Aplicación de un MDOE en la optimización de la estabilidad térmica de un compuesto de poli cloruro de vinilo.

D. Yépez Padrón[1], H. Carrillo Rodriguez[2], F.J. García Rodriguez[3], J. Navarrete Damian[4], L. A. García Cerda[5]

[1, 2,3] Departamento de Ingeniería Industrial, Instituto Tecnológico de Celaya, Av. García Cubas 1200 Esquina Ignacio Borunda, Celaya, Guanajuato, México.

[4] Centro Regional De Equipo de Celaya, Diego arenas 901, Zona de Oro 1, Celaya, Guanajuato, México.

[5] Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo Coah., México

Área de participación: *Ingeniería Industrial*

Resumen

Se realizó la optimización de un compuesto de PVC por medio de la metodología del diseño de mezclas, la formula básica de un compuesto de PVC está conformada de diez aditivos, antes de plantear el diseño de mezclas se realizó un control del proceso de mezclado conjuntamente con un diseño factorial para filtrar los aditivos para su formulación. Los resultados muestran que solo cuatro aditivos están relacionados directamente con la estabilidad térmica en un compuesto de vinilo, en donde los lubricantes de la formula retardan la degradación del Policloruró de vinilo (Deshidrocloración), obteniendo una fórmula que satisface los requerimientos en las pruebas de reómetria y físico-mecánicas necesarias para la comercialización del producto.

Palabras Clave: *Policloruró de vinilo, Estabilidad térmica, Diseño de mezclas (MDOE).*

Abstract

For a formula that satisfies the requirements in testing and physical-mechanical Rheometry required for marketing the product. Optimizing a PVC compound through the mixture design methodology was performed, the basic formula of a PVC compound is composed of ten additives, to achieve the optimization of the formula was raised a Mixtures design of experiments, before to make MDEO a Factorial DEO was a filter to some factors that no are significatives. The results show that only four additives are directly related to the thermal stability of a vinyl compound, where lubricants and processing aids of the formula retard the degradation of polyvinyl chloride (dehydrochlorination).

Key Words: Polyvinyl chloride**,** Thermal stability, Mixtures design of experiments (MDOE)**.**

Introducción

La formulación típica de un compuesto de Policloruro de vinilo es de alrededor de 10 aditivos, las formulaciones deben de contener: estabilizadores térmicos, ayudas de proceso, modificadores de impacto, lubricantes internos y externos, cargas y protectores U.V., etc. Se debe de considerar que cualquier cambio en la composición afecta la formula, ocasionando que algunas fórmulas y métodos de producción se vuelvan obsoletos (Wypych, 2009).

El proceso de mezclado es una operación sencilla pero de gran importancia, de esta dependen los resultados obtenidos en la operación y el buen desempeño del producto en condiciones de Intemperismo, así como la maniobrabilidad de los productos para el fin al cual fueron destinados. El proceso de mezclado es llevado a cabo en tres etapas, en las cuales se analiza el material, se pesa y se mezcla en una turbo mezcladora Henschel. Posteriormente el material es puesto en reposo por un periodo de 16 horas, buscando que el material estabilice sus cadenas moleculares “Cross linking”, la prueba de estabilidad térmica es realizada en fase estática y fase dinámica.

Desde que los polímeros sintéticos comenzaron a emplearse, han interesado a todos los procesos, que desencadenados por la acción de factores externos (Calor, Condiciones ambientales, radiaciones, etc.) conducen al deterioro de su estructura (Tomaszewska, Sterzyñski, & Kazimierz, 2008). Los estabilizadores térmicos fueron desarrollados empíricamente por muchos años, sin un completo conocimiento de la química. La deshidrocloración del PVC forma secuencias de polienos conjugados, estos imparten un color no deseado al polímero cuando el número de dobles enlaces que contienen son suficientemente largos, generando cloros lábiles (Zwefel, Maier, & Schiller, 2009). La optimización del compuesto de vinilo se realizó en fase dinámica en un reómetro, en donde se reproduce de manera controlada la extrusión, las mezclas obtenidas de los diseños de experimentos durante la prueba de estabilidad térmica en el brabender deben de mantener el torque bajo y la estabilidad térmica por encima de los 28 minutos. Para llevar a cabo el planteamiento del diseño, se realizó un control del área de pesado con la calibración de los equipos y dispositivos de medición de la mezcladora, para garantizar los datos obtenidos.

