

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE CUATRO ESTABILIZANTES TÉRMICOS, APLICADOS AL PVC, A TRAVÉS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR MEDIO DEL EQUIPO PLASTÓGRAFO-MEZCLADORA (REÓMETRO DE TORQUE) Y DEL EQUIPO DE ESTABILIDAD TÉRMICA ESTÁTICA (ETE). COMPORTAMIENTO TÉRMICO EN ESTABILIZANTES DE PVC.

Olga C. Lombardi Cabrera

Jefe del Laboratorio en Compañía Química S.A. Avenida Nestor Gambetta 4651 Callao, Perú
Correo electrónico: laboratorio@ciaqui.com.pe

Recibido: Noviembre 2022; Aceptado: Diciembre 2022

RESUMEN

El PVC es un material ampliamente conocido y utilizado en diversos sectores de la industria. Al combinar el PVC con aditivos, se logra obtener un material muy versátil y accesible. Uno de los aditivos, indispensable, es el estabilizante; hay varios tipos, dentro de los cuales, los térmicos son los encargados de mantener la estabilidad del compuesto frente al calor. Hay diversos estabilizantes térmicos, los más antiguos y usados, son los hechos a base de plomo, sin embargo, las regulaciones ambientales de muchos países los vetan, razón por la cual se han desarrollado otros, más amigables con el medio ambiente, y de buena ejecución. El objetivo de este trabajo es conocer el comportamiento y compararlo con lo ya descrito, de cuatro mezclas, llamadas también Dry-blend, dos hechas con estabilizantes formulados a base de calcio y zinc (Ca/Zn) y dos a base de plomo (Pb), a través de los resultados obtenidos por medio de la evaluación del desempeño de los estabilizantes, a nivel laboratorio, realizada mediante el uso del equipo llamado plastógrafo (reómetro de torque); este equipo, con una mezcladora acoplada, permite predecir, en pequeña escala, el comportamiento de mezclas hechas con PVC sometidas al calor y la torción por un periodo de tiempo, y también, a través del equipo de estabilidad térmica estática, que permite conocer el comportamiento del estabilizante en presencia de la temperatura.

Palabras Clave: PVC, estabilizante, térmico, plastógrafo, reómetro, estática, comportamiento.

ABSTRACT

PVC is a widely known and used material in various sectors of industry. By combining PVC with additives, it is possible to obtain a very versatile and affordable material. One of the additives, indispensable, is the stabilizer; there are several types, among which, the thermal ones are responsible for maintaining the stability of the compound against heat. There are various thermal stabilizers, the oldest and most used, are the ones made from lead, however, the environmental regulations of many countries prohibit them, which is why others, more environmentally friendly, and of good execution, have been developed. The aim of this work is to know the behavior and compare it with the above described, of four mixtures, also called dry-blend, two made with stabilizers formulated with calcium and zinc (Ca/Zn) and two with lead (Pb), through the results obtained through the evaluation of the performance of stabilizers, at the laboratory level, carried out by the use of equipment known as Plastograph (torque rheometer); this equipment, with a mixer coupled, makes it possible to predict, on a small scale, the behavior of mixtures made with PVC subjected to heat and shear for a period of time, and also, by means of static thermal stability equipment, which makes it possible to determine the behavior of the stabilizer in the presence of temperature.

Keywords: PVC, stabilizer, thermal, plastograph, rheometer, static, behavior.

INTRODUCCIÓN

El PVC es un compuesto con diversas aplicaciones industriales, esto hace que su demanda sea alta; este material puede ser rígido, semiflexible y flexible, dependiendo del tipo de aditivo que se le aplique. Una de sus características es la baja tolerancia a las altas temperaturas; el PVC se procesa aplicando calor, razón por la cual, para poder emplearlo, se hace indispensable el uso de productos que lo estabilicen [1]; entre los que más destacan, precisamente por mejorar el desempeño térmico [2], se encuentran los estabilizantes térmicos [3].

Los estabilizantes son utilizados como escudos contra la radiación UV, como antioxidantes y como protectores contra la degradación por efecto del calor, esta última aplicación es sobre la que versará el presente artículo [4].

Los estabilizantes térmicos son productos químicos, que evitan que el PVC se degrade por efecto del calor. Todos los procesos en los que participa el PVC involucran calor, razón por la cual son indispensables para evitar su descomposición. En términos generales la degradación térmica ocurre debido a la reacción de deshidrocloración autocatalítica; la eliminación de cloruro de hidrógeno (HCl), donde uno de los catalizadores es también producto de la reacción, y formación de nuevos enlaces [5].

