

ESTUDIO Y GENERALIDADES SOBRE PLASTIFICANTES

por el

DR. JOSÉ MARTÍNEZ DE LA OSSA

Un plastificante es una sustancia de baja volatilidad, añadida a un compuesto, como en el caso de los derivados de celulosa, para proporcionarle un aumento permanente de su flexibilidad. En el caso de ciertos plásticos, caucho sintético, etc., da lugar su empleo a determinadas propiedades, variación de su aspecto, suavidad, lisura, etc., además de otras propiedades específicas, resultado de la elección del agente plastificante. Flexibilidad igual a la del caucho se logra incorporando dichas sustancias a plásticos rígidos.

Durante la guerra pasada hubo necesidad de vinilo plastificado con buena flexibilidad a baja temperatura, y después de los esfuerzos realizados por la Office of the Quartermaster General and Industry para buscarlo, se eligió el tri, 2, etilexilfosfato, indicando a la C. C. C. Corporation lo fabricara. Fue introducido como Flexol TOF, distinto del Flexol 3 GH, sintetizado en 1936, y aunque poseía excelentes propiedades para ciertos empleos, como eran buena flexibilidad y gran resistencia a la extracción por aceite, no correspondió con lo que de él se esperaba, pues emigraba a la capa superior del plástico. Un plastificante no debe ser considerado como adecuado o no, pues puede ser bueno para ciertas aplicaciones y, en cambio, malo para otras (1).

Desde el descubrimiento de la acción plastificante del alcanfor por Hyatt (2), se han dirigido esfuerzos hacia el descubrimiento de plastificantes mejores para la nitrocelulosa, y todavía permanece siendo él como el material más adecuado en el caso de plástico de piroxilina.

La elección de un plastificante depende del uso a que va a ser destinado; muchas propiedades de su composición, distintas de las mecánicas, influyen en su selección. Por ejemplo, las lacas deben poseer flexibilidad y blandura, al mismo tiempo que han de adherirse a las superficies; capas protectoras de

tejidos requieren flexibilidad alta, pero deben tener resistencia a la acción de diversos agentes, como son el agua, fuego, luz solar, gasolina, alcohol o álcali. Las películas transparentes deben ser flexibles y tener alta fuerza de tensión, unida a alta constante dieléctrica e impermeabilidad.

PLASTIFICACION

El término plastificación indica algo más que conferir plasticidad; es reducción de fragilidad. A un número extenso de sustancias que posean este efecto se le denominó plastificantes (3). Los métodos de plastificación se pueden clasificar en dos categorías principales: plastificación externa e interna. El primero, indica la adición de ingredientes de modificación a las resinas o a sus soluciones, siendo casi ilimitada su aplicación. El segundo, incluye la modificación de las macromoléculas mismas y representa el medio ideal de empleo; su aplicación, por el contrario, es muy restringida.

Plastificación externa. — Al considerar la estructura molecular se pueden diferenciar los plastificantes en monoméricos y poliméricos, sirviendo como distinción para tal diferenciación su peso molecular. En cuanto a su compatibilidad con el material, se distingue:

- a) Sin hinchazón.
- b) Hinchazón intermicelar.
- c) Hinchazón intramicelar.

La no hinchazón está asociada a pobre solubilidad, y a tales plastificantes se les denominan a veces "extenders", variando su efecto de ablandamiento y tendencia a la exudación según temperatura y presión. La fuerza de interacción entre plastificante y polímero fué medida por R. F. Tuckett y E. M. Frith (4), quienes comprobaron que las inclinaciones de las curvas de viscosidad eran proporcionales a dichas fuerzas. La eficiencia de un agente de plastificación se puede expresar por la inferioridad de la temperatura de transición entre el sólido y el líquido y parece ser determinada por el tamaño y forma del plastificante.

E. Rideal (5) destacó que la propiedad plastificante del fosfato de tricesilo se explica por la destinsibilidad de la molécula de forma piramidal. Parece ser que los plastifican-

tes lineales originan alta flexibilidad o elasticidad, mientras que los tridimensionales tienen cierta tendencia a producir rigidez.

