anotando que hay una relación lineal entre ambas, así la velocidad de reacción aumenta al incrementar la proporción de fenol.

La diversidad de comportamiento de los fenoles sustituidos ha sido objeto de múltiples estudios y las diferentes velocidades de plastificación anotadas en todos los libros de la materia. Los datos aportados varían de un autor a otro pues los catalizadores y las demás condiciones son distintas pero cualitativamente son coincidentes. Así el 3-5 xilanol y el m-cresol

son los fenoles más rápidos para reaccionar; su velocidad es unas cinco veces mayor que la del fenol mientras el p-cresol es notablemente más lento que aquel.

En cuanto a la parte química de estas reacciones la investigación a partir del fenol o el m-cresol es casi imposible pues sus tres posiciones reactivas les permiten reaccionar con gran rapidez dificultando enormemente la aislación de compuestos intermedios.

Por ello la técnica más productiva es el bloqueo de una o dos posiciones orto y para con lo que se evita la formación de uniones tridimensionales y su consecuente insolubilidad, combinada a veces con la condensación en medios diluyentes: éter, benceno, acetona, etil, metil e amil alcohol, y el uso de catalizadores débiles o muy diluidos (Morgan l. c.).

Otros métodos de investigación son la descomposición del plástico ya curado por destilación a alta temperatura (Mogson 1936) o ataque con soluciones alcalinas a elevadas temperaturas (Allen, Maharg y Schmidt 1934) y el estudio de los espectros de absorción y refracción de la luz y rayos X durante la formación de las resinas.

De esta forma se han separado e identificado buen número de sustancias que aclaran en parte el comportamiento de estos materiales.

Un gran número de químicos nos han proporcionado estos conocimientos. Aparte de los ya citados alcoholes fenólicos

y de los derivados alcohólicos del dihidroxi difenilmetano han sido identificados en este pandemonium químico el aldehído fenólico, dihidroxi bencil éter, dihidroxiestilbeno, dímeros y trímeros de la metilenquinona y dihidroxidifeniletano.

Estos compuestos dependen para su formación de multitud de variables, desde el alcohol fenólico, materia prima de las subsiguientes condensaciones en medio alcalino, en adelante. Ellas son: la clase de fenol usado, la temperatura de calentamiento y la duración de éste, el catalizador empleado, la proporción fenol-formol, etc. Así por ejemplo los sustituyentes del núcleo (Megson 1933) tienen importancia fundamental, pudiendo favorecer la fijación del formol - m cresol, m 5 xilenol, resorcinol - o ser antagónicas: p cresol, m 2 xilenol.

El impedimento estérico debe también jugar un rol importante, sobre todo en fenoles muy sustituidos.

Con respecto a la temperatura Niederl y Natelson (1931) aclaran que la unión de los fenoles con aldehídos toman diferente curso según la reacción se efectúe en frío o a alta temperatura; así en el primer caso se obtienen éteres y en el segundo fenoles sustituidos. Zinke y Ziegler (1944) coinciden también en que la formación de éteres es favorecida por la baja temperatura y, además, retardada por los álcalis. A su vez estos éteres podrían reestructurarse por migración del sustituyente a la posición orto o para por calentamiento (Niederl y Storeh 1933, Claisen y Godasberg 1919) no teniendo influencia

para producir las el catalizador usado (Rheinische Kampfer-Fabrik 1931, Schoeller 1931).

Que la cantidad de álcali influye químicamente es evidente por los resultados de Granger y Megson ya detallados, asimismo Horlander (l.c.) halló, trabajando con NH_3 de catalizador, que en condiciones normales la primera fase se produce por reacción de una molécula de fenol con una de formol mientras que con muy pequeña concentración de NH_3 la condensación es de tipo bimolecular con una velocidad de reacción proporcional al cuadrado de la concentración del formol.

De la relación temperatura-álcali Weith asigna más importancia en el endurecimiento de un resol a la temperatura que a la acción del catalizador, hecho que nuestras propias experiencias han corroborado ampliamente pues el olvido de que esta reacción es exotérmica y se acelera enormemente con la temperatura (a temperatura ambiente es casi estable) nos llevó a varios infortunados resultados.

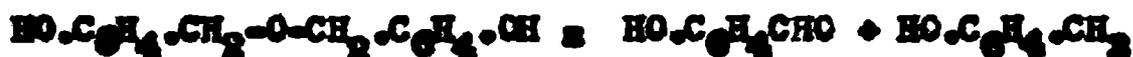
Hasta la clásica sustitución en orto y para no se mantiene incólume anotando Megson (l.c.) que el formol puede en condiciones extremas, un agente condensante muy activo o alta temperatura, introducirse en posición meta.

Volviendo a los compuestos hallados, la condensación de una molécula de fenol con una de hidroxil bencil alcohol nos da un dihidroxil difenil metano, mientras que ^{de} la reacción entre

dos alcoholes fenólicos obtenemos el dihidroxi dibencil éter:



El alcohol fenólico calentado no solo puede condensarse sino descomponerse en sus compuestos originales para encontrar en la reacción como fenol simplemente. El dihidroxi dibencil éter puede originar por calentamiento a mayor temperatura (Hanus y Fuchs 1939) el dihidroxi difenil metano con desprendimiento de una molécula de formaldehído. También podría descomponerse con formación de aldehído fenólico (Zinke y Ziegler 1941) :



pero esta reacción propuesta por algunos investigadores no es aceptada por otros en razón de no haberse encontrado el correspondiente fenol metilado (Hultsch) 1942, mientras que la formación del fenaldehído puede explicarse por otras reacciones.

La formación de cadenas a través de los compuestos del tipo éter es importante parte del proceso de plastificación final (Adler, von Euler y Hasselquist 1940) formándose también compuestos cíclicos de cuatro o más núcleos fenólicos. Otra posibilidad es que el dihidroxi dibencil éter con pérdida de una molécula de agua origine dos moléculas de metilenquinona,

compuesto que también puede formarse a partir del fenol alcohol por pérdida de agua:



Debido a su inestabilidad la metilquinona no ha podido ser aislada pero se han identificado polímeros de ella. Encontramos aquí el camino de la polimerización en un mecanismo que se rige esencialmente por la condensación de sus elementos. Desde Bakeland en adelante muchos investigadores sugirieron la posibilidad de que la polimerización tuviera parte en la formación de los fenoplásticos (Novak y Cech 1928, Sugimoto 1930), pero la evidencia sólo se obtuvo al aislar polímeros de la metilquinona tales como el dihidroxi estilbena que es su dímero



También el dihidroxi difenil metano se derivaría de ella. Los resultados obtenidos por Boer, Hourink y Custers (1933) observando espectrofotográficamente la curación de las resinas ratifican la importancia de las uniones metilénicas.

Ahora bien, para la obtención industrial de los plásticos fenólicos se emplean fenoles trireactivos sin medios diluyentes y con alta proporción de catalizador. Es lógico suponer que en estas condiciones se originan los mismos compuestos que acabamos de ver pero es imposible conjeturar la magnitud asumida por las reacciones descritas así como su mutua disposición y combinación. Sabemos sí que en los plásticos termo-endurecidos las cadenas y grupos condensados de varios núcleos benzénicos se han unido entre sí para formar una masa sólida e infusible por medio de uniones metilénicas, de tipo éter o de polimerización.

Hasta aquí llegan los hechos conocidos en las condensaciones alcalinas, veamos ahora las características de la reacción en medio ácido.

Plastificación en medio ácido

En el encuentro de un fenol con un aldehído parece surgir siempre en primer lugar, aún trabajando en medio ácido, un fenol alcohol (Baekeland l.e. y Scheiber Barthel 1936). Inmediatamente se forma bajo la influencia del catalizador ácido y la proporción fenol-formol compuestos del tipo del difenil metano.

Koebner (1930) y Morgan y Megson (1933) han confirmado su origen al sintetizar en medio ácido derivados del difenil metano a partir de alcoholes fenólicos.

Numerosos investigadores han logrado aislar similares compuestos en estas condensaciones y se han dedicado a observar las reacciones con fenoles bloqueados dejando diferentes posiciones libres. Backeland y Bender (1913 y 1925) aislaron por extracción acuosa el 44' dihidroxi difenil metano, Traubenburg (1923) no sólo separó el mismo compuesto sino un isómero de este y aurina. Niederl y Ruderman (1945) hallaron que si se bloqueaba la posición para de un fenol y se lo hacía reaccionar con un 2-6 fenol dialcohol se obtenían polímeros lineales resinosos, pero si el fenol estaba bloqueado en para en una posición orto sólo se obtenía un trímero identificable. La condensación la efectuaban disolviendo los fenoles reaccionantes (cresoles u octil fenoles) en acético glacial y luego de hacer burbujear durante dos horas ácido clorhídrico dejaban dos días en reposo separando luego los derivados por precipitación en agua. Mearns y Drummond (1930) han obtenido de la condensación del orto cresol un dímero derivado, de la del m-cresol separaron con dificultad, por su rapidez de reacción, un derivado difenílico no identificado con certeza y de la condensación del p-cresol obtuvieron un di orto difenil metano, de un extracto acuoso, y de un insoluble en benceno, un trímero de esta constitución:



Morgan y Megson (l.c.) de la condensación del m-6 xilanol lograron separar los tres isómeros del dihidroxi tetrametil difenil metano, de la condensación del p-cresol con derivados metilados del difenil metano Koebner (1936) separó compuestos de hasta cinco anillos bencénicos.

Es interesante anotar los informes de Morgan, Megson y Drummond, de una condensación ácida de fenol formol separaron dos isómeros: el 4-4° dihidroxi difenilmetano y el 2-4° dihidroxi difenil metano. Si la reacción se prolonga aumentando el tiempo de condensación la cantidad separable del o-orto es constante mientras disminuye la cantidad aislable del o-para; este hecho sugiere la posibilidad de que el novolac se forme principalmente del orto para derivado.

Acotamos que la obtención y separación de los difenil metanos está supeditada al uso de una proporción excesiva de fenol: diez a uno u ocho a uno (Edell 1932) pues si se emplean las proporciones usuales en la fabricación de los novolacs (10 a 8) se forman compuestos de cadenas de alrededor de ocho a doce unidades bencénicas. En la industria plástica esta longitud de cadena de los novolacs es casi infantil pues los plásticos celulósicos tienen unas 200 a 600 unidades (Kraemer y Lansing 1935, Standinger 1938) y el polistireno sobrepasa las mil (Signer y Gross, 1934).

Las unicones de diferente tipo que el difenil metano han sido descritas por Bacheland y Bander (l.c.) quienes apuntan

la posibilidad de formación de compuestos de tipo fenoxi :

$\text{HO.C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{OC}_6\text{H}_5$; las evidencias no son grandes pero también lo afirma Potter (1918) quien describe una sustancia de tipo similar:



Por su lado Ziegler y Simmler (l.c.) han obtenido de condensaciones ácidas acetales en cadena o anillo del tipo:



Es de gran importancia aclarar a esta altura que hay sólo una condición que rige la formación del novolac y ella es: la proporción fenol-formol; sólo se formará un novolac si esta proporción no pasa de seis moles de formaldehído para siete de fenol y Pollack y Biesenfeld (1930) han demostrado que si se sobrepasa esta proporción elevando la relación de formol de 6,04 a 6,075 moles por siete de fenol se forman ya en el líquido reaccionante masas gelatinosas insolubles. No es entonces el origen del novolac debido al catalizador ácido sino a la diferente proporción de sus elementos fundamentales y así Koebner (1942) ha obtenido novelacs en medio alcalino empleando NH_3 como catalizador y favoreciendo la formación de los difenil metano deriva-

dos por tratamiento a temperaturas elevadas (150-170°) en medio acuoso. Inversamente la formación de resites en medio ácido se produce sobrepesando la proporción de formol antes citada y se pueden obtener condensando resoles en medio ácido (Stout y Mc Alister, 1940), típico procedimiento de fabricación de resinas fenólicas por colada, o partiendo directamente de mezclas fenol formol con catalizador ácido.

El catalizador ácido no es entonces el agente desencadenante de la formación de un novolac pero sí juega un rol de importancia en su obtención. En primer lugar según Weith (l.c.) hay una diferencia fundamental en la acción de los catalizadores ácidos o alcalinos.

De las dos reacciones básicas de la química de los fenoplasticos: formación de un fenol-alcohol a partir de una molécula de fenol y otra de aldehído y formación de un difenil metano partiendo de una molécula de fenol-alcohol y otra de fenol, los álcalis dan sus preferencias a la formación de los alcoholes fenólicos siendo muy poco efectivos en la catalización de la segunda reacción.

Los ácidos, en cambio, aceleran fuertemente la producción del difenil metano y aunque también catalizan la primera reacción no es esta función tan importante como la aceleración de la segunda.

En segundo lugar la concentración hidrogeniónica tiene aquí una importancia más grande en la velocidad de reacción

que las demás variables: constitución de los fenoles, temperatura y tiempo de calentamiento. En efecto, la reacción es exotérmica y violenta y se inicia sola con suficiente cantidad de ácido (Granger, 1937).

Si a una solución de fenol alcohol le agregamos ClH en cantidad moderada la reacción a temperatura ambiente produce rápida turbidez y precipitación; con ácido acético en cambio queda clara y límpida por semanas. Estos resultados han sido ampliamente ratificados por nuestras propias experiencias a partir de resoles, siendo de trascendencia fundamental para todas las características de la plastificación el tipo y concentración de ácido empleado. Este hecho es también aplicado en la industria en la fabricación de resinas que solidifican en frío.

La constitución de los fenoles tiene su importancia y en la industria se emplean fenoles con tres posiciones reactivas para poder llegar a resultados satisfactorios (Mogson l.c.), pues de un fenol con una sola posición libre (1,2,4 xilenol, por ejemplo) sólo se pueden obtener difenil metanos, y con dos posiciones abiertas se obtienen compuestos de bajo peso molecular y difíciles de solidificar con hexametilén tetrazina.

También la relación de formol a fenol es importante y Koebner (l.c.) ha demostrado que el peso molecular del novales está en relación directa con la proporción formol-fenol.

Estos son los hechos con respecto a las composiciones

químicas de las materias primas de los fenoplásticos y de los productos que nacen de la conjugación de ellas y que aclaran la importancia de las variables principales que entran en juego: catalizador, temperatura y tiempo. Sin embargo estos conocimientos alcanzan solamente a los rudimentos de la reacción, a sus primeras fases, del producto final poco es lo que se ha obtenido por estas vías.

Otros procedimientos son los que se han empleado para entender algo de la constitución (física, ya que no química) del plástico terminado.

Estos métodos son casi todos de técnica avanzada, como ya enumeraremos, pero los investigadores no han desdeñado una técnica algo más antigua y no tan efectiva en resultados pragmáticos: la enunciación de teorías sobre la supuesta constitución, algunas de ellas obtenidas por simple lucubración y otras, más modernas, basadas en las investigaciones actuales. De estas investigaciones y teorías nos ocuparemos brevemente.

Los métodos modernos de estudio utilizan variadas armas de ataque. Ellas son: los rayos X, que se prestan admirablemente para la determinación de una estructura regular pero que desgraciadamente son casi impotentes ante una masa amorfa como las resinas que nos ocupan. El espectro de transmisión da solamente anillos difusos (Penn, 1946) que poco aportan al discernimiento de la estructura condensada. Es posible que

por análisis del espectro de difracción (Astbury, 1945) y otras técnicas se pueda obtener en el futuro más información con este medio.

También la absorción y refracción de la luz se ha empleado en la observación de los plásticos durante la curación y una vez curados (Schmid y Senardens, 1933; Medvedkov y Polyatski-na, 1940). El índice de refracción ha servido asimismo para seguir el curso de la plastificación a Schmid (l.c.) y a Kovak y Cech (l.c.). Estos últimos lo completan con medidas de viscosidad y del valor de bruno. Klaasens y Howink (1936) también usaron los cambios de viscosidad para estudiar la progresión de la condensación.

El estudio por medio del microscopio electrónico está aún en sus primeras fases y poco es lo que se ha deducido (o publicado) de su empleo.

En 1939 y años subsiguientes Stäger et al. aplicaron una ingeniosa técnica de observación. Una placa o film de plástico se lleva a un espesor de 0,02 a 0,04 mm. por desgaste con abrasivos y se la sumerge en acetona y al producirse el hinchamiento del film se la examina al microscopio con luz polarizada o en campo oscuro. Es observable entonces una especie de malla o red característica. Posteriormente emplearon similar método Barkhoff y Carwell (1944) relacionando el tiempo de curado con el tiempo de inmersión en acetona necesario para permitir la observación.

Enlor et al. (1941) estudiaron el tiempo y las temperaturas del curado midiendo el desprendimiento de agua y formol de la masa plástica provocado por calentamiento a diversas temperaturas y tomando como índice del curado la materia soluble en cloroformo.

Fuess (1945) estudió las propiedades de los plásticos curados en un campo eléctrico oscilante, trazando curvas de la constante dieléctrica y del factor potencia al variar la temperatura y la frecuencia. Desgraciadamente los fenólicos son poco sensibles a estas variaciones.

Fineman y Puddington (1947) empleando técnica similar a la que usaron Kienle y Race (1934) para gliptales, midieron los cambios de resistencia eléctrica de fenólicos fundidos durante el proceso de curado.

Trabajos similares han sido efectuados por Manegold (1941) y por Lomakin (1937) midiendo la conductividad eléctrica durante la reacción de condensación. El último de ellos compara estos datos con los obtenidos por medición de la viscosidad y el índice de refracción mientras que Fineman y Puddington hicieron medidas paralelas de la densidad en dilatómetros.

Hetényi (1939) observó bajo luz polarizada las tensiones permanentes que sufre una masa plástica al ser deformada a altas temperaturas.

En cuanto a las teorías que estas investigaciones han originado citaremos solamente las de más interés.

Megson y Wood (1937) de sus trabajos con el espectro de rayos X infieren que el plástico se forma por pequeños desplazamientos de las moléculas desde su formación cristalina (compuestos diaril metánicos) y no por una reestructuración desordenada.

Scheiber (1931), en cambio, opina que el estado resinoso puede ser atribuido a la formación de soluciones sólidas en las que la tendencia a formar cristales es superada por la formación de complejos moleculares irregulares.

Ostwald (1922) asignó al fenoplástico una estructura coloidal y la denominó isogel por ser "un típico isocoloide o isodispersoide, esto es, un dispersoide en el que la fase dispersa y el medio de dispersión son polímeros uno de otro ". En los primeros estados de polimerización el medio dispersante está formado por la sustancia monómera en la que flotan las partículas polimerizadas, en cambio al avanzar el proceso de condensación parece ocurrir una transformación que resulta en el paso del monómero a la fase interna mientras el polímero le rodea con una estructura gelatinosa.

La teoría micelar de Mark y Meyer (1928) propone que un compuesto de alto peso molecular de este tipo posee un número de grupos atómicos similares unidos en cadenas por valencias primarias y que haces de estas cadenas están asociados en grupos por valencias secundarias formando micelas que, actuando como entidades, son responsables de las propiedades coloidales.

Gran número de investigadores (Herzog y Kreidl 1922; Staudinger 1926-1929; Whitby y Katz 1928; Carothers 1929-1930; Kienle y Hovey 1929) durante el decenio que cerró en el treinta demostraron la importancia del rol de las uniones químicas en la formación de los polímeros y por ello Kienle en 1930 afirma que no es necesario usar conceptos de química coloidal para explicar las propiedades de los plásticos y, basándose en la suposición de que las fuerzas químicas de valencia común son prácticamente las únicas fuerzas activas en la formación de los polímeros, enunció los siguientes postulados que parecen regir la formación y propiedades de las resinas:

- 1) Compuestos orgánicos de alto peso molecular solo se forman cuando las moléculas que se combinan son polireactivas (más de una valencia primaria).
- 2) La unión entre las moléculas procede de acuerdo al encuentro al agar de dos cualesquiera de los puntos reactivos.
- 3) El tamaño relativo y la forma de las moléculas reaccionantes y la posición de los puntos reactivos de estas determinan en gran parte las propiedades físicas del polímero (dureza, flexibilidad, fusibilidad, termosensurecimiento, etc.).

Debemos anotar aquí que las propiedades físicas de los plásticos son modificadas actualmente casi a guato por el empleo en gran escala de ejemplares adecuados de la importantísima

familia de los plastificantes.

En 1936 Howrink amplió la teoría del isogel en los fenoplasticos y distinguió tres estados en la plastificación: El estado A soluble y fusible, que puede ser una resina líquida: isocol, o una resina sólida: isogel. El estado B cuando la resina no es fusible pero sí ablandable por el calor y parcialmente soluble. Y el estado C infusible e insoluble. En el estado de isogel las partículas dispersas son esferocoloides unidas unas a otras por valencias primarias y secundarias, el espacio entre estas partículas se supone lleno de material de bajo grado de polimerización.

Hetényi (l.c.), basándose en sus ensayos fotoelásticos y en las teorías de Howrink, supone en las deformaciones estudiadas un carácter puramente elástico y adscribe a la estructura del polímero una formación de tipo de malla tridimensional (infusible e insoluble), unidas las moléculas por valencias primarias y rodeada por material menos polimerizado en el estado fusible y soluble. Rigurosas mediciones actuales han demostrado, sin embargo, que las deformaciones no son perfectamente elásticas (Perkins 1941, Findley 1944, Telfair, Carswell y Mason 1944).

Stáger et al. basados en sus investigaciones ya citadas también apoyaron la teoría de los esferocoloides aunque para ellos no es necesario suponer la existencia de una malla rígida de uniones de valencias primarias, la gelificación puede ser explicada por el resultado de la asociación e interpenetración de

las moléculas.

Barkhuff y Carswell en cambio, concluyen que no se puede relacionar la estructura molecular de la resina con los resultados obtenidos en este tipo de observaciones.

Y nos queda ahora sólo un capítulo que tratar, importantísimo para nuestro tema pero que desgraciadamente no ha ocupado mucho la atención de los investigadores debido a su menor jerarquía industrial. Nos referimos ya a los plásticos por colada.

Poco es lo que se ha estudiado de ellos salvo, claro está, los estudios particulares de las principales fábricas que a él se dedican. Estas han llegado a obtener efectos hermosísimos y propiedades de gran utilidad, como los transparentes 'water clear': *Prystal* y *Marblette Crystle*, y variedades técnicas que se emplean para protección de tanques y tuberías químico-resistentes, engranajes silenciosos, etc.

