

## **OPTIMIZACIÓN DE FORMULACIONES DE PVC FLEXIBLE: SISTEMA PLASTIFICANTE DOP-ESBO**

**Andrés Córdoba Uribe<sup>\*</sup>, Jorge A. Medina Perilla**

Centro de Investigación en Procesamiento de Polímeros (CIPP), Universidad de los Andes, Bogotá, Carrera 1 N° 18A 10, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: [and-cord@uniandes.edu.co](mailto:and-cord@uniandes.edu.co)

*Recibido: Octubre de 2008; Aceptado Enero de 2009*

### **RESUMEN**

Formulaciones de PVC flexible plastificadas con mezclas DOP-ESBO fueron preparadas y evaluadas experimentalmente con respecto a propiedades de procesamiento, mecánicas, térmicas y de permanencia. Un algoritmo de diseño computarizado fue construido para optimizar formulaciones de PVC flexible. El algoritmo fue probado utilizando los datos experimentales obtenidos y con el fin de obtener la formulación óptima para una aplicación específica (tubería flexible de uso médico). Un análisis comparativo de rendimiento de la formulación, bajo condiciones de carga típicas, de la aplicación específica, se llevó a cabo mediante simulación por elementos finitos.

**Palabras claves:** Plastificantes, PVC, DOP, ESBO, Optimización, Elementos Finitos.

### **ABSTRACT**

Flexible PVC formulations plasticized with DOP-ESBO blends were prepared, experimental evaluation of processing, mechanical, thermal and stability properties was carried out. A computerized design algorithm was constructed to optimize flexible PVC formulations. The algorithm was tested using the experimental data obtained in this study, and with the objective of obtaining the optimal formulation for a specific application (flexible tubing for medical application). A comparative analysis of the formulation performance, under typical load conditions, for that specific application, was carried out using finite element simulation.

**Keywords:** Plasticizer, PVC, DOP, ESBO, Optimization, Finite Element Analysis.

### **INTRODUCCIÓN**

La función principal de los plastificantes es mejorar la flexibilidad y la procesabilidad de los polímeros disminuyendo la temperatura de transición de segundo vítreo,  $T_g$ . Los plastificantes son resinas o líquidos de bajo peso molecular, que forman enlaces secundarios con las macromoléculas del polímero aumentando el volumen libre [1]. Por lo tanto, los plastificantes reducen los enlaces secundarios entre las cadenas del polímero y producen una mayor movilidad de las macromoléculas, lo cual resulta, en un material más fácilmente deformable. Por lo tanto, el proceso de plastificación requiere de la existencia de interacción molecular entre el polímero y el plastificante (compatibilidad) para que se pueda producir una composición homogénea y estable con una baja tendencia a la exudación del plastificante [2].

Aproximadamente 8 billones de libras (3,6 Toneladas) de plastificantes se consumen mundialmente. Alrededor del 85% de los plastificantes son utilizados en PVC flexible [3]. Los plastificantes más utilizados son esteres con pesos moleculares en el intervalo entre 300 a

600, viscosidades de 50 a 450 cp, temperaturas de evaporación por encima de los 200°C, y presiones de vapor de menos de 3,0 mm de mercurio, a 200°C [3].

Los plastificantes han sido tradicionalmente clasificados como “primarios” o “secundarios”, según las siguientes definiciones. Primarios: El plastificante usado en una mayor proporción en el sistema o mezcla plastificante para impartir las características de rendimiento deseadas en el producto terminado; aproximadamente el 50% de los requerimientos del mercado del PVC flexible pueden ser cumplidos con plastificantes primarios genéricos [3]. Secundarios: Estos son plastificantes que son utilizados en conjunto con un plastificante primario para impartir un requerimiento de rendimiento secundario, por ejemplo, mejorar los costos, las propiedades a baja temperatura, las propiedades de permanecía y la resistencia a la deformación [3].

El PVC flexible es utilizado ampliamente debido a su bajo costo, durabilidad, y versatilidad con respecto a su fabricación, modificación de propiedades, y utilización final. El plastificante es el ingrediente de las formulaciones flexibles que más influencia la optimización de la relación costo/rendimiento [3]. El DOP es el plastificante estándar, utilizado generalmente como parámetro de comparación para los otros plastificantes [3]. Por lo tanto el costo adicional de otro plastificante diferente al DOP debe justificarse mediante las propiedades de rendimiento secundarias a las cuales contribuye. En muchos casos, las mezclas de DOP con otros plastificantes logran los requerimientos óptimos de costo/rendimiento [3]. La comparación, diseño y optimización de sistemas o mezclas de plastificantes puede ser eficientemente investigada mediante análisis computarizados de una base de datos de propiedades de rendimiento de diferentes plastificantes [3].

La compatibilidad de los plastificantes en PVC es difícil de predecir y medir cuantitativamente. Sin embargo, la capacidad de solvatación está directamente relacionadas a las fuerzas de interacción polímero-plastificante [3]. En un sistema de PVC flexible existen dos tipos de interacciones entre las moléculas del sistema, las interacciones plastificante-PVC se denominan heterocontactos y las interacciones plastificante-plastificante o resina-resina se denominan homocontactos. Cuando se aumenta el contenido de plastificante en una formulación de PVC flexible se produce un aumento en la movilidad de la mezcla debido al incremento de los homocontactos plastificante-plastificante, esto causa un aumento de los efectos entrópicos en la mezcla [4]. Existe una concentración crítica de plastificante hasta la cual este se encuentra anclado principalmente por fuerzas de heterocontactos predominantes

en los dominios internos de la matriz polimérica amorfía. A partir de dicha concentración crítica el plastificante ya ha consumido todas las posibilidades de interacción dentro de la matriz de PVC amorfio, sin embargo el plastificante continuara penetrando los dominios, pero ahora mediante homocontactos plastificante-plastificante [4]; los cuales contribuyen por su gran movilidad a un aumento en la entropía de la mezcla. Por lo tanto, a medida que se aumenta la cantidad de plastificante se incrementa más el carácter heterogéneo de la mezcla [4].

El uso de aditivos estabilizantes, los cuales caen en varias clases de compuestos químicos, es un requisito para proteger el PVC de los efectos adversos del calor, la luz, y factores mecánicos, químicos, biológicos y atmosféricos que durante el procesamiento y durante el uso de los productos finales, deterioran las propiedades y el aspecto del material. Un aspecto distintivo de las soluciones actuales al problema de la estabilización del PVC es que se centran en incrementar la estabilidad intrínseca del polímero mediante la ayuda de aditivos químicos [5]. A nivel molecular los objetivos de la estabilización del PVC son a) la eliminación del efecto catalítico de varios agentes activos ( $O_2$ , HCl, etc.) en la degradación térmica del polímero, b) la reducción de la velocidad de pérdida de cloro, incrementando la estabilidad intrínseca del polímero, mediante una interacción química del PVC con los aditivos estabilizantes, lo cual tiene como resultado una retardación en la decoloración del PVC [5]. El reemplazo de átomos de cloro inestables por grupos térmicamente más estables es una de las formas de estabilización más discutidas en la literatura. La habilidad de un numero de estabilizantes metálicos (carboxilatos metálicos, compuestos orgánicos de estaño) de inhibir la eliminación de ácido clorhídrico del polímero ha sido asociada con su habilidad de reemplazar los átomos inestables de cloro y, por lo tanto, de reducir el número de puntos potenciales para la iniciación de la perdida de cloro [5]. La reacción de intercambio del cloro alílico por el grupo éster de los estabilizantes metálicos previene la propagación de las secuencias de polienos y, por lo tanto, la decoloración [6].