La teoría termodinámica convencional de la acción disolvente y la nueva que la suplementa, han sido manifestadas por Doolittle (6) con el objeto de dar una visión profunda del mecanismo de la plastificación externa. Un plastificante tipo disolvente permanece en la película, al evaporarse los disolventes, y al depender de su concentración y poder de solvencia, se opone a la agregación de las macromoléculas de resina. El hecho observado de que plastificantes relativamente poco solubles exuden se ha explicado por E. M. Frith y R. F. Tuckett (7).

La acción intermicelar se puede definir como la colocación de las moléculas del plastificante entre y alrededor de las micelas o macromoléculas.* Esta acción de disolución absorción es proporcional a la superficie y hace aumentar el volumen del polímero. Cuando las moléculas entran en el interior de las micelas o macromoléculas, el fenómeno se designa como hinchazón intramicelar.

Flexibilidad, gran elasticidad y tendencia a la emigración se relacionan con este tipo de hinchazón. La plastificación intramicelar es proporcional al volumen de las moléculas.

Plastificación interna.—En este método los grupos plastificantes permanecen fijos en las macromoléculas por medio de fuerzas primarias. No pueden separarse por lixiviación por contacto de un fluido o desaparecer por evaporación. La emigración a la superficie es imposible. La plastificación interna va acompañada del aspecto estructural que reduce las fuerzas inter o intramoleculares. El efecto de la estructura química de esta plastificación se discute por V. L. Simril (8). Es necesario tener conocimiento de la situación espacial e internuclear, así como de la colocación de las macromoléculas en la cadena, para poder explicar la relación entre la composición química y la movilidad interna.

Un método práctico de esta plastificación es la formación de heteropolímeros. Un compuesto de gran dureza o tenacidad se combina con otro componente de mejor flexibilidad en la macromolécula misma. La acción plastificante se explica por el aumento de movilidad en las macromoléculas, sirviendo

como medida el punto de ablandamiento. Polímeros de puntos de congelación relativamente altos (cloruro de polivinilo, resinas de ácido acrílico, polistireno) se plastifican internamente por co-polimerización con monómeros y dan como resultado polímeros de punto de congelación bajo.

Un método posterior de plastificación interna es posible por reacción química. Si los grupos acetilos en el acetato de polivinilo se sustituyen total o parcialmente por grupos acetales, el heteropolímero resultante muestra propiedades mecánicas diferentes.

Al elevar la temperatura aumenta la movilidad de las macromoléculas, facilitando la soltura de la ligazón que las une.

FUNDAMENTO Y RELACIÓN DE LOS MATERIALES EMPLEADOS

La pobre estabilidad a la humedad atmosférica, en plásticos de caseína, es debida a la presencia del agua en el material que interviene como plastificante, pudiéndosele sustituir por otro resistente al agua y no volátil. La resistencia a fluir o deslizarse de las moléculas polares grandes, parecidas a las de proteínas, es debido a fuerzas eléctricas que hacen separar las cadenas. Esto sugiere que un plastificante ideal para proteínas debe tener una constante dieléctrica alta. Cuanto mayor es la constante dieléctrica, tanto mayor es la tenacidad. Pocos compuestos existen que tengan constante dieléctrica elevada, igual o mayor que la del agua, siendo la suya igual a 80; sin embargo, ciertos plastificantes de proteínas, como las amidas de ácido hidroxilado, éteres de cianoalquilo de alcoholes polihídricos, trietanolamina, glicerina y formamida, parecen pertenecer a grupos de compuestos que tienen constante dieléctrica elevada. La principal función de un plastificante de proteína es la facilidad de fluir durante el moldeo (9).

Las propiedades que un plastificante imparte al cloruro de polivinilo dependen primordialmente de sus grupos funcionales. Los resultados indican que los más eficientes son los ésteres carboxílicos, y en cuanto a grupos solubilizantes, son de igual efectividad los grupos fosfatos. En general, los grupos acilos son superiores a los alquiles en cuanto a resistencias a la emigración. Los ésteres de ftalatos son mejores que los de sebacatos y fosfatos (10).

En cualquier sistema celulosa-plastificante existen tres tipos de atracción intermolecular: entre las moléculas del plastificante, entre las del polímero y entre el polímero y el plastificante. Las últimas han sido objeto de estudio por Frith (11), quien observó puede lograrse una medida comparativa de la compatibilidad a partir de la viscosidad específica de las soluciones del polímero en disolventes mezclados, que consta de plastificante y disolvente activo. Doolittle (6) midió también esta atracción a partir de la razón de disolución de la nitrocelulosa en diversos plastificantes.

