

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE SEIS PLASTIFICANTES, 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)

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

Recibido: Diciembre 2024 ; Aceptado: Enero 2025

RESUMEN

En la actualidad hay diversos tipos de plastificantes, aplicados a diferentes sectores industriales, estos, son importantes porque permiten que un material cambie de características y se adapte al uso final que se le quiere dar, por ejemplo, tenemos al agua moldeando la arcilla, para crear diversos objetos utilitarios y/o decorativos.

Especificamente, en la industria plástica, para el caso del PVC, al aplicar plastificantes a la resina, además de otros insumos, se logra que el material se vuelva flexible, resistente a los impactos, tolerante a bajas temperaturas, tolerante al calor, etc. Los plastificantes darán características deseadas en función de la estructura química que poseen y de la interacción química en la mezcla con PVC, por esa razón es común clasificarlos por familias químicas.

En este artículo, se revisa el comportamiento de 6 plastificantes aplicados en la industria del PVC, el análisis se hizo a través de los resultados obtenidos, por medio del equipo plastógrafo-mezcladora y del equipo de estabilidad térmica estática.

Palabras Clave: PVC, Plastificante, Plastografía, Estabilidad térmica, Estática, Reómetro.

ABSTRACT

Currently there are various types of plasticizers, applied to different industrial sectors, these are important because they allow a material to change its characteristics and adapt to the end use, which is to be given, for example, we have water molding clay, to create various utilitarian or decorative objects.

Specifically, in the plastic industry, in the case of PVC, by applying plasticizers to resin, in addition to other inputs, the material becomes flexible, resistant to impacts, tolerant to low temperatures, tolerant to heat, etc. Plasticizers will give desired characteristics depending on the chemical structure they have and the chemical interaction in the mixture with PVC, for that reason it is common to classify them by chemical families.

In this article, we will review the behavior of 6 plasticizers applied in the PVC industry, the analysis will be done through the results obtained, by means of the plasticograph-mixer equipment and the static thermal stability equipment.

Keywords: PVC, Plasticizer, Plastography, Thermal stability, Static, Rheometer.

1. INTRODUCCIÓN

Los plastificantes son productos ampliamente utilizados en diversos sectores productivos, su empleo va desde la industria del PVC, hasta la cosmética, pasando por aplicaciones en cerámica, pintura, construcción, curtiembre e instrumental médico, entre otras. Hay muchas sustancias que pueden ser utilizadas como plastificantes, por ejemplo, para la industria del PVC, se mencionan más de 300 [1], el interés comercial varía, dependiendo de las características propias de cada sustancia [2], sobre todo, teniendo en cuenta los efectos que este pueda ocasionar en la salud y medio ambiente [3].

El agua es conocida como el primer plastificante utilizado en la fabricación de piezas cerámicas; facilitó el moldeado del material, hasta obtener la forma final deseada. En el antiguo Egipto, se usaron como preservantes de piel; plastificantes hechos a partir de mezclas de cera y aceite, para flexibilizar y suavizar la piel durante el proceso de momificación [4].

Las moléculas empleadas como plastificantes fueron evolucionando en forma, especificidad y actividad, siendo utilizadas en diversos sectores industriales, la evolución permitió que se desarrollen moléculas con actividades más específicas para cada tipo de industria, aportando las características deseadas en el producto final, dependiendo de la actividad desarrollada por este [1, 5, 6].

La actividad, atribuida a los plastificantes, constantemente mencionada, en la mayoría de las publicaciones, es que ellos flexibilizan y suavizan el material [5, 7, 6]. El PVC rígido, sin plastificantes, es muy utilizado, por ejemplo, para hacer tuberías, pero cuando se le adiciona plastificante, este se vuelve flexible y puede ser utilizado en una amplia gama de sectores; desde la fabricación de dispositivos médicos, electrónicos y recreacionales; como en juguetes [7], sin embargo, su función es mucho más compleja. Se espera que un plastificante realice las siguientes acciones: La flexibilización del material, que se asocia a la disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) en polímeros, también, favorecer la elongación y disminución de la fuerza de tensión como resultado de la transición vítrea, disminución de la ductilidad y aumento de la resistencia a los impactos, control de la viscosidad, modificación de propiedades reológicas, brindar características a bajas temperaturas; en muchos materiales, son modificadas con el uso de plastificantes en diferentes concentraciones, efecto sobre la reactividad química de los materiales, disminución de temperatura de disolución, efecto en la procesabilidad de materiales, efecto en la

interacción y el contacto con el agua, asistente en la dispersión de aditivos sólidos y líquidos en diversas mezclas y efecto sobre la conductividad eléctrica y el fuego [4].