Los mecanismos básicos de acción son varios y algunos simultáneos; primero la sustitución del cloro lábil por un elemento estable, y luego, como eventos secundarios; esta la neutralización del HCl, adición de dobles enlaces, prevención de la oxidación, formación de complejos (compuestos de coordinación) con productos de la degradación y desactivación de radicales libres. No hay un estabilizante térmico que lo haga todo, se juega combinando y escogiendo el adecuado, dependiendo del proceso en el cual intervendrá [6].

La clasificación de los estabilizantes, de acuerdo con la literatura existente, se puede realizar, teniendo en cuenta las formas en las trabajan como: primarios y secundarios [5, 7].

Los estabilizantes primarios trabajan reaccionando con átomos de cloro alílicos (posición junto con el carbono saturado, que se considera más reactiva), considerados como intermediarios, en la reacción llamada de Zipper (proceso de deshidrocloración de cremallera [8]), evitando así una mayor deshidrocloración.

Los estabilizantes secundarios funcionan eliminando el HCl y radical cloro (Cl) generado. El HCl es un producto y catalizador a la vez, para la reacción de propagación en cadena. Este proceso no se puede detener completamente, sin embargo, la eliminación del HCl, disminuye considerablemente la velocidad de degradación. Además, los estabilizadores secundarios, también llamados co-estabilizadores, trabajan juntos, protegen a los primarios, ya que estos reaccionan también con el HCl agotándose.

Los estabilizadores térmicos, teniendo en cuenta los elementos utilizados para su desarrollo, se pueden dividir en dos grupos [2]; compuestos orgánicos libres de metales y grupos hechos a base de metales. Los primeros son considerados como nueva tecnología y además de baja estabilidad [2]. Los segundos, en base a metales, los más conocidos y de mayor uso son los hechos a base de sales de plomo, compuestos orgánicos de estaño, estearatos de calcio, zinc también cadmio y bario [5, 3, 2]. Con el afán de tratar de entender mejor los diversos desarrollos realizados, se elaboró la Tabla 1; a partir de la variada información encontrada, se presenta un resumen hecho a partir de lo reportado por varios autores [9, 5, 3, 4, 10] a continuación:

Tabla 1. Resumen de los estabilizantes desarrollados en las diferentes fuentes bibliográficas revisadas.

Estabilizantes a base de metales (considerados también como primarios)	plomo	sales, estearatos	clásico estabilizante, de alta eficiencia, considerado dañino para el medio ambiente
	estaño	compuestos orgánicos con estaño	clásico estabilizante, de alta eficiencia, considerado dañino para el medio ambiente
	calcio	estearatos	puede funcionar solo, como co-estabilizante "ayuda"
	calcio/zinc	estearatos	siempre acompañado, eficiencia menor que el clásico a base de plomo, se considera amigable con el medio ambiente
	cadmio/bario/zinc	combinaciones	siempre acompañados
Estabilizantes orgánicos libre de metales (<i>Organic based stabilizers-OBS; considerados también como primarios</i>)	OBS	compuestos orgánicos que tienen oxígeno, nitrógeno y azufre	se considera como nueva tecnología, libre de metales pesados.
		derivados de la urea	
		esteres ácidos	
		pirimidinas	
Estabilizantes térmicos inorgánicos	magnesio/aluminio	compuestos orgánicos que tienen oxígeno, nitrógeno y azufre	se considera como nueva tecnología, libre de metales pesados.
		derivados de la urea	
Estabilizantes térmicos de tierras raras y arcillas	silicio/aluminio	complejos lamelares (láminas finas) de sales; talcitas o hidrotalcitas	arcillas intercambiadoras de iones
		tierras raras-arcillas de origen natural	se aplican junto con aditivos como ESBO (aceite epoxidado de soya) y grupos con cianuro.
Estabilizantes térmicos productos naturales y biopolímeros (biomoléculas) <i>Epoxidized soybean oil-ESBO/ Epoxidized Sunflower oil-ESO/ Soy protein isolate-SPI</i>	ESBO/ESO/SPI	aceite epoxidado de soya	estabilizantes secundarios, también llamados co-estabilizantes
		aceite epoxidado de girasol	
		proteína de soya aislada	

Fuente: Olga Lombardi.

El objetivo del presente trabajo es comparar el comportamiento reológico de cuatro estabilizantes; dos hechos a base de Ca/Zn y dos hechos a base de plomo (Pb), adicionalmente, complementar este trabajo con la comparación de estabilidades térmicas estáticas (ETE) de las cuatro mezclas hechas con los estabilizantes descritos. Se menciona en la bibliografía que la estabilidad del plomo es mayor

[3, 4, 10, 5, 9], con respecto a la del Ca/Zn; esto será revisado, de acuerdo al enfoque reológico, mediante el uso del equipo plastógrafo acoplado a una mezcladora (reómetro de torque) y, también, gracias a los resultados obtenidos a través del equipo de estabilidad térmica estática (ETE).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y métodos.