La pérdida de los plastificantes (u otros aditivos) desde un material polimérico es un proceso complejo, que incluye tres procesos físicos: 1. La difusión de los aditivos a la superficie, 2. El transporte a través de la interfacie, y 3. La pérdida del aditivo desde la superficie hacia el medio circundante. El mecanismo de la pérdida de aditivos dependerá de cuál de estos procesos sea el controlante [7]. La pérdida del aditivo de la superficie del polímero hacia el ambiente circundante puede ocurrir mediante tres procesos específicos:

**1) Evaporación:** Proceso en el cual el plastificante se transporta hacia un medio circundante gaseoso (generalmente aire),

**2) Extracción:** Proceso en el cual el plastificante se transporta hacia un medio líquido,

**3) Migración:** Proceso en el cual, el plastificante, en contacto directo con la superficie de otro material polimérico, migra hacia dicho material.

Los aditivos de bajo peso molecular frecuentemente poseen una alta movilidad en los materiales plásticos y, en contraste a las macromoléculas, son capaces de migrar desde el material de empaque hacia el producto empacado [8]. Algunos de estos aditivos, capaces de migrar, pueden afectar la calidad del producto empacado, lo cual se presenta en cambios determinables sensorialmente (olor y/o sabor) o por síntomas toxicológicos debidos a la ingestión. El PVC es usado en muchos países como material para fabricación de empaques para alimentos. Métodos como el cambio de peso, determinación del índice de peróxido, y espectroscopia FTIR han sido utilizados para investigar la migración de los aditivos de PVC flexible (plastificantes y estabilizantes) en simuladores de alimentos [8].

El progreso en la creación y utilización de materiales poliméricos tienen un lado negativo debido a la gran inflamabilidad de la mayoría de los polímeros. Esto aumenta el peligro de ignición lo cual hace necesario disminuir la combustibilidad de los polímeros, así como la toxicidad de sus productos de incineración [10]. Estos pueden ser generados en el caso de incendios, así como en los procesos de incineración de residuos plásticos. Este problema es especialmente relevante para el PVC, ya que es ampliamente utilizado en la producción de artículos de consumo masivo. Durante la incineración de materiales basados en PVC se forman varios productos clorados, que son peligrosos contaminantes ambientales [10]. La composición y la cantidad de productos peligrosos generados depende de la estructura molecular de los componentes de los materiales de PVC, en particular del tipo de plastificante utilizado [10]. Por lo tanto el problema de la estimación de la influencia del plastificante en la composición de los productos de incineración del PVC flexible es de gran interés científico y práctico.

Los ésteres de ácidos grasos son ampliamente utilizados como lubricantes/plastificantes y como estabilizantes secundarios para polímeros clorados [2]. Comúnmente son utilizados en conjunto con estabilizantes primarios (jabones metálicos), antioxidantes y otros aditivos, y pueden funcionar como lubricantes durante el procesamiento. Los más importantes de estos plastificantes son el aceite epoxidado de soya (ESBO) y el aceite de

linaza epoxidado (ELO).

Los aceites epoxidados son utilizados en diversas aplicaciones médicas y alimentarias. Debido a su baja volatilidad, y a que confiere buena flexibilidad a bajas temperaturas, se recomienda para materiales plásticos usados en el interior de vehículos [1, 2]. Además tienen muy buena aceptación en la fabricación de calzado, empaquetadura para refrigeradores y ventanas, baldosas para pisos, productos espumados, juguetes, mangueras, películas plásticas, entre otros [1]. Los compuestos de PVC frecuentemente contienen entre 1 y 40 *pcr* de aceites epoxidado [2], en donde el *pcr* se define como:

$$pcr = \frac{100 \cdot \text{fracciónmásica}}{(1 - \text{fracciónmásica})}$$

La miscibilidad (compatibilidad) del sistema de PVC con aceite de soya epoxidado (ESBO) ha sido estudiada mediante la técnica de cromatografía de gases inversa. Los parámetros de interacción ? han sido reportados para todo el intervalo de composiciones y en el intervalo de temperaturas 90-110°C [12]. Ha sido demostrado que los parámetros de solubilidad dependen de la temperatura y de la concentración de plastificante. Los valores del parámetro de interacción ? son negativos o positivos, pero con valores pequeños, hasta concentraciones de ESBO de 67 *pcr*, lo cual indica una alta compatibilidad del ESBO y el PVC en este intervalo de composiciones [12]. Sin embargo, a partir de dicha concentración el parámetro de interacción comienza a aumentar y en 233 *pcr* excede el valor 0,50, que es considerado el límite de compatibilidad [12]. A esta alta concentración de ESBO, gran parte del plastificante se encuentra en un estado de alta movilidad, ya que la mayoría de las interacciones son con otras moléculas de plastificante y no “anclado” mediante interacciones con las moléculas de PVC. Las interacciones plastificante-PVC más importantes que pueden ocurrir en el caso del ESBO son enlaces de hidrógeno entre los grupos Cl-C-H del PVC con los grupos carbonilo del ESBO [12]. La presencia de otros tipos de interacciones, como interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno con los β-hidrógenos del PVC, no pueden ser excluidos pero son de menor importancia [12].

Los compuestos epoxidados son bien conocidos como estabilizantes no metálicos para el PVC, su actividad esta esencialmente relacionada con la cantidad de oxígeno oxirano. Generalmente se les denomina estabilizantes secundarios utilizados para aumentar la efectividad de los jabones metálicos, actúan como receptores para el ácido clorhídrico

liberado y retardan la decoloración [13-15].

Los plastificantes utilizados actualmente para preparar formulaciones de PVC flexible han sido utilizados durante décadas. Sin embargo este conocimiento se ha desarrollado dentro de industrias productoras de aditivos o procesadores de PVC y por lo general es conocimiento heurístico. Los estudios de carácter científico son recientes y están en pleno desarrollo. Los aspectos de seguridad sanitaria y ambiental del PVC flexible reciben especial atención actualmente. También la aplicación de nuevas técnicas de caracterización y evaluación, no disponibles en el momento en que se produjeron por primera vez estos desarrollos, están siendo aplicadas a los compuestos de PVC flexible. El objetivo general de este trabajo es construir un sistema de optimización del sistema plastificante para formulaciones de PVC flexible. Como sistema modelo para el desarrollo del sistema de optimización se seleccionó como sistema plastificante DOP/ESBO. El DOP, por ser el plastificante estándar y el ESBO debido a que es un buen representante de los plastificantes Especiales. La recopilación de los datos de caracterización de los compuestos de PVC plastificado se llevó a cabo mediante las técnicas que se reportan en la literatura actual.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Materiales**

- Resina PVC K67 (450 PETCO);
- Epoxán 2486S: aceite vegetal epoxidado de soya (ESBO). Viscosidad a 25°C: 600 mPa.s;
- Plastilón 406 DOP: éster ftalato de dioctilo. Viscosidad a 25°C: 75 mPa s;
- Ácido Esteárico 100-379;
- Anestab 763 BC: Estabilizador de Bario-Cadmio.

Todos los materiales fueron donados por *Andercol S.A.* y utilizados como fueron recibidos.

Evaluación Experimental del sistema plastificante. Las formulaciones de PVC flexible se evaluarán mediante un diseño experimental de dos factores no balanceado. El factor 1 es la cantidad de plastificante en la formulación y consta tres niveles. El segundo factor es la relación ESBO/DOP y consta de cuatro niveles (véase la Tabla 1). Los resultados se evalúan mediante un análisis de varianza de dos factores no balanceado.

**Procesamiento: Reometría de torsión.** Los componentes de la formulación se mezclan

en un mezclador interno que consta de dos amasadores (*Brabender PLE 331*) a 32 rpm a una temperatura entre 150 y 180°C, durante el tiempo necesario para que la torsión se estabilice. Los lotes alimentados al mezclador fueron de aproximadamente 50 gramos. La torsión se midió y gravo durante todo el tiempo de procesamiento. Luego la mezcla se pulverizó en un molino de aspas. Normas de Referencia: ASTM D-2396 y ASTM D-2538.