La poca bibliografía existente se refiere casi completamente al aspecto técnico de su obtención o a mediciones de la velocidad de condensación y curado con variaciones de temperatura, catalizador y plastificante.

La esencia de la obtención de este plástico consiste en que la plastificación se cumple en dos medios de pH diferente. La condensación en dos medios de pH opuesto se lleva a cabo también en la producción de resinas fenólicas para polvo de moldes pero en forma inversa a la que nos interesa. Mientras que el conocido método de dos etapas o 'two stage' para fenoplasticos de

moldeo emplea un catalizador ácido en su primera fase (generalmente un ácido mineral fuerte) y finaliza la plastificación en medio amoniacal, por lo general con empleo de la hexametileno tetraamina, el plástico por colada o fundido se obtiene por una primera fase alcalina y un final ácido.

Para comprender las razones de este orden debemos ante todo saber cual es el fin que se persigue y la meta que se alcanza en la producción de este tipo de plástico.

Sus características principales son: obtención de cualquier color fuera y dentro del espectro, variación ininterrumpida desde total opacidad a las más completa transparencia que llega, como en los plásticos acrílicos, hasta el 92% de transmisión de luz, gran inercia química frente a los ácidos y disolventes industriales junto con sobresaliente resistencia mecánica y térmica.

Es necesario que una resina de este tipo sea capaz de endurecer completamente por curado a temperaturas relativamente bajas, sin presión exterior, que durante el curado no desprenda por descomposición vapores de formal, que el agua formada durante esta última fase de plastificación quede en estado sumamente dividido en suspensión en su interior, que su solidificación sea tan uniforme que su completa carencia de tensiones internas e irregularidades le preste excelentes propiedades.

Comumente su única carga o relleno la constituye el agua que mantiene dispersa en su masa y que puede llegar hasta

el 15%, esta cantidad de agua mejora su calidad haciéndolo comparable en sus cualidades físicas a los plásticos con rellenos especializados. Y esta última propiedad nos coloca en el umbral de su característica principal: Mientras los fenoplasticos comunes al avanzar su condensación separan en una capa superior el agua de reacción y la que había sido agregada con el formol, pues constituyen en este estado un sistema hidrófobo, los plásticos por colada son todavía solubles en agua en el momento de iniciar el curado en estufa.

Varios factores se conjuran para obtener una resina hidrófila. Se emplea para ello la más alta proporción de formol que se usa en la industria : hasta tres moles de formol por uno de fenol, este exceso de formol asegura posiblemente en la fase alcalina la presencia de núcleos fenólicos sustituidos en dos o tres posiciones por grupos metílicos. También la cantidad de álcali, mayor que la empleada en los otros procesos, dirige, según ya vimos en la discusión teórica de la catalización alcalina, la condensación hacia la formación de alcoholes fenólicos. Asimismo las bajas temperaturas recomendadas en la primera fase evitan la formación de compuestos que pudieran alterar este carácter. Además la condensación alcalina se detiene cuando aún no han tenido tiempo de formarse moléculas de alto peso molecular, su viscosidad y completa solubilidad en agua nos dicen que solo hay al término de esta fase alcoholes fenólicos y quizás alcoholes difenil metánicos.

La reacción se detiene en estos momentos por neutralización y acidificación y por deshidratación al vacío.

La deshidratación al vacío es causa de dos efectos concurrentes: primero, al hacer el vacío se produce un rápido descenso de la temperatura de la masa reaccionante, lo que influye en la velocidad de reacción pues si al llegar a este estado dejáramos la resina a 60-80° la reacción proseguiría hasta la solidificación total del producto en una o dos horas, pero si en cambio la mantenemos a 15 o 20° la condensación se hace tan lenta que solo al cabo de varios días se notaría un aumento de viscosidad, testimonio del adelanto de la plastificación. En segundo lugar al disminuir la cantidad de agua se dificulta la acción catalítica de los iones OH^- siendo mucho más estable una resina deshidratada que en medio acuoso.

Paralelamente a la deshidratación se neutraliza con ácido. Al neutralizar el líquido se aclara pasando del color rojo al amarillento pajizo y al quitar catalizador alcalino se asegura una deshidratación sin sobresaltos pues el progreso de la plastificación se detiene casi totalmente.

Y se acidifica. Hacemos aquí la distinción entre neutralización y acidificación pues no es necesario en modo alguno acidificar durante el vacío y este paso así como la cantidad de ácido agregada depende tanto de los resultados que se deseen obtener como de la precisión con que ha sido puesto a punto el proceso entero de fabricación.

Decíamos que se acidifica, y deberíamos escribirlo entre comillas pues la acidificación en los plásticos fundidos es el instrumento ideal en las manos de un artífice químico. Del ácido empleado y de la cantidad agregada dependerán ahora casi todas las cualidades del producto final resultante. Los plastificantes, el tratamiento térmico, la primera fase alcalina y la proporción fenol-formal dan al plástico y a su proceso propiedades definidas, pero ninguno de estos factores permite, como la acidificación, variar tan ampliamente las cualidades mecánicas, el aspecto exterior (que tanta importancia tiene en un plástico decorativo por excelencia), la resistencia a los agentes atmosféricos y la velocidad de curación. Así es como de la potencia del ácido empleado dependerá la rapidez de la reacción que influirá en la cantidad de agua que se puede extraer en la deshidratación al vacío y el resto de ésta más la formada en la estufa será el agua total que contenga el plástico terminado, y del contenido en agua dependerá gran parte del aspecto del material. Asimismo el ácido acentúa o disminuye la tendencia al amarilleo superficial, típico de esta clase de plásticos.

Entre los ácidos orgánicos tienen importancia capital los que, como el láctico, alfa hidroxyl isobutírico y salicílico poseen un grupo hidroxilo en posición alfa del grupo carboxílico. El más empleado de ellos es el láctico por ser el más barato y poseer además la ventaja de que sus sales sódicas son muy solu-

bles en agua lo que les permite mantenerse en solución en los pequeños glóbulos acuosos que se forman en el plástico, evitando así la formación de cristales que pudieran disminuir la resistencia al actuar como puntos de clivaje en el producto final. Es muy posible que este grupo de ácidos con un alfa hidroxilo actúen como retardadores de la segunda fase del proceso. Al retardarse la condensación aumenta más lentamente la viscosidad durante la deshidratación y permite la extracción exhaustiva del agua contenida, de este modo solamente el agua formada en el curado será la que reste en el plástico. El retardo de la plastificación es evidente pues el tiempo de estufa es el doble o el triple que el necesitado cuando se emplean otros ácidos. Encontramos también este efecto retardador en la incorporación de alcoholes, por ejemplo, si se añade alcohol etílico se favorece la destilación acuosa pero también se prolonga el curado. Otros agregados citados por la literatura tienen el mismo efecto. También podrían influir estos ácidos característicos, por su diferente afinidad con el agua, en el grado de dispersión de esta en el material terminado, en una forma similar a la actuación de la glicerina, clásico plastificante de los fenólicos fundidos.

Algunos fabricantes emplean el ácido ftálico, el cloroacético y el cítrico como catalizadores pero su uso no es tan generalizado.

De los ácidos minerales poco se lee en los libros siendo el sulfúrico y el clorhídrico los más empleados, sobre te-

do en las resinas que solidifican en frío para usos específicos. La importancia de los ácidos inorgánicos fuertes reside en la gran rapidez de curado que imparten a la resina.

La deshidratación se da por finalizada cuando se llega a la viscosidad adecuada, el control de esta por cualquiera de los métodos comunes informa indirectamente del porcentaje de agua restante. Sin embargo el aumento de viscosidad no es índice exclusivo de la expulsión de agua pues hay también un aumento sensible de las dimensiones moleculares, sin significar por ello un progreso acentuado de la condensación pues en el momento de efectuar la colada en moldes la resina se halla aún en el estado A de la clasificación de Houwink, soluble y fusible y evidentemente con una gran cantidad de grupos alcohólicos aún libres.

Desde aquí en adelante todo el progreso de la plastificación se efectuará en la estufa. Como ya dijimos el curado se lleva a cabo a temperaturas moderadas y a presión atmosférica, consecuentemente este suave tratamiento permite una solidificación lenta y progresiva y la creciente viscosidad está casi en relación aritmética con el curso del tiempo. Esta clase de endurecimiento ofrece al material la posibilidad de un ordenamiento regular y homogéneo de sus macromoléculas, evitando así las desastrosas consecuencias que en sus propiedades mecánicas sufren los plásticos en el tratamiento de presión y alta temperatura empleando en el moldeo por prensado. Es por ello que en este último método se ha debido buscar la solución en la adición de

rellenos y plastificantes, innecesarios prácticamente en los plásticos por colada.

La condensación es tan lenta que en una resina cuya curación demanda cinco o seis días recién en el tercer o cuarto día está en estado B_2 , ablandable y parcialmente soluble.

La cantidad de agua final que queda en el plástico varía, según el tratamiento, de un 15 a un 8% hallándose separada de la resina al estado de pequesísimas gotas en suspensión de tamaño que decrece paralelamente a la disminución del porcentaje de agua.

Thompson (1939), que ha estudiado intensamente este asunto, nos dice que las cualidades ópticas del material dependen de estas variaciones y así con 14-15% de agua y un tamaño de 6 a 8 micrones de los glomérulos acuosos la resina es translúcida, con un porcentaje de 9 a 9,5 de agua y un tamaño de 0,2 a 0,5 mic. de los glóbulos es completamente opaca y de color blanco y al disminuir estas cifras la resina se hace perfectamente transparente.

En general el grado de curado que se aplica depende del uso a que se destinará el producto, si es necesario trabajarlo a posteriori mecánicamente, si se empleará tal como sale del molde con sólo un pulido final, o si se destinará a accesorios o herramientas que hagan necesario el ajuste de piezas metálicas en su masa.

No podemos cerrar este capítulo sin una mención de

las cualidades del plástico que nos ocupa.

Es singularmente apto para trabajarlo al torno, cortarlo, agujerearlo, etc., pues no presenta la conocida dificultad de los termoplásticos del rápido ablandamiento ni las diferencias entre superficie y estructura interna de los prensados.

Puede ser presentado en dos aspectos fundamentales: opaco y transparente, anán de todas sus variaciones intermedias. Mientras en opaco son poquísimos los colorantes que se pueden emplear, al estado transparente casi todos los colorantes son apropiados y por mezclas adecuadas, no solo de colorantes sino también de resinas líquidas de diferente color, es posible obtener efectos muy hermosos. Asimismo en opacos la mezcla de resinas de colores brillantes permite la obtención de toda clase de jaspeados y veteados.

Su transparencia, refrigencia y el extraordinario pulido que adquiere en manos hábiles, unidos al tamaño y variedad de formas que puede tomar le hacen descollar en toda clase de empleos decorativos.

Sus aplicaciones industriales solo en la actualidad van siendo desarrolladas y un gran número de modificaciones y perfeccionamientos aparecen día a día en este importante sector.

Propiedades del plástico fundido

	<u>Según S. y Ellis</u>	<u>Según Barron</u>	<u>Prensado con aserrín</u>
Densidad	1,27-1,33	1,30-1,335	1,25-1,52
Índice de refracción	1,45-1,70	1,66	-
Transmisión de luz	70-92%	-	-
Calor específico	0,3-0,4	-	0,35-0,36
Resistencia a la tensión (lb per sq.inch)	3.000-8.000	5.000-11.000	4.000-11.000
Módulo de elasticidad (lb per sq.inch x 10 ⁵)	3-10	3-18	10-15
Resistencia a la compresión	10.000-30.000	25.000-30.000	16.000-36.000
Resistencia a la flexión	7.000-15.000	-	8.000-15.000
Resistencia al impacto (Izod)	0,1-0,4	0,2-1,25	0,20-0,56
Dureza Brinell	30-45	30-45	30-45
Contracción	-	hasta 1%	-
Resistividad de volumen	10 ⁹ -10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁰ -10 ¹³
Resistencia dieléctrica, 60 ciclos	300-450	-	300-500
Constante dieléctrica 10 ⁶ ciclos	5-8	5-7,5	4,5-8
Factor de potencia 60 ciclos	0,025-0,20	0,01-0,02	0,04-0,3
" " 10 ⁶ cic.	0,01-0,045	0,01-0,045	0,035-0,1
Envejecimiento	endurece algo	-	ninguno
Absorc.de agua, 24 hs.	0,01-0,5%	0,4-0,7	0,2-0,9
Deformación en frío	10%	-	0,4
Punto de ablandamiento	80-100° C	-	no tiene
Resistencia al continuo calentamiento	71° C	-	157-268° C.

MATERIAS PRIMAS Y SU ANALISIS

Toda compuesto de tipo fenólico con más de una posición apta para reaccionar puede combinarse con compuestos aldehídicos para dar una resina más o menos solidificable; y toda resina de esta clase puede emplearse para producir plástico por colada, siempre y cuando se posea el conocimiento de las condiciones requeridas para ello.

Todos los libros del tema enumeran pacientemente materiales aptos para este proceso. Powers, por ejemplo, incluye: cresol, xilenol, fenoles alquílicos, hexametilentetramina, paraformaldehído, furfural, benzaldehído, acetaldehído, etc. y Ellis sorprende al desprevenido lector con una completa lista de los ensayos que se han hecho con todos los compuestos químicamente posibles y algunos de los imposibles.

La elección de la materia prima adecuada depende, como en todas las cosas, del uso a que se destinará el plástico terminado. Sabemos que los cresoles y furfurales dan resinas de color marrón más o menos oscuro lo que limita "per se" el campo de aplicación de los mismos. Para obtener resinas de gran transparencia e buen blanco es casi imprescindible el empleo de un fenol puro profarmacopea y de un formal bien limpio.

Actualmente llegan al país, debido a las reglamentaciones vigentes, fenoles desnaturalizados con formal o cresol; mientras la desnaturalización con formal no altera en absoluto

la calidad del fenol, el empleo de un 15% de cresol altera ya las propiedades del fenol, el proceso debe adaptarse al nuevo elemento y el producto final es coloreado y de propiedades físicas diferentes.

El uso de mezclas de cresoles es todavía más difícil pues depende de la diferente proporción que posean de orto, meta y para cresol. Mientras el orto cresol retarda la plastificación el meta cresol en cambio la acelera violentamente. Los cresoles de procedencia inglesa que empleamos en algunos de nuestros ensayos, obtenidos del carbón, tienen, según Powers, un 60 a 80% de meta cresol, nuestras experiencias lo confirmaron ampliamente por su extraordinaria reactividad.

En cuanto al análisis de la materia prima, debe ser sistemático y completo en toda producción industrial.

El formal es fácil y simple de analizar y no presenta ningún inconveniente, el método de oxidación con agua oxigenada y titulación por diferencia del ácido fórmico formado es rápido y sin complicaciones y se halla en todos los libros de plásticos. El método del bisulfito es más exacto, el bisulfito forma con el formal el ion complejo $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^-$ titulándose el exceso de bisulfito con iodo en medio acético, luego se agrega carbonato de sodio, disociándose por aumento de pH el bisulfito formaldehído y titulándose nuevamente con iodo, Donnelly (1933).

Para analizar el formal contenido en las resinas puede aplicarse la determinación del CH formado en la reacción del

formal con la hidroxilamina clorhídrica.



La resina a analizar se solubiliza en solventes no reactivos como el alcohol etílico e dioxano y se neutraliza previamente al indicador usado en la titulación, en este caso azul de bromofenol, se agrega la hidroxilamina y se titula finalmente con hidróxido de sodio 0,3N (D'Allelie). Un método rápido de control del formal es su densidad que varía de 1,0653 para un 30,17 % de formal a 1,1158 para un 41,87 % (Guareschi). También debe medirse su pH pues se descompone con el tiempo formando ácido fórmico, aunque generalmente traen ya estabilizadores.

El análisis del fenol es algo más laborioso. El método de Koppeschaar se basa en la fijación de tres átomos de bromo en la molécula fenólica y titulación del bromo excedente con tiosulfato. El bromo se puede agregar como tal u obtenerlo de una mezcla en medio ácido de bromuro y bromato (Barron; Day & Taggart, 1928; Jacobs; Resin; Villavecchia). Un método rápido pero no exacto de investigar un fenol puro es tomar su punto de fusión, el fenol purísimo funde a 41,00° C., si su punto de fusión es de 40,7 a 40,8° indica una pureza de 99,7 % de fenol.

El análisis de los cresoles es más complicado, determinaciones cualitativas diferenciales se hallan en Deichmann (1944) y también en Bell. Un ensayo interesante del orto cresol es el método del "cloud point" de Seaman, Horton y Foley (1943), para el meta cresol puede usarse la formación del trinitro meta-

cresol (Barron). Un análisis diferencial de fenol y cresol se encuentra en Jacobs. También puede usarse la bromación.

Sin embargo en materia de cresoles resolvimos en la práctica usar un método mucho más eficaz, como cada cresol tiene una diferente velocidad de reacción, cada mezcla de los tres da a la reacción características propias. Como en realidad son estas características las que nos interesan, el estudio de ellas en el laboratorio y su posterior aplicación práctica evitaron la necesidad de análisis engorrosos.

No debe olvidarse que estas materias prietas son sustancias de común empleo en química orgánica y el análisis de ellas se halla en todos los libros del tema.

APARATOS DE LABORATORIO

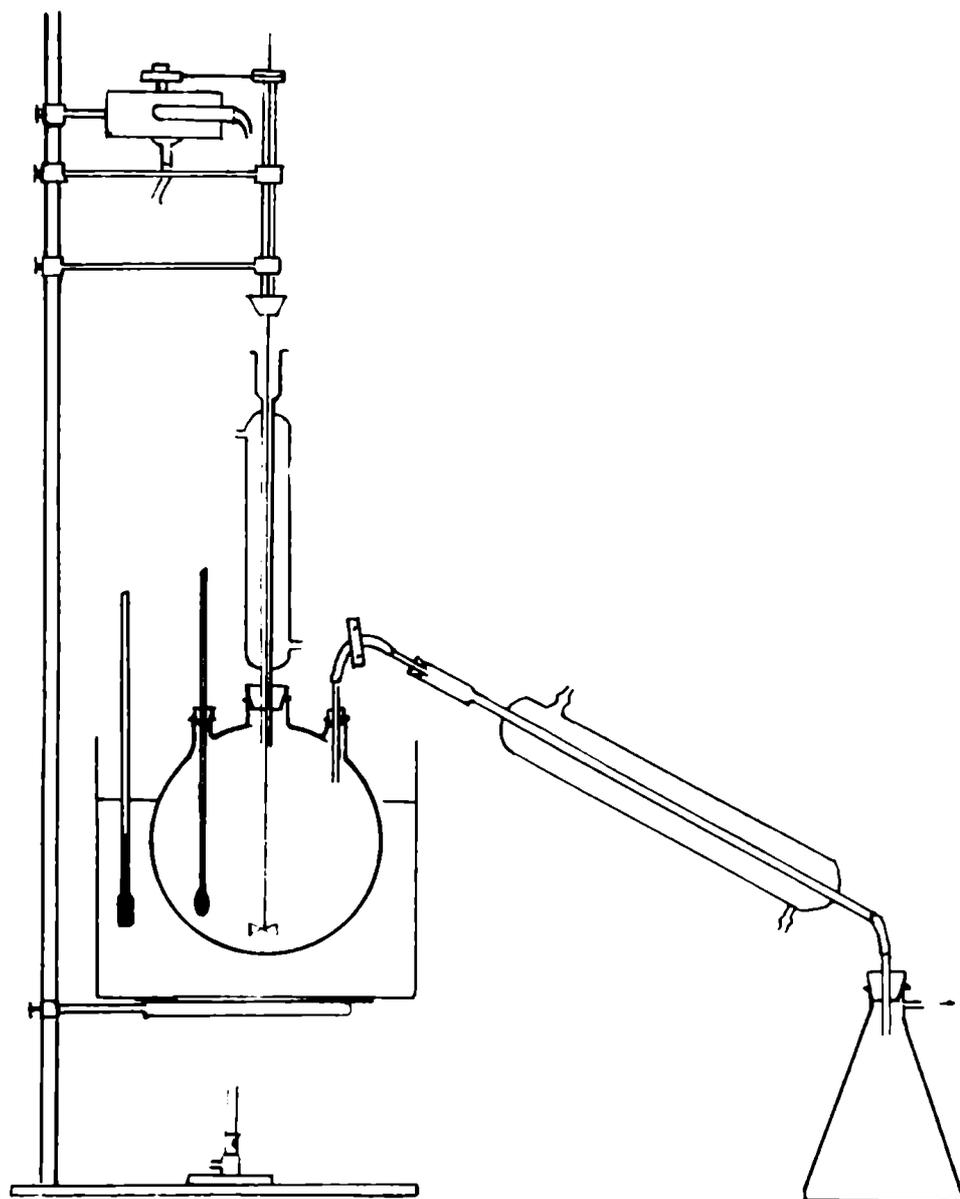
Se procedió en primer término a armar un aparato tomando como base el diseño del útil libro de D'Alélie (dibujo A).