2.1.1 Evaluación en el plastógrafo-mezcladora

En el presente trabajo se evaluarán reológicamente 4 mezclas (dryblends) con estabilizantes diferentes; a base de Ca-Zn (C559), Ca-Zn (C561), y a base de Pb (C417), Pb (C419).

Se presentan los contenidos, de las 4 fórmulas (mezclas), variando el tipo de estabilizante, en la Tabla 2:

Tabla 2. Fórmulas para cada tipo de mezcla de estabilizante utilizado.

	C559	C561	C417	C419
PVC, g (950-k valor 65,7-67,1)	100	100	100	100
Carbonato de calcio recubierto, g	10	10	10	10
Estabilizante, g	2,5	2,5	2,5	2,5

Fuente: Olga Lombardi.

Materiales usados en el Plastógrafo-mezcladora:

Los materiales y equipos utilizados fueron los siguientes; PVC, resina de suspensión k 65,7-67,1 (SE 950), estabilizantes; a base de Ca-Zn (C559-221365), Ca-Zn (C561-221173), y a base de Pb (C417-221379), Pb (C419-221204) como relleno carbonato de calcio recubierto (CaCO₃ recubierto con ácido esteárico).

Tratamiento de las muestras para evaluar con el Plastógrafo-mezcladora:

Las muestras, para todos los casos, fueron homogenizadas durante 15 minutos, a temperatura ambiente (19-20°C), en una licuadora comercial, usando la velocidad máxima, posteriormente pesadas (60g) y evaluadas en el plastógrafo Brabender Plastograph® EC plus -1935872.

En la tabla 3, se detallan las condiciones en el equipo:

Tabla 3. Condiciones para la operación en el equipo plastógrafo.

Peso de muestra, g	60
Temperatura, °C	180
Velocidad rotor, rpm	70
Tiempo de corrida en minutos, min	11

Fuente: Olga Lombardi.

Recopilación de los resultados obtenidos mediante el Plastógrafo-mezcladora:

Los parámetros evaluados son extraídos de las hojas de reporte o informe que emite el equipo. Como referencia, para los datos recopilados posteriormente, se presenta la figura 1, como ejemplo de curva; donde la línea azul representa al torque (Newton-metro, Nm; unidad de medida para esfuerzo de torción) y la línea roja la temperatura del proceso (temp.(stock); temperatura del material procesado en °C), a lo largo del tiempo (11min.), en la parte inferior (time [HH:MM:SS], tiempo en minutos). Además, se detalla la ubicación de los parámetros a considerar: A (torque de carga o pico de carga), B (valor mínimo), G (punto de inflexión), X (torque de fusión), E (punto final de la curva) y t (tiempo de fusión), adicionalmente, en el informe, reporta el dato de velocidad de gelificación v, se presenta la figura 1:

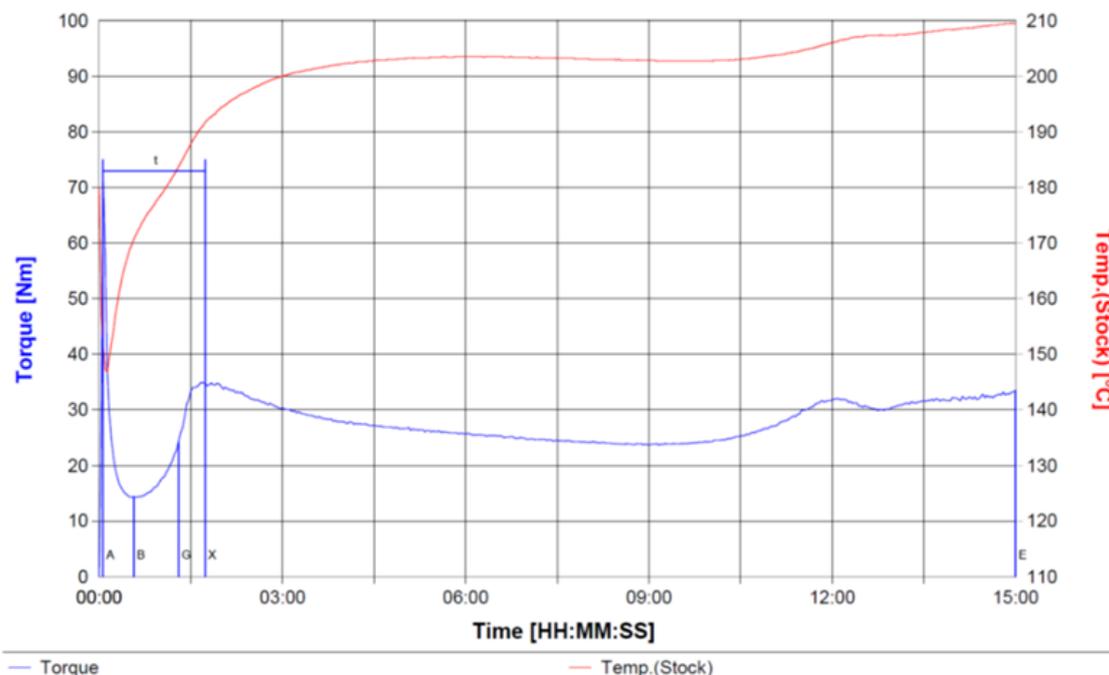


Figura 1. Curva referencial, con la información recopilada por el equipo plastógrafo, donde se aprecian los valores A,B,G,X,E y t.

2.1.2 Evaluación en el equipo de Estabilidad Térmica Estática.

Se evaluarán 4 mezclas con diferentes estabilizantes; a base de Ca-Zn (C559), Ca-Zn (C561), y a base de Pb (C417), Pb (C419). Se realizan mantas utilizando los cuatro estabilizantes descritos, de cada manta, se cortan tiras, también llamadas probetas, y se llevan al equipo para ser enfrentadas al calor. Se presentan, en la tabla 4, los contenidos para las mantas, de las 4 fórmulas, variando el tipo de estabilizante:

Tabla 4. Fórmulas para cada tipo de estabilizante utilizado.

	C559	C561	C417	C419
PVC, g (1000-k valor 67,5-68)	100	100	100	100
Di-Octil ftalato (DOP-plastificante), g	40	40	40	40
Estabilizante, g	3,0	3,0	3,0	3,0

Fuente: Olga Lombardi.

Materiales usados en el equipo de ETE:

Los materiales y equipos utilizados fueron los siguientes; PVC, resina de suspensión k 67,5-68 (SE 1000), estabilizantes; a base de Ca-Zn (C559-221365), Ca-Zn (C561-221173), y a base de Pb (C417-221379), Pb (C419-221204) como plastificante se usó DOP (*Di-Octil ftalato*, para mejor manejo de la manta).

Tratamiento de las muestras para evaluar con el equipo de ETE:

Las muestras, para todos los casos, fueron homogenizadas durante 15 minutos, a temperatura ambiente (19-20°C), de forma manual. Se pasaron por la calandra durante 5 minutos, se cortaron las mantas, en forma de tiras (o probetas) y se evaluaron en el equipo de estabilidad térmica estática (ETE) *Mathis LTE-T/57902*, se detallan en la tabla 5 las condiciones del equipo para la prueba:

Tabla 5. Condiciones para la operación en el equipo ETE y CALANDRA.

Peso de muestra, g	250
Temperatura-calandra, °C	155
Abertura-calandra, mm	3
Temperatura de ETE, °C	190
Velocidad de salida en ETE, mm/min	3

Fuente: Olga Lombardi.

3. RESULTADOS

3.1 Resultados obtenidos a través del plastógrafo-mezcladora.

Resultados de la evaluación reológica realizada mediante el plastógrafo-mezcladora, se detallan en la tabla 6, 7 y figura 2 (curvas):

Tabla 6. Valores obtenidos de torque y temperatura (temp.) para las 4 fórmulas preparadas.

N° de Fórmula	C559		C561		C417		C419	
	Torque [Nm]	Temp. [°C]	Torque [Nm]	Temp. [°C]	Torque [Nm]	Temp. [°C]	Torque [Nm]	Temp [°C]
Pico de carga A	66,0	150	69,7	149	67,0	151	70,8	151
Mínimo B	16,5	172	16,7	172	14,5	172	14,1	173
Punto de inflexión G	26,0	182	25,1	183	21,5	184	21,0	185
Máximo X	34,4	191	34,7	190	29,6	194	29,0	194
Fin E	36,3	192	26,3	204	32,6	213	31,6	212

Fuente: Olga Lombardi.

Tabla 7. Valores obtenidos para las 4 fórmulas preparadas.

N° de Fórmula	C559	C561	C417	C419
Tiempo de fusión t, [minutos]	00:01:36	00:01:20	00:02:00	00:02:02
Velocidad de gelificación v, [Nm/min]	40,7	40,5	22,2	17,1

Fuente: Olga Lombardi.