Para el nitrato de celulosa, el alcanfor es el plastificante ideal, mientras que para lacas de nitrocelulosa y capas protectoras los que se usan generalmente son: el ftalato de dibutilo, fosfato de tricesilo y aceite de ricino. Para el acetato de celulosa, los ftalatos de dimetilo y dietilo, ftalato de glicol metilo, fosfato de trifenilo y triacetina. Para aplicaciones especiales se usan pequeñas cantidades de fosfato de tricloroetilo, sebacato de alquilo, sulfonamidoarilo, éteres de glicerinarilo y otros. Relación detallada de todos ellos, con sus incompatibilidades, aparecen en las citas (12, 13 y 14).

El ftalato de dibutilo y el de difenilo son, entre los demás, los mejores para la etilcelulosa; el primero, recomendado por ser buen disolvente y establece a la luz, al mismo tiempo que comunica gran flexibilidad a bajas concentraciones. El segundo, exhibe mejor flexibilidad, particularmente a concentraciones altas. El de dietilo se encontró que era mucho más volátil que lo conveniente para su uso (15).

El fosfato de tricesilo, dihexoato de triglicol, ftalato de dibutoxietilo y ftalato de dibutilo, tienen entre sus propiedades destacables su resistencia al agua, jabones, álcalis, alcoholes y su tenacidad mecánica, así como sus buenas propiedades dieléctricas (16).

Entre los materiales empleados para caucho sintético se encuentran (17): diversos tipos de hidrocarburos, resinas y polímeros, ésteres de ácidos dibásicos (ftalatos, adipatos, sebacatos succinatos, maleatos, pelargonatos, carbonatos), ésteres de ácidos monobásicos (benzoatos, ricinoleatos, estearatos, oleatos), ésteres de alcoholes dihidricos, ésteres de ácidos tribásicos, etc.

Poliésteres de peso molecular elevado y caucho-nitrilos son

los plastificantes útiles para las resinas de vinilo (18). Para los copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo lo más conocidos son los ésteres. Aquellos plastificantes que tienen bajo peso molecular, aun teniendo gran eficiencia plastificante y compatibilidad tienen el gran inconveniente de su volatilidad. Es necesario que posean un grupo solubilizante en la molécula para poseer baja volatilidad y buena compatibilidad. Ácidos polibásicos, como sebácico, ftálico y fosfórico dan lugar a plastificantes valiosos cuando se esterifican con alcoholes oc-tílicos. Esteres de ácidos monobásicos y etilenglicol son demasiado volátiles o insuficientemente incompatibles. La sustitución de polietilenglicoles por monoetilenglicoles eleva la compatibilidad y reduce la volatilidad. Plastificantes que tienen alta viscosidad producen pobre flexibilidad a temperatura baja. Esteres de ácido fosfórico se usan por su buena resistencia a la llama.

REQUISITOS

El uso de cualquier plastificante tiene tres finalidades básicas: lograr las propiedades deseadas en el artículo terminado, permitir al producto realizar su proceso y conservarlo en condiciones apropiadas para su utilización.

Se han hecho grandes mejoras en las propiedades de los plastificantes, entre ellas, estabilidad calórica, no volatilidad, resistencia a la extracción por aceite, flexibilidad a baja temperatura, propiedades eléctricas y dispersión característica, y es de esperar que, con los esfuerzos que se dirigen hacia un mejor resultado, continuarán con mayor intensidad en días sucesivos (1).

Las propiedades deseadas para los derivados de celulosa son:

- a) Baja volatilidad.
- b) Estabilidad al calor, luz, agua, reactivos, al menos con tan buena estabilidad como los derivados celulósicos mismos.
- c) Ausencia de color, olor y propiedades tóxicas.
- d) Obtener fácilmente y en grandes cantidades a bajo precio.

Para los plastificantes de caseína y otras proteínas, los requisitos necesarios son:

- a) Reblandecimiento adecuado con facilidad de fluir a

temperatura del moldeo, blandura y flexibilidad a temperatura atmosférica normal.

b) Compatibilidad con la proteína, dando lugar a material homogéneo, libre de cualquier tendencia a la exudación o a la eliminación por lixiviación durante el moldeo.

c) No dar volatilidad elevada, aun cuando se caliente el plástico.

d) Estabilidad al calor, luz, agua, reactivos.

e) Aptitud de enmascarar con efectividad los grupos hidrofílicos de proteínas o de actuar alternativamente, como vehículo o medio de reacción hacia los reactivos de endurecimiento (3).