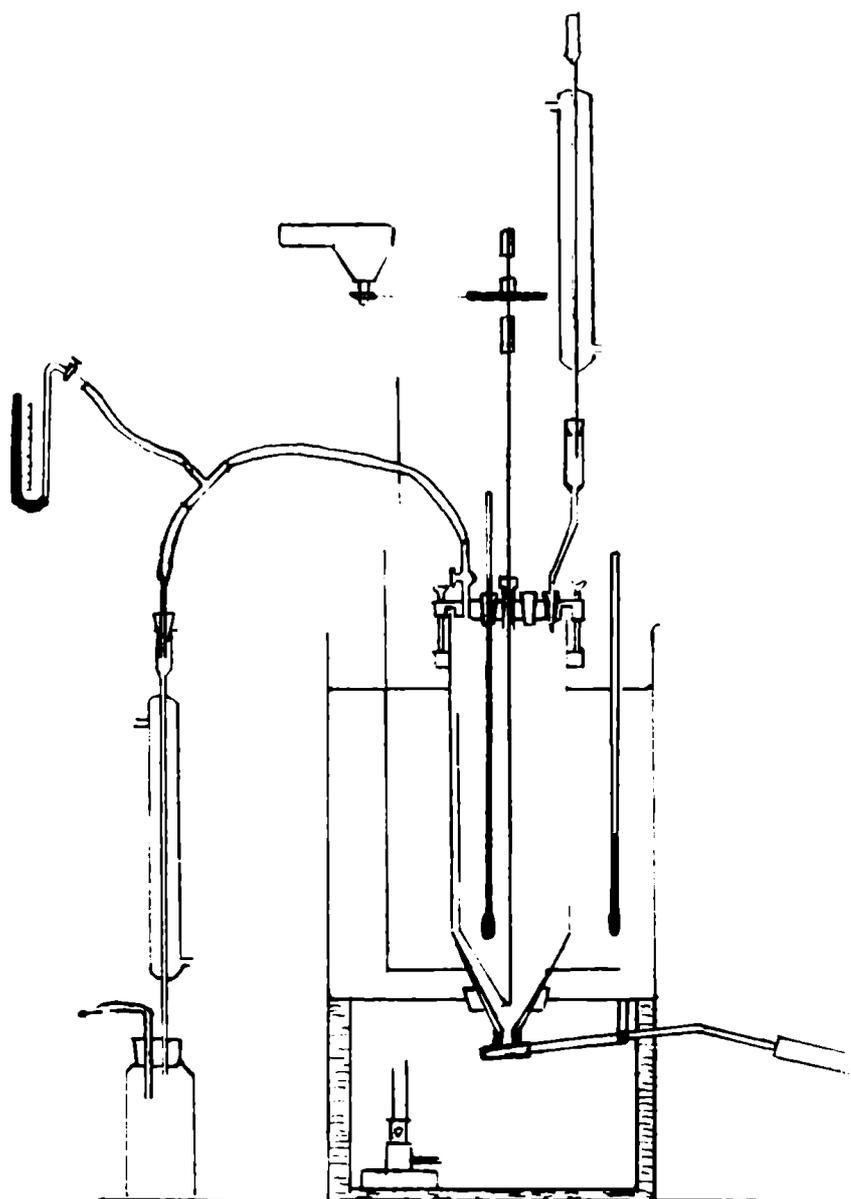
Pronto advertimos sin embargo que el vidrio no es un material adecuado para hacer ensayos de plásticos y debido a los inconvenientes ocasionados por la dificultad de la limpieza de este aparato se procedió a diseñar uno metálico de bronce niquelado bastante más práctico que el primero (dibujo B). Estando las cañerías de agua relativamente alejadas de la mesa de trabajo se resolvió el problema de la presión de agua para la tampa de vacío por medio de una bomba centrífuga y un circuito de agua (dibujo C), sistema que resultó muy eficaz. Con intención de evitar las molestias del baño de vaselina se procedió posteriormente a mejorar el aparato con la instalación de calefacción eléctrica (dibujo D). Como no se usó amperímetro ni se hicieron mediciones de calentamiento de agua por depender este dato del envejecimiento de las resistencias, y no se midió la temperatura de la pared caliente, no hubo control de la cantidad de calor empleada ni de la temperatura de calentamiento por lo que, aunque de estandarización simple y práctica, el método no resultó de valor experimental por no ser comparables los datos obtenidos.

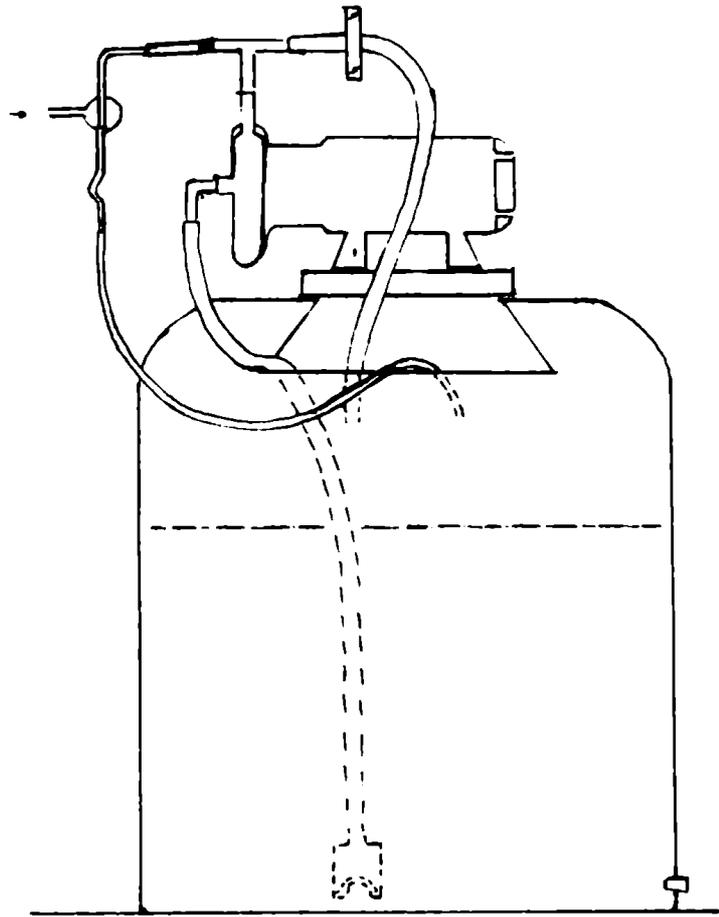
Finalmente al llegar a la conclusión de que era conveniente usar un baño de agua se abandonó este aparato y se empleó

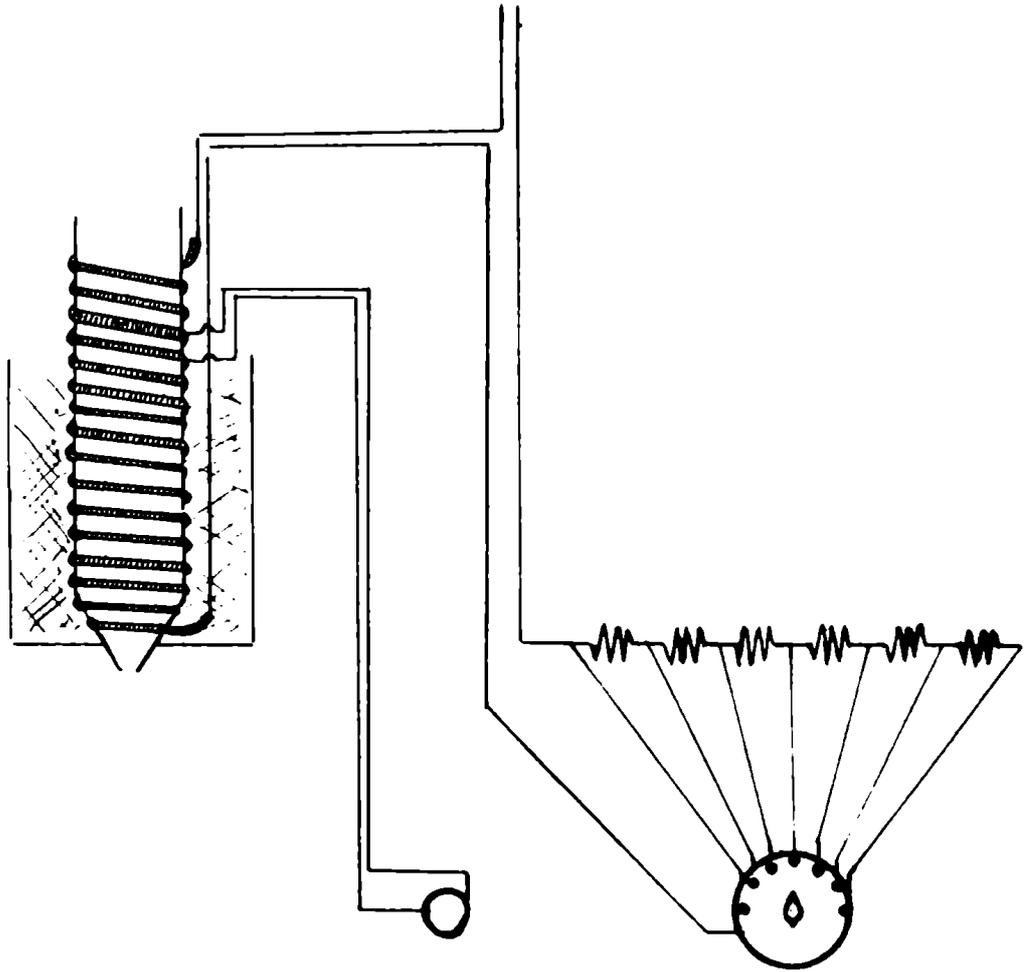
un vaso de acero inoxidable de dos litros de capacidad, el que provveyó de una manija desarmable para facilitar el vertido del plástico terminado, (dibujo E); por ese entonces se contaba ya con una bomba de vacío mecánica.

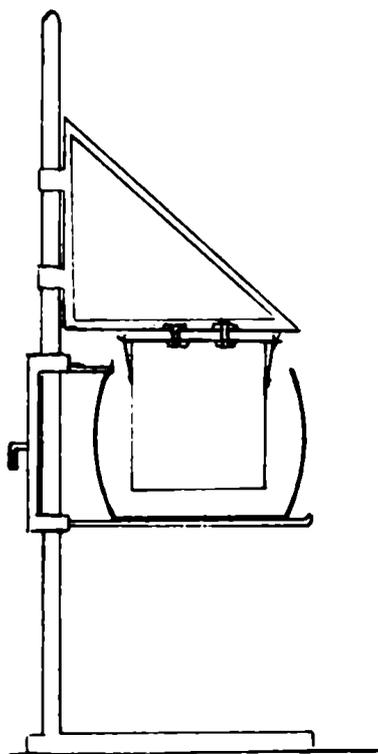
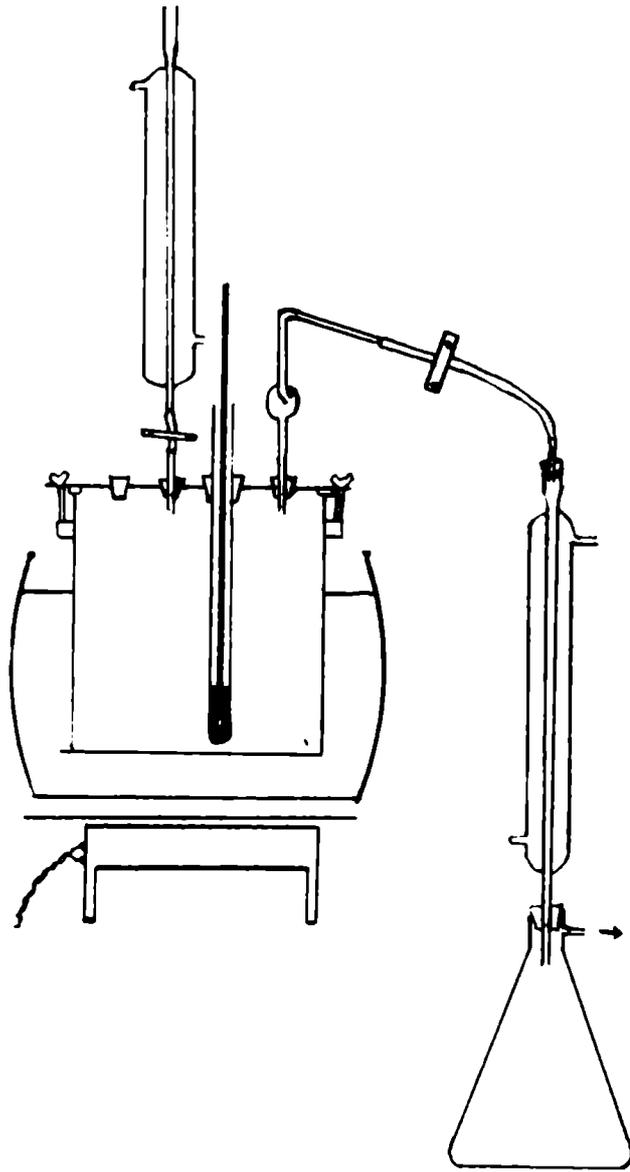
En cuanto a las estufas para el curado se construyeron con calefacción eléctrica por ser de más fácil control. Los primeros interruptores automáticos a dilatación de aire no dieron resultado práctico por estas expuestos a muchos inconvenientes y se empleó en todas interruptores de dilatación metálica del tipo ofrecido en el comercio. Se construyó una estufa de experimentación de un cuarto de metro cúbico en madera y chapa metálica aislada con lana de vidrio y celotex y con un interruptor automático de 0° a 250° C. Luego se hizo una estufa de un metro cúbico, metálica y aislada también con lana de vidrio y celotex con dispositivos para colocar los diferentes tipos de moldes y con termóstato de 20° a 100° C. (dibujo F).

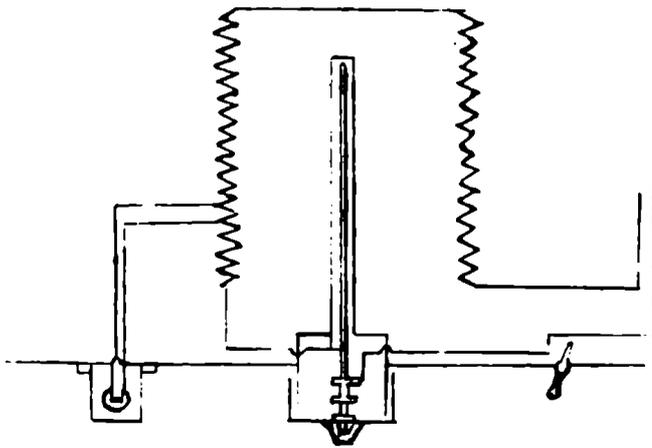
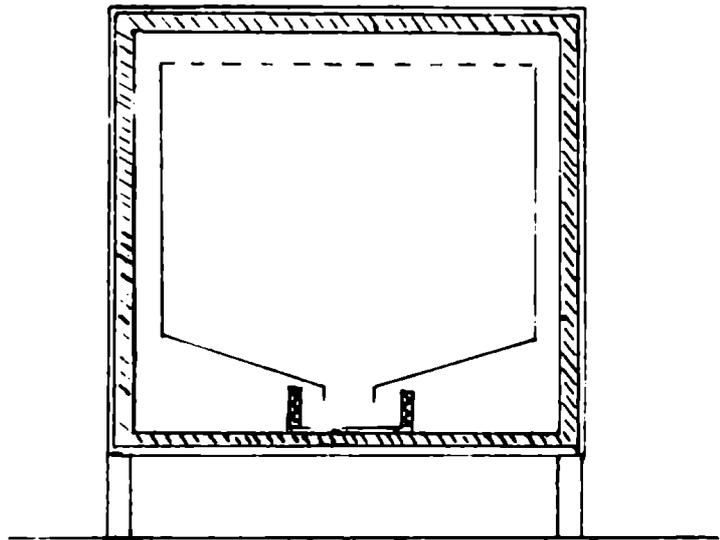












EXPERIMENTACION

La experimentación previa a la instalación de la planta piloto se extendió a más de trescientos ensayos de laboratorio.

Cada una de las variables principales en la condensación del plástico requirió su propia serie de experiencias. Así, usando como base de divergencia los datos de D'Alalio, Barron y otros libros, debimos completar a su alrededor la serie de variaciones que nos permitiera no sólo determinar las proporciones más adecuadas para cada trabajo sino también tener la experiencia suficiente para lograr prever los efectos de cualquier cambio y poder explotar a gusto el enorme campo de variabilidad que estos plásticos poseen.

No se debe olvidar que contrariamente a lo que pasa con la fabricación de polvo de moldes en la que es preciso obtener siempre el mismo producto, en los plásticos por colada es posible y conveniente usar un tipo diferente de plástico para cada función específica a la que se lo destina.

Debimos así aprender los resultados que se obtienen al variar la cantidad de álcali, ácido, plastificante, colorantes, tiempo y temperatura de refinjo y proporción de materia prima según de la cantidad de agua que le resta de la destilación y del tiempo y la temperatura del curado. Casi todas estas variables se estudiaron por separado aunque muchas veces se estudiaron más de una al mismo tiempo pues cada carga, batch o colada

se dividió en varias porciones con diferentes cantidades de ácido o diferente temperatura de estufa, etc. (No poseemos en castellano un vocablo que traduzca eficazmente el término batch, por ello empleamos, aunque incorrectamente, la palabra colada.)

La proporción formol-fenol es generalmente de 2 a 2,75 moles de formol por uno de fenol y dentro de estos límites en los ensayos efectuados hemos observado alguna diferencia en las cualidades mecánicas principalmente y escasa en los demás aspectos. Si se usa en cambio mezclas de cresoles la proporción cresol-formol tiene bastante influencia en la rapidez de plastificación, en el gráfico 1 hemos colocado dos ensayos similares en el que se puede observar la gran diferencia de tiempos de plastificación que separa el ensayo a que se hizo con 1,04 moles de cresol por 2,5 de formol y el ensayo b que tenía 0,91 de mol de cresol por 2,5 moles de formol.

La cantidad de álcali tiene suma importancia pues rige la primera fase, o sea el reflujó, y las circunstancias de éste imprimen un sello particular al plástico que se obtiene. La sensibilidad de la reacción al catalizador alcalino se pone de manifiesto en los gráficos 2 y 2a donde vemos una relación directa entre la concentración de álcali y el tiempo de plastificación total, (todas las cantidades citadas en estos gráficos corresponden a una mezcla de 1 mol de fenol con 2,5 de formol). Observación similar podemos hacer en el gráfico 3 donde cada cur-

va corresponde a un ensayo con cantidades crecientes de álcali. Las cantidades de hidróxido tienen límite superior e inferior bien definidos pues si se agrega un exceso es casi imposible el control de la segunda fase y además desaparece, por exceso de condensación primaria, la característica fundamental de hidrofiliía del plástico; si la cantidad es mínima como puede suponerse la reacción se hace tan prolongada que no es industrial.

La condensación a reflujo es otra arma importante en esta fabricación y quizás más delicada en sus efectos que la cantidad de álcali. De las variaciones en tiempo del reflujo hemos extractado algunos gráficos. En el gráfico 2 la curva g tiene 90 minutos de reflujo, la h tiene 60 minutos. Ejemplo similar es el gráfico 3 en el que la curva g corresponde a 90° de primera fase, 60° posee la curva h y 30° la curva g. En el gráfico 2 hay también 30° de diferencia entre las curvas h y k. El efecto que una diferencia de 30° de reflujo produce en la condensación fenol formólica es similar al que producen cinco minutos en una condensación cresol formólica, tal es la velocidad de reacción de esta última. En efecto, en el gráfico 3 hemos colocado dos experimentos entre los que media solamente 5' de reflujo, la línea g con 15° y la g con 10° de reflujo.

Anotemos que el álcali es aparentemente un agente más poderoso para abreviar el tiempo de plastificación que el tiempo de reflujo, en el gráfico 3 el ensayo representado por la curva

g tiene la mitad de álcali que el de la línea g, pero el primero recibió 90° de reflujo y el segundo solamente 60° ; vemos pues que el efecto del aumento del álcali ha prevalecido sobre la disminución del tiempo de reflujo.

Es interesante señalar el efecto de un catalizador ácido fuerte agregado luego de variar el tiempo de reflujo. En el gráfico 14 las líneas a y b representan ensayos que recibieron una hora de reflujo, g y g recibieron una hora y media y f recibió dos horas, aunque las diferencias de tiempo de curado son grandes con pequeñas cantidades de catalizador ácido, cuando la proporción de éste aumenta se van reduciendo las diferencias. La disparidad entre las curvas con el mismo tiempo de reflujo se debe a que la variación de temperatura durante el reflujo no fué la misma.

La curva de temperaturas durante el reflujo tiene también importancia pero en realidad la primera condensación depende del calor entregado y este es proporcional a la temperatura y al tiempo. Sisonis Ellis aconseja no llegar a la temperatura de ebullición de la mezcla, por nuestra parte fabricamos con éxito el plástico llegando siempre al punto de reflujo.

Llegamos ahora a la segunda fase del proceso: acidificación y destilación al vacío. En la parte teórica explicamos ya el rol importante de la acidificación en cuanto a las características físicas que imparte a la resina. De nuestras experiencias hemos extractado algunos gráficos que ponen de mani-

fiesto el aumento de la velocidad de plastificación con el aumento de la cantidad de ácido. Analizaremos también en ellos algunas propiedades que se hacen evidentes al observarlos.

Se habló ya de la diferente potencia de acción de los ácidos orgánicos e inorgánicos. Ejemplo claro de ello lo tenemos en los gráficos 5, 7, 8 y 9; en todos ellos la destilación se hizo en medio neutro, si el ácido total se agrega antes de la destilación el efecto es más pronunciado y es imposible agregar tanta cantidad como en los ejemplos citados pues el plástico solidifica en el aparato, y se debe advertir que el único medio eficaz de sacarlo entonces es a martillo y cortafrio. En los gráficos 5 y 7 trabajamos con mezclas cresol-formol, en ellos vemos que la diferencia en la base de las curvas es mucho más pronunciada que en el caso de los ejemplos 8 y 9 en los que se trabajó con fenol-formol. Podemos también señalar un hecho notable: en pequeñas cantidades el cítrico no aumenta la velocidad de curado sino que más bien la retarda. En los gráficos citados en que se usó cresol-formol vemos que este fenómeno es bien visible: en el gráfico 7, el material destilado en medio neutro tardó en solidificar dos días en la estufa, con un agregado de 0,35 de ácido cítrico al 90% por mol de cresol tardó tres días y fué necesario agregar 5,6 es. para que endureciera en dos días, el ejemplo 5 es similar. Para los casos en que el plástico se hizo a base de fenol-formol el retardo no es tan mar-

cado, en el gráfico 8 el tiempo es el mismo para la resina neutra y para la muestra con un agregado de 0,4 cc. por mol; en el 9 debíase añadir 1,6 cc. para llegar al mismo tiempo de curado.

Otra característica que se deduce del estudio de estas experiencias es la siguiente: en los ensayos 7 y 10 con mezclas cresol-formol las líneas que representan el tiempo de curado con ClH concentrado y con cítrico son casi paralelas, es decir: la disminución del tiempo de curado con el aumento de la cantidad de ácido es semejante en ambos casos. En cambio en las mezclas fenol-formol las líneas representativas son ampliamente divergentes, elevándose con rapidez la línea correspondiente al ácido cítrico en forma casi vertical (gráficos 8, 9 y 11).