Los plastificantes, por lo general, son clasificados por su estructura química, ya que de ella deriva la actividad y los efectos que tendrán al aplicarlos como aditivos, a la mezcla. En la tabla 1 y tabla 2 se presentan las familias, estructuras químicas similares, y un breve comentario relacionado a alguna característica sobresaliente, la información, para la elaboración de estos cuadros, fue sacada del libro *Handbook of Plasticizers* de George Wypych [8, 9, 4], en este, se describe con detalle, cada familia química que se desempeña como plastificante, para profundizar en el tema se recomienda su lectura. A continuación, se presentan las tablas 1 y 2:

Tabla 1. Familias químicas de plastificantes.

| Nombre de familia química | Breve detalle relacionado al aporte de la familia. |
|--------------------------------|--|
| Abietatos | Son los ésteres del ácido abiético; agente irritante, principal ingrediente de la resina del pino. Proporciona resistencia a bajas temperaturas. |
| Adipatos | Son los ésteres del ácido adípico o ácido hexanodioico. Proporciona resistencia a bajas temperaturas. |
| Sebacatos | Son los ésteres del ácido sebácico. Proporciona resistencia a bajas temperaturas. |
| Alquisulfonatos | Plastificante tradicional, proporciona alta resistencia a la hidrólisis, buenas propiedades de fusión y buena resistencia al desgaste. |
| Azelatos | Son los ésteres del ácido azelaico, es un ácido dicarboxílico; proporciona flexibilidad a baja temperatura combinada con bajas pérdidas térmicas. |
| Benzoatos | Son ésteres del ácido benzoico, benzoatos di benzoatos y sus mezclas; proporciona resistencia a las manchas (cambios de color) y tienen baja migración. |
| Parafinas cloradas | Parafina con enlaces de cloro. Proporciona acción retardante de llama y de resistencia al agua. Se aplica en productos que requieren una alta estabilidad química. |
| Citratos | Son ésteres del ácido cítrico. Se aplican en materiales que están en contacto con alimentos, en farmacia y dispositivos médicos, por ser considerados seguros. |
| Oleatos | Son ésteres del ácido oleico. Proporcionan flexibilidad a baja temperatura y viscosidad estable. |
| Epóxidos | La composición más usados son el oleico, linoleico y linolénico, pero también hay otros; la composición frecuente de un aceite epoxidado tiene palmítico, esteárico y oleico, linoleico y linolénico, como los aceites de soya, aceite de linaza, aceite de bogol, etilepoxiestearato. La aplicación proporciona protección a la radiación UV, resistencia al calor, baja migración y toxicidad. |
| Éteres de glicol y sus ésteres | Pueden ser considerados plastificantes o solventes de lenta evaporación. Proporciona flexibilidad a baja temperatura y viscosidad. Aplicado en electrónica, farmacia y cosmética. |
| Glutaratos | Son diésteres del ácido glutárico. Propiedades similares a los adipatos y sebacatos. Son especiales debido a sus propiedades a bajas temperaturas (flexibilidad a bajas temperaturas). |
| Plastificantes energéticos | Se define como el material líquido con calor de explosión positivo (calor liberado durante la reacción de explosión), utilizados en la fabricación de explosivos por sus características. Se aplica en cohetes, pirotécnicos y explosivos. |
| Aceites de hidrocarburos | Aceites parafínicos aromáticos y aceites nafténicos. Proporcionan estabilidad de color y a la radiación UV, baja volatilidad y bajo costo. |
| Isobutiratos | Baja toxicidad y volatilidad. Aplicación en cosméticos. Continua... |