En compuestos de cloruro de polivinilo son: compatibilidad, eficiencia plastificante, flexibilidad a baja temperatura, sensibilidad al agua, volatilidad y resistencia a la emigración. Estas seis características dependen directamente del plastificante; en cambio, la resistencia al calor o a la luz depende del estabilizador usado. Otros requisitos, como la inflamabilidad, olor, color, propiedades eléctricas y toxicidad se consideran secundarios (10).

K. K. Fligor y J. K. Sumner (19) consideran como requisitos para los plastificantes resinosos a partir de ácido sebácico los siguientes:

a) *Eficiencia plastificante*.—Este término se refiere a la aptitud de un material para plastificar y producir blandura o suavidad, con el fin de que el proceso sea más fácil o de mayor flexibilidad en el caso de plásticos elastoméricos. Esta propiedad es la más importante.

b) *Compatibilidad*.—Un material ha de ser compatible bajo todas las condiciones (especialmente temperatura).

c) *Permanecencia*.—El efecto beneficioso ha de persistir durante la vida útil del material.

d) *Resistencia al agua*.—Un plastificante debe ser estable y no extraíble, máxime cuando ha de encontrarse frecuentemente en contacto con ella.

e) *Inercia química*.—Es decir, estabilidad al ambiente durante el proceso, así como con los materiales que ha de ponerse en contacto durante su empleo, no acelerando su descomposición.

f) *Facilidad de Incorporación.*—En la fabricación existe un límite práctico, tiempo y temperatura, necesario para su incorporación.

g) *Inmunidad al olor.*—Cualquier plastificante con un olor desagradable sería rechazado en cualquier aplicación.

Otros requisitos son necesarios para cada caso especial.

CONDUCTA

Una de las más observadas en la etilcelulosa se exhibe en el caso del ftalato de dibutilo; cuando el contenido de él aumenta, la elongación y fuerza de tensión aumentan hasta un máximo relativamente bajo, sin aumento del reblandecimiento en la película.

Películas plastificadas con aceite de ricino poseen una flexibilidad y blandura nada usual, particularmente en concentración alta. El aceite es retenido al calentarlas, no cambiando sus propiedades, de donde se considera que es el plastificante ideal cuando se desee flexibilidad extrema.

El estudio de las elongaciones en las películas (considerando el efecto plastificante indicado) plastificadas con fosfato de tricesilo y de difenilo, ha resultado del todo similar con el del ftalato de dibutilo, mientras que con el estereato de n-butilo se nota una conducta del todo diferente (15).

El efecto de la temperatura y concentración sobre la rigidez de las resinas acetato-cloruro de vinilo se ha estudiado por Clarck y Berg (20). El valor empírico entre las mediciones rígida y no rígida es equivalente, con un módulo aparente de elasticidad de 135.000 libras por pulgada cuadrada, bajo las condiciones de prueba indicadas.

El estudio de tres plastificantes en plásticos de cloruro de polivinilo (fosfato de tricesilo, ftalato de dibutilo y sebacato de dibencilo) al vacío (21), entre 110-115°, demostró que los tres sufrían pérdidas, aproximadamente a la misma velocidad, indicando que las fuerzas físicas (Van der Waals) y las químicas (Valencia) han de incluirse en la plastificación de estas sustancias con el fosfato de tricresilo y seguramente con los otros dos; la constante de difusión disminuye rápidamente con la concentración del plastificante. Las fuerzas de Van der Waals entre el plastificante y el cloruro de polivinilo hacen plástico a éste, por

separación una de otras de sus moléculas, y cuando se separa el plastificante dichas fuerzas hacen unir estrechamente tales moléculas, haciendo difícil la permanencia del plastificante. Las constantes de difusión disminuyen con la concentración del plastificante. Parece indicado atribuir el resultado de esta disminución a una impenetrabilidad aumentada del plástico.

CLASIFICACION

Según A. v. Blom (3), los plastificantes se ordenan así:

a) Monómeros. b) Polímeros de condensación. y c) Polímeros de cadena recta.