En este trabajo se propone una formulación que aumentara la estabilidad térmica con las cantidades correctas de los aditivos, manteniendo la presión y amperaje con valores bajos en el proceso de extrusion tratando de ganar un rango mayor de operabilidad en el proceso.

Metodología

Para realizar el planteamiento del MDOE (Mixture Design of Experiment), es necesario el control de los procesos que conlleva la elaboración del compuesto, como se explicó en la sección anterior el proceso de mezclado se realiza en tres sencillas etapas:

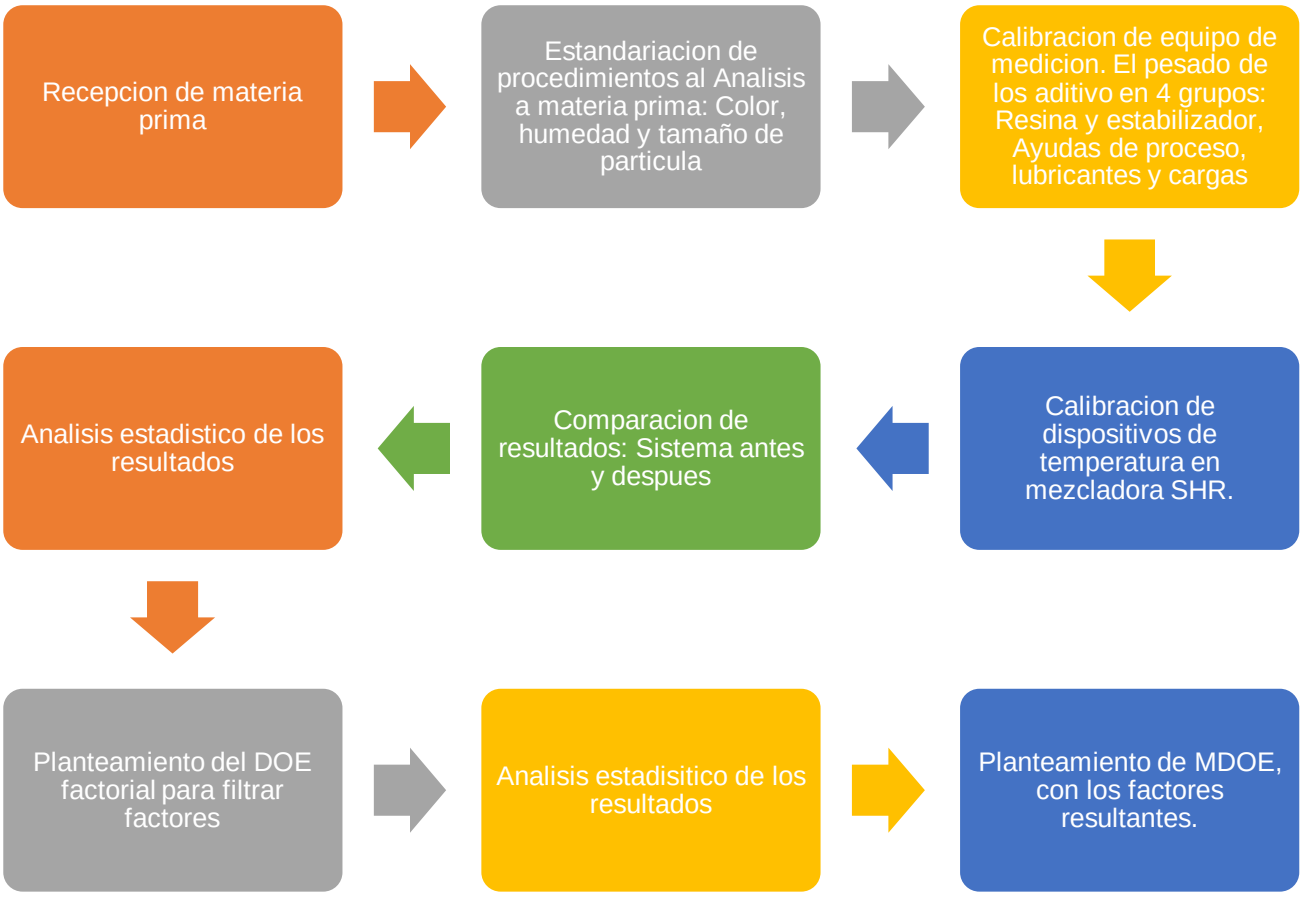


Figura 1 Metodología

Analisis de materia prima

El control de este proceso consiste en la estandarización de las pruebas realizadas a la materia prima; el color (X-Rite SP-62), el tamaño de partícula (AND HR-200) y la humedad (Adam PMB53) son las pruebas comúnmente realizadas así como el método de muestreo, estas pruebas son primordiales para el compuesto, con ellas se garantiza un compuesto con la compactación necesaria en el proceso de extruido, con estas pruebas se reducirá la formación de grumos y no se afectara el color del producto final.