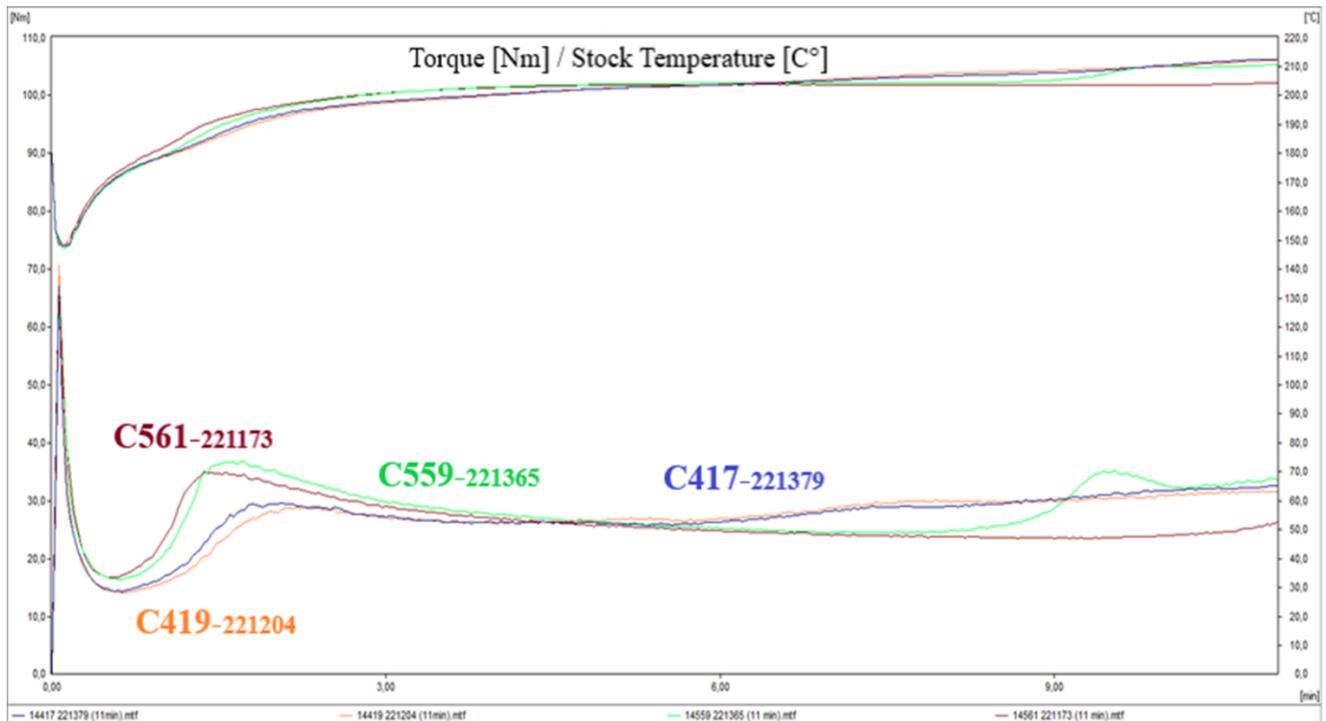


Figura 2. Las 4 curvas de estabilizantes; en la gráfica el nombre del estabilizante está indicado con el color de la curva.

Revisión de los resultados, con respecto a la curva obtenida del plastógrafo-mezcladora:

De manera general; los compuestos de Ca/Zn se comportan de forma similar (forma de la curva), y de igual forma los compuestos hechos de Pb. El recorrido de los compuestos parte en el punto A (zona de carga del sólido en polvo), se observa un pico de carga (muestra en polvo) y una caída de temperatura, debido a que la mezcla está a temperatura ambiente y la cámara de mezcla caliente. Esta parte es mecánica, debido a que el equipo cuenta con un brazo hidráulico para cargar muestra. Luego la mezcla se homogeniza (con ayuda de los amasadores) y la temperatura va aumentando debido al cizallamiento (corte). El torque disminuye conforme pasamos del punto A al B; porque la materia se está homogenizado y fundiendo, posteriormente este material se funde completamente, compacta y se empieza a producir el entrelazamiento de moléculas de PVC, esto hace que el torque aumente y la temperatura aumente hasta el punto G llamado de inflexión [11]; el material está en un punto intermedio; hay un cambio en la morfología del PVC. Ruptura y formación de enlaces hace que el torque aumente hasta el punto X, donde comienza el proceso de formación de cadenas de polímeros, mediante la reacción de estas. A partir de este punto la temperatura se mantiene constante hasta la degradación de la mezcla. El punto E indica el fin del proceso [12, 3]. El torque de fusión (X), es mayor para las mezclas hechas con estabilizantes de Ca/Zn.

El compuesto C559 (Ca/Zn) presenta el tiempo de proceso más corto. Y las mezclas hechas con estabilizante hecho a base de plomo (C419 y C417) presentan el tiempo de proceso más largo. Con respecto al tiempo de fusión (t), las mezclas con estabilizante hecho a base de Pb, muestran mayor tiempo que las mezclas hechas con estabilizantes de Ca/Zn. La velocidad de gelificación (v) es más baja para los compuestos hechos a base de plomo. Todas las muestras se evaluaron durante 11 minutos (E). Los demás valores; A, B y G muestran escasas diferencias.