A) *Monómeros*.—Son sustancias insolubles, actúan como lubricante entre las macromoléculas. En pequeñas cantidades aumentan la rigidez y el brillo. Como caso representativo puede citarse el estearato de cicloexanol y la parafina clorurada. Los plastificantes solubles dan exudación e imparten tendencia al deslizamiento en frío, observándose dicho efecto en las capas protectoras, por aumento de distensibilidad combinado con el de su fuerza de tensión.

Sustancias químicas relacionadas estrechamente se comportan con frecuencia de manera diferente. Así, los fosfatos aromáticos en las resinas de vinilo muestran un bajo poder de extracción por el aceite y pobre flexibilidad en frío; en cambio, los fosfatos alifáticos la muestran buena. El fosfato de tributilo es volátil aproximadamente a 100° C., mientras que el fosfato de tricresilo es prácticamente no volátil. La misma diferencia se observa en los ftalatos de dibutilo y diamilo.

Los ésteres de ácidos de cadena larga con alcoholes superiores pueden producir exudación intermicelar, como el adipato de dibutoxietilo o el sebacato de di-n-octilo. Este plastificante abre nuevas posibilidades en el campo de las lacas de nitrocelulosa.

B) *Polímeros de condensación*.—En los últimos años se han descubierto plastificantes muy valiosos entre los ácidos de cadena larga, derivados de alquilos, como son aquellos que proceden del ácido adípico y sebácico. Su acción consiste en un mayor ablandamiento de la película. Estos no son volátiles y compatibles con los compuestos mencionados antes y de excelente resistencia a la exposición atmosférica.

C) *Polímeros de cadenas rectas*.—Las fracciones molecu-

lares inferiores de un polímero polimolecular forman un plastificante natural, cuya acción se indica por la oblicuidad de la curva de distribución de masas. Existe evidencia de que modificadores poliméricos que poseen moléculas de cadenas largas, producen composiciones flexibles de buen ablandamiento, aun a baja temperatura, y solubilidad mutua que proporciona un aumento de deformabilidad. Entre ellos podemos citar los éteres polivino y ciertos poliacrilatos.

K. K. Fligor y J. K. Sumner, en un trabajo sobre plastificante a partir del ácido sebático, los clasifican en:

1.º Monoméricos (ejemplo de ello son los ésteres, amidas y otros). y 2.º Poliméricos (resinas alquídicas de urea-formaldehído y poliésteres lineales). Los primeros están caracterizados por la buena eficiencia, es decir, baja plasticidad comunicada a las resinas sintéticas y bajo módulo comunicado a los plásticos de vinilo, así como buena flexibilidad a baja temperatura y poca dureza de los compuestos que los contienen. Entre las desventajas se encuentran la no permanencia (volatilidad), poseer olores característicos, pobre resistencia a disolventes, aceites, gasolinas y de ser inflamables.

Las propiedades de los poliméricos son, en cierto sentido, complementarias de las anteriores. Así, muchos de ellos son permanentes al aceite y disolventes, resistentes a la gasolina, no inflamables, estables al calor y, además, no emigran.

Para el caucho sintético polar, numerosos autores lo han intentado agrupar en dos clases: disolventes y no disolventes. Esta clasificación es útil, pero inaplicable directamente al sistema del caucho vulcanizado, simplemente porque hay pocos disolventes para este material.

R. Houwink (16) los clasifica, desde el punto de vista técnico, en plastificantes del tipo disuelto (gelatinizadores), compatibles en cualquier proporción con los derivados celulósicos (dando lugar a veces al ablandamiento o asociación con tendencia a la viscosidad o pegosidad a temperaturas elevadas) y plastificantes no disolventes (ablandadores), que dan productos muy flexibles sin tendencia a tal viscosidad.

PROPIEDADES

Volatilidad.— Según Fordyce (12), la pérdida de plastificante puede ser de dos clases: una, rápida, debida a cantidad

excesiva y la segunda, una pérdida gradual, probablemente debida a la presión de vapor del compuesto o a la velocidad de difusión hacia la superficie. La pérdida rápida del plastificante indica la conducta indeseable en ciertos artículos, en los que aparecen alabeos y torceduras, quedando las superficies oscuras algo más brillantes a causa de dicha difusión.