Aunque las curvas que representan la velocidad de solidificación con el agregado de ClH concentrado en estos últimos ejemplos son poco inclinadas no debe por ello concluirse que el agregado de catalizador inorgánico concentrado no va también hacia un máximo, traspuesto el cual mayores cantidades de ácido no producen ya aceleración del curado, los experimentos representados en 12, 12a, 12b y 12 lo comprueban, advirtiéndose en ellos que nos acercamos al máximo cuando el tiempo de curado es solamente cuestión de minutos.

En el gráfico 13 se halla anotado asimismo un experimento importante: la dilución del ácido con alcohol, aunque en pequeñas cantidades el efecto corresponde solamente al de la di-

lución, en mayores cantidades es positivamente retardador.

Otros experimentos se llevaron a cabo también con el agregado de glicerina, fosfato de tricresilo y ftalato de butilo. La glicerina, de gran utilidad para aumentar la transparencia, no imparte sin embargo al plástico propiedades físicas deseables por lo que la literatura no la aconseja, muestras experiencias corroboraron este parecer. El fosfato de tricresilo y el ftalato de butilo no son en modo alguno apropiados para un plástico hidrófilo. Algunos plastificantes cuyas muestras recibimos directamente de Inglaterra no dieron tampoco resultado y otros utilizables no fué posible conseguirlos en plaza.

Hicimos ensayos con gran cantidad de rellenos pero como el mercado inmediato se basa en gran parte en el aspecto externo no proseguimos por esta vía.

Los pigmentos inorgánicos tienen una sólida posibilidad con el plástico por colada siempre y cuando no sean atacables por los ácidos. Los colorantes orgánicos constituyen un quebradero de cabezas para el experimentador, según advierte Simonds Ellis de los varios cientos de colorantes ensayados para este plástico sólo unos veinte han probado ser aptos en todo sentido (y se olvida de nombrarlos); en efecto, todos los colores desaparecen casi del plástico tras una breve exposición directa a la luz solar. Nosotros hemos ensayado unos treinta o cuarenta, pues pocas anilinas entran actualmente al país, con

resultados completamente negativos.

El problema se limita felizmente a los plásticos opacos pues en los transparentes todos los colorantes son empleables, ello se debe a que el fenómeno es únicamente superficial y en un transparente el descoloramiento superficial no es observable.

La cantidad de agua que resta al plástico una vez terminado depende de todo el proceso de fabricación ya delineado y en último lugar de la temperatura y grado de vacío que alcance la destilación; es así posible en algunos casos limitar esta parte del proceso cuando no es necesario extraer al máximo el agua contenida.

Del tiempo de curado ya hemos hablado, un exceso de estufa da a la resina una gran dureza pero menos plasticidad al igual que el templado metálico.

Diversas temperaturas de estufa fueron también paralelamente ensayadas, un aumento exagerado de ella apresura en forma extraordinaria el curado pero el material no adquiere sus mejores cualidades mecánicas y existe el peligro de que se descomponga con formación de burbujas. Las más adecuadas son las que se encuentran recomendadas en los libros: alrededor de 80° C.

En el gráfico 15 hemos colocado una pequeña selección de un ensayo que hicimos con ochenta combinaciones diferentes de cinco temperaturas de curado distribuidas en diversas

períodos de tiempo durante ocho días, procedentes las ochenta muestras de un mismo batch o carga.

Tenía por objeto comprobar el efecto de estos tratamientos sobre el color, aspecto y cualidades de un plástico transparente. En el gráfico citado del número 1 al 7 se extiende una gama definida y progresiva en la que se nota un aumento de la coloración propia de la resina, una disminución de la transparencia y una mayor resistencia física. Así el 1 es casi incoloro, perfectamente transparente y frágil; el 2 es ya de color pajizo, algo turbio y el 7 es de color amarillo intenso, translúcido solamente y muy resistente. Acotamos que los indicados con los números 1, 2 y 3 no han finalizado evidentemente su proceso total de plastificación.

Estos trabajos de investigación se prosiguieron una vez instalada la planta piloto y paralelamente a la obtención de plástico en ella se siguen ensayando colorantes y toda clase de variaciones en escala de laboratorio.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Datos correspondientes al gráfico 1

Curva g
Cresol 113 gr.
Fornol 128 cc.
Alcali 2 gr.
Reflujo 23 '
Acido cítrico 90%

Curva h
Cresol 98,7 gr.
Fornol 128 cc.
Alcali 2 gr.
Reflujo 23 '
Acido cítrico 90%

<u>Acido cc.</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido cc.</u>	<u>Curado</u>
0,35	3 días	0,4	8 días
1,4	2, 12 h.	1,6	6, 12 h.
5,6	2	4	6

Datos correspondientes al gráfico 2

Curva a
Fenol 1 mol
Fornol 2,5 moles
Reflujo 1 h. y $\frac{1}{2}$

Curva b
Fenol 1 mol
Fornol 2,5 moles
Reflujo 1 h.

<u>KOH 50% cc.</u>	<u>Curado</u>	<u>KOH 50% cc.</u>	<u>Curado</u>
1,7	9 días	3	8 días
2,8	6	6	3, 12 h.
3	5	9	2, 10 h.
6	3	18	1

Datos correspondientes al gráfico 2a

Fenol 1 mol
Formol 2,5 moles

Reflujo 1 h. y $\frac{1}{2}$

NaOH 50% cc.

Curado

1
2,76
3
3,5

20 días
5
3
1

Datos correspondientes al gráfico 3

Fenol 1 mol
Formol 2,5 moles

Reflujo 1 hora
Acido cítrico 50% en cc.

Curva a

Curva b

Curva g

Curva d

Alcali 4,5 gr.

Alcali 3 gr

Alcali 1,5g

Alcali 0,8g

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
0,8	3 d.	0,8	4 d.	0,8	7 d.	0,8	17 d.
1,6	2,20 h.	1,6	3,6 h.	1,6	6,15h	1,6	14
6,4	2	3,2	2,8	3,2	6	3,2	8
12,8	1,5 h.	6,4	1,3 h.	5,6	4	9,6	5
				12	3	22	3

Datos correspondientes al gráfico 4

Fenol 1 mol
Formol 2,5 moles

Alcali 3 gr
Acido cítrico 90% + 10%
ClH

Curva a

Curva b

Curva g

Reflujo 1 h y $\frac{1}{2}$

Reflujo 1 h.

Reflujo 30'

<u>Acido cc.</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido cc.</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido cc.</u>	<u>Curado</u>
6	3 d.	3	6 d.	10	4 d
10,5	2	5	4	15	3
15	1	10	3	20	2
		15	2		

Datos correspondientes al gráfico 5

Cresol 113 gr a y g' 10' de reflujo

Fenol 188 cc d y d' 15' de reflujo

Curva g
ClH conc. cc.

Curva g
ClH conc. cc.

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
2,7	20 h.
9	14

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
0,55	1 d.
1,32	14 h.
2,2	8 h.

Curva e'
Cítrico 90% cc.

Curva d'
Cítrico 90% cc.

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
0,4	8 d.
1,8	5
4,5	4
9	3

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
0,45	6 d.
1,1	5
2,2	4
3,3	2,22 h
11	2

Datos correspondientes al gráfico 6

Fenol: formal 1: 2,5 moles Acido cítrico 50% cc.
Alcali 1,5 gr Reflujo 1 h. Alcali 0,8 gr Reflujo 1 h.

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
0,8	7 d.
3,2	6
4,8	5
5,6	4
9,6	3
12	2, 20 h.

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
0,8	17 d.
3,2	8
7,2	6
9,6	5
16	3 18 h.
22	3

Datos correspondientes al gráfico 7

Cresol 112 gr Reflujo 23°
Formol 188 cc.

Curva a		Curva b	
ClH conc. cc.		Acido cítrico 90% cc.	
Acido	Curado	Acido	Curado
0,35	1 d., 12 h.	0,35	3 d.
2,1	12 h.	1,4	2, 12 h
7	2 h.	5,6	2

Datos correspondientes al gráfico 8

Fenol 1 mol Alkali 4,5 gr
Formol 2 ,5 moles Reflujo 1 h.

Curva a		Curva b	
ClH conc. cc.		Acido cítrico 50% cc.	
Acido	Curado	Acido	Curado
0,4	2 d., 16 h.	0,8	3 d.
2,4	15 h.	1,6	2, 8 h.
		3,2	2
		6,4	1, 12 h
		12,8	1

Datos correspondientes al gráfico 9

Fenol:formol 1:2,5 moles g reflujo 1 h. y $\frac{1}{2}$
Alkali 3 gr. B y g reflujo 1 h.

Curva g		Curva h		Curva z	
ClH conc. cc.		ClH conc. cc		Cítrico 50% cc.	
Acido	Curado	Acido	Curado	Acido	Curado
0,8	1 d	0,4	3 d.	0,96	4 d.
0,96	12 h.	0,8	2	1,6	3
1,2	6 h.	1,6	4 h.	3,2	2
				6,4	1, 7 h.

Datos correspondientes al gráfico 10

Cresol 112 gr
Formol 188 cc.

Reflujo 23'

Curva a
ClH conc. cc.

Curva b
Cítrico 90% cc.

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
1,1	2 d.	0,55	3 d.
11	1	2,2	2, 20 h.
		5,5	2, 17 h.
		11	2, 12 h.

Datos correspondientes al gráfico 11

Fenol 1 mol
Formol 2,5 moles

Reflujo 1 h.
Alcali 3 gr.

Curva a
ClH conc. cc.

Curva b
Cítrico 50% cc.

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
0,4	3 d.	0,8	4 d.
0,8	2	1,6	3
1,6	4 h.	3,2	2
		6,4	1,8

Datos correspondientes a los gráficos 12, 12a y 12b

Fenol:formol 1:2,5
Alcali 2 gr.
Acido ClH conc. cc.

G 12 reflujo 1 h.
12a y 12b reflujo 1 h. y $\frac{1}{2}$

<u>Curva G 12</u>		<u>Curva G 12a</u>		<u>Curva G 12b</u>	
<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
neutro	10 d.	neutro	6 d.	neutro	4 d.
1,2	15 h.	0,8	4	0,8	3
1,6	1 h.	1,2	12 h.	1,2	12 h.
2,4	10'	2,4	1'	1,6	6 h.
				2	2 h.
				2,4	10'

Datos correspondientes al gráfico 13

Fenol 1 mol
Formol 2,5 moles

Alcali 1,5 gr
Reflujo 50°

Curva a

Curva b

ClH conc. cc.

ClH al 50% en alcohol

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
0,8	3 d.	2,4	1 d.
1,2	1	4,8	1 h.
1,6	40°		
2	30°		
2,4	15°		

Datos correspondientes al gráfico 14

Fenol:formol 1: 2,5
Acido ClH conc. cc.

Reflujos: a y b 1 h.,
c y d 1 h., e 2 h.

Curva a

Curva b

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
neutro	8 d.	neutro	10 d.
0,8	3	1,2	15 h.
1,2	1	1,6	4 h.
1,4	6 h.		

Curva c

Curva d

Curva e

<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>	<u>Acido</u>	<u>Curado</u>
neutro	6 d.	neutro	4 d.	neutro	4 d.
0,8	5	0,8	3	1,2	12 h.
1,2	10 h.	1,2	12 h.		
1,6	3 h.	1,6	6 h.		

CONCLUSIONES EXPERIMENTALES

De las experiencias efectuadas para determinar las variables de la fabricación del plástico fenólico por colada se concluye:

Proporción fenol formal.

Una proporción de un mol de fenol por 2 a 2,3 de formal es suficiente para producir un excelente plástico de gran calidad. En cuanto al cresol, un mol de este por 2,3 moles de formal también permite obtener buenos resultados.

Alcali.

Un gramo de KOH por mol de fenol asegura una buena primera fase.

Reflujo.

Para obtener un plástico transparente hace falta de 30 a 40 minutos de reflujo.

Temperatura de reflujo.

La temperatura de reflujo puede subir, en cargas de 10 a 20 litros, hasta 110 - 115° C, sin ningún inconveniente.

Ácido.

Mecclas de ácido cítrico y clorhídrico o láctico y clorhídrico dan buenos resultados, como así también cítrico y láctico, las proporciones de ambos constituyentes serán fijadas según la rapidez de curado que se desee recordando que el ClH acelera y el láctico retarda el curado. Los ácidos se pueden agregar al final de la destilación.

Plastificantes

La glicerina es un buen plastificante de este material.

Vacío:

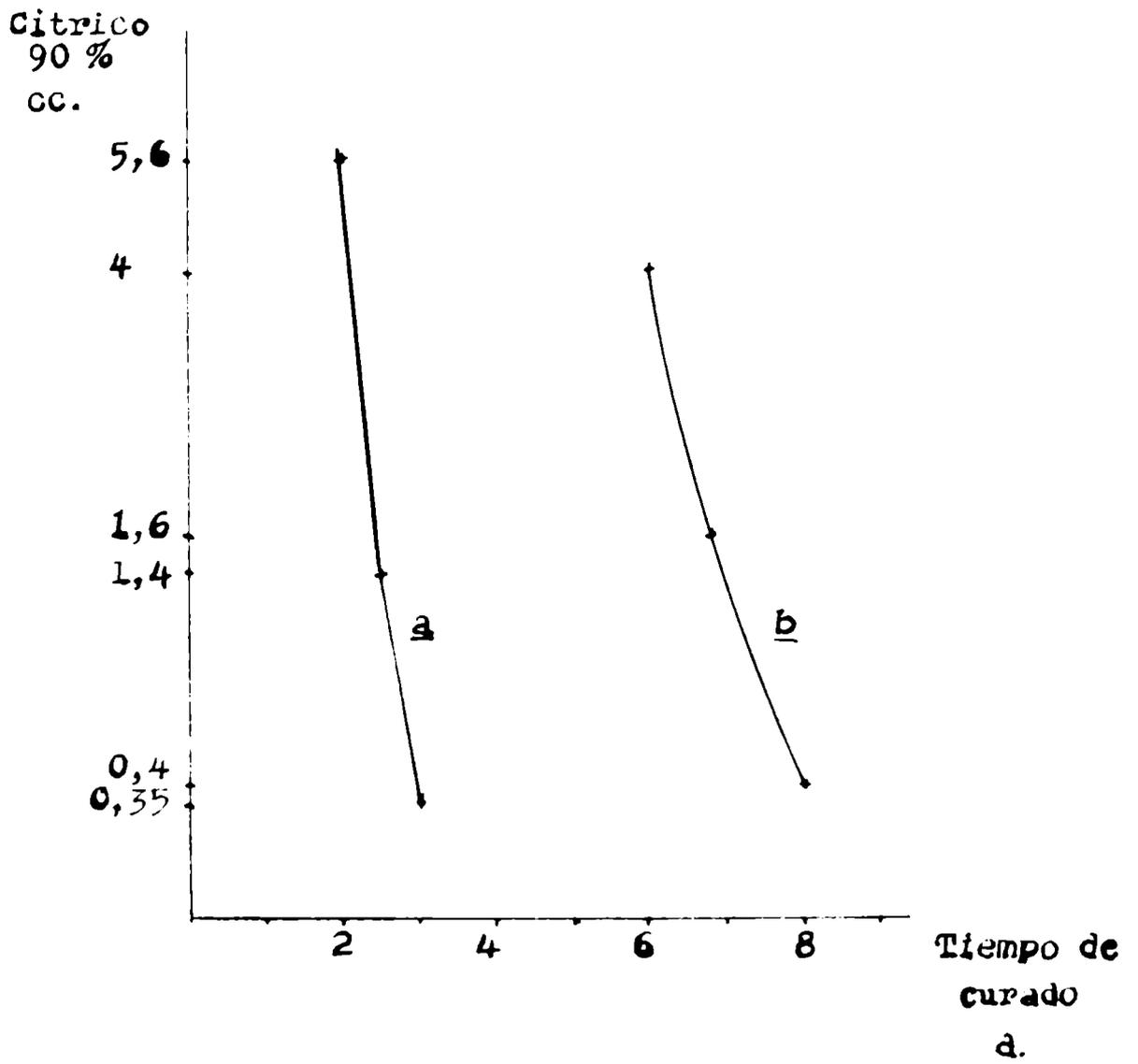
El período de vacío puede darse por finalizado cuando la temperatura llega de 60 a 80° C. dependiendo de la viscosidad de la resina. La intensidad del vacío depende mucho de la capacidad de la máquina bombadora pudiendo cómodamente trabajarse con 100 mm. de Hg. de vacío.

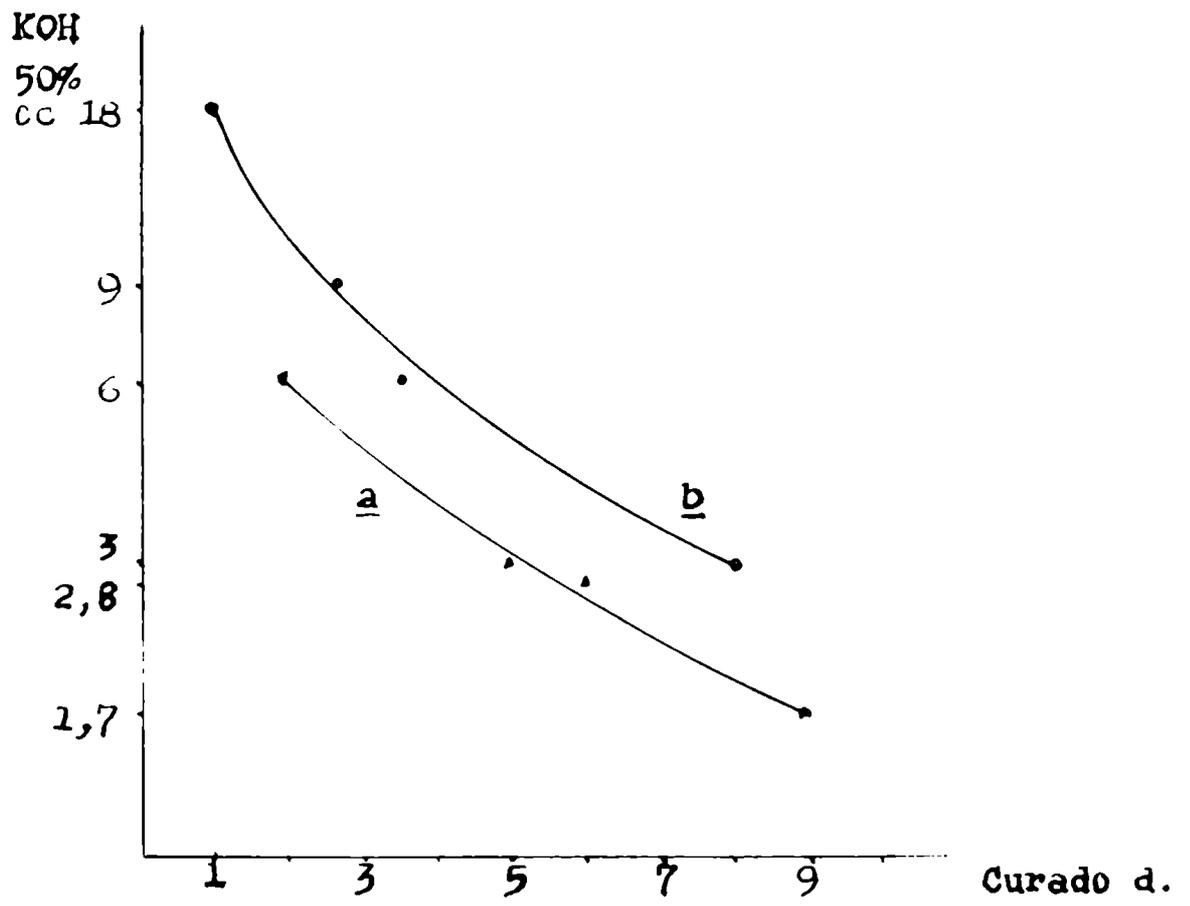
Curado.

El curado finaliza cuando el plástico reúne las condiciones requeridas, variando de 2 a 10 días de tiempo. Las temperaturas de estufa más eficaces oscilan alrededor de 80°.

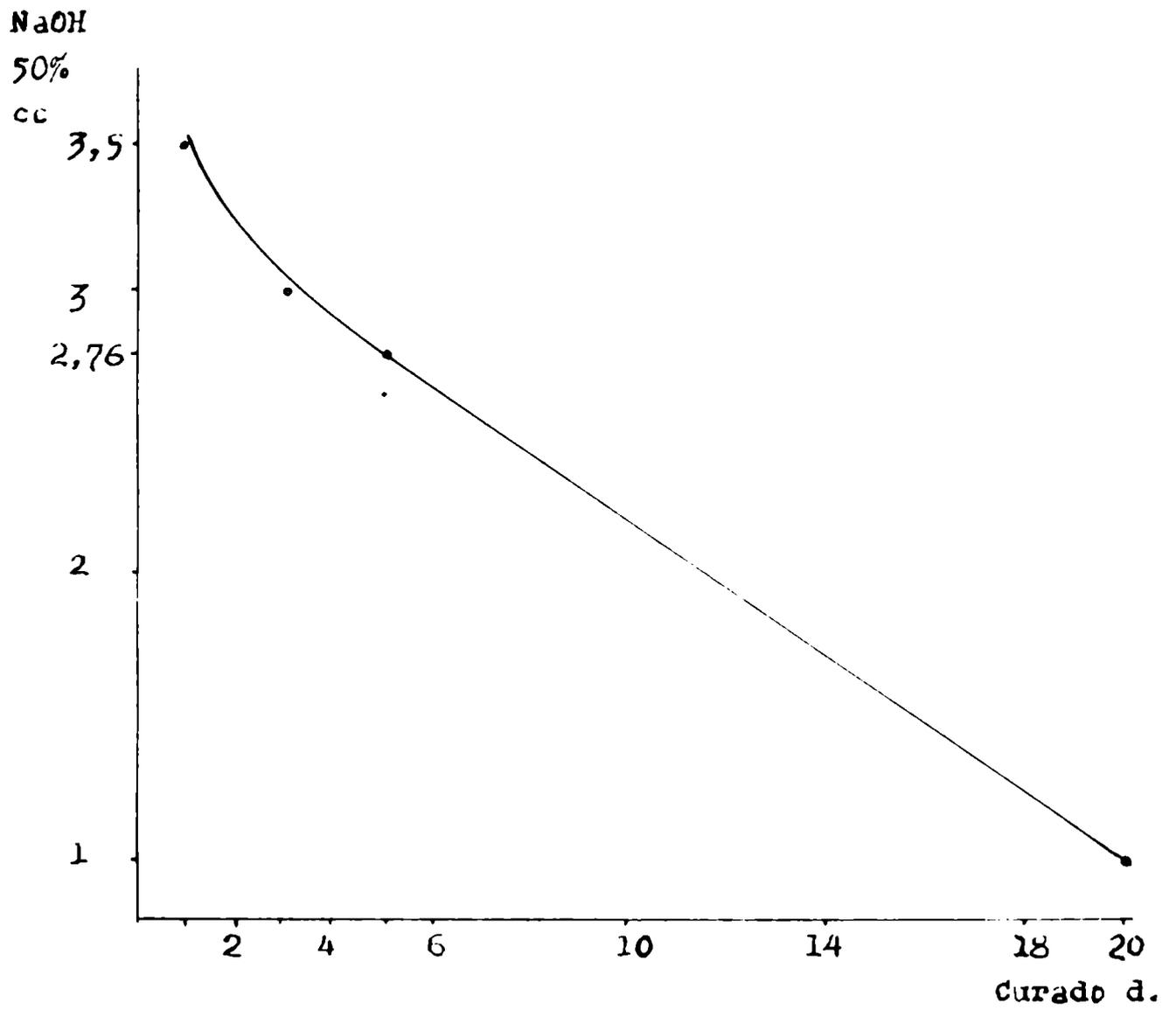
Colorantes.