Pesado

El pesado de los aditivos se lleva a cabo en cuatro grupos los cuales son adicionados al proceso de mezclado en sus respectivas temperaturas de proceso. El primer grupo a pesar es la resina de PVC ya que esta representa el 80% del volumen total del compuesto y el estabilizador térmico; El segundo grupo son las ayudas de proceso y el modificador de impacto, los cuales brindan la dureza al producto y promueven la correcta plastificación del compuesto de PVC, en general son acrílicos que hacen el procesado más suave, dando un mejor acabado y una fusión más rápida y temprana pero aumentando la viscosidad de la fusión (Rodriguez, 2014); El tercer grupo son el paquete de lubricantes, los lubricantes se utilizan para disminuir las fuerzas de fricción y reducir el desgaste de dos cuerpos que rozan entre sí. En la industria de transformación de plásticos es frecuente que en diferentes etapas del proceso del polímero aparezcan problemas como consecuencia de una fricción excesiva (Zwefel, Maier, & Schiller, 2009); Y por último se pesan las cargas y protectores Luz Ultravioleta, en este grupo solo se realiza el pesado del carbonato de calcio y del dióxido de titanio, la principal función del carbonato de calcio es la de minimizar el costo de la formulación aunque también brinda de otras cualidades al compuesto, en el caso del Bióxido de titanio este brinda principalmente el color y provee la protección contra la luz ultravioleta (Intemperismo) (Sanchez & Chirinos C., 2014). Para el control del área se realizó la calibración de la báscula (Adam PGL-20001) y medición de la incertidumbre.

Mezclado

El proceso de mezclado se lleva a cabo en dos velocidades, durante la primera velocidad a 1800 revoluciones por minuto (rpm) se realiza la adición de los aditivos a sus temperaturas de acción (Tabla 1) y la segunda velocidad a 2600 rpm inicia cuando todos los aditivos han sido agregados buscando un mezclado intenso para garantizar la homogeneidad del compuesto, para el control solo se tomó en cuenta la lectura enviada por el termopar, debido a que el proceso se realiza manualmente para esto solo se estableció una metodología para el proceso de adición y se controló la temperatura interna de la mezcladora Henschel (Figura 2).

Tabla 1 Temperaturas de adición

Aditivos	*Temperaturas de Proceso*
Resina de PVC 225-2 K=66	Inicio
Estabilizador Térmico	Inicio
Modificador de Impacto	75 °C
Ayuda de Proceso 1	75 °C
Ayuda de Proceso 2	75 °C
Cera Parafinica	65°C
Cera Polietilenica Oxidada	65 °C

Estearato de Calcio	65 °C
Carbonato de Calcio	85 °C
Bióxido de Titanio	85 °C

Figura 2 SHR experiment high speed mixer

DOE Factorial

Se llevó a cabo un diseño factorial 2^{9-5} (Tabla 2) con la finalidad de filtrar factores, debido a que una formula base se compone de 10 aditivos no es muy factible plantear un MDOE con demasiados factores, para el diseño factorial solo se incluyen 9 factores, una formulación es desarrollada en base al porciento de hule "PHR´s" (por sus siglas en ingles) de cada uno de los aditivos que la conforman y como en el caso de la resina de PVC esta es nuestra estructura vertebral del compuesto siempre se mantendrá con una relación de 100 PHR's (Tabla 3).