Tabla 1. Formulaciones de PVC plastificado con DOP-aceite epoxidado que serán evaluadas.

<b>Factor 1: Contenido total de plastificante</b>	<b>N.1 20 pcr</b>	<b>N.2 40 pcr</b>	<b>N.3 60 pcr</b>
<b>Factor 2: ESBO/DOP</b>			
N.1: 0	(20,0)	(40,0)	(60,0)
N.2: 0,2	(20,0,2)	(40,0,2)	(60,0,2)
N.3: 0,6	(20,0,6)	(40,0,6)	(60,0,6)
N.4: 1	(20,1)	(40,1)	(60,1)

**Elaboración de las probetas.** La mezcla molida se moldea por compresión, en una prensa entre 150 y 170°C durante 8 minutos, aplicando 21,07 MPa de presión durante el último minuto, luego se deja enfriar a 25°C sin eliminar la presión. Además del plastificante las formulaciones tendrán 1 *pcr* de Ba/Cd como estabilizador metálico y 1 *pcr* de ácido esteárico como lubricante.

**Dureza.** La prueba se realizó de acuerdo con la norma ASTM D2240 en un durómetro marca *Zwick*. Se realizaron mediciones en tres puntos de la probeta por cada lado. Esta prueba se realizó a una temperatura ambiente de 23°C y 50% de humedad relativa.

**Prueba de tensión.** La prueba de tensión se realizó de acuerdo con la norma técnica ASTM D638 (Probeta tipo 1) en una maquina *Instron 5586* utilizando un extensómetro de 50 mm, a una velocidad de 50 mm/min. Esta prueba se realizó a una temperatura ambiente de 23°C y 50% de humedad relativa.

**Volatilización.** Procedimiento según la norma NTC3258, método de adsorción en carbón activado por contacto directo. Probetas circulares de 50 mm de diámetro y 0,27 mm de espesor. El porcentaje de volatilizado se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$\% \text{ volatilizado} = \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

**Extracción.** Probetas circulares de 50 mm de diámetro. Las probetas se sumergen en el disolvente (aceite vegetal y agua) durante 24 horas a temperatura ambiente. Se cuantifica la pérdida de peso de la probeta:

$$\text{Adsorción} = - \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

$$\text{Migración} = \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

**Análisis termogravimétrico (TGA y DTGA).** Las pruebas se llevaron a cabo en un instrumento *NETZSCH STA 409 PC/PG*, con un flujo de nitrógeno de 60 mL/min. Las muestras se estudiaron en el intervalo de temperatura 23-550°C, con un programa de calentamiento de 10 grados/min.

**Calorimetría diferencial de barrido (DSC y DDSC).** El análisis térmico diferencial se llevó a cabo utilizando un calorímetro diferencial 2910 TA Instruments. Las temperaturas de transición se estudiaron en el intervalo de -140 a 70°C, y se calcularon a partir de los datos obtenidos del segundo ciclo de calentamiento.

Algoritmo de diseño y optimización de formulaciones de PVC flexible. La necesidad de métodos computarizados para analizar y optimizar sistemas plastificantes ha sido expresada en la literatura [3]. Sin embargo, este tipo de análisis computarizado de los datos, no ha sido previamente reportado, en la literatura indexada. El algoritmo de optimización de formulaciones de PVC flexible que se presenta a continuación es una herramienta para sistematizar el análisis y la selección del sistema plastificante en el PVC flexible. El algoritmo resulta útil tanto para el análisis de los datos experimentales obtenidos en este estudio, pero también puede ser aplicado para resolver problemas de diseño y optimización de formulaciones en la industria de procesamiento del PVC flexible. El algoritmo permite al usuario definir sus prioridades y necesidades mediante parámetros de ponderación de fácil interpretación.

Partiendo de los datos experimentales obtenidos en este estudio, se construyó un algoritmo de selección de formulaciones óptimas, según criterios de procesabilidad, estabilidad térmica y homogeneidad. El algoritmo permite el diseño de las formulaciones óptimas, pero conservando en la mayor medida posible las propiedades mecánicas ya definidas en la formulación de propósito general. Los datos experimentales discretos para cada propiedad  $i$  se convierten en una función continua mediante una interpolación de orden

uno:

$$f_i(x, y) = \text{Interpolación} \left( \left\{ \{r_1, x_1, y_1\}, \{r_j, x_j, y_j\}, \dots, \{r_n, x_n, y_n\} \right\} \right)(x, y) \quad (1)$$

donde  $r$  es la respuesta de la propiedad,  $x$  el *pcr* de plastificante en la formulación, e  $y$  el porcentaje de ESBO en el contenido total de plastificante.

Con respecto a la variable  $x$  se han tomado únicamente los términos lineales, eliminando los de mayor orden. Las funciones de propiedades  $f_i(x, y)$  se dividen en dos grupos principales m y p. En el grupo m están las propiedades mecánicas y en el grupo p se agrupan las propiedades de procesamiento, térmicas, de estabilidad y homogeneidad. Para cada una de las funciones del grupo m se define la siguiente función, que tiene la propiedad de estar acotada entre 0 y 1:

$$M_i = \frac{|f_i^m(x, y) - f_i^m(X_k, 0)|}{\text{Max}(|f_i^m(x, y) - f_i^m(X_k, 0)|)} \quad (2)$$

$X_k \rightarrow \text{pcr de DOP para la aplicación } k$

$M_i$  representa la desviación (acotada entre 0 y 1) de una propiedad mecánica del valor típico en una aplicación específica. Para facilidad de utilización del algoritmo la aplicación se define por el contenido típico de DOP, en dicha aplicación cuando se utiliza DOP como único plastificante en la formulación. Para las demás propiedades la función se acota como se muestra a continuación

$$P_i = \frac{f_i^p(x, y) - \text{Min}(f_i^p(x, y))}{\text{Max}(f_i^p(x, y)) - \text{Min}(f_i^p(x, y))} \quad (3)$$

En la Figura 1 se muestran los gráficos de contorno de las funciones  $M_i$  y  $P_i$ .

Con una combinación lineal de las funciones de propiedades acotadas se define la función objetivo para el algoritmo de optimización,

$$F(x, y) = \Lambda \sum_{f^m} a_i M_i + \sum_n \Omega_k \sum_{f^p} \beta_i P_i^n \quad (4)$$

donde  $\Lambda, a_i, \Omega_k, \beta_i$  son factores de ponderación que se definen según la importancia que cada propiedad del material tenga en la aplicación específica para la cual se requiere y el superíndice n representa las diferentes categorías de propiedades “no mecánicas”

(procesamiento, permanencia, estabilidad, térmicas). Además se deben cumplir las restricciones

$$\Lambda \sum_{f^m} \mathbf{a}_i + \sum_n \Omega_k \sum_{f^{p^n}} \mathbf{b}_i = 1$$
$$20 \leq x \leq 60 \quad (5)$$

$$60 \leq y \leq 100$$

La forma como ha sido planteada la función objetivo hace que deba minimizarse para obtener la “mejor” formulación. Puede verse que al minimizar la función objetivo se estará minimizando el cambio en las propiedades mecánicas respecto a las de una formulación conocida. Respecto a las propiedades de procesamiento deben minimizarse para que los costos de procesamiento sean menores. Las propiedades de permanencia también se han calculado de forma tal que se minimización signifique un plastificante con mejor permanencia en el compuesto flexible de PVC. La velocidad de degradación también debe minimizarse para que el compuesto pueda soportar mayores tiempos de residencia en el procesamiento, mejor resistencia a altas temperaturas durante el procesamiento y en la aplicación; y para que la velocidad de liberación de ácido clorhídrico durante procesos de incineración sea menor. Respecto a la temperatura de transición vítrea, su minimización hace que el compuesto conserve mejor sus propiedades mecánicas a bajas temperaturas, característica muy importante cuando el producto va a ser refrigerado durante la aplicación (empaqueamiento de alimentos, aplicaciones médicas). El ancho de banda de la transición vítrea ha sido utilizado como una medida de la homogeneidad de los compuestos de PVC flexible. Un menor ancho de banda se relaciona con un compuesto más homogéneo, donde las transiciones térmicas se definen mejor. La implementación y puesta en marcha de las bases de datos de propiedades y del algoritmo de optimización se llevó a cabo en el programa *Mathematica*® 6 de *Wolfram Research*.