Para determinar la volatilidad, existen diversos tipos de hornos especiales, de los cuales ha sido principalmente estudiado el propuesto por D. R. Rider y J. K. Sumner (22). En películas de etilcelulosa, con un 15 por 100 de contenido, se las coloca dentro del horno a 70° C. durante dos semanas, y posteriormente se las deja estar a 20° durante varios días con una humedad relativa del 50 por 100. El estearato de n-butilo se evapora más fácilmente que el ftalato de dibutilo, aunque últimamente se ha indicado que es éste el más volátil.

En resinas acetato-cloruro de vinilo, M. C. Reed ensayó diversos tipos de hornos, que resultaron insatisfactorios, a causa de la falta de uniformidad en la temperatura e inadecuada ventilación. Calculó datos sobre presión de vapor y velocidad de volatilización de la película, con un plastificante volátil y con otro que relativamente no lo era. La cantidad de aire requerida a una concentración baja del plastificante era sorprendente. Considerando que el plastificante tiene una presión de vapor de $1,6 \times 10,5$ de Hg. a 60° y evapora a una velocidad de 10,84 m² por hora se requería 1,56 minutos para un m.² de película, para saturar un m.³ de aire. El vapor del plastificante fué tomado en consideración y debía ser conservado por bajo del 20 por 100 de la saturación, para impedir que plastificantes volátiles fueran absorbidos por las películas que poseen los menos volátiles. Posteriormente, dicho autor, juntamente con J. Harding, y considerando el mismo tipo de resinas, indica que la pérdida de volatilidad está relacionada estrechamente con los puntos de ebullición de los plastificantes. De esta forma, uno que tenga un punto de ebullición por encima de 200° a 4 mm. de Hg. de presión tiene permanencia suficiente para la mayoría de las aplicaciones.

La separación del plastificante se realiza también por lixiviación, y la forma de verificarla es mediante un extractor Soxhlet con el disolvente adecuado para él; después se destila

al vacío. La técnica de la operación la describen J. Ryan, G. Watkins (23), Biggs y R. Erickon (24).

Acidez.—Es éste un factor importante, ya que se puede encontrar en el producto o se puede desarrollar durante su uso. La acidez puede determinarse por valoración directa. La mejor prueba es la que se realiza por medio del agua hirviente durante un número de horas. Los resultados se registran como cantidad de álcali requerido para neutralizar la acidez desarrollada durante la ebullición, y puede designarse como “estabilidad al agua hirviente” del plastificante. Compuestos que dan valores altos deben evitarse, especialmente aquellos que en su uso han de estar en contacto con el agua o expuestos a condiciones de humedad. No ha sido posible establecer una relación entre estos valores y el envejecimiento, excepto, en general, indicar que el plastificante que muestra un valor de acidez alto con el agua hirviente y apreciable solubilidad en ella es separado fácilmente de sus composiciones plastificadas durante el envejecimiento.

Índice de refracción.—Se determina por medio del retratómetro de Abbe a 25°. Los sólidos se determinan fundiéndolos a esta temperatura o las respectivas de fusión.

Peso específico y viscosidad.—En las resinas acetato-cloruro de vinilo, M. C. Reed (25) determina el peso específico por medio de un viscosímetro Saybolt Universal a 20°, y la mayoría de las determinaciones, a 1° y 40°. Los resultados se convierten en centipoises por la ecuación:

$$c p = \left(0.022 - \frac{1.8}{t} \right) 100 d$$

t = tiempo, en segundos
d = peso específico

Flexibilidad a baja temperatura.—Uno de los aparatos que se emplean es el de Clash y Berg (26). Consta de un artificio para aplicar una fuerza de torsión a una tira sumergida en un recipiente enfriado, y medir de esta forma el desvío o la inclinación.

Estabilidad calorífica.—Períodos largos en la calefacción a altas temperaturas producen oscurecimiento. Las piezas de tamaño adecuado se colocan sobre tiras de aluminio y se introducen en un horno a 160°. hasta que se desarrolla un color oscuro o gris oscuro.

Extracciones.—Uno de los métodos de extracción por el agua consiste simplemente en colocar un disco en una botella llena de agua de grifo y dejarlo estar unos días a baja temperatura (25°), llevándolo después a un horno durante tres horas a 60°, para hacer desaparecer el agua absorbida. Se deseca en un desecador con cloruro cálcico y se pesa.