Tabla 2 Diseño factorial 2^{9-5}. Fuente Design Expert

Select	Std	Run	Factor 1 A:A	Factor 2 B:B	Factor 3 C:C	Factor 4 D:D	Factor 5 E:E	Factor 6 F:F	Factor 7 G:G	Factor 8 H:H	Factor 9 J:J	Response 1 R1
	1	3	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	
	2	7	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	
	3	15	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	
	4	13	1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	
	5	4	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	
	6	10	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	
	7	9	-1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	
	8	16	1.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	
	9	1	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	
	10	8	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	
	11	6	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	
	12	12	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	
	13	2	-1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	
	14	5	1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	
	15	11	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	
	16	14	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	

En la tabla anterior se muestra los niveles que tomaran los factores, el nivel de -1 se asignara para el valor más bajo y el nivel de +1 al más alto. Tomando el Factor A: Estabilizador; Factor B: Modificador de impacto; Factor C:

Ayuda de proceso 1; Factor D: Ayuda de proceso 2; Factor E: Cera Parafinica; Factor F: Cera polietilenica oxidada; Factor G: Estearato de calcio, Factor H: Carbonato de calcio; Factor J: Bióxido de titanio.

Tabla 3 Rangos de aplicación de los Aditivos compuesto de PVC.

	Phr's
Resina de PVC 225-2 K=66	100
Estabilizador	1-1.7
Modificador de Impacto	5-6
Ayuda de Proceso 1	0.5-1.5
Ayuda de Proceso 2	0.5-1.2
Cera Parafinica	0.8-1.3
Cera Polietilenica Oxidada	0.1-0.3
Estearato de Calcio	0.8-1.6
Carbonato de Calcio	4-12
Bióxido de Titanio	6-13

Una vez filtrados los factores de la etapa anterior, se procederá con el planteamiento del MDOE Simplex (Figura 2), en el cual solo se incluirán aquellos que resulten significativos. En la **Ec. (1)** se muestra de forma generalizada la ecuación de diseño de un experimento por mezclas.

$$\textbf{PHR´s Totales = 100 phr´s (Resina de PVC) + A+B+C+D+E+F+G+H+J} \quad \textbf{(1)}$$

Donde:

PHR´s Totales: Suma total de los Phr's de la formulación

A: Factor A, Estabilizador térmico

B: Factor B, Modificador de impacto

C: Factor C, Ayuda de proceso 1

D: Factor D, Ayuda de proceso 2

E: Factor E, Cera parafinica

F: Factor F, Cera polietilenica oxidada

G: Factor G, Estearato de calcio

H: Factor H, Carbonato de calcio

J: Factor J, Bióxido de titanio

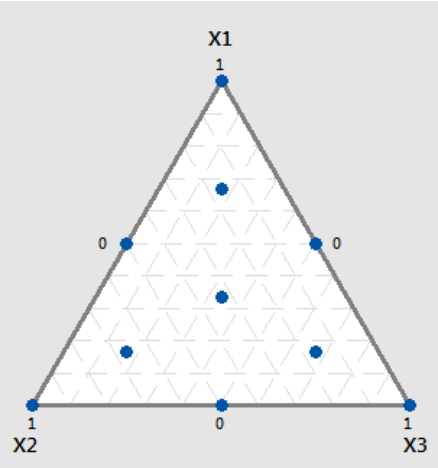


Figura 3 MDOE Simplex

En la figura 3 se muestra un diseño de experimentos por mezclas simples reticular aumentado, este incluye básicamente puntos en la frontera, pero si el experimentador desea hacer predicciones en el interior es recomendable agregar corridas en el interior.

Resultados y discusión

Para el control de las pruebas a materias primas se revisaron que los equipos se encontraran calibrados y que contaran con la resolución necesaria para el desarrollo de estas actividades, para el caso del método de muestreo quedo establecido dentro del procedimiento del laboratorio, el método desarrollado se realizara de manera sistemática, y además el muestreador se encuentra dentro de las especificaciones establecidas por la norma oficial mexicana NMX-Z-012-1-2-1987(MUESTRO PARA LA INSPECCIÓN POR ATRIBUTOS. PARTE 1: INFORMACIÓN GENERAL Y APLICACIONES).

Para el control del pesado de aditivos se verifico que el equipo contara con la resolución necesaria para llevar a cabo las mediciones, la medición de la incertidumbre y calibración de la báscula fueron llevados a cabo por Centro Regional De Equipos de Celaya, los cuales cuentan con las certificaciones necesarias para realizar la calibración de la báscula (# de informe CC-0230/14), en dicha calibración se detectó que la esquina superior derecha del instrumento de medición “Bascula” contaba con una medición de la incertidumbre de 891.7 gramos (Tabla 4), la estimación de la incertidumbre se realizó conforme a la norma MNX-CH-140-IMNC 2002 con un nivel de confianza del 95% , una vez detectada esta variación se llevó a cabo el del equipo “bascula” y su calibración en sitio (# de informe CC-0012/15).