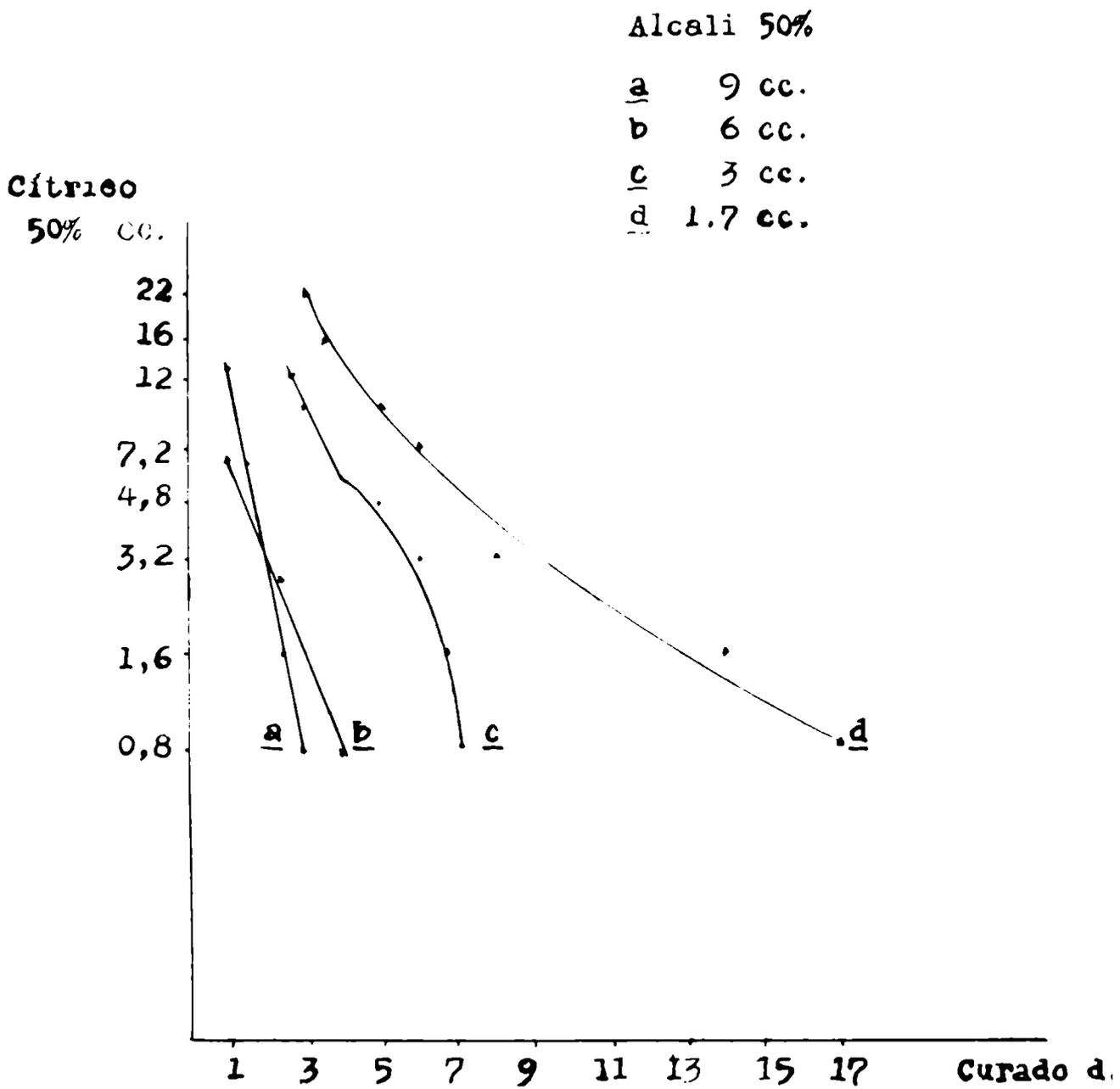
Ningún colorante de los ensayados tiene buena resistencia a la luz solar en los plásticos opacos. Todos ellos son en cambio mejores en los plásticos transparentes.



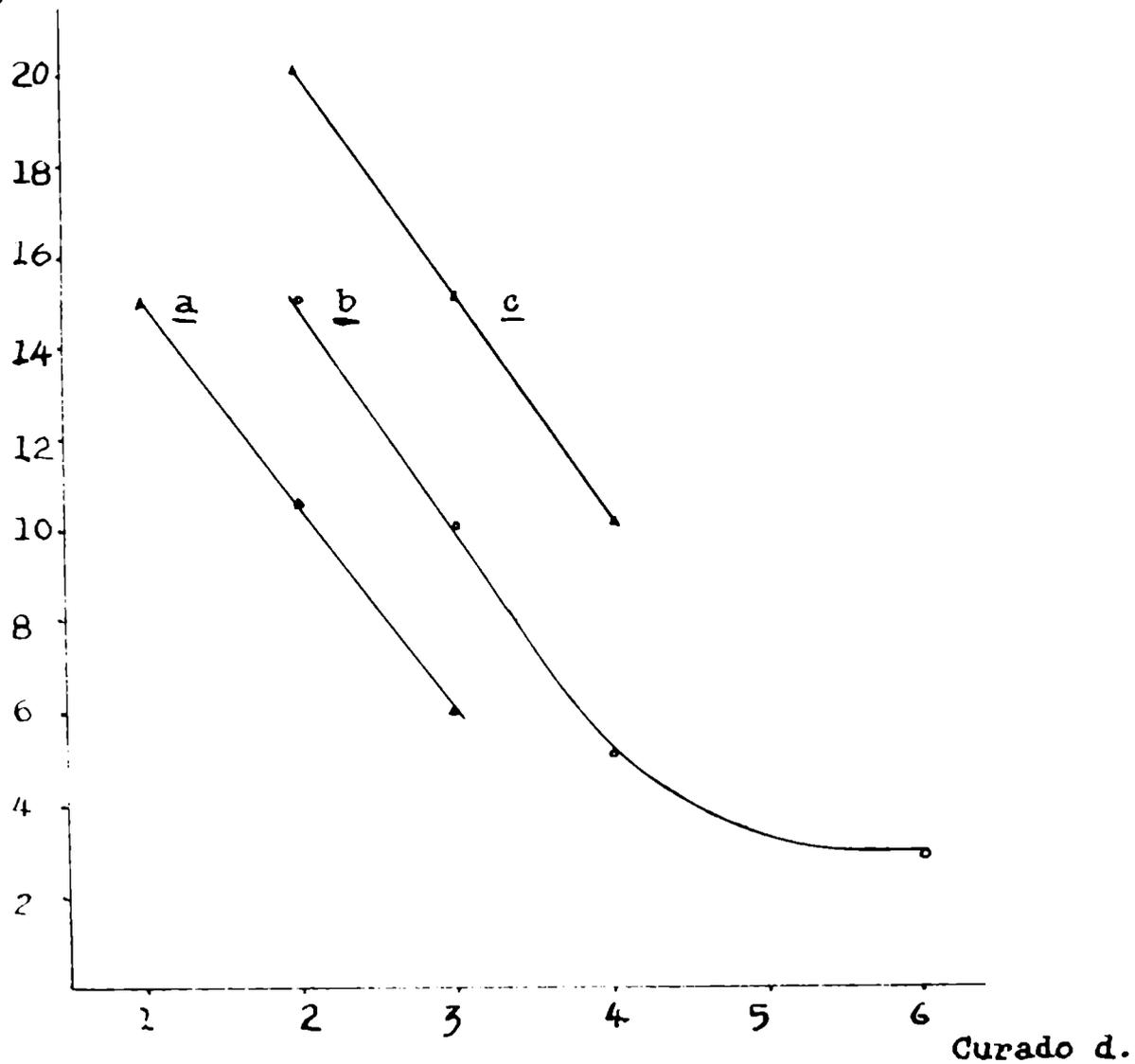


G 2a

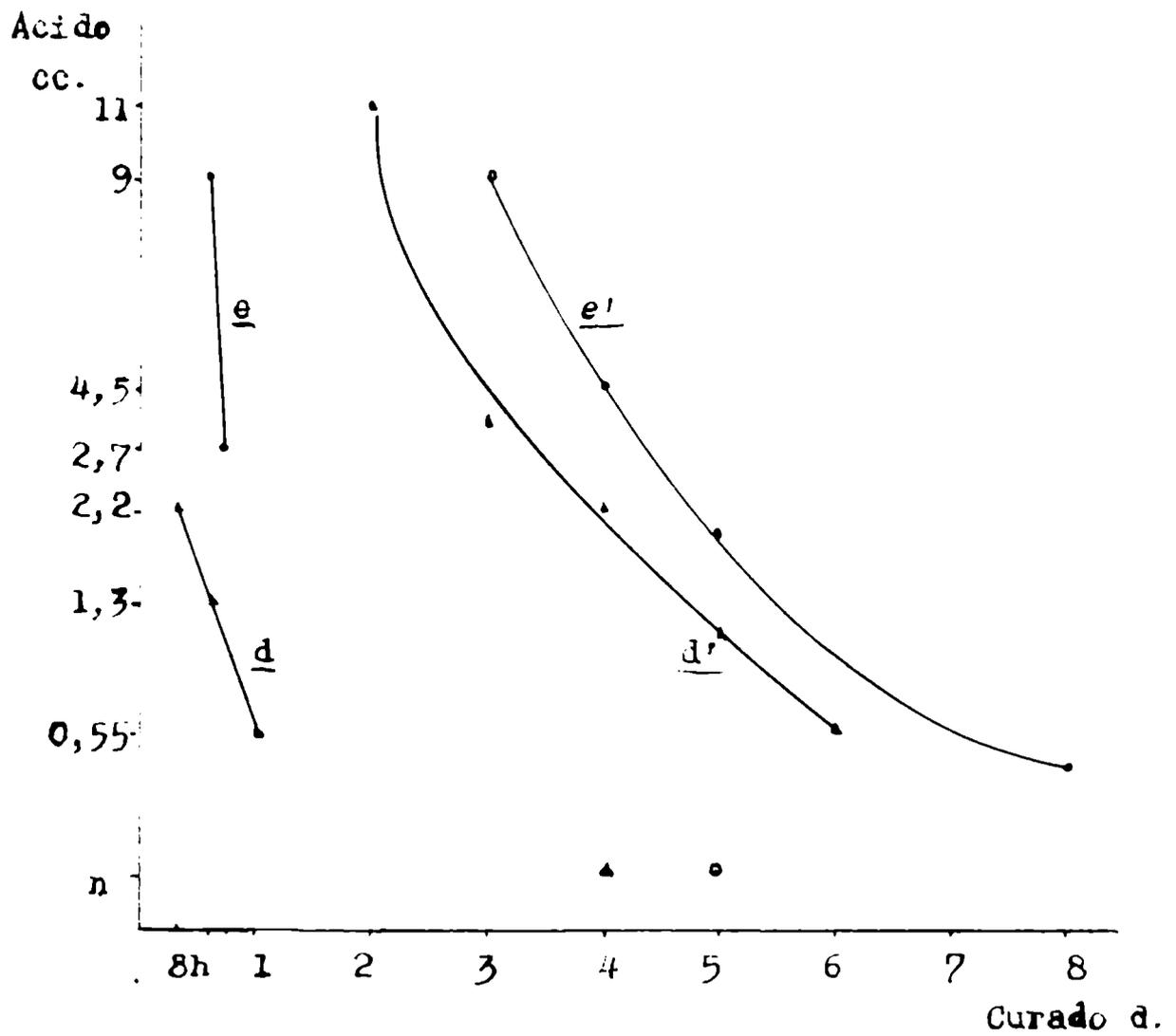




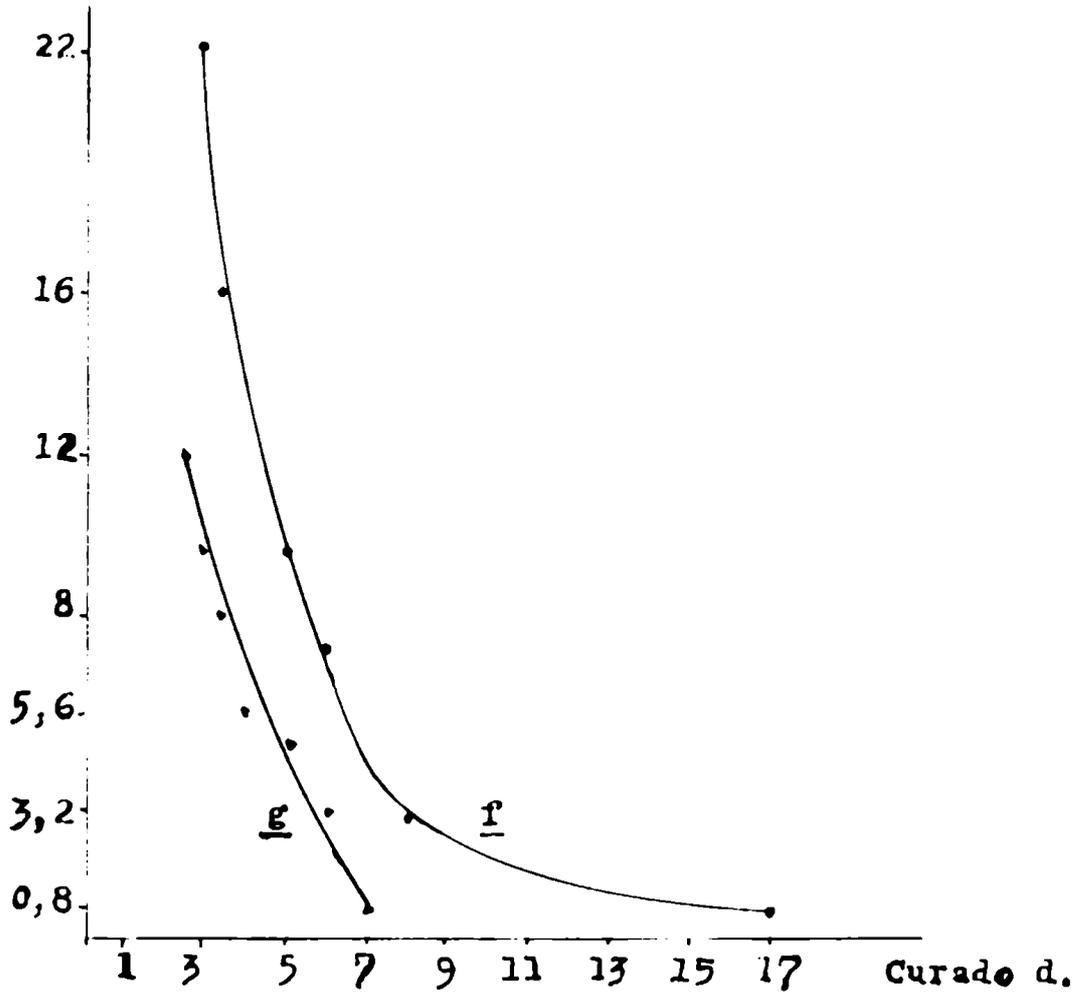
Cítrico
90% +
ClH conc
10% cc.



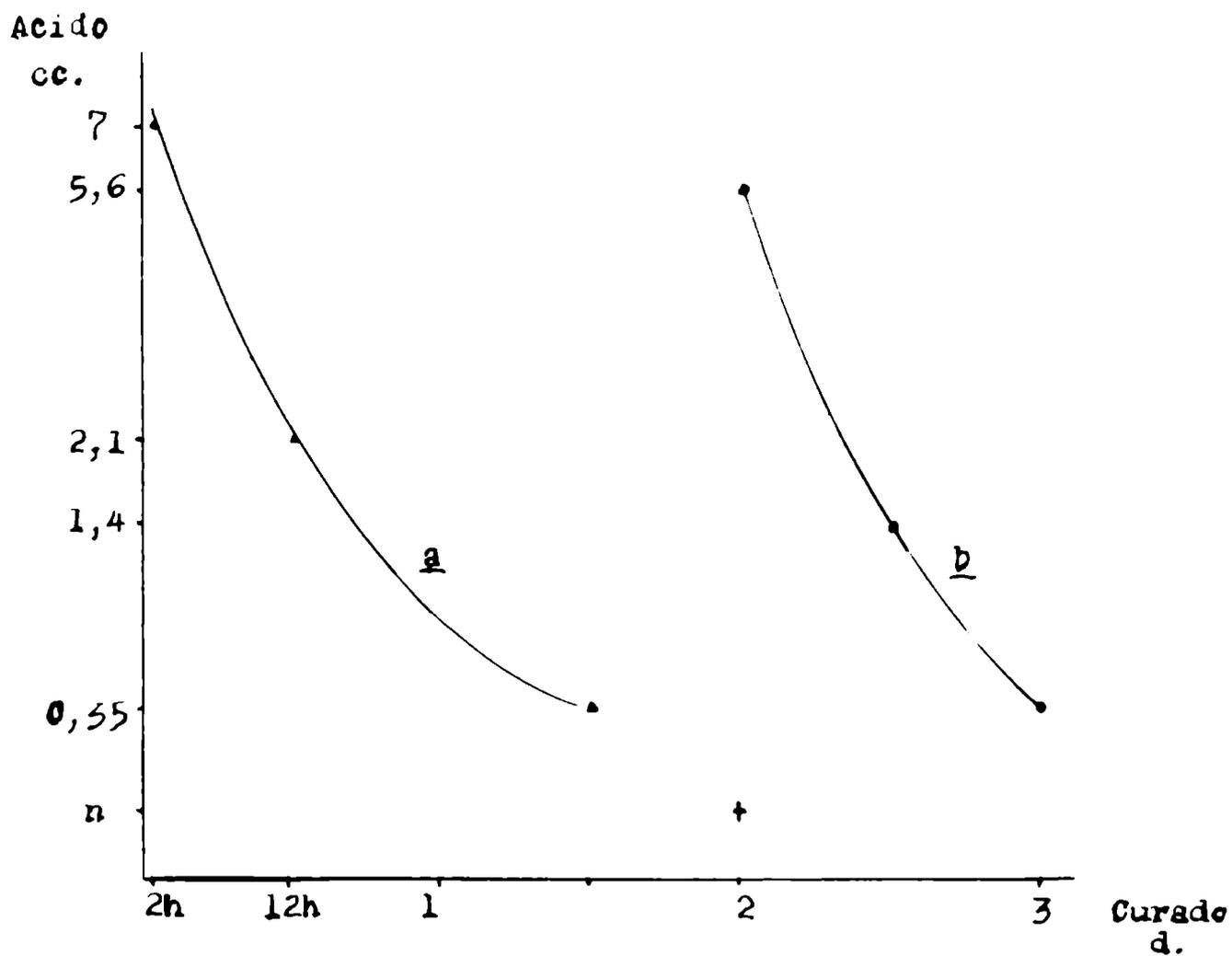
Catalizador ácido d y e ClH cong.
d' y e' cítrico 90%



Citrico
50%
cc.



Catalizador ácido a ClH conc
 b cítrico 90%



Catalizador ácido a ClH conc
 b cítrico 50%

Acido
cc.