| Nombre de familia química | Breve detalle relacionado al aporte de la familia. |
|--|---|
| Derivados de pentaeritritol | Poliol, proporciona flexibilidad a baja temperatura estabilidad oxidativa reducción de la densidad de humo. |
| Fosfatos | Son ésteres del ácido fosfórico. Proveen de características como retardante de llama y genera menos humo. |
| Ftalatos | Son los ésteres del ácido ortoftálico; ftalatos, isoftalatos y tereftalatos, dependiendo de la posición de los sustituyentes. Las ventajas están en la compatibilidad, el costo y eficiencia. Buenas propiedades dieléctricas, protección UV y estabilidad térmica. |
| Plastificantes poliméricos | Poliésteres, proveen resistencia a la migración y extracción. Polibutanos; baja transmisión de vapor húmedo y adhesión. |
| Ricinoleatos | Son ésteres del ácido ricinoleico, su principal aporte es la oxidación, debido a la estructura fácilmente oxidable. Este tipo de plastificantes fueron los primeros utilizados. |
| Sulfonamidas | Derivados del ácido sulfónico. Tiene grandes parámetros de solubilidad, incrementa la conductividad eléctrica, resistencia a la fatiga, reducción del flujo de fusión, sin afectar la fuerza de impacto y no forman niebla. |
| Plastificantes biodegradables | Esta sección hace hincapié en la biodegradación de las moléculas, dependiendo de su estructura química, el mejor ejemplo son los poliésteres; las características resaltantes, serían baja migración, flexibilidad y biodegradación. |
| Super plastificante y plastificantes para concreto | Los superplastificantes y plastificantes para concreto, son aditivos químicos que se adicionan a las mezclas de concreto. Su función principal es reducir la cantidad de agua de mezcla, entre otras, como mejorar mezclas y hacerlas más manejables. La actividad de ambos es muy similar, sin embargo, la diferencia radica en su potencia, el superplastificante tiene una actividad más intensa. Estos productos son químicamente diferentes a los plastificantes utilizados en otras industrias, se agregan a la mezcla para mejorar sus propiedades reológicas. |
| Trimelitato y piromelitatos | Ésteres de ácido policarboxílico, trimelitato-piromelitato, proporcionan baja volatilidad y migración, resistente al calor y a la radiación UV, además de resistividad eléctrica. |
| Aminas y amidas | Recomendado para trabajar acrílico y almidones. Proporciona mayor capacidad de estiramiento antes de la ruptura, mejora la ductilidad, aplicado en adhesivos; cintas y pegamentos. |
| Plastificantes libres de ftalatos | Son parte de una estrategia comercial, utilizada para diferenciar a los productos que no contienen ftalatos (por el problema de migración de ftalatos), daños para la salud y el medio ambiente. Proporcionan excelente flexibilidad a baja temperatura y migración. |

Fuente: elaborado por Olga Lombardi, con información de *Handbook of Plasticizers de George Wypych*.

Tabla 2. Familias químicas de plastificantes-otros plastificantes.

| Otros Plastificantes. | |
|---------------------------------|---|
| Nombre de familia química. | Breve detalle relacionado al aporte de la familia- Productos usados para propósitos específicos. |
| Esterato de calcio | Tiene muchas funciones; como estabilizante, lubricante y también plastificante. |
| Derivados de bifenil | Usado como plastificante secundario para PVC. |
| Dióxido de carbono supercrítico | Efectivo agente plastificante que puede ser removido después del proceso; un fluido supercrítico es una sustancia que se encuentra en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico. El punto crítico representa la temperatura y la presión más elevadas a las que una sustancia puede existir como gas y como líquido en equilibrio. |
| Diésteres de difurano | Utilizado para el PVC, como alternativa al uso de ftalatos. Continua... |
| Otros Plastificantes. | |