Tabla 2 Medición de la incertidumbre con el error.

	Carga (g)		Lectura	Error	Incertidumbre
	Nominal	Corregida	(g)	(g)	± U (E) (g)
Error de indicación	2000	2000.000100	2000.0	0.0	89.2
	3260	3260.000572	3260.0	0.0	145.4
	6000	6000.000750	6000.0	0.0	267.5
	8000	8000.000850	7999.9	-0.1	365.7
	10700	10700.003770	10699.7	-0.3	477.1
	12000	12000.003800	11999.7	-0.3	535.1
	14960	14960.004292	14959.6	-0.4	667.0
	16000	16000.004450	15999.6	-0.4	713.4
	18000	18000.004550	17999.5	-0.5	802.6

	20000	20000.009600	19999.4	-0.6	891.7

En la tabla 4 se observa que conforme se aumenta el valor nominal la incertidumbre aumento, hasta alcanzar 891.7 gramos para un peso nominal de 20 kilógramos.

Tabla 3 Medición de la incertidumbre sin error

	Carga (g)		Lectura	Error	Incertidumbre
	Nominal	Corregida	(g)	(g)	± U (E) (g)
Erro de indicación	2000	2000.000100	1999.9	-0.1	0.1
	3260	3260.000572	3260.0	0.0	0.2
	6000	6000.000750	6000.0	0.0	0.2
	8000	8000.000850	7999.9	-0.1	0.3
	10700	10700.003770	10699.9	-0.1	0.3
	12000	12000.003800	12000.0	0.0	0.4
	14960	14960.004292	14960.0	0.0	0.5
	16000	16000.004450	15999.9	-0.1	0.5
	18000	18000.004550	18000.1	0.1	0.5
	20000	20000.009600	20000.1	0.1	0.6

La tabla 5 muestra que una vez realizado el ajuste y vuelto a calibrar el valor de la incertidumbre se encuentra en 0.6 gramos para un valor nominal de 20 kilogramos, por lo que se confirma que la báscula no generara algún error durante el pesado de aditivos.

Para la parte de la mezcladora se realizó una comparación entre el termopar que censa las temperaturas en el interior de la mezcladora y un termopar previamente calibrado, para llevar esto a cabo esta comparación se solicitó al personal de CRODE Celaya realizar un estudio de temperaturas (# de reporte CC-0001/15-R) y confirmar el error respecto a la temperatura mostrada en el display y la temperatura real del proceso, una vez se realizó el estudio se confirmó que el error de lecturas es mínimo por lo que se confirma que las lecturas mostradas en el display son las temperaturas reales del proceso.

Realizados los controles de cada uno de los procesos del área de mezclado se procedió a realizar una comparación de estabilidades térmicas (ATR 2120) entre el proceso anterior (Tabla 6) y posterior (Tabla 7), verificando que teniendo un control en el área se obtiene una mejor estabilidad térmica.

Tabla 4 Datos estabilidad térmica antes del control

Variable	*N*	*N**	*Media*	*MSE*	*Desv.Std.*	*Mínimo*	*Q1*	*Mediana*	*Q3*	*Máximo*
A-x	6	0	170.5	39.1	317.9	0.3	60.1	60.5	120.1	1440.1
A-D	6	0	1416.5	73.8	599.4	0.0	1065.5	1501.1	1920.3	2520.6

La tabla 6 muestra los datos estadísticos obtenidos de las seis muestras de retención, utilizadas para realizar la comparación entre el proceso anterior y posterior, en donde A-D representa la estabilidad térmica del compuesto en segundos.

Tabla 5 Datos estabilidad térmica después del control

Variable	*N*	*N**	*Media*	*MSE*	*Desv.Std.*	*Mínimo*	*Q1*	*Mediana*	*Q3*	*Máximo*
A-x	6	0	1.346	0.23	0.515	0.870	0.900	1.130	1.900	1.900
A-D	6	0	25.914	0.136	0.303	25.400	25.650	26.030	26.120	26.170