12,8

6,4

3,2

2,4

0,8

0,4

n

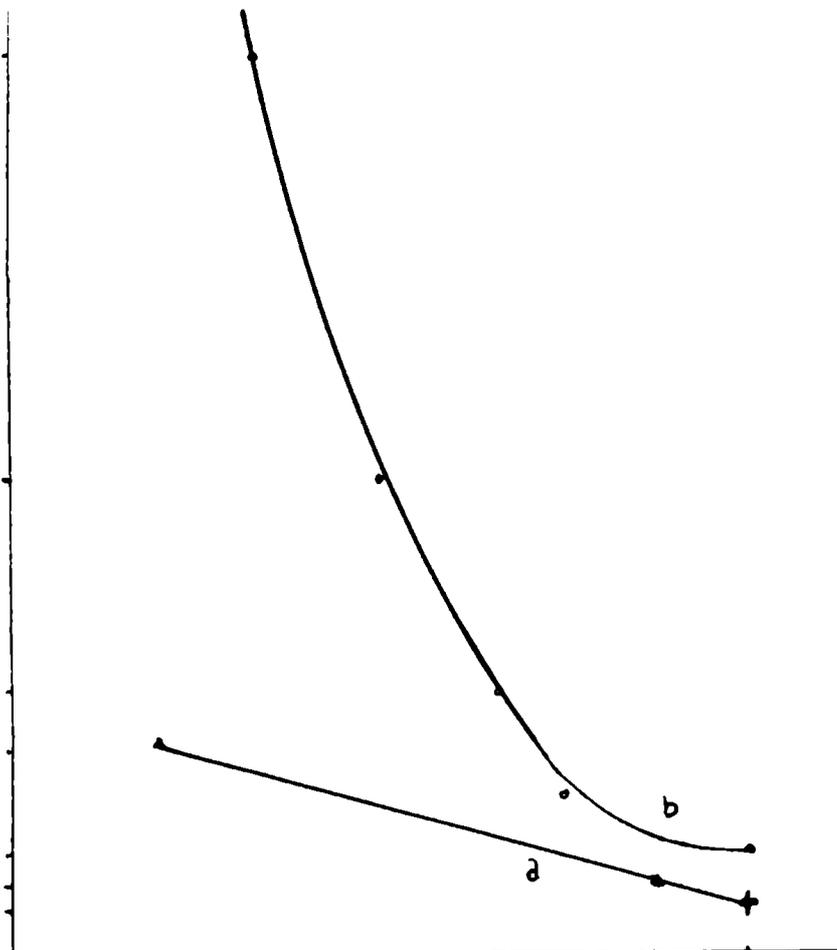
15h

1

2

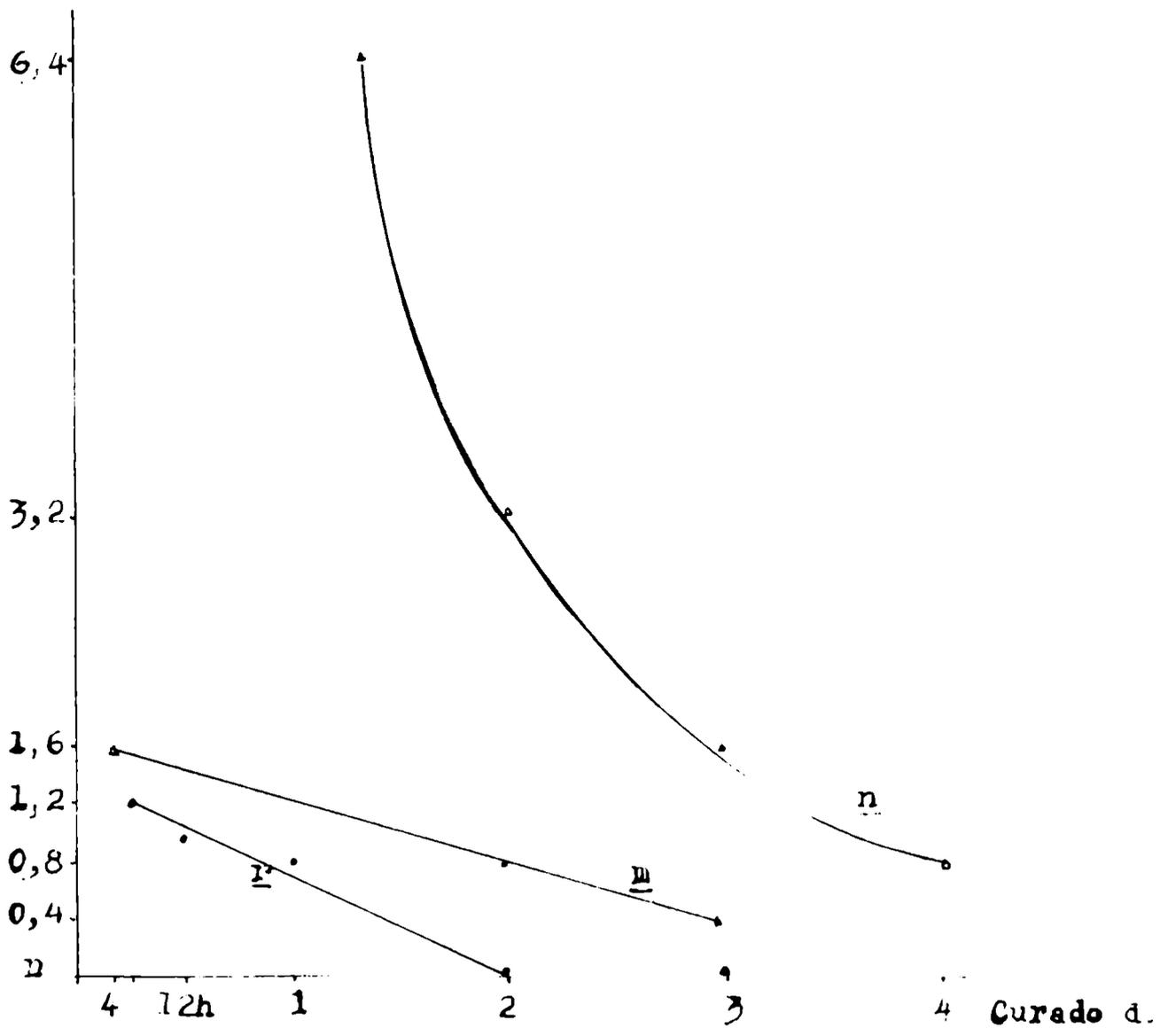
3

Curado d.



Catalizador ácido m y r ClH conc
n cítrico 50%

Acido
cc.

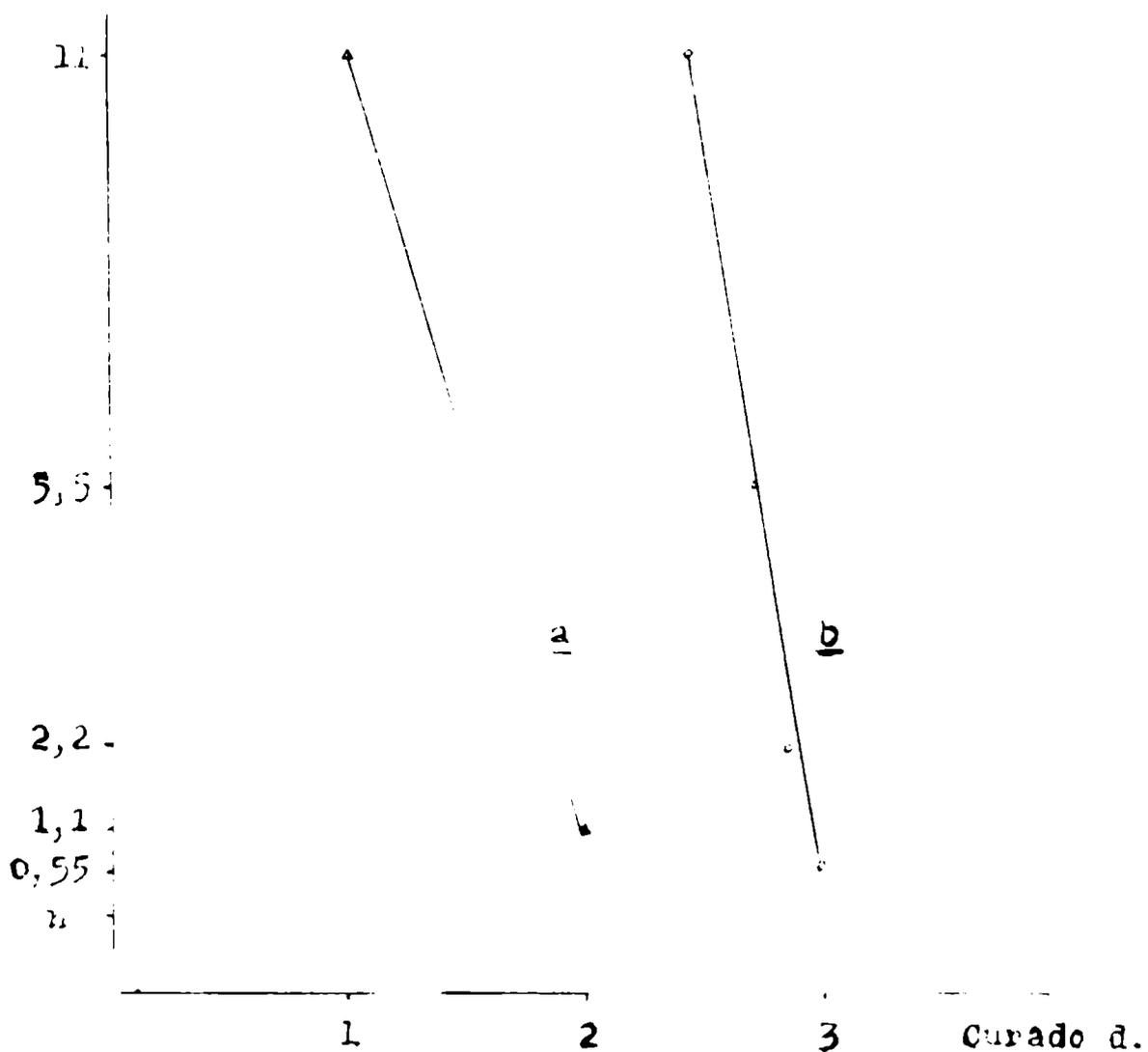


Catalizador ácido

a ClH conc

b cítrico 90%

Acid
cc.



Catalizador ácido

a ClH conc

b cítrico 50%

Acido
cc.

6,4

3,2

1,6

0,8

0,4

n

4h

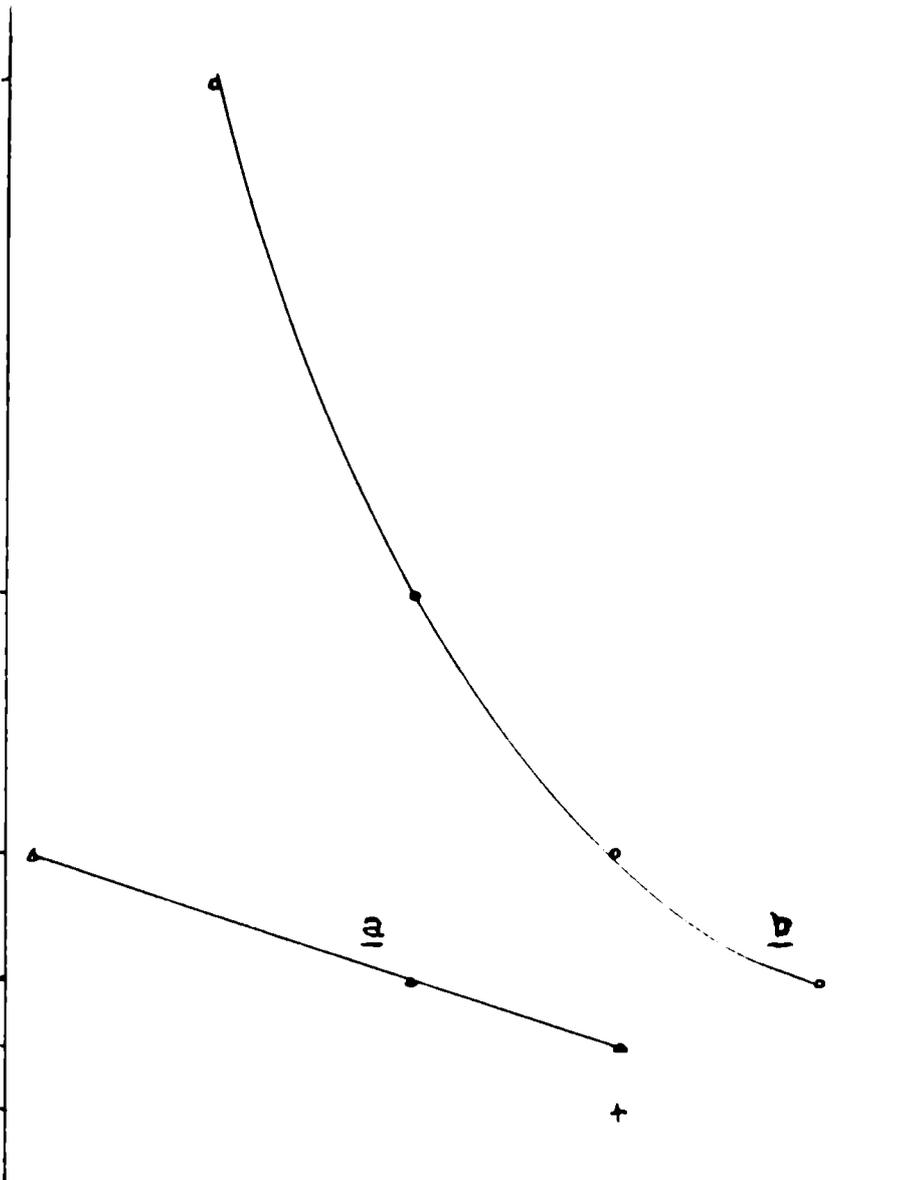
1

2

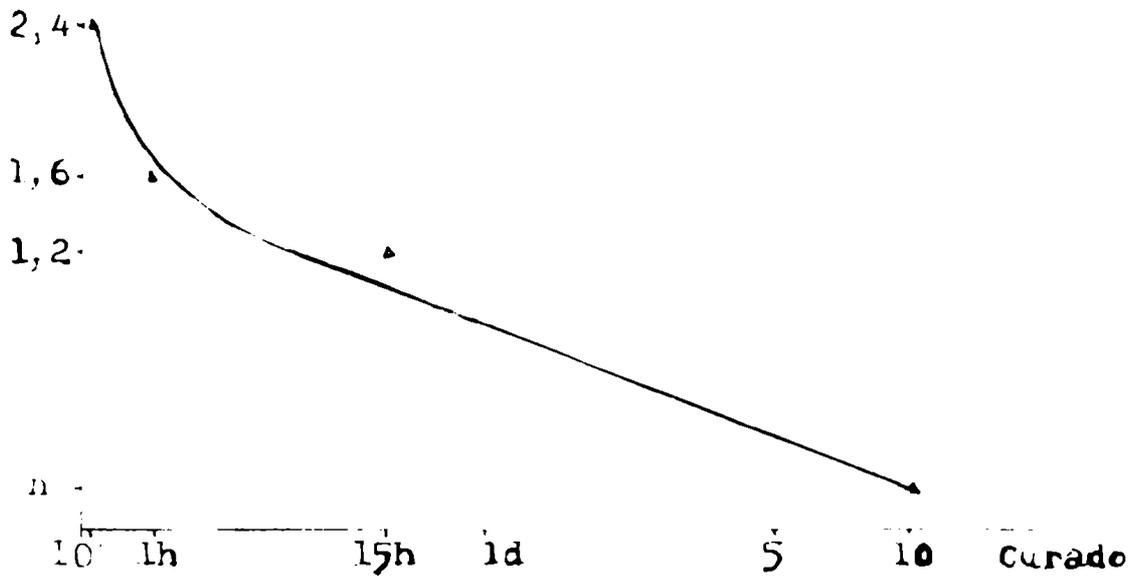
3

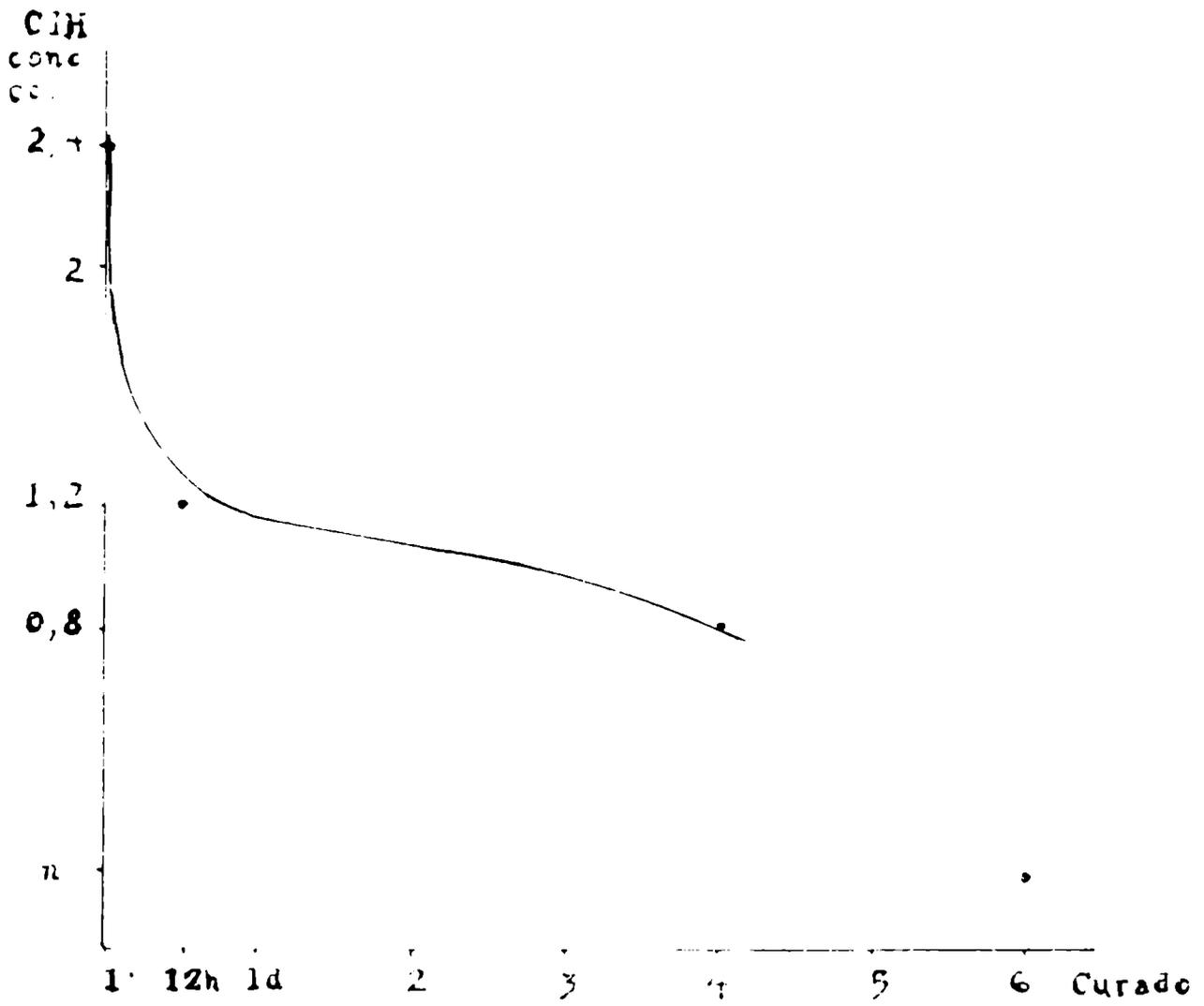
4

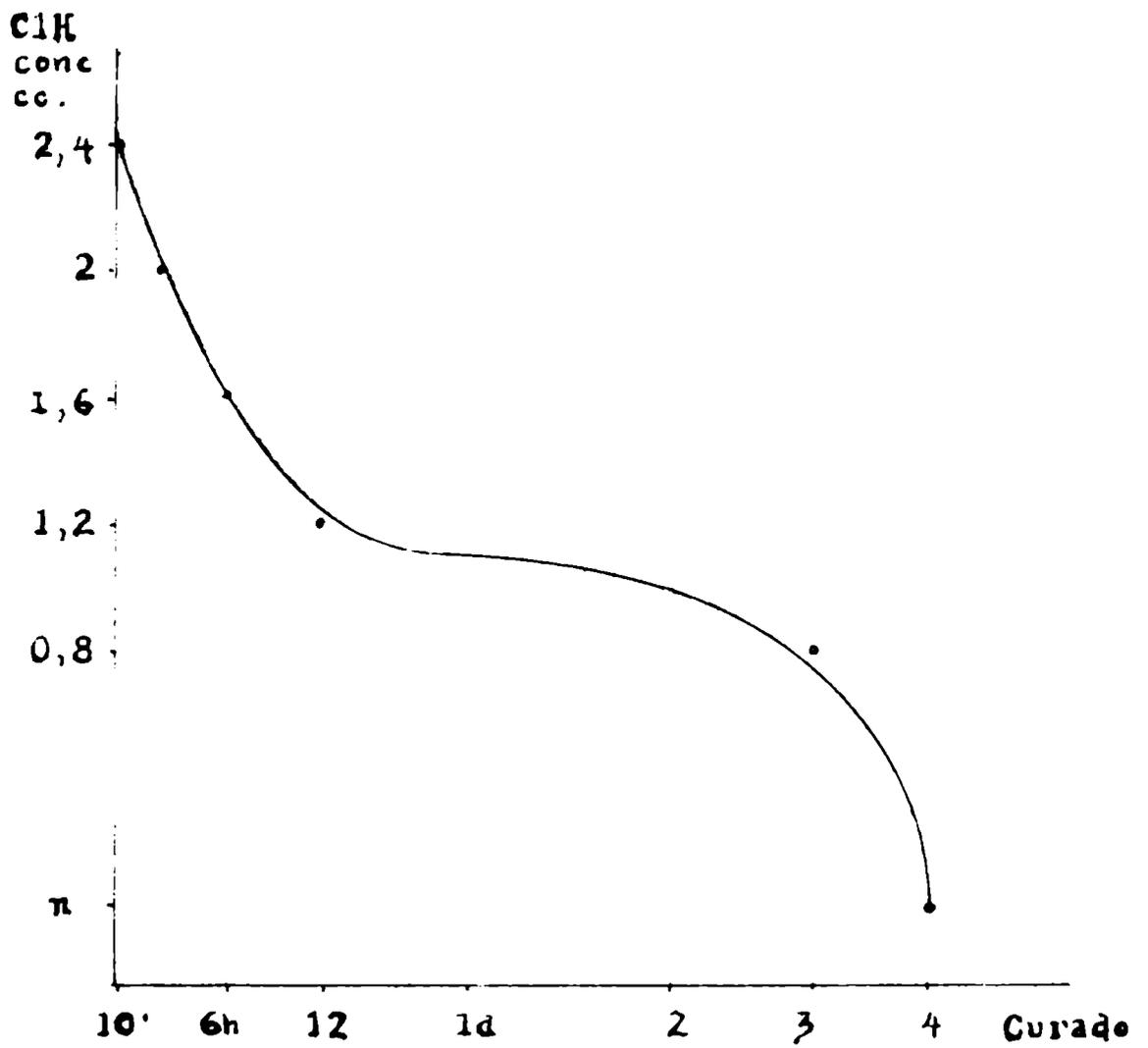
Curado d.