La extracción por el aceite se hizo de forma similar, sólo que después hay que eliminarlo mediante éter de petróleo y secado posterior. No puede inferirse que la velocidad alta de extracción por el aceite vaya asociada a una velocidad baja de extracción por el agua.

Fuerza de impacto.—Se realiza mediante un aparato especial. Para lograr un plastificante de alta fuerza de impacto hay que seleccionarlo en un orden lineal o planar; para plásticos resistentes o duros, de baja resistencia al impacto, se requiere un plastificante con sus grupos activos en un orden tridimensional (27).

Compatibilidad.—Medidas directas de duración de las composiciones de ésteres de celulosa plastificados, se efectúan por el examen de las películas que contienen cantidades variables del plastificante a ensayar. Los valores se obtienen en películas de tamaño y grosor requeridos, expuestas a la acción del agua a 40° y 100°, en un horno. La etil celulosa es compatible, entre otros, con aceites (ya vegetales, como ricino, maíz, algodón, lino, soja, etc; ya minerales, como aceite refinado mineral, aceite lubricante, etc.); ácidos grasos y ésteres (ácidos de aceite de lino, oleico, ricinoleico, esteárico, oleato de butilo, estearato de diglicol, monoestearato de glicerilo). La compatibilidad de los plastificantes con los derivados de celulosa, según Key, es:

	Acetado	Nitrato	Eter etílico	Eter bencílico
Estearato de butilo	X	X	C	L
Alcanfor	X	C	C	C
Aceite de ricino	X	C	C	L
Ftalato de dibutilo	L	C	C	C
Ftalato de dietilo	C	C	C	C
Ftalato de dimetilo	C	C	C	C
Ftalato de dioctilo	X	C	C	C

	Acetato	Nitrato	Eter etilico	Eter bencílico
Tartrato de dibutilo	C	C	C	C
Triacetina	C	C	C	C
Fosfato de tricloroetilo	C	C	C	C
Fosfato de tricesilo	L	C	C	C
Fosfato de trifenilo	L	C	C	C

C==compatible. L==compatibilidad límite. X=no compatible.

Para la compatibilidad en resinas de acetato-cloruro de vinilo se requirió una prueba más sensible. La lámina se coloca sobre una superficie plana, poniendo un papel de fumar, que se presionaba con el dedo; cualquier evidencia de aceite en el papel indicaba que la lámina poseía exudación.

R. R. Lawrence y E. B. McIntyre destacan que la compatibilidad en los plastificantes para el cloruro de polivinilo se puede controlar por la presencia de grupos funcionales adecuados llamados a menudo grupos solubilizantes. El grupo ester carboxílico es quizá uno de los más fuertes; los oleatos y ricinoleatos son incompatibles, pero los ftalatos y sebacatos son miscibles en alta proporción. Mayor eficiencia plastificante puede obtenerse con moléculas cuyos grupos funcionales crecen con el mayor porcentaje de molécula total.

PROPORCION

Para requisitos técnicos, la proporción media de plastificantes en un compuesto de acetato de celulosa o de nitrato de celulosa es de 25-35 partes por 100, mientras que la etilcelulosa necesita algo menos. Los ésteres de celulosa de ácidos superiores, tales como propionico o butírico y éteres de radicales mayores, como bencilo de punto de fusión inferior y más blando que el acetato, necesitan menos plastificantes. El acetato-butirato comercial requiere sólo, aproximadamente, el 10 por 100 de plastificante para la mayoría de los casos. Esto se considera sea debido a la plastificación interna de las cadenas celulósicas, que son separadas por radicales más largos, con los que atacan en mayor proporción que en el acetato. Houwink ha destacado la analogía existente entre el efecto plastificante, de radi-

cales acilos de cadenas más largas, en los ésteres de celulosa superiores y el efecto lubricante de ácidos de cadenas más largas en las superficies sólidas.

La cantidad máxima depende de la conducta expresada a partir de la composición resultante Películas hechas con el 15 por 100 de plastificante pueden usarse como de utilidad en las lacas comunes; aquellas que tienen el 40 por 100 son de utilidad en capas protectoras más flexibles. (Per lon, 117, XI, 1951).