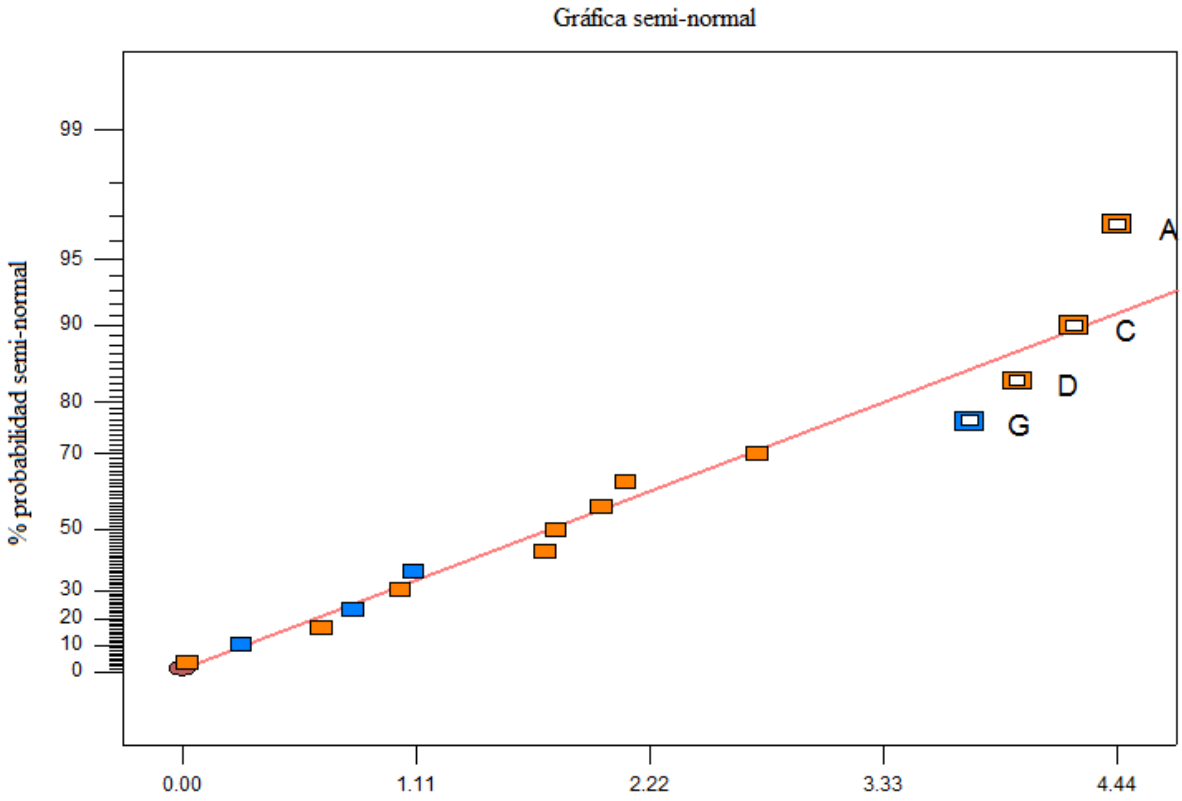
La tabla 7 muestra los resultado, en donde A-D representa la estabilidad térmica del compuesto en minutos, se realizaron seis muestras de retención para el caso de la comparación de cada uno de los escenarios, de las cuales se obtuvo una media de 1416.5 segundos (23.6 min) para el proceso anterior y de 1554.84 segundos (25.91 min) para el proceso en control.

Una vez realizado el control de las áreas se planteó el diseño factorial 2^{9-5}, con los resultados obtenidos de las pruebas de Estabilidad Térmica (Tabla 8).

Tabla 6 Resultados estabilidad térmica, diseño factorial. Fuente Design expert.

Select	Std	Run	Factor 1 A:A	Factor 2 B:B	Factor 3 C:C	Factor 4 D:D	Factor 5 E:E	Factor 6 F:F	Factor 7 G:G	Factor 8 H:H	Factor 9 J:J	Response 1 A-X	Response 2 A-D
	1	3	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.04	16.32
	2	7	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	1.8	18.07
	3	15	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.2	26.03
	4	13	1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	1	20.14
	5	4	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	0.5	21.07
	6	10	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	1.04	26.02
	7	9	-1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	0.46	17.5
	8	16	1.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.2	26.03
	9	1	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	1.02	17.58
	10	8	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.33	27.33
	11	6	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.00	1.12	17.56
	12	12	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	1.27	27.07
	13	2	-1.00	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	1.00	1.13	26.17
	14	5	1.00	-1.00	1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	1.63	27.4
	15	11	-1.00	1.00	1.00	1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	0.93	27.06
	16	14	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.6	32.77

En la tabla 8 se muestran los niveles de cada factor, así como el orden en que se realizaron las corridas, mostrando el valor de A-D correspondiente a cada una de ellas. Del planteamiento del diseño factorial es nuestro interés obtener la gráfica semi-normal obtenida en el Design expert, esta grafica muestra de manera los factores afectan la variable de respuesta en un porcentaje mayor (Grafica 1).