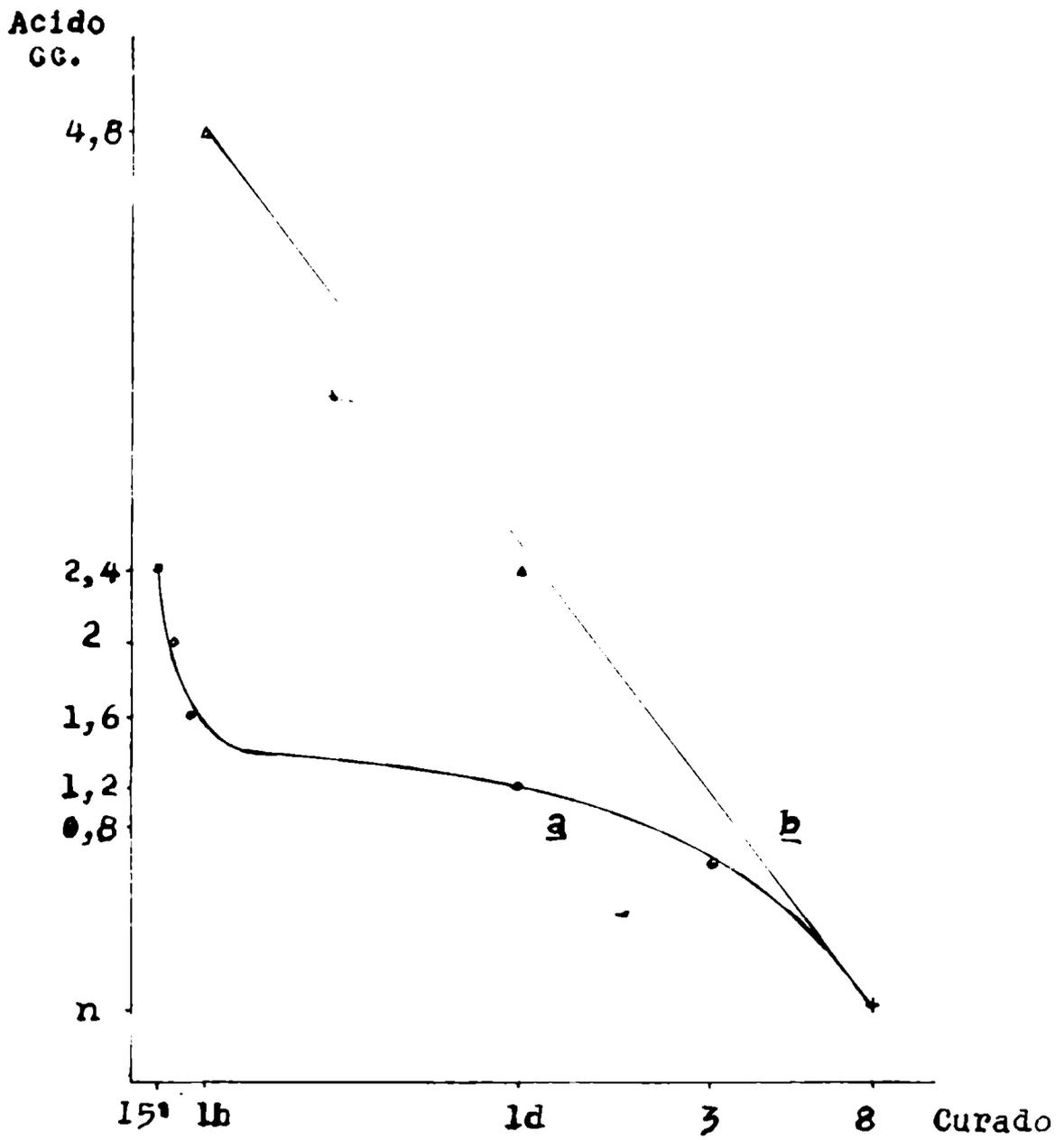
ClK
conc
c.c.

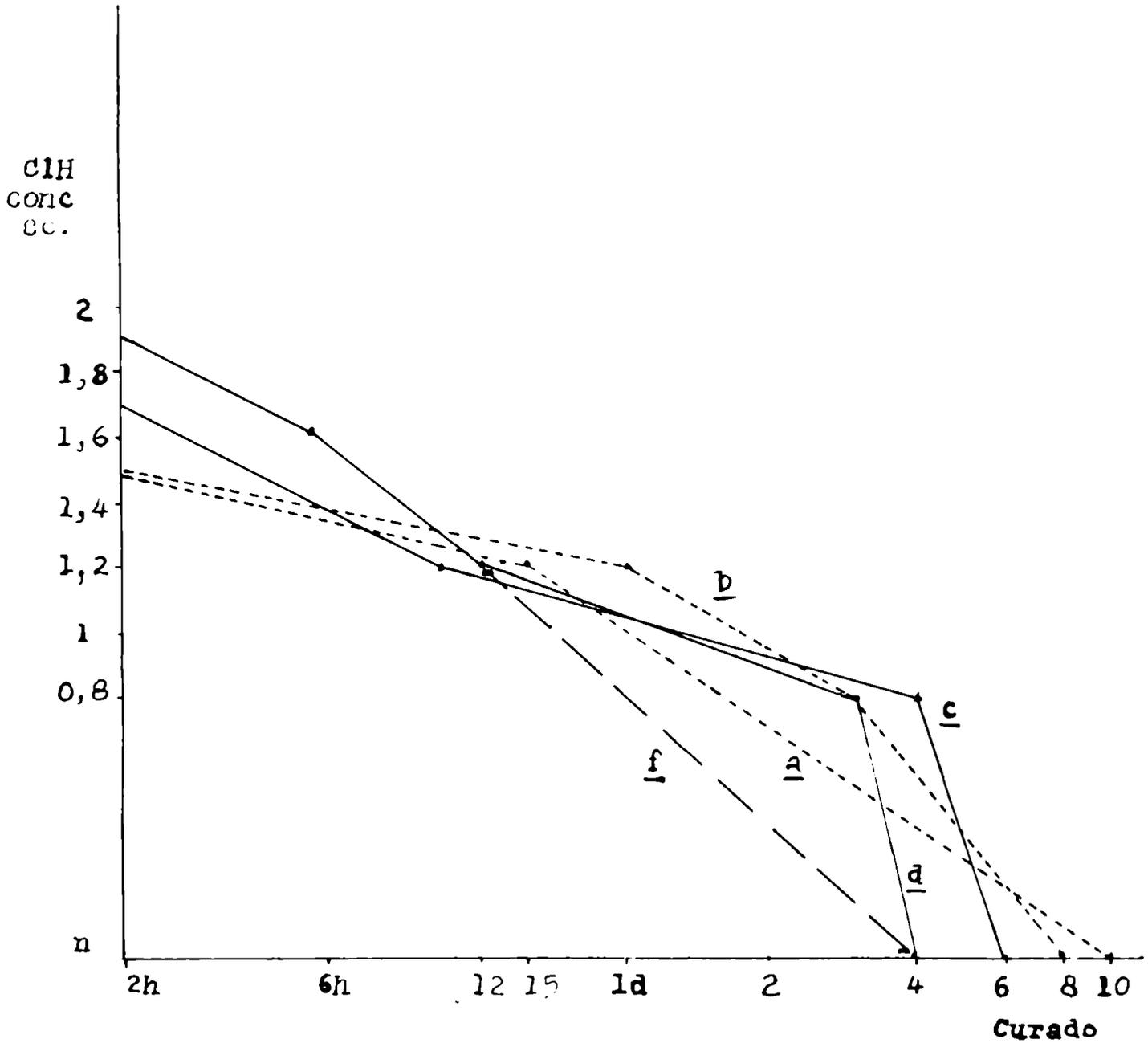




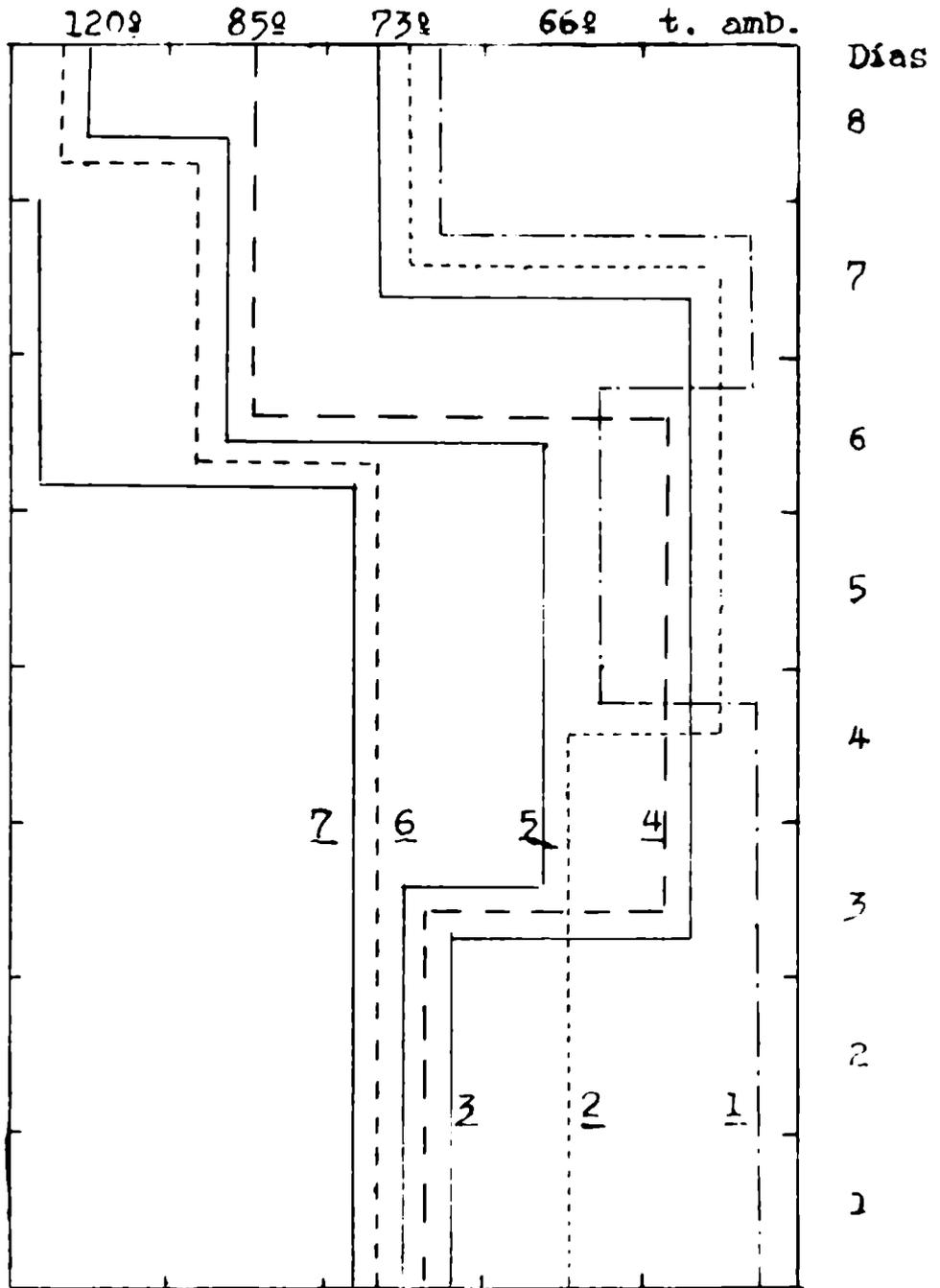


Catalizador Ácido a ClH conc
 b ClH 50% cn alcohol





Temperaturas de estufa



CONTROL DEL PLASTICO

Uno de los capítulos ultimamente desarrollados de la tecnología industrial lo constituye el control de las propiedades de los plásticos terminados. Su base es completamente empírica y para que los datos obtenidos tengan valor comparativo es necesario atenerse estrictamente a las condiciones fijadas de antemano pues todos estos controles son medidas relativas y como tales una vez instituido el método y el aparato de medición correspondiente deben reproducirse siempre las mismas circunstancias para obtener cifras de valor industrial o comercial siempre y cuando no se desee deformarlas con fines de propaganda (Simonds Ellis, Carswell, Turner, Warburton).

Al enfrentar este problema chocamos con tres hechos fundamentales que determinaron nuestra conducta:

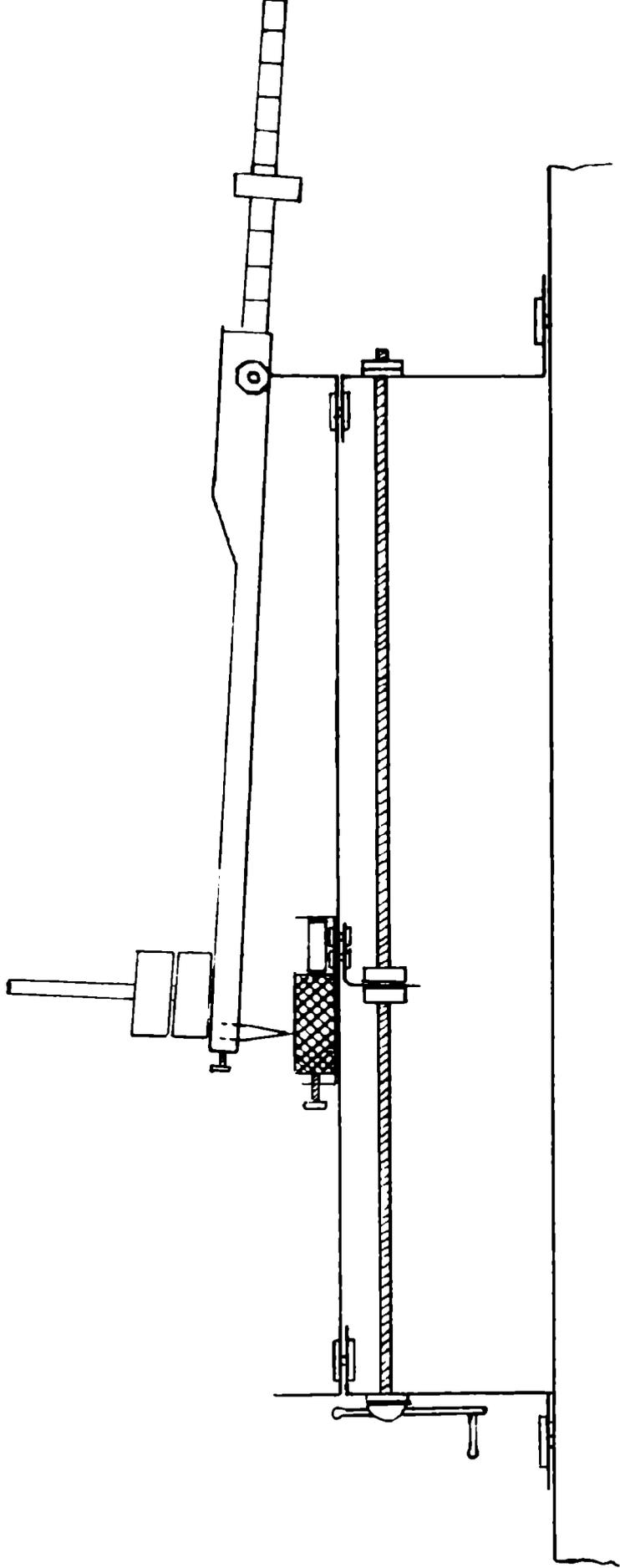
- 1) Los aparatos standard para realizar estos controles no existen en el comercio y cualquier intento de confección casera redundaría inevitablemente en la obtención de datos no comparables.
- 2) Por ser el plástico por colada de escasa fabricación en el país todas las propiedades deben ser comparadas con sus semejantes extranjeros, situación que nos colocaría en evidente desventaja pues el emplearse en ellos plastificantes que nos están vedados sus cualidades físicas son generalmente bien superiores.

////

3) Dos cualidades son las más buscadas en el plástico que nos ocupa: que sea atractivo y que sea torneable con facilidad, para la primera no hay aparato de medición, para la segunda el mejor aparato de control es un torno y en él hemos efectuado todas nuestras pruebas.

Por todo ello decidimos dejar momentáneamente de lado esta parte importante de toda industria respetable. No obstante como la facilidad del torneado está determinada en general por la dureza, fragilidad y plasticidad del material, diseñamos y armamos un pequeño aparatito que mide en forma asaz relativa estas condiciones superficiales del plástico. Una púa de fonógrafo produce el rayado de una muestra que se mueve horizontalmente con velocidad uniforme y la carga mínima necesaria para producir no el marcado sino una finísima rotura superficial es un dato comparable y utilizable para nosotros. Todas y cada una de las condiciones de fabricación tienen efecto en esta medición siendo el curado y el tratamiento ácido las más evidentes.

Las medidas de densidad del plástico nos dieron valores oscilantes entre 1,2 y 1,35 dependiendo del proceso de elaboración.



DISEÑO DE LA PLANTA PILOTO

Una vez en posesión de la experiencia y los conocimientos adecuados y habiendo revisado toda la bibliografía disponible (ver lista) se decidió diseñar y hacer construir una planta piloto.

Ella debía reunir las siguientes características principales:

- a) Ser de material altamente resistente pues el fenol, los álcalis y ácidos forman una sucesión de medios bastante corrosivos, por ello se eligió el acero inoxidable 18-8 que nos ha dado excelentes resultados.
- b) Poseer un sistema de calefacción y de enfriamiento; entre colocar tubos espirales en el interior o aplicar una camisa exterior no hubo duda posible pues trabajando con una sustancia que puede endurecer en el aparato, cuanto menos obstrucción haya en el reactor, mejor. Se hizo pues con una camisa exterior con todos los dispositivos para permitir el pase de agua caliente o fría.
- c) Contar con un sistema de refrigeración que permita efectuar un refluje y una condensación de destilado. Para facilitar el armado de todo el aparato en una columna independiente se resolvió, en vez de usar un solo refrigerante para las

dos funciones, emplear dos refrigerantes, uno pequeño vertical y de acero inoxidable para el refluje y uno horizontal de mayor rendimiento y de cobre para la condensación al vacío.

- d) Poseer un agitador, el que se diseñó de manera de que sus aletas pasaran rozando toda la superficie interior del aparato, y por medio de un cambio de transmisiones hacer posible el uso de dos velocidades de giro.
- e) Integrar un sistema que permita destilar al vacío un gran volumen de agua con vacíos de 10 a 40 mm de Hg. Se empleó para ello una bomba de vacío de 40 lt/m de capacidad y un vacío máximo de 0,5 mm de Hg.

De la enumeración de las condiciones fundamentales pasaremos a describir en detalle la planta piloto tal cual fué fabricada.

La capacidad del reactor es de 25 litros de mezcla inicial.

La fuente de calentamiento es una pequeña caldera (dib. 3-1) de agua adosada a la columna de sostén y que posee en su base cinco resistencias independientes, se provee una circulación forzada del agua caliente por medio de una bomba centrífuga (dib. 3-2) de las usadas en los automóviles. En el interior de la canisa se colocó un electrodo (dib.3-3) para intensificar el calentamiento, en caso de querer aumentar la tempera-

tura por arriba de 100° se cierra la salida y entrada de agua (dib. 3-4 y 5) y por medio del electrodo se aumenta la presión y la temperatura hasta unos 120°, para ello se colocó un manómetro, termómetro (dib. 2-1 y 2) y válvula de seguridad (dib. 1-1) en la camisa. También se puede cambiar el agua por un líquido de mayor punto de ebullición si se desea calentar a más temperatura. Para enfriar la mezcla reaccionante la camisa ha sido provista de entrada y salida de agua fría (dib. 3-6 y 7).

El refrigerante cuasi vertical es de 40 cm de largo y consta de seis tubos en su interior (la refrigeración es exterior a los tubos, al igual que en el horizontal), en su conexión con el reactor posee un tubo pirez para poder vigilar el reflajo (dib. 2-3). En el cono inferior hay una entrada y vaina para un termómetro cuyo bulbo mide la temperatura de los vapores ascendentes (dib. 2-4) y una salida con llave para tomar muestras del condensado (dib. 2-5). El extremo superior está cerrado por una llave de pase para poder efectuar reflajos a presión reducida (dib. 2-6).

El refrigerante de destilación es de nueve tubos de cobre de un metro de largo, conectado al aparato por un cuello de cisne de acero inoxidable revestido exteriormente de amianto. Para tratar de hacer una unidad compacta y de frente único este refrigerante se dirige hacia atrás y el condensado vuelve por un tubo acodado a los dos recipientes de recepción de cobre de siete y doce litros de capacidad; se utilizan dos recipientes para separar las fracciones rica y pobre en alcohol y poder así

recuperarlo en parte cuando se usa este disolvente.

Cuando se proyectó el aparato se tuvo muy en cuenta la posibilidad de que el plástico se hiciera tan denso que le fuera imposible salir por la boca inferior, ahora bien, el diámetro de la tapa (0,50) no permite instalar en ella un "man hole" que resuelva el problema de la limpieza, la tapa misma con su transmisión y refrigerantes se hace un poco impracticable de mover y por ello recurrimos al artificio inverso: fijamos la tapa al aparato por medio de dos aletas laterales (dib. 1-2 y 3) y sostuvimos de ella el cuerpo del reactor, en otras palabras: hicimos un reactor colgante; de esta manera desconectando solamente los tubos de entrada y salida del agua circulante (dib 3-8 y 9) se obtiene por descenso, la separación del cuerpo del reactor.