## RESULTADOS

**Propiedades de procesamiento.** En la Tabla 2 se muestran las temperaturas a las cuales fueron procesadas las formulaciones con distinto contenido de plastificante. El intervalo de temperaturas fue seleccionado de acuerdo con lo reportado en la literatura para procesamiento de PVC flexible; y de forma tal que los tiempos de residencia en el reómetro de torque estuvieran en la misma escala, y fueran comparables, para todas las formulaciones.

Los componentes de las formulaciones fueron adicionados directamente en el reómetro de torque, sin llevar a cabo un “*dry blending*” previo. Por lo tanto los parámetros de procesabilidad reportados incluyen el proceso completo de gelificación.

Tabla 2. Temperatura de procesamiento para las diferentes aplicaciones estudiadas.

<i>Cantidad de plastificante en la formulación (pcr)</i>	<i>Temperatura de procesamiento (°C)</i>
20	170
40	160
60	150

Durante el procesamiento, por cualquier ruta, del PVC flexible la mezcla inicial de partículas de PVC en el plastificante líquido, pasa por dos procesos, la gelificación y la fusión. Durante el proceso de gelificación, el plastificante es absorbido por las partículas de PVC y se difunde a través de ellas, hinchándolas. En el reómetro de torque este es un proceso complejo de transporte de momento, calor y masa. Inicialmente la suspensión de partículas de PVC en el plastificante, se comportará como algún tipo de fluido no-*Newtoniano*. Los amasadores del reómetro suministran momento, mediante fuerzas viscosas y aceleraciones; y calor mediante procesos difusivos y convectivos. Cada partícula de PVC tendrá a su alrededor un fluido con un campo de velocidades y flujos de calor definidos por dichos fenómenos de transporte. Este campo de velocidades producirá un transporte convectivo de masa de plastificante y calor hacia la superficie de las partículas de PVC. Una vez en la superficie el plastificante penetra la partícula de PVC mediante un proceso de difusión. Sin embargo, rápidamente este proceso se vuelve aun más complejo, a medida que las partículas de PVC se gelifican y comienza a formarse una fase sólida predominante; esto se ve reflejado en un incremento rápido en el torque. El material ya no responde al esfuerzo aplicado por los tornillos de forma principalmente disipativa, sí no que responde cada vez más de forma elástica. Cuando se alcanza la torsión máxima, la estructura de la mezcla inicial ha desaparecido y se ha formado la estructura de típica de un sólido viscoelástico. Finalmente este estado sólido se funde, mientras continua la homogenización del material hasta alcanzar el estado final totalmente uniforme, caracterizado por una viscosidad estable.

Un análisis de varianza de dos factores, llevado a cabo, demostró que con un nivel de significancia del 95% se puede afirmar que los dos factores y su interacción tienen un efecto significativo sobre las condiciones de procesamiento. Sin embargo, se observa que el factor

con una influencia estadísticamente más significativa en los parámetros de procesamiento es la cantidad de plastificante. El porcentaje de ESBO en el contenido total de plastificante tiene un mayor efecto sobre la torsión máxima y la torsión estable que sobre la energía o el tiempo de plastificación.

**Propiedades mecánicas.** Las propiedades mecánicas fueron evaluadas en probetas fabricadas por moldeo por compresión. En la Figura 1 se observa una reducción de la plasticidad del material al incrementar el porcentaje de ESBO en el contenido de plastificante. Un análisis de varianza indicó un efecto significativo de los factores y su interacción sobre todas las propiedades mecánicas. Los plastificantes tipo epóxido tienen un menor efecto plastificante, por lo tanto, mientras mayor sea el porcentaje de ESBO en el sistema plastificante, mayor deberá ser la cantidad total de plastificante necesaria para lograr un ablandamiento específico. La efectividad de un plastificante depende de su capacidad para aumentar la movilidad de las macromoléculas de PVC. Por lo general, los plastificantes de menor peso molecular, producen una mayor plastificación del PVC, ya que su menor tamaño les confiere mayor movilidad y, por lo tanto, penetran en mayor medida los espacios entre las macromoléculas. Los plastificantes de alto peso molecular, como los epóxidos, penetran en menor medida los espacios intermoleculares del PVC y por lo tanto, su efecto plastificante es menor. Sin embargo, esa menor movilidad es, una de las propiedades, que les confiere mejores propiedades de permanencia.

La dureza se comporta de forma concordante con los resultados obtenidos en la prueba de tensión. Se observa un incremento en la dureza al aumentar el porcentaje de ESBO en el contenido total de plastificante. El análisis de varianza indica que la variación es estadísticamente significativa.

**Propiedades de permanencia.** La permanencia del plastificante en el material de PVC depende, en gran medida, de la compatibilidad del plastificante con la resina, pero también de las propiedades intrínsecas del plastificante. En la prueba de volatilización, el PVC plastificado es puesto a una temperatura que incrementa la favorabilidad termodinámica y la velocidad del proceso de difusión del plastificante dentro del polímero. Además los gradientes de concentración favorecen el transporte del plastificante hacia la superficie de la probeta; ya que al estar inmersa en un adsorbente (carbón activado) las concentraciones en la superficie se mantienen muy bajas. Por las razones anteriores y debido al pequeño espesor de las probetas se evita que la difusividad del plastificante, dentro de la matriz polimérica, sea el mecanismo

controlante. Por lo tanto, el mecanismo controlante será la volatilización, y los plastificantes de más alto peso molecular, se volatilizarán con menor facilidad [8]. En la Figura 1 se muestran los resultados de volatilización de plastificante para las formulaciones estudiadas. Se observa una disminución en la volatilización, estadísticamente significativa, al aumentar el porcentaje de ESBO en el contenido de plastificante.