Grafica 1 Grafica semi-normal. Fuente Design expert.

Como se observa en la gráfica 1, los valores que se encuentran más alejados del origen, son aquellos factores que influencian de manera directa nuestra variable de respuesta y aquellos factores que se encuentran cercano a este, son aquellos que la influencia de una manera no-significativa. Una vez observada la gráfica de semi-normal, se analizan los resultados analizando los datos generados en el ANOVA (Tabla 9).

Tabla 7 ANOVA

Fuente	Suma de cuadrados	G.L	Media Cuadrática	Valor F	Valor p Prob.>F
Modelo	269.92	4	67.48	7.25	0.004
A-A	78.94	1	78.94	8.52	0.014
C-C	71.91	1	71.91	7.76	0.0177
D-D	63.04	1	63.04	6.8	0.0243
G-G	56.03	1	56.03	6.05	0.0317
Residuo	101.93	11	9.27		
Total	371.85	15			

De la tabla 9 se confirman los resultados obtenidos en la gráfica de semi-normal, como se puede observar en la tabla del ANOVA el valor P de los factores A, C, D y G se encuentran por debajo de 0.05, lo que significa que nuestra hipótesis nula es falsa, obteniendo que solo los factores por debajo del valor de p son significativos. Con estos resultados se plantea la ec. (2), para realizar el MDOE.

PHR´s Totales = 100 phr´s (Resina de PVC) + A+C+D+G (2)

Donde:

PHR´s Totales: Suma total de los Phr's de la formulación

A: Factor A, Estabilizador térmico

C: Factor C, Ayuda de proceso 1

D: Factor D, Ayuda de proceso 2

G: Factor G, Estearato de calcio

Trabajos a futuro

Plantear el diseño de mezclas, complementar los resultados de las pruebas de estabilidad térmica con los datos de tensión y elongación, Vicat, Intemperismo acelerado, Melt index, Heat revertion, Falling mass, Corner welding test.

Conclusiones

El objetivo del proyecto es la optimización de la estabilidad térmica, como se ha mostrado el control de las actividades aumento el tiempo de estabilidad en un 13 %, los pasos fundamentales fueron la calibración de la báscula, el estudio de temperaturas y el orden de pesado de aditivos de manera que se evite una contaminación entre las materias primas del compuesto, la comparación de sistemas actual vs controlado, demuestra un control eficiente del proceso.

Con el filtrado eficiente de los factores se establece que las materias primas del compuesto deben establecerse en un nivel óptimo para la obtención de una mezcla y su procesabilidad, en el filtrado de factores se descartaron aquellos que no generan algún cambio significativo en la variable de respuesta, con este estudio de factores el cual se incluirá en la norma mexicana se podrá enfatizar en un estudio acerca de la vida útil de los perfiles, por consiguiente de esta manera y al colocarse como un estándar se forzara a la competencia a garantizar la misma calidad. Se puede observar que la estabilidad térmica solo depende del: estabilizador térmico, ayudas de proceso y lubricante.

Referencias

Rodriguez, M. (2014). *Departamento de Ingenieria Quimica.* Obtenido de Universidad de Alicante: http://iq.ua.es/TPO/Tema2.pdf

Sanchez, N., & Chirinos C., J. J. (Julio de 2014). Estabilizantes Térmicos alternativos para el PVC. *Revista Iberoamericana de Polimeros., 15*.

Tomaszewska, J., Sterzyñski, T., & Kazimierz, P. (2008). The influence of the chamber temperature in the Brabender measuring mixer on the state of equilibrium of the torque of rigid poly(vinyl chloride). *Polimery*(53), 678-680.

Wypych, G. (2009). *PVC Formulary.* Toronto: ChemTec Publishing.

Zwefel, H., Maier, R. D., & Schiller, M. (2009). *Plastics Additives Handbook* (6th ed.). Munich: Hanser Publications.