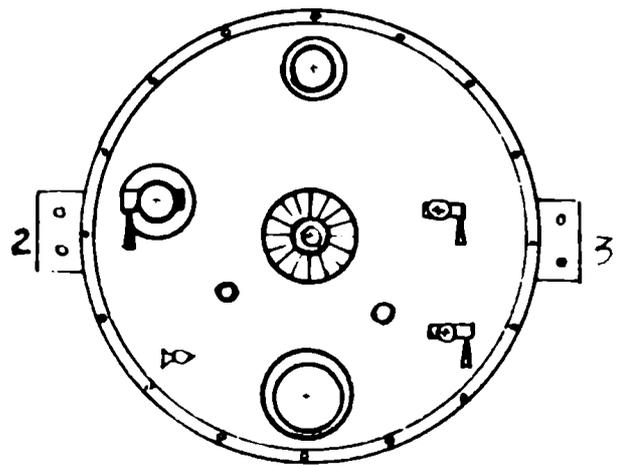
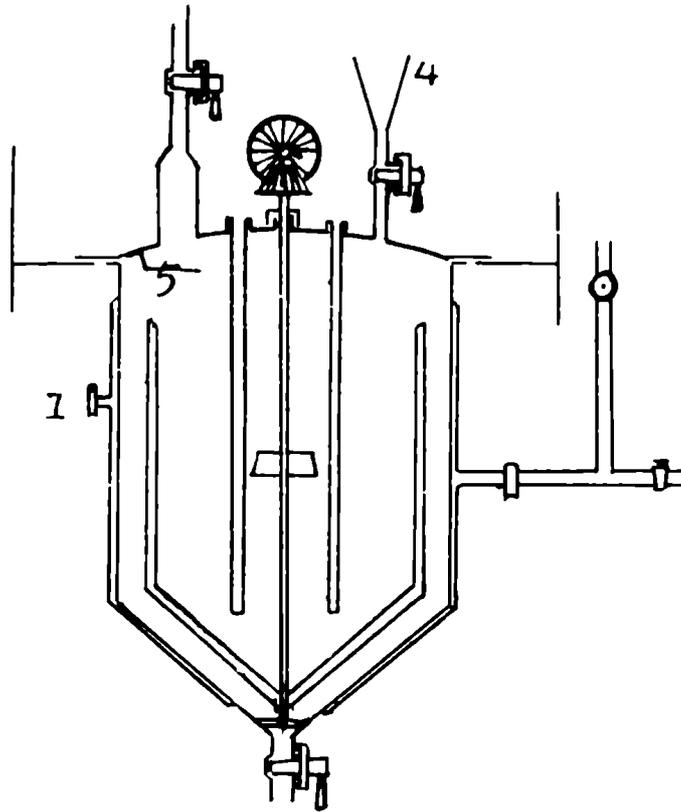
Además de las salidas de los refrigerantes (con sendas llaves de acero inoxidable de media pulgada) y la transmisión del agitador la tapa está provista de una salida y llave de paso de acero inoxidable con un embudo también de acero para la carga del reactor (dib. 1-4), de una mirilla delantera de dos pulgadas y una posterior de una pulgada para la iluminación, una salida pequeña con llave para el manómetro que va adosado a la columna o para hacer presión y dos vainas de acero inoxidable, una para el termómetro y la otra para el termostato conectado a una alarma de chicharra. Las salidas de los refrigerantes llevan unas aletas interiores (dib. 1-5) para evitar que

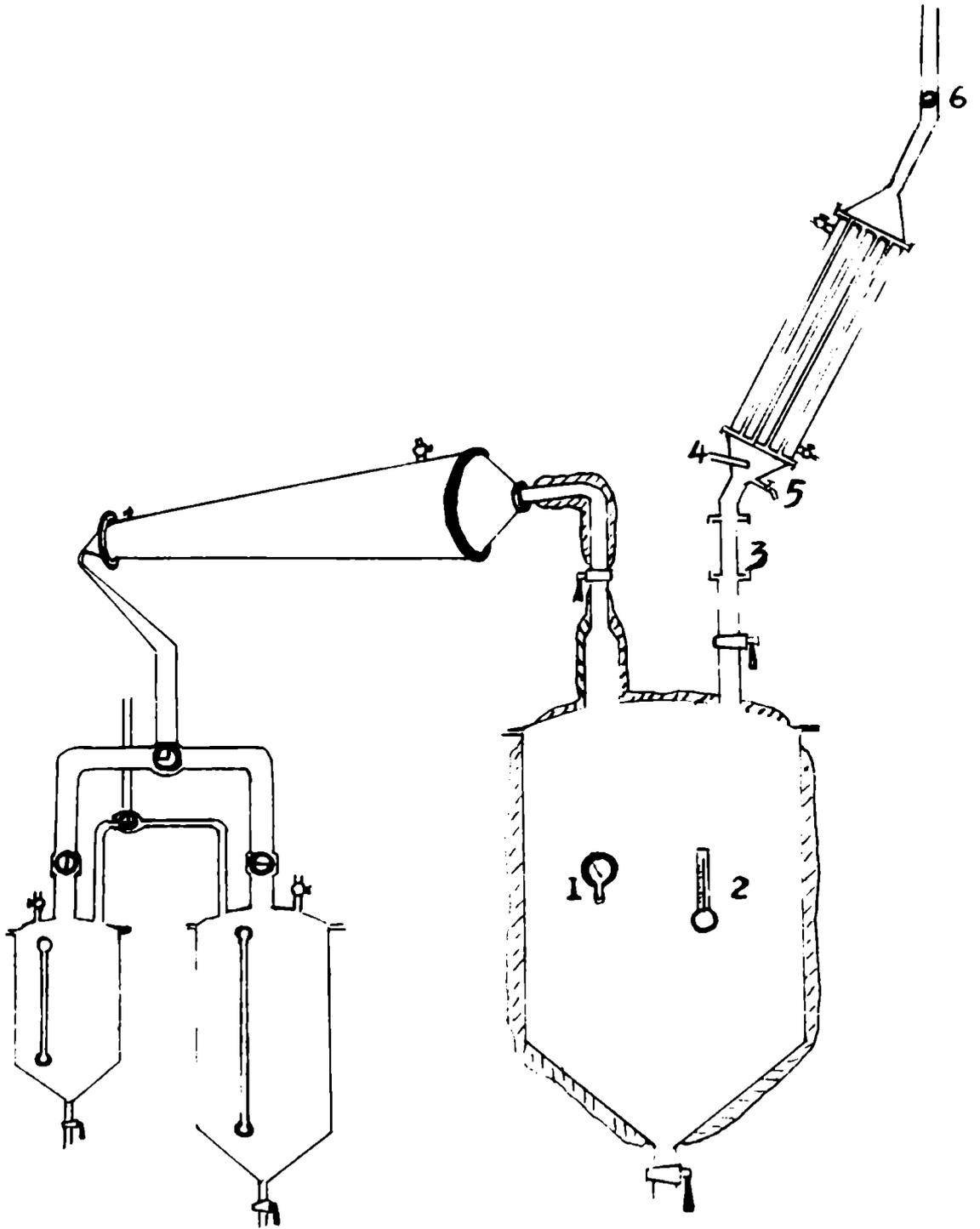
las salpicaduras las obturen con el tiempo. La salida inferior del reactor posee una llave de paso de acero inoxidable de una pulgada de paso.

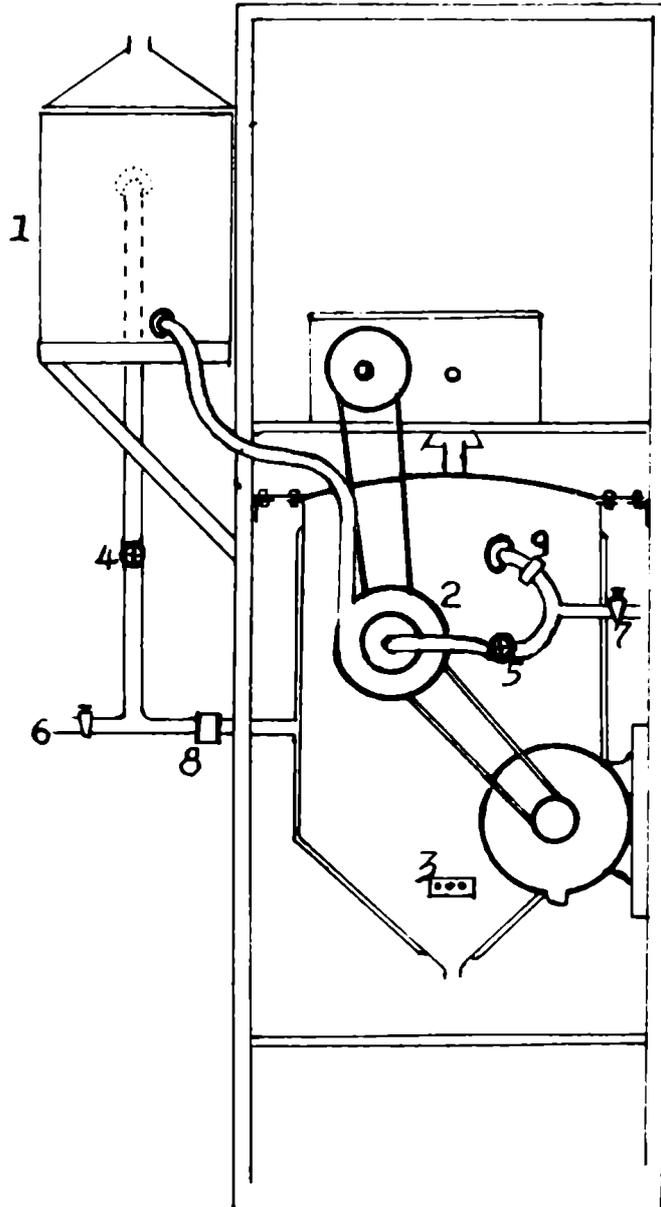
La potencia necesaria para mover la bomba centrífuga y el agitador se obtiene de un motor de 3/4 H.P. colocado en la columna de sostén. Adosado a la pared más cercana se instaló el tablero de control eléctrico para el motor, la bomba de vacío, electrodo y calafacción, iluminación y chicharra de alarma.

Para medir la cantidad de calor cedida al reactor se proyectó colocar un medidor de caudal de agua pero fué imposible encontrar uno adecuado en el comercio.

El aparato está sostenido y armado en una columna de base rectangular hecha con tirantes de hierro que le proporciona suficiente solidez y estabilidad.







PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA PILOTO

Una vez instalada la red eléctrica y provista la distribución del agua para los refrigerantes y la camisa por medio de tubos de goma se procedió a las primeras pruebas de destilación al vacío.

Luego comenzamos las experiencias de plastificación con pocos litros de mezcla inicial para ir aumentando paulatinamente la cantidad empleada.

Por ser la reacción inicial de condensación fuertemente exotérmica (para una mezcla fenol-formol 1:2,35 moles con 3% del fenol como NaOH, el calor de reacción es de 88,2 c/kg según Dalton) es necesario mantener un control severo de la temperatura para que esta no escape de los límites deseados. Esta reacción exotérmica habíase anotado en los experimentos de laboratorio cuando se usó baño de glicerina o el pequeño reactor calentado eléctricamente, pero pasa casi inadvertida al usar baño de agua pues este actúa como refrigerante (para pequeñas cantidades de mezcla) al elevarse la temperatura de la masa reaccionante. Este fenómeno es poco notable cuando se usan en el aparato piloto cinco o diez litros de mezcla pero si se emplea la cantidad máxima se hace casi incontrolable si pasa la temperatura apropiada. Si se presta adecuada atención a la escala termométrica es fácil hacer inteligente uso de la circulación caliente y fría en la camisa; luego la reacción se nor-

maliza desapareciendo las dificultades.

Al iniciar más tarde la destilación a vacío y conectar el refrigerante de condensación hay que controlar la depresión manométrica para poder evitar una violenta ebullición del agua del plástico. No olvidemos que estábamos haciendo un refinje a 100° o más y al conectar un vacío que puede llegar rápidamente a los pocos milímetros de mercurio la destilación es sumamente violenta. Luego al bajar la temperatura del líquido a unos 50° se regularizará y el termómetro tarda bastante tiempo en iniciar el ascenso que indica la desaparición de la cantidad necesaria de agua.

La colada es fácil y su rapidez depende del tipo de molde que se llene siempre y cuando la viscosidad de la resina no sea excesiva pues sino hay que hacer empleo de un rápido sobre calentamiento que aumente la fluidez y aplicar presión en el reactor para acelerar la salida. Para las coladas industriales en Estados Unidos emplean, según fotografías vistas y enviadas, tachos de pocos litros de capacidad con los que distribuyen el plástico en los moldes. Nosotros debido a las cantidades pequeñas empleadas colamos directamente en los moldes.

Inmediatamente las gradillas o puentes usados para sostener los moldes son llevados a la estufa que ya está a la temperatura adecuada. En ella se dejarán hasta que su dureza se estime conveniente.

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO

INTRODUCCION Y ESTUDIO TEORICO BIBLIOGRAFICO

1. Adler, von Euler y Hasselquist, Arkiv Kemi Mineral. Geol. B. 14 N° 24, 1, (1940)
2. Allen, Mohr y Schmidt, Ind. Eng. Chem. 26, 663 (1934)
3. Arthur, Chemistry and Industry 23, 114 (1945)
4. AMBER - Ber., 40, 2537 (1907)
5. Bakeland - J. Ind. Eng. Chem., 1, 149 (1909)
6. Bakeland - U.S.A. Pat. 942.699 (1909)
7. Bakeland - J. Ind. Eng. Chem., 4, 737 (1912)
8. Bakeland y Bender - Ind. Eng. Chem., 510 (1913)
9. Bakeland y Bender - Ind. Eng. Chem., 225 (1925)
10. Bevyer - Ber., 5, 286, 1094 (1872)
11. Barthoff y Carnall - Ind. Eng. Chem., 36, 461 (1944)
12. Boer, Hendrik y Custers - Rec. trav. chim., 52, 709 (1933)
13. Carothers - J. Am. Chem. Soc., 51, 2548 (1929)
14. Carothers - ibid., 52, 314 (1929)
15. Carothers - ibid., 52, 711 (1930)
16. Claisen y Godesberg - Ann., 418, 69, 120 (1919)
17. Da Leira - Fr. Pat., 361.539 (1905)
18. Dostal y Raff - Z. Physik. Chem., B. 36, 117 (1936)
19. Edall - Dissertation, Columbia University (1932)
20. Euler, Adler y Tingsten - Arkiv Kemi Mineral. Geol. A. 15, 1 (1941)
21. Findley - Modern Plastics, 22, 183, 194 (1944)

22. Finsen y Puddington - Ind. Eng. Chem., 32, 1288 (1947)
23. Granger - Ind. Eng. Chem., 24, 442 (1932)
24. Fuoss et al., - J. Am. Chem. Soc., 67, 1566 (1945)
25. Granger - Ind. Eng. Chem., 29, 890, 1125, 1305 (1937)
26. Hanna y Encha - J. Prakt. Chem., 152, 125 (1939)
27. Harnoz y Kreidl - Z. angew. Chem., 35, 465, 641 (1922)
28. Hatvani - J. Applied Phys., 10, 295 (1939)
29. Holmes y Harrison - J. Soc. Chem. Ind., 52, 415 T. (1933)
30. Houwink - J. Soc. Chem. Ind., 55, 247 T. (1936)
31. Eulisch - Ber., 75, 106 (1942)
32. Kienle y Hovey - J. Am. Chem. Soc., 51, 509 (1929)
33. Kienle - Ind. Eng. Chem., 22, 590 (1930)
34. Kienle y Ragg - Trans. Am. Electrochem. Soc., 64, 87 (1934)
35. Klaassens y Houwink - Kolloid-Z., 75, 217 (1936)
36. Kleberg - Ann., 263 (1891)
37. Koehnig - Chem. Ztg., 54, 619 (1930)
38. Koehnig - Z. angew. Chem. 46, 251 (1933)
39. Koehnig - Brit. Plastics, 14, 95 (1942)
40. Koenig y Carl, - Ber., 24, 3889 (1891)
41. Kramer y Lansing - J. Phys. Chem., 39, 153 (1935)
42. Lebach - J. Soc. Chem. Ind., 52, 559 (1913)
43. Leders - J. Prakt. Chem., 50, 223 (1894)
44. John H.H. - "Catalytic Chemistry" N.Y. 1945
45. Lovakin y Jusova - Plasticheskie Massy, 2, 281 (1937)
46. Marasa - Ber., 27, 2409 (1894)

47. Manesold y Petsoldt - Kolloid-Z., 25, 59 (1941)
48. Mark y Meyer - Ber., 61, 539 (1928)
49. Medvedkov y Polynastakina - Prom. Org. Khim., 7, 232 (1940-
50. Mason y Drummond - J. Soc. Chem. Ind., 251 T. (1930)
51. Mason - Ibid., 420 T. (1933)
52. Mason H. J. L. - "Phenomena of Polymerization and Condensation", London 1935
53. Mason y Wood - Nature, 140, 642 (1937)
54. Morran, Mason y Drummond - J. Soc. Chem. Ind., 245 T. (1930)
55. Morran y Mason - J. Soc. Chem. Ind., 418 T. (1933)
56. Niederl y Hattelson - J. Am. Chem. Soc., 272 (1931)
57. Niederl y Storch - Ibid., 284 (1933)
58. Niederl y Ruberman - Ibid., 67, 1176 (1945)
59. Nordlander - Oil Paint Drug Repr., 120, 3 (1936)
60. Novak y Cech - Ind. Eng. Chem., 20, 796 (1928)
61. Osmond W. - "Theoretical and applied colloid chemistry" 227 (1932)
62. Pann - Plastics, London, 10, 41 (1946)
63. Perkula - Luftfahrt-Forsch.- 1E, 1 (1941)
64. Pollack y Riesenfeld - Z. angew. Chem., 43, 1129 (1930)
65. Potter, Darned Lacquer Co. - Brit. Pat. 131112 (1918)
66. Rheinische Kumpfer Fabrik - Swiss Pat., 144.207 (1931)
67. Scheiber y Sfidig - "Artificial Resins" 20 (1931)
68. Scheiber y Barthel - J. prakt. Chem., 147, 99 (1936)
69. Schmid y Suardana - Helv. Chim. Acta, 16, 10 (1933)
70. Schoeller - U.S.A. Pat., 1.835.344 (1931)

71. Schrauth y Ounsebarth - Ber., 57, 866 (1924)
72. Singer y Gross - Helv. Chim. Acta, 17, 59, 726 (1934)
73. Smith - Brit. Pat., 15,247 (1939)
74. Sprung - J. Am. Chem. Soc., 63, 334 (1941)
75. Stäger y Bieri - Helv. Chim. Acta, 21, 641 (1938)
76. Stäger, Singer y Siefried - Helv. Phys. Acta, 12, 561 (1939)
77. Standinger - Ber., 52, 3019 (1936)
78. Standinger - ibid., 52, 2893 (1929)
79. Standinger - Papier-fabr., 35, 385 (1938)
80. Story - J. Soc. Chem. Ind., 25, 195 (1908)
81. Stout y McAlister - Modern Plastics, 12, 59, 98 (1940)
82. Suzimoto - Chem. Abstracts, 24, 837 (1930)
83. Telfair, Carvill y Mason - Modern Plastics, 21, 137 (1944)
84. Thompson - ibid., 17, 30 (1939)
85. Traubenburg - Z. angew. Chem., 518 (1923)
86. Waith - "Polymerization", N. Y. 208 (1937)
87. Whitby y Katz - J. Am. Chem. Soc., 50, 1160 (1938)
88. Ziegler y Simler - Ber., 74, 1871 (1941)
89. Zinke y Ziegler - Ber., 74, 1729 (1941)
90. Zinke y Ziegler - Ber., 77, 264 (1944)

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO:

MATERIAS PRIMAS Y SUS ANALISIS

1. Barron Harry - "Modern Plastics" London 1946
2. Bell - "Making and Moulding of Plastics"
3. D'Alelio G.F. - "A Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins" N. Y. 1946
4. Day y Tassart - Ind. Eng. Chem., 20, 545 (1928)
5. Deichmann - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 37 (1944)
6. Donnelly - ibid., 25, 91 (1933)
7. Ellis C. - "The Chemistry of Synthetic Resins"
8. Guaracchi - "Enciclopedia di Chimica"
9. Jacobs Morris - "The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents"
10. Powers P. - "Synthetic Resins and Rubber"
11. Rosin J. - "Reagents chemicals and standards..."
12. Sassan, Norton y Foley - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 159 (1943)
13. Villavecchia - "Chimica analitica applicata ai principali prodotti industriali...."

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO:

CONTROL DEL PLASTICO

1. CANNELL T.G. - "Phenoplasts", N. Y. 1947
2. Simonds y Ellis - "Handbook of plastics"
3. THOMAS A. - "Mechanical Behavior of High Polymers"
4. Warburton B. - "Handbook of Engineering Plastics"

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO:

DISEÑO DE LA PLANTA PILOTO

1. Zadger - "Heat transfer and evaporation"
2. Zadger y McCabe - "Elements of chemical engineering"
3. Barron H. - "Modern Plastics"
4. Baseman H. - "Manufacturing processes"
5. Ball - "Making and moulding of plastics"
6. Boileau - "Le chauffage électrique"
7. Burk, Thompson, Waith y Williams - "Polymerization"
8. Butler - "Modern pumping and hydraulic machinery"
9. Carnall T.S. - "Phenoplasts"
10. Colyer - "Pumps and pumping machinery"
11. Croft - "Practical Heat"
12. Dalton W. - "La alquimia de las materias plásticas"
13. Davis L. - "Technology of plastics"
14. Dumas - "Traité de électricité industrielle"
15. Dunover - "La technique du vido"
16. Ellis C. - "The Chemistry of Synthetic Resins"
17. Ferrer R. - "Industrias del caucho y otras materias plásticas"
18. Fleck R. - "Plastics, scientific and technological"
19. Hanabrand - "Evaporating, condensing and cooling apparatus"
20. Hirsch - "Leaf pumps"
21. Houmink R. - "Chemie und technology der Kunststoffe"
22. Kausch G. - "Handbush der Künstlichen plastischen Massen"
23. Kava L. - "Production and properties of plastics"

24. Eling y Gordon - "Organic plastics"
25. Eling y Gordon - "Plastics"
26. Hark - "Physical Chemistry of High Polymeric Systems"
27. Hark y Raft - "High Polymeric Reactions"
28. Hason y Manning - "Technology of Plastics and Resins"
29. Haxson - "Plastics"
30. Hösch - "Vakuumtechnik im Laboratorium"
31. Monthard P. - "Phénoplastes", Paris 1947
32. Morrall (ed.) - "Synthetic Resins"
33. Mörtzsch - "Calor eléctrico"
34. Muth - "Chemistry and Technology of Plastics"
35. Plates - "Plastics in Industry"
36. Ramara P. - "Synthetic Resins and Rubber"
37. Riegel E.R. - "Chemical Machinery"
38. Sasso J. - "Plásticos de uso industrial"
39. Schak - "Industrial Heat Transfer"
40. Sinoda y Ellis - "Handbook of plastics"
41. Sinoda y Kigelow - "The New Plastics"
42. Spindin - "Modern Theory and Practice of Pumping"
43. Titterton G. - "Aircraft Material and Processes"
44. Ucha M. - "Cálculo de aparatos condensadores-refrigerantes"
45. Wagner - "Resinas artificiales"
46. Wakeman - "Chemistry of Commercial Plastics"
47. Walker, Lewis, McAdams y Gilliland - "Chemical Engineering"
48. Warburton B. - "Handbook of Engineering Plastics"
49. Winding y Haschig - "Plastics, Theory and Practice"

WFM

WFM