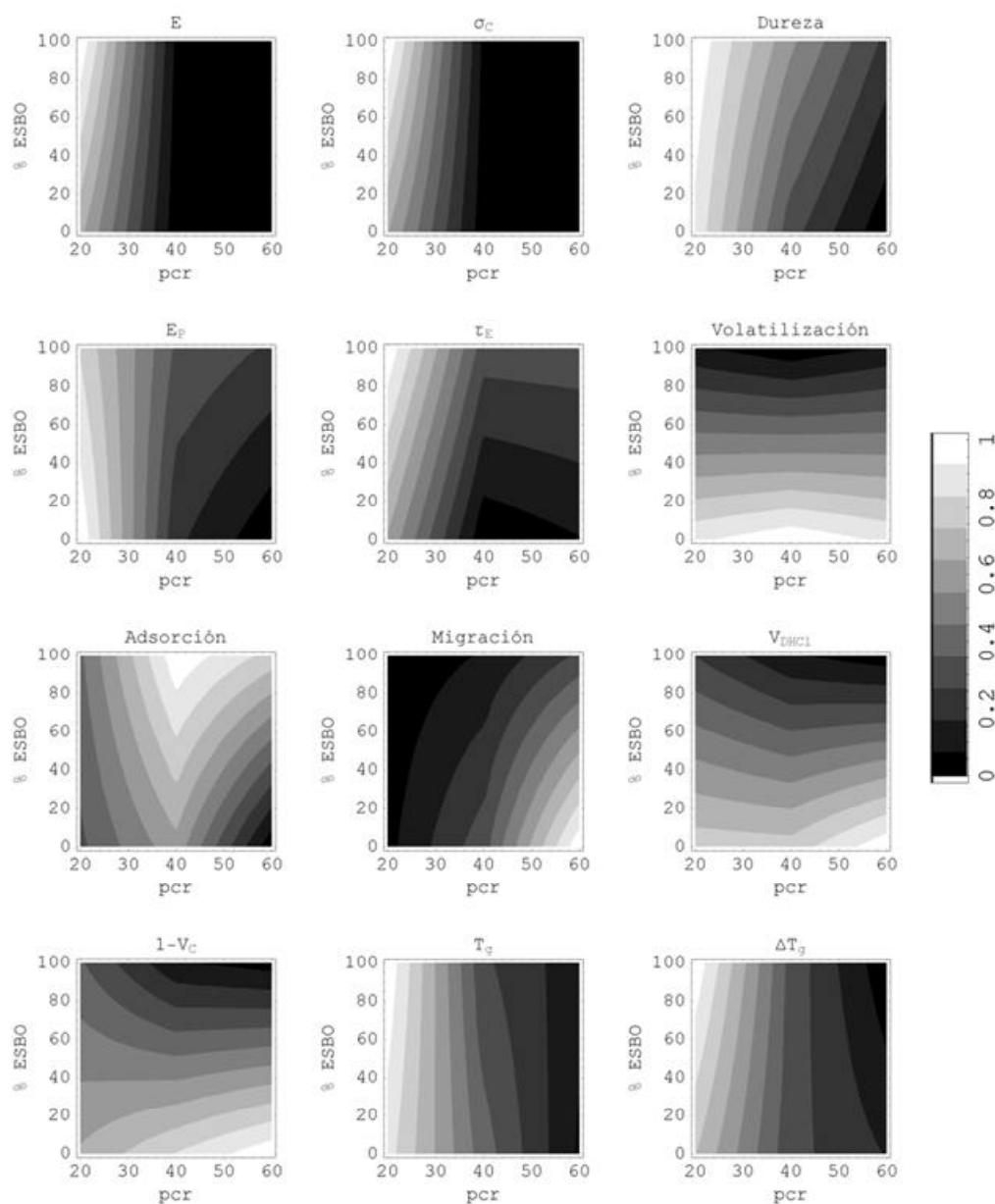


Figura 1. Propiedades normalizadas como función de la cantidad de plastificante y el porcentaje de ESBO presentes en la formulación. E: Módulo de Young,  $s_c$ : Esfuerzo de cedencia,  $E_p$ : Energía de plastificación,  $\tau_E$ : Torsión estable, Adsorción: de agua, Migración: en Aceite,  $V_{DHCl}$ : Velocidad de liberación de HCl (primer escalón TGA),  $V_c$ : Velocidad de combustión (segundo escalón TGA),  $T_g$ : Temperatura de transición vítreo,  $\Delta T_g$ : Ancho de banda de la transición vítreo.

Las pruebas de extracción se rigen por principios similares a la prueba de volatilización. Sin embargo el formato de las pruebas y el mayor espesor de las probetas hacen que los mecanismos controlantes sean otros. Los coeficientes de solubilidad o de partición determinan que tanto migrara un aditivo (en este caso el plastificante especialmente), cuando el compuesto se pone en contacto con un disolvente determinado. Cuando un compuesto de PVC flexible poco homogéneo, se pone en contacto con un disolvente, en el cual el plastificante tiene una alta solubilidad el equilibrio termodinámico de fases favorecerá la extracción del plastificante hacia el disolvente. Los disolventes capaces de inducir la extracción de plastificantes son, por lo general, de naturaleza apolar.

Otro fenómeno que también ocurre en los compuestos de PVC flexible es la adsorción del disolvente. En este caso el disolvente penetra por difusión en el polímero. Esto ocurre cuando el plastificante tiene grupos polares que puedan producir enlaces físico débiles, que aumentan la solubilidad del disolvente polar dentro del polímero. En la Figura 1 se puede observar un incremento en la adsorción de agua al aumentar el porcentaje de ESBO en el contenido de plastificante. El análisis de varianza revela que este incremento es estadísticamente significativo. Por otro lado la extracción del plastificante en aceite disminuye significativamente al aumentar el porcentaje de ESBO en el contenido de plastificante. La extracción en aceite también aumenta significativamente a medida que se aumenta el contenido de plastificante en las formulaciones. Por el contrario, para la adsorción de agua se presenta un máximo de absorción en las formulaciones con 40 pcr de plastificante.

Propiedades de estabilidad térmica. Los plastificantes de tipo epóxido también pueden actuar como coestabilizador del PVC, actuando de “sifón” para el ácido clorhídrico liberado por el PVC, cuando se calienta o se somete a una alta exposición de radiación UV. En los resultados del TGA para las formulaciones estudiadas se observan dos regiones de degradación, la primera, que ocurre alrededor de los 300°C, se debe principalmente a la liberación de ácido clorhídrico del polímero lo cual resulta en la formación de enlaces dobles conjugadas que se rompen durante la segunda etapa [13]. En la primera etapa el ácido clorhídrico es el compuesto volátil predominante, la cantidad de otros compuestos es muy baja, incluye trazas de benceno y otros hidrocarburos [13]. La degradación de las cadenas de polienos seguido por la liberación de hidrocarburos de bajo peso molecular, ocurre simultáneamente con la volatilización del ácido clorhídrico durante, esta primera etapa y es la responsable de la mayor pérdida de peso que la que teóricamente se obtienen, en base a los

estudios de pérdida de cloro del polímero [15]. En la segunda etapa de degradación del PVC, el polímero que ya ha perdido la totalidad del ácido clorhídrico se rompe y se quema produciendo hidrocarburos lineales y cíclicos de bajo peso molecular [13]. Los fenómenos típicos de la primera región son los que ocurren durante el procesamiento o la utilización de los compuestos de PVC flexible y además porque es la región donde los epóxidos pueden ayudar en la estabilización. La segunda región es de especial importancia para los procesos de incineración de desechos plásticos, donde lo que se busca es que los componentes de la formulación sean más combustibles [10].

En la Figura 1 se muestran los parámetros de estabilidad calculados a partir de los TGAs para las formulaciones estudiadas. Puede observarse una disminución importante en la velocidad de degradación, de la primera región, al aumentar el porcentaje de ESBO en el contenido total de plastificante. Además, el efecto estabilizante del ESBO aumenta al aumentar el contenido de plastificante en las formulaciones. En otras palabras mientras mayor sea la cantidad total de ESBO en el compuesto de PVC menor es la velocidad de liberación de ácido clorhídrico, hasta el punto que para la formulación con 60 pcr de plastificante con 100% ESBO el primer escalón de degradación (liberación de ácido clorhídrico) casi desaparece. Los procesos de incineración son ampliamente utilizados actualmente con los desechos plásticos [16]. El PVC plastificado es utilizado para la fabricación de productos de consumo masivo, especialmente para productos médicos, que deben ser desechados después de una sola utilización. Sin embargo, ha sido establecido, más allá de toda duda razonable, que los polímeros clorados producen dioxinas y furanos al ser incinerados en presencia de compuestos aromáticos [10]. La cantidad de dichos compuestos que se producen, en la incineración del PVC flexible, depende del sistema plastificante [10]. Por lo general se busca que las formulaciones contengan componentes más combustibles, que permitan minimizar los tiempos de residencia en los incineradores. En la Figura 1 se observa un sustancial aumento en la combustibilidad del material al aumentar el contenido de ESBO en las formulaciones.