BIBLIOGRAFIA

- (1) W. A. Woodcock: *Ind Eng. Chem.*, 41 (1949).
- (2) Huatt: U. S., Patent 105.338 (1870).
- (3) A. v. Blom: "Organic Coatings", *Elsevier Publishing Co. Inc.* (1949).
- (4) *Chem. and Ind.*, 8 (1944), 413.
- (5) E. Rideal: *Trans. Faraday Soc.*, 32, 3 (1936).
- (6) *Ind. Eng. Chem.*, 36 (1944), 239.
- (7) *Nature*, 155 (1945), 164.
- (8) J. Polymes: *Sci.*, 2 (1947), 142.
- (9) R. Houwink: "Elastomers and Plastomers", *Els. Pub. Co. Inc.* (1949).
- (10) R. R. Lawrence y E. B. McIntyre: *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1948), 689.
- (11) *Trans. Farada y Soc.*, 41, 17-27, 90, 101 (1945).
- (12) C. R. Fordyce y L. W. A. Meyer: *Ind. Eng. Chem.*, 32 (1940), 1053.
- (13) Antwerfen: *Ind. Eng. Chem.*, 34 (1942), 68.
- (14) Clarck: *Chem. and Ind.*, 60 (1941), 225.
- (15) Shailer L. Bass y F. A. Kauppi: *Ind. Eng. Chem.*, 29 (1937), 678.
- (16) R. Houwink: "Elastomers and Plastomers", *Els. Pub. Co. Inc.* (1949).
- (17) Laverne E. Cheyney: *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949), 670.
- (18) M. C. Reed y J. Harding: *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949), 675.

- (19) K. K. Fligor y J. R. Sumner: *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945), 504.
 - (20) Clarck y Berg: *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945), 504.
 - (21) H. A. Liebhaufsky: *Ind. Eng. Chem.*, 34 (1942), 794.
 - (22) D. R. Rider y J. K. Sumner: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945), 730.
 - (23) J. Ryan y G. Watkins: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5 (1933), 191.
 - (24) B. Biggs y R. Erickson: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944), 93.
 - (25) M. C. Reed: *Ind. Eng. Chem.*, 35 (1943), 896.
 - (26) Clarck y Berg: *Ind. Eng. Chem.*, 35 (1942), 1218.
 - (27) W. E. Gloor y C. B. Gilbert: *Ind. Eng. Chem.*, 33 (1941), 597.
-

Contraindicaciones para la resección quirúrgica del frenillo del labio superior, por B. F. DEWELL. "Oral Hygiene", pág. 510; julio 1946.

La frecuente asociación de un abultado frenillo del labio superior con dientes incisivos centrales separados, ha conducido a menudo a un diagnóstico imperfecto, seguido de una resección quirúrgica innecesaria de un frenillo normal para la edad del paciente. Un conocimiento perfecto de las tendencias recesivas del desarrollo del frenillo y de las muchas otras causas de la separación de los dientes incisivos centrales conducirá a un plan de tratamiento razonable.

Los incisivos centrales hacen su erupción normalmente con un espacio entre ellos. La subsiguiente erupción de los incisivos laterales ejerce, por lo general, suficiente presión mesial en los incisivos centrales para efectuar el cierre del espacio y la atrofia de un frenillo abultado, si lo hubiere. Si los incisivos laterales dejan de cerrar el espacio, puede depender de los caninos, por regla general, para que efectúen esto cuando hagan su erupción. De esta manera, a menudo se puede considerar la preparación de los incisivos centrales como una condición relativamente normal hasta la edad de doce años.

La presión anormal de la lengua, el morder los labios, los dientes perdidos y la mala oclusión están entre las causas de la separación de los incisivos centrales. Cuando se corrigen, el frenillo tiende a reducirse, si está abultado, a medida que los incisivos centrales se ponen en contacto después de eliminarse la causa de la separación.

Si la presión intermitente que se produce distendiendo el labio superior causa isquemia y movimiento definido de la papila palatina o incisiva, se puede diagnosticar que el frenillo es anormal siempre que hayan sido eliminadas todas las otras causas posibles y que haya transcurrido suficiente tiempo para que las fuerzas normales del desarrollo se hagan sentir. Un frenillo anormal verdadero es una rara anomalía. Se aconseja precaución contra la resección quirúrgica en que no hagan distinciones.—J. FONT.