3.2 Resultados obtenidos a través del equipo de Estabilidad Térmica Estática (ETE).

Resultados de la evaluación realizada mediante el equipo de ETE, se presenta en la figura 3:

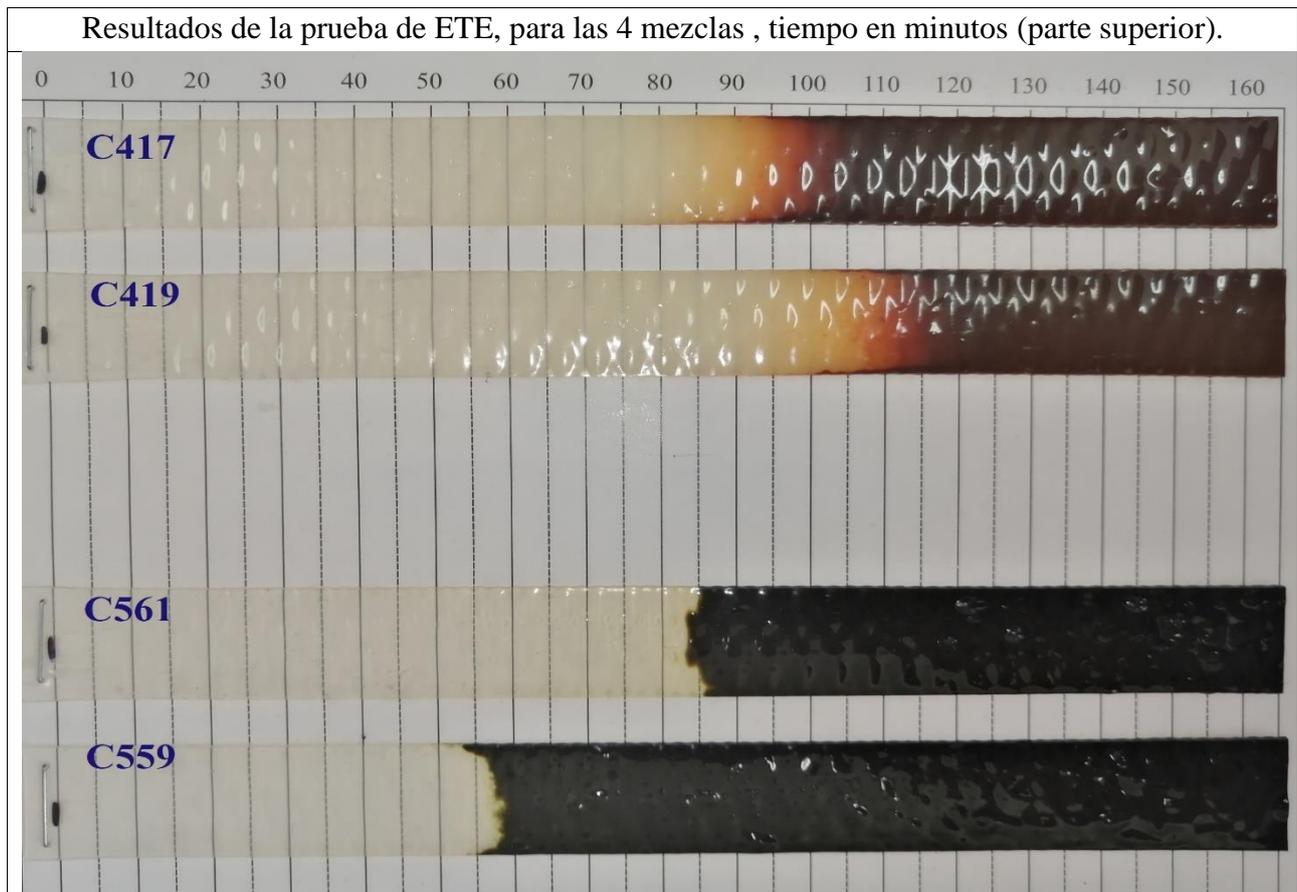


Figura 3. Las 4 tiras resultantes de la prueba de estabilidad térmica estática.

Revisión de los resultados obtenidos, con respecto a la estabilidad térmica estática (ETE), para las mezclas hechas con los cuatro estabilizantes:

C417: el amarillamiento inicia a los 55 minutos, este se intensifica a los 80 minutos (color marrón), se quema a los 95 minutos. Para el C419 el amarillamiento inicia a los 60 minutos, se intensifica a los 95 minutos y se quema a los 105 minutos.