Transiciones térmicas y homogeneidad estructural. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite registrar los cambios en la capacidad calorífica de un material, como función de la temperatura. Estos cambios térmicos están relacionados con el comportamiento dinámico mecánico de los materiales. Por esta razón la técnica de DSC es utilizada para estimar propiedades constitutivas, propias de la teoría de la viscoelasticidad.

La temperatura de transición vítrea, es utilizada para estimar el comportamiento del

PVC flexible a bajas temperaturas. Esta propiedad permite conocer a partir de que temperatura el material perderá su flexibilidad y se volverá quebradizo. En la Figura 1 se muestran las temperaturas de transición vítreo y sus respectivos anchos de banda. Como era de esperarse las formulaciones menos plastificadas, presentan temperaturas de transición vítreo mayores. La influencia del porcentaje de ESBO en el comportamiento de  $T_g$  es, sin embargo más compleja. Para las formulaciones con 20 y 60 pcr de plastificante se observa un leve aumento en  $T_g$  al aumentar el porcentaje de ESBO, mientras que para la formulación con 40 pcr de plastificante se observa una clara disminución en  $T_g$  al aumentar el contenido de ESBO. Sin embargo, el aumento del contenido de ESBO en el sistema plastificante de una formulación, puede contribuir a disminuir la temperatura de transición vítreo de otra manera. Dado que para mantener un nivel de plastificación al del DOP, se requiere una mayor cantidad de ESBO, las formulaciones con mayor cantidad de ESBO, también tendrán un contenido mayor total de plastificante.

El ancho de la banda de la transición vítreo ha sido relacionado con la homogeneidad de los compuestos de PVC plastificado [4]. Transiciones más definidas (menores anchos de banda) son propias de materiales homogéneos, mientras que transiciones poco definidas (anchas) indican la presencia de heterogeneidad microestructural [4]. Se observa que, según este método, las formulaciones con mayor contenido de plastificante son más homogéneas, mientras que las formulaciones semi-rígidas (20 pcr de plastificante), presentan una heterogeneidad significativamente mayor. Precisamente para las formulaciones con 20 pcr de plastificante, el aumento en el porcentaje de ESBO en el sistema plastificante aumenta la heterogeneidad. Por el contrario para las formulaciones más plastificadas (60 pcr) el aumento en el porcentaje de ESBO incrementa la homogeneidad microestructural.

## **ANALISIS DE RESULTADOS**

Relación de las propiedades mecánicas con  $T_g$ . La dependencia de la temperatura de las propiedades mecánicas (módulo de *Young* y esfuerzo de cedencia) se muestran en la Figura 2. Si los datos son agrupados según el porcentaje de ESBO, el comportamiento de las propiedades mecánicas se ajusta bastante bien a una relación lineal con la temperatura. Esta presentación de los datos también permite visualizar que en el intervalo de plastificación estudiado en este trabajo (de 20 a 60 pcr) la disminución de la temperatura de transición vítreo siempre produce disminuciones significativas en las propiedades mecánicas de los

compuestos y por lo tanto no se observan efectos evidentes de antiplastificación [17].

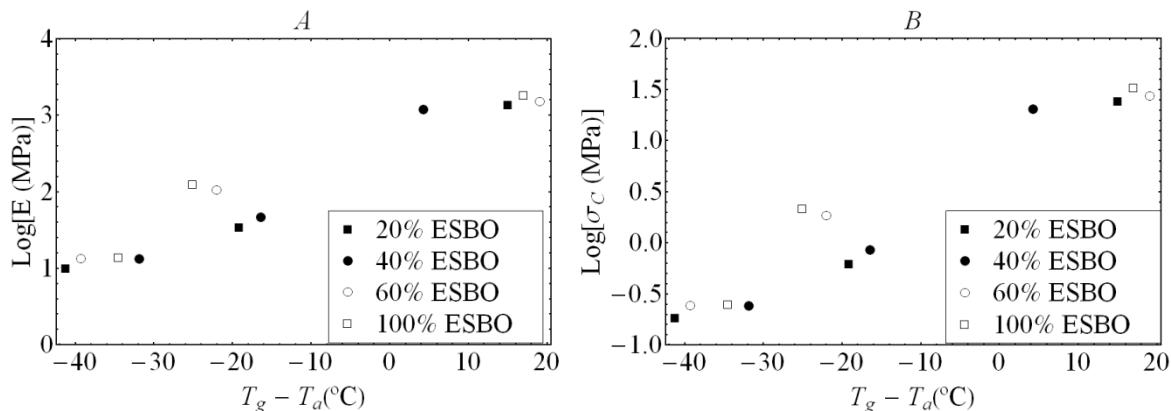


Figura 2. A) Modulo de *Young* de las formulaciones graficados contra la diferencia entre la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y la temperatura ambiente  $T_a$ , B) esfuerzo de cedencia de las formulaciones representados en función de la diferencia entre la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y la temperatura ambiente  $T_a$ .

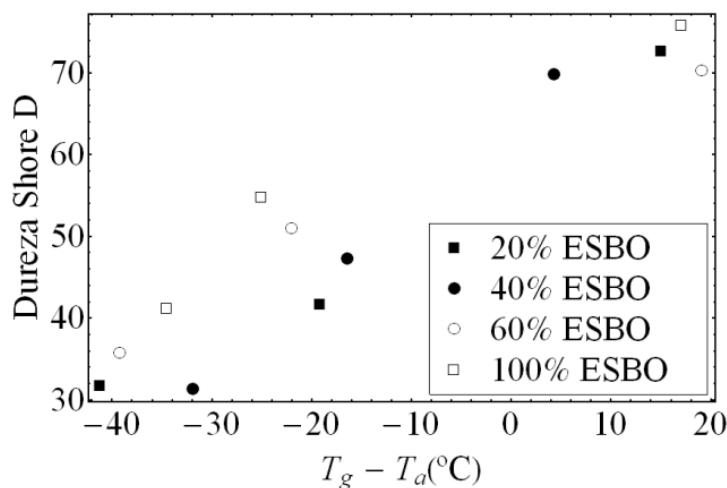


Figura 3. Dureza Shore D de las formulaciones representadas en función de la diferencia entre la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y la temperatura ambiente  $T_a$ .

En la Figura 3 se muestra la dependencia de la temperatura de la dureza de las formulaciones de PVC estudiadas en este trabajo. Se observa una tendencia lineal muy similar a la observada para las propiedades obtenidas en las pruebas de tensión. En estas dos figuras se observa además con claridad que las formulaciones con 40 y 60 *pcr* son materiales que se encuentran en la región de comportamiento elástico ( $T_g - T_a < 0$ ), mientras que las formulaciones con 20 *pcr* se encuentran en la región de comportamiento vidrioso ( $T_g - T_a > 0$ ). Por otro lado el efecto del porcentaje de ESBO en los cambios del comportamiento de las propiedades mecánicas como función de la temperatura no presenta una tendencia bien definida. En general, el efecto de la adición de ESBO no presenta un comportamiento

fácilmente predecible o modelable. Sin embargo, se observó que para las formulaciones con un 20% de ESBO se produce la mayor pendiente de cambio de las propiedades mecánicas con la temperatura. Esto indicaría que los compuestos más sensibles, en términos de propiedades mecánicas, a los cambios de temperatura serían aquellos con un 20% de ESBO.