En el caso del C561, el amarillamiento inicia a los 60 minutos se intensifica ligeramente y se quema a los 85 minutos. Para el C559, el amarillamiento es muy ligero y se quema a los 55 minutos.

Se observa que las tiras hechas con estabilizante a base de Ca/Zn se queman primero, denotando menor resistencia al calor. Las tiras de plomo resisten mas al calor en el transcurso del tiempo.

A pesar de los datos anteriores, el 88% de las encuestadas manifestó sentirse cómoda con su elección de carrera, mientras que el 6% refirió sentirse incómoda y el 6% que lo hacía circunstancialmente.

4. DISCUSIÓN

Tomando en cuenta los valores obtenidos del plastógrafo-mezcladora, El tiempo de fusión (t), valor medido ente los puntos A y X, etapa de ruptura y formación de ligandos; en el caso de los estabilizantes a base de Ca/Zn tienen los valores de t más bajos (tiempos cortos), y los hechos a base de plomo valores de t más altos: lo que significa que los primeros (C559 y C561) formaron elementos estables, robustos, con menor consumo de energía en comparación con las mezclas hechas a base de plomo. También indica que el proceso de degradación para estos últimos será más lento (parte final de la curva) [3].

Con respecto al torque de fusión, este presenta valores más altos para las mezclas hechas con estabilizante hechos a base de Ca/Zn, en esta prueba no se agregó lubricante adicional; ni interno ni externo (tabla 2). Se observa que las mezclas hechas a base de estabilizantes de Pb (C417 y C419) presentarían mayor lubricación, y que esta proviene del estabilizante.

La velocidad de gelificación (v) más baja se relaciona con la reticulación (reacciones químicas entre cadenas de polímeros [13, 11, 12]) mayor, que se traduce en elevada estabilidad; las mezclas hechas con estabilizante a base de plomo tendrían menor velocidad de gelificación, por lo tanto, serían más estables [3]. Se observa que, de los cuatro compuestos, los que presentan mayor estabilidad durante el proceso son los hechos a base de plomo, y lo hallado está conforme con lo reportado en la teoría.

Con respecto a los compuestos hecho en base a Ca/Zn, el C559 es el que presenta menor tiempo de proceso, sin embargo, el C561, tiene una estabilidad casi comparable con los compuestos a base de plomo. Se revisa la formula del C561 y se encuentra que cuenta con un aditivo ayuda (de tipo comercial) de refuerzo hecho a base de Ca/Zn, entre otros aditivos, que aumenta de manera sinérgica la estabilidad de la mezcla, sin embargo, esto hace que su valor comercial sea mayor a la de otros estabilizantes del mismo tipo [3].

Observando los resultados ofrecidos por las tiras sometidas al calor en el equipo de ETE, se presenta lo siguiente: el estabilizante hecho a base de Ca/Zn (C561 y C559) es bueno manteniendo el color inicial, el amarillamiento es muy ligero, pero la resistencia al calor, durante todo el proceso es menor. Las tiras hechas con el estabilizante a base de Pb (C417 y C419), mostraron mayor efecto de estabilización térmica a lo largo del proceso. El producto, estabilizante, hecho a base de Ca/Zn (también llamados carboxilatos metálicos) puede hacer que la tira se mantenga con un buen color inicial, el amarillamiento es muy tenue, este tipo de estabilizantes trabaja reemplazando el cloro lábil por un grupo carboxilato (RCOO^-) más estable, lo que significa que se necesita mayor energía para

removerlo, de esta manera evita las reacciones posteriores; como la formación de dobles enlaces. Por otro lado, tenemos la formación de ácidos de Lewis fuertes que catalizan la formación de HCl, en este caso el $ZnCl_2$ es un ácido de Lewis muy fuerte [6]; son reacciones en las que pasan muchas cosas simultáneamente, la actividad del calcio radica en atrapar este ácido de Lewis, y disminuir su actividad catalizadora, el Ca y el Zn funcionan sinérgicamente [2]. Sin embargo, los estabilizantes a base de Ca/Zn (C559) son generalmente la opción menos efectiva en términos de rendimiento térmico, ya que se consumen rápidamente [3]. El estabilizante C561, hecho a base de Ca/Zn, muestra un comportamiento diferente en el proceso, esto debido a que cuenta con un aditivo ayuda (aditivo comercial), que le permite mantenerse por más tiempo, sin embargo, las características iniciales se mantienen. En el caso del estabilizante hecho a base de plomo (C417 y C419), se observa un trabajo muy similar, dependiendo del tipo de estabilizante: óxidos de plomo, estearatos de plomo, sulfatos de plomo; el PbO (óxido de plomo) es un excelente captor de HCl, por su carácter básico y tamaño; no cataliza la formación de HCl. Los estearatos de plomo actúan de manera similar que los estearatos de Ca/Zn, reemplazando cloros lábiles con grupos carboxilatos, y el $PbCl_2$ (cloruro de plomo) formado como parte de la reacción, es un ácido de Lewis de baja fuerza, razón por la cual no cataliza la deshidrocloración, permitiendo que la estabilidad se prolongue por más tiempo [6].