**Ejemplo de diseño.** A continuación se presenta un ejemplo de aplicación del algoritmo de optimización construido.

La producción de compuestos de PVC plastificados para la fabricación de bolsas de sangre, tubería flexible para aplicaciones médicas y/o recipientes plásticos para almacenamiento de comida refrigerada. Exigencias de la normatividad sanitaria exigen que: a) Se minimice la migración del plastificante hacia el producto empacado, b) El producto pueda ser refrigerado, conservando la elasticidad, y evitando que se vuelva frágil y quebradizo, c) El producto debe poder ser esterilizado en auto clave, sin pérdida de propiedades mecánicas, ni perdida de color y, d) Dada su utilización, se recomienda la incineración de los productos desechados para evitar contaminación.

Tabla 3. Coeficientes asignados al algoritmo de optimización para el caso de diseño.

Propiedad	Coeficiente	Valor para caso 2
Mecánicas	$\Delta$	0,40
E	$\alpha_1$	0,33
$\sigma_c$	$\alpha_2$	0,33
D	$\alpha_3$	0,33
Procesamiento	$\Omega_1$	0,15
$E_p$	$\beta_1$	0,50
$T_E$	$\beta_2$	0,50
Permanencia	$\Omega_2$	0,15
Volatilización	$\beta_3$	0,33
Absorción	$\beta_4$	0,33
Extracción	$\beta_5$	0,33
Estabilidad	$\Omega_3$	0,15
DHCl	$\beta_6$	0,50
1-V <sub>C</sub>	$\beta_7$	0,50
Térmicas	$\Omega_4$	0,15
$T_g$	$\beta_8$	0,50
$\Delta T_g$	$\beta_9$	0,50

La exigencia de los requerimientos impuestos disminuye las exigencias impuestas sobre los costos de procesamiento, por lo tanto los coeficientes definidos en este caso para la función objetivos se muestran en la Tabla 3.

Al llevar a cabo la minimización de las funciones objetivo se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 4. En este caso la inclusión de ESBO en el sistema plastificante es favorable para todas las aplicaciones. Esto es de esperarse ya que los requerimientos de esta aplicación favorecen, en gran medida, las propiedades de estabilidad térmica y permanencia que otorga este plastificante.

Tabla 4. Resultados de la optimización de las funciones objetivo construidas para el Caso de diseño.

<i>Aplicación</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
<i>pcr DOP formulación original</i>	20.0	30.0	40.0	50.0
<i>pcr plastificante formulación óptima</i>	27.5	34.1	56.2	60.0
<i>% ESBO formulación “optima”</i>	100	100	100	100
(MPa)	39.3	18.2	5.5	10.3

**3.3. Simulaciones elementos finitos (FEM).** El algoritmo de optimización presentado minimiza los cambios en las propiedades mecánicas cuando se hace un cambio en el sistema plastificante. Sin embargo, como se ha mostrado en la Tabla 4, a pesar de la minimización aun persiste un cambio que puede o no, afectar el rendimiento final del producto en la aplicación final. Por lo tanto, con el fin de evaluar el efecto del contenido de ESBO en el sistema plastificante en el rendimiento en una aplicación específica se llevaron a cabo simulaciones mediante elementos finitos. La aplicación seleccionada fue tubos flexibles para bombas peristálticas. Este tipo de sistema de bombeo es muy utilizado en laboratorios y aplicaciones médicas (por ejemplo, diálisis). En este tipo de aplicación se presentan condiciones de carga muy exigentes. Es común que se produzcan grietas en los tubos debido al contacto continuo con el mecanismo de la bomba. Para evaluar mangas fabricadas con PVC flexible con diferentes contenidos de ESBO en el sistema plastificante se modeló un segmento de tubo con grietas longitudinales típicas. Las dimensiones del tubo y las condiciones de frontera se muestran en la Tabla 5. Se llevó a cabo un análisis estático, de la geometría descrita, se asume que las grietas se han producido previamente debido al desgaste realizado por la bomba.

Tabla 5. Geometría y condiciones de frontera para el modelo FEM.

<i>Diámetro interno (m)</i>	0,01
<i>Diámetro Externo (m)</i>	0,013
<i>Longitud del Segmento (m)</i>	0,03
<i>Profundidad de las grietas (m)</i>	0,001
<i>Ancho de las grietas (m)</i>	0,0001
<i>Condición de aplastamiento por rodillo de la bomba (m):</i> <i>80 = ? = 100 y r = 0,013</i>	$u_y = -0,00026$
<i>Condición de soporte de la bomba (m): 260 = ? = 280 y r = 0,013</i>	$u_y = 0$
<i>Presión interna en el tubo (MPa)</i>	0,27
<i>Áreas extremos longitudinales</i>	$u_z = 0$

Como modelo constitutivo se utilizó el modelo de plasticidad bilineal cinemática de *Mises*. Este modelo funciona bien para el intervalo de deformaciones en el que se llevaron a cabo las simulaciones (pequeñas deformaciones). Los parámetros que requiere este modelo constitutivo son el módulo de *Young*, el esfuerzo de cedencia y un módulo Tangente. Para la aplicación específica de los tubos flexibles las formulaciones con 40 pcr de plastificante son las más adecuadas y por lo tanto las simulaciones se llevaron a cabo con los datos correspondientes a dichas formulaciones. En la Tabla 6 se muestran los parámetros utilizados para el modelo constitutivo de cada formulación.

Tabla 6. Propiedades utilizadas para el modelo constitutivo de plasticidad bilineal cinemática de *Mises* utilizado en las simulaciones FEM.

<i>Formulación</i>	<i>Módulo de Young MPa</i>	<i>Esfuerzo de cedencia MPa</i>	<i>Módulo Tangente MPa</i>
40-0	36,7	0,67	7,9
40-20	43,0	0,77	8,3
40-60	92,8	1,65	18,5
40-100	98,8	1,77	22,1

En la Tabla 7 se muestra un resumen de los resultados de las simulaciones FEM. Es evidente que la formulación sin ESBO y aquella con 20% de ESBO se deforman de forma más plástica que las formulaciones con contenidos de ESBO de 60 y 100%. Esto representa

una ventaja para las formulaciones con mayor contenido de ESBO, por lo menos para este intervalo de deformaciones, ya que la manguera mantendrá mejor sus dimensiones y será más resistente a la falla bajo las condiciones de carga presentes en una bomba peristáltica.

Tabla 7. Resumen de los resultados de las simulaciones FEM.

<i>Formulación</i>	<i>Esfuerzo de Von Mises Máximo (FEM) (MPa)</i>	<i>Esfuerzo de Cedencia MPa</i>
40-0	3,43	0,67
40-20	3,32	0,77
40-60	2,75	1,65
40-100	2,92	1,77