5. CONCLUSIONES

Se ha observado, a lo largo del trabajo, que no existe el estabilizante perfecto, esto también lo sostiene la literatura revisada [6]; La selección se realiza dependiendo de la aplicación y evaluando el costo beneficio que implica. Los estabilizantes hechos a base de Ca/Zn tienen sus ventajas, menor amarillamiento inicial, muy útil para procesos cortos, sobre los hechos a partir de Pb, sin embargo, estos últimos mantienen mayor estabilidad a lo largo del proceso y son más económicos. Se ha citado también el trabajo sinérgico [2, 5] de los estabilizantes en los procesos.

Actualmente la postura de la industria es la de descubrir y mantener líneas productivas limpias; conservando el medio ambiente libre de contaminantes, como lo son los metales pesados, razón por la cual, es necesario seguir explorando el tema de estabilización del PVC, mediante pruebas con elementos de menor toxicidad, y que, a la vez, cubran la expectativa de ser un escudo térmico eficiente. De acuerdo con el enfoque del artículo realizado, las comparaciones son indispensables para conocer comportamientos y posibles nuevas opciones en el tema de la estabilización térmica del PVC. Adicionalmente, con lo encontrado en el presente trabajo, se ha logrado confirmar lo reportado por los diferentes autores en la bibliografía, referente a la actividad de los estabilizantes térmicos utilizados en la industria del PVC.

6. AGRADECIMIENTO

Al ingeniero Omar Aron, gerente general de la empresa Compañía Química S.A., por el apoyo, facilitando los recursos necesarios para la realización de esta investigación.

7. REFERENCIAS

1. Wypych G, «PVC Formulary,» 3era ed., Toronto, Chem Tec Publishing, 2020.
2. I. D. G. A. Putrawan, A. Indarto y Y. Octavia, «Thermal stabilization of polyvinyl chloride by calcium and zinc carboxylates,» *Heliyon*, vol. 8, n° e10079, pp. 1-11, 2022.
3. C. Jubsilp, A. Asawakosinchai, P. Mora, D. Saramas y S. Rimdusit, «Effects of Organic Based Heat Stabilizer on Properties of Polyvinyl Chloride for Pipe Applications: A Comparative Study with Pb and CaZn Systems,» *Polymers*, vol. 14, n° 133, pp. 1-16, 2022.
4. S. Al-Malaika, C. Armitt, F. Axtell, J. G. Drobný y et al, *Brydson's Plastics Materials-Additives for Plastic.*, 18 ed., M. Gilbert, Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford: ELSEVIER, 2017, pp. 127-168.
5. O. M. Folarin y E. R. Sadiku, «Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review,» *International Journal of the Physical Sciences*, vol. 6, n° 18, pp. 4323-4330, 2011.
6. A. J. Rodolfo y L. H. I. Mei, «Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC,» *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, n° 3, pp. 263-275, 2007.
7. J. Malík y C. Kröhnke, «Polymer stabilization: present status and possible future trends,» *C. R. Chimie* 9, vol. 9, n° 11-12, p. 1330–1337, 2006.
8. M. Fisch y R. Bacaloglu, «Mechanism of poly(vinyl chloride) stabilisation,» *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 28, n° 3, pp. 119-124, 1999.
9. N. Sánchez y J. J. Chirinos C, «Estabilizantes Térmicos Alternativos para PVC,» *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 15, n° 4, pp. 178-197, 2014.
10. W. Guangbao, Y. Shangsuo y X. Jijun, «Thermal degradation kinetics of calcium stearate/PVC composite,» *Results in MaterialS*, vol. 8, 2020.
11. T. S. K. P. Jolanta Tomaszewska, «Rigid poly(vinyl chloride) (PVC) gelation in the brabender measuring mixer. II. Description of PVC gelation in the torque inflection point,» *Journal of applied polymer science*, vol. 103, n° 6, pp. 3688-3693, Diciembre 2006.
12. J. Tomaszewska, T. Sterzynski y K. Piszczek, «Rigid Poly (Vinyl Chloride) (PVC) Gelation in the Brabender Measuring Mixer. I. Equilibrium State Between Sliding, Breaking, and Gelation of PVC,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93, n° 2, pp. 966-971, 29 January 2004.
13. J. Tomaszewska, T. S. Sterzyński, S. Zajchowski y et al, «Thermal Effects of PVC by its Structure and Composition Modification,» de *International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”*, Ukraine, 2018.