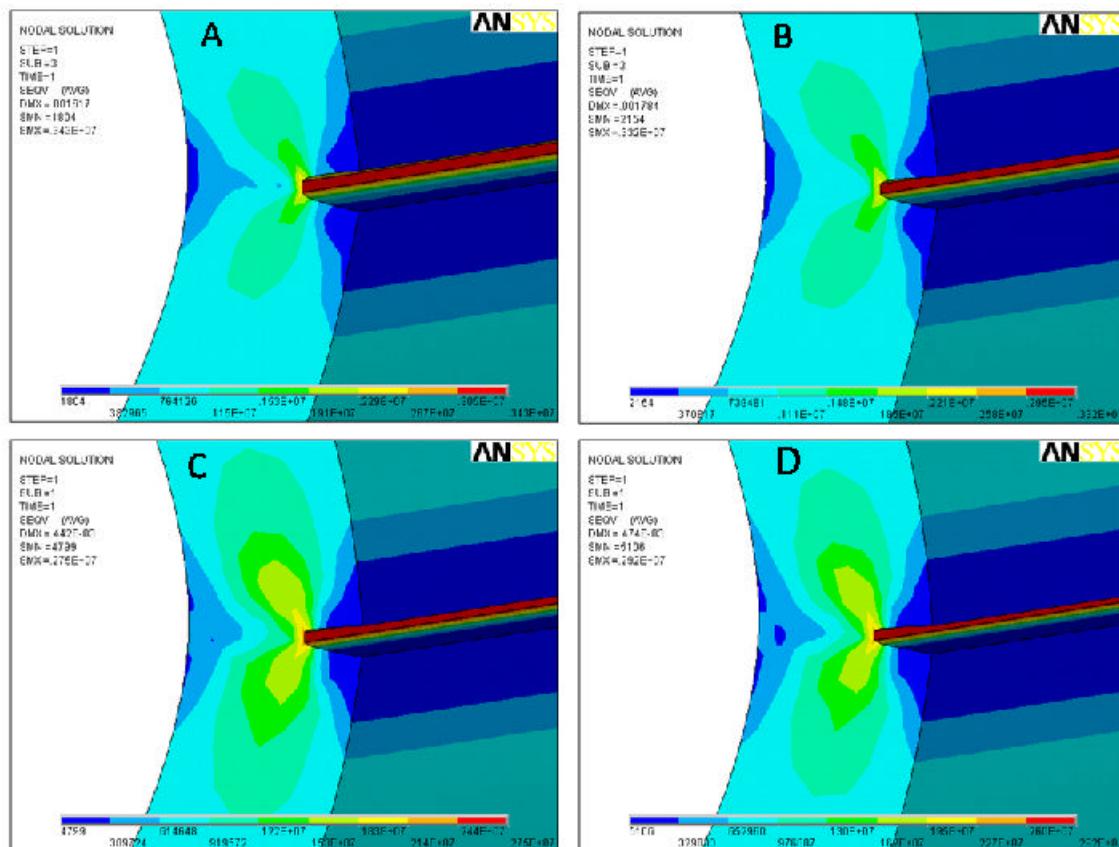


Figura 4. Ampliación de la zona de la grieta de los resultados de las simulaciones FEM para un tubo flexible, con grietas, sometido a condiciones de carga típicas de una bomba peristáltica. Formulaciones, A) 40-0, B) 40-20, C) 40-60 y, D) 40-100.

## CONCLUSIONES

Se llevó a cabo una caracterización de los compuestos de PVC flexible plastificados

con DOP/ESBO. Dicha caracterización se hizo utilizando las técnicas que más se reportan en la literatura científica actual sobre caracterización de materiales poliméricos clorados. La mayoría de los datos de caracterización presentados aquí no habían sido reportados previamente, en la literatura indexada, para el PVC plastificado con DOP/ESBO. Además el diseño experimental planteado permitió caracterizar materiales utilizados en un amplio rango de aplicaciones. La caracterización presentada en este trabajo coincide bien con las tendencias reportadas previamente para el sistema plastificante DOP/ESBO. El sistema estudiado es complejo, ya que las interacciones entre los componentes son de diversa índole, y sensibles a las condiciones y al tipo de procesamiento utilizado. Sin embargo, la información, obtenida mediante diferentes métodos experimentales de la propiedades del los compuestos, es coherente y permite trazar tendencias bien definidas en el comportamiento del material.

El algoritmo de optimización presentado además resulta muy útil como herramienta de análisis de los datos experimentales. La cantidad de interacciones sinérgicas entre los factores (cantidad de plastificante y composición relativa) pueden resultar complicadas de analizar sin una herramienta como la aquí propuesta. El algoritmo permite definir los efectos precisos de los factores sobre las diferentes propiedades. La forma en que ha sido diseñado, hace al algoritmo, de gran utilidad para el procesador de PVC, que requiera optimizar las formulaciones que contengan sistemas de plastificantes binarios. El método es de fácil utilización ya que permite el diseño de una nueva formulación a partir de las formulaciones conocidas especificadas con respecto a los *pcr* de DOP (plastificante de propósito general más utilizado). Para el caso particular del sistema plastificante estudiado DOP/ESBO, el algoritmo es un punto de partida importante para sistematizar la utilización de los aceites epoxidados como plastificantes/estabilizantes para el PVC.

Es importante señalar que los resultados de las optimizaciones presentados, están limitados a las propiedades que se midieron en este trabajo. Para la obtención de resultados pertinentes para una aplicación particular únicamente es necesario incluir en la base de datos propiedades relevantes para dicha aplicación, como por ejemplo, brillo y estabilidad bajo condiciones de humedad. Durante la optimización es importante tener en cuenta los precios actuales de los plastificantes en el mercado local. Estos precios de los plastificantes están sujetos a las presiones de las regulaciones de sanidad y ambientales y el comportamiento de los precios del petróleo y las materias primas renovables como los aceites vegetales.

## REFERENCIAS

1. Mustafizur R, Brazel CS “The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges”, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1223 (2004)
2. Sears JK, Darby JR “*The Technology of Plasticizers*”. Wiley, Nueva York, 1982
3. Krauskopf LG “Plasticizer structure/performance relationships”, *J. Vinyl Technology*, **15**, 140 (1993)
4. Vilics T, Schneider HA, Manoviciu V, Manoviciu I “A new approach to PVC-plasticizer interaction by using a  $T_g$  concentration power equation”, *Polymer*, **38**, 1865 (1997)
5. Minsker KS, Kolesov SV “Ways of poly(vinyl chloride) stabilization”, *J. Vinyl Technology*, **2**, 141 (1980)
6. Abbås KB, Sörvik EM ‘Heat stabilizers for poly(vinyl chloride) I. Synergistic systems based on calcium/zinc stearate”, *J. Vinyl Technology*, **2**, 87 (1980)
7. Kovacic T, Mrklic Z “The kinetic parameters for the evaporation of plasticizers from plasticized poly(vinyl chloride)”, *Thermochimica Acta*, **381**, 49 (2002)
8. Boussoum MO, Atek D, Belhaneche-Bensemra N “Interactions between poly(vinyl chloride) stabilized with epoxidised sunflower oil and food stimulants”, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 579 (2006)
9. Cadogan DF ‘Plasticizers: A consideration of their impact on health and the environment”, *J. Vinyl Technology*, **13**, 104 (1991)
10. Gotlib EM, Grinberg LP, Chakirov RR “Composition of incineration products of plasticized PVC materials”, *Reactive & Functional Polymers*, **48**, 209 (2001)
11. Semsarzadeh MA, Mehrabzadeh M, Arabshahi SS “Dynamic mechanical behavior of the dioctyl phthalate plasticized polyvinyl chloride-epoxidized soya bean oil”, *Eur. Polym. J.*, **38**, 351 (2002)
12. Demertzis PG, Riganakos KA, Akrida-Demertzis K “Gas chromatographic studies on polymer-plasticizer compatibility: Interactions between food-grade PVC and epoxidized soybean oil”, *Eur. Polym. J.*, **27**, 231 (1991)
13. Benaniba MT, Belhaneche-Bensemra N, Elbard G “Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 501 (2001)
14. Okieimen FE “Studies in the utilisation of epoxidised vegetable oils as thermal stabiliser for polyvinyl chloride”, *Industrial Crops and Products*, **15**, 71 (2002)
15. Okieimen FE, Eromonsele OC “Stabilising effect of derivatives of Khaya seed oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride)”, *Europ. Polym. J.*, **36**, 525 (2000)
16. Buekens A, Huang H “Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration”, *J. Hazardous Materials*, **62**, 1 (1998)
17. Elicegui A, Del Val JJ, Bellenger V, Verdu J “A study of the plasticization effects in poly(vinyl chloride)”, *Polymer*, **38**, 1647 (1997)