| Nombre de familia química. | Breve detalle relacionado al aporte de la familia- Productos usados para propósitos específicos. |
|---|--|
| Plastificante contienen flúor | Fluoropolímeros tienen características muy particulares, pero el proceso de obtención es complicado. Amplio rango de estabilidad térmica, puede estar en contacto de alimentos y muy baja conductividad eléctrica. |
| Ácido hidroxibenzoico y sus ésteres | Plastificante para poliamidas, baja volatilidad, mejora la resistencia al impacto a bajas temperaturas, resistencia al aceite y flexibilidad. |
| Aductos isocianatos | Se agregan en pequeñas cantidades que son suficiente para incrementar el índice de fluidez y mejora ligeramente la fuerza de impacto |
| Compuestos multianillo aromático | Antraceno y benzofenonas con sustituyentes, en mezclas pueden reemplazar al DOP. |
| Derivados de productos naturales | Mono y triglicéridos, son importantes debido a su baja toxicidad e ideales en la fabricación de dispositivos médicos, farmacia y aplicados en alimentos. |
| Nitrilos | Aplicado en la obtención del caucho de nitrilo, que se caracteriza por su alta resistencia y se propone como buen reemplazo para el DOP. |
| Plastificantes hechos a partir de siloxanos | Agregar siloxanos provee de características particulares al polímero; incrementa el índice de fluidez sin interferir con la fuerza de impacto se aplica en la fabricación de neumáticos. |
| productos hechos a partir de brea | Se usa para crear membranas reforzadas e impermeables de diversas aplicaciones. |
| Tioéteres | Plastificante aplicado en la plastificación del caucho o goma cloropreno, también llamado Neopreno que es multifuncional. |
| Mezclas, Blends | Mezclas de altas concentraciones de plastificantes, con características similares, han sido usadas, por ejemplo; en el proceso de plastificación del polivinilbutirol, utilizado en construcción, para la unión de planchas de vidrio. |

Fuente: elaborado por Olga Lombardi, con información de *Handbook of Plasticizers de George Wypych*.

También se utiliza el término interno y externo: plastificantes internos, flexibilizan bajando la temperatura de transición vítrea, T_g (*temperature of glass transition*), formando enlaces. Son menos utilizados, ya que su uso es específico y limitado. Los plastificantes externos, tipo DEHP (DOP), se mezclan a altas temperaturas, sin formar enlaces. Son más utilizados, ya que ofrecen más ventajas (aportan características) al producto terminado [10, 11, 12].

La actividad de los plastificantes se ha descrito a través de teorías, hasta el momento no hay una única explicación sobre lo que ocurre; sin embargo, se han desarrollado varias alternativas para describir el mecanismo de acción;

Las de mayor solvencia son La teoría de gel y La teoría de lubricación, desarrolladas en paralelo, en los inicios del uso y desarrollo de los plastificantes [4].

La teoría de lubricación, indica que el plastificante actúa como un lubricante interno, es el

encargado de disminuir la fuerza de fricción intramolecular entre las moléculas del polímero, intercalando entre las cadenas, facilitando la movilidad de las mismas. La flexibilidad sería una consecuencia de esta lubricación intramolecular [12, 5, 4].

La teoría de gel, nos propone que las cadenas del polímero se rompen por acción del plastificante, y este formará enlaces con el polímero, pero estos enlaces (de diversos tipos) son flojos, formándose y rompiéndose; solvatación y desolvatación, agregación y desagregación, a lo largo de la cadena polimérica. El plastificante reduce los puntos de unión entre las cadenas del polímero, permitiendo al polímero flexionarse sin llegar a romperse [5, 12, 4].

También tenemos la Teoría del volumen libre, ayuda a explicar algunas propiedades que confieren los plastificantes al polímero durante el proceso de plastificación, presentada por Fox-Flory, tiempo después de las dos primeras teorías. Se inicia con la observación del volumen en el 0 absoluto, sin movimiento, y el volumen observado en el punto de la temperatura de transición vítrea (T_g , *temperature of glass transition*). La diferencia es considerada constante en todos los polímeros, este espacio se consideró como el espacio donde el sólido amorfo tiene permitido oscilar, moverse. A temperaturas por encima de la T_g , este espacio se considera cercano a cero. Lo que hace el plastificante es penetrar y proporcionar más espacio al interior, facilitando el movimiento y cambiando el valor de T_g [4, 5, 12].

Las resinas rígidas se caracterizan por un volumen libre limitado. Mientras que las resinas flexibles tienen cantidades relativamente grandes de volumen libre. La teoría del volumen libre explica el efecto de los plastificantes en la reducción de la temperatura de transición vítrea. Los plastificantes, son aditivos, que, en el caso de ser empleados junto al PVC, se incorporan para ampliar su versatilidad, para poder usarlo en una diversidad de aplicaciones industriales [11], se creía que la molécula plastificante se adicionaba insertándose en las cadenas del polímero, y de esa manera las separaba, aumentando su volumen, se podría describir como una especie de inflamación interna, y como consecuencia, hay una caída de la T_g , flexibilizando y suavizando el material. Sin embargo, esta teoría no explica todas las consecuencias, observables y no observables de la plastificación [4, 5, 12].

El objetivo del presente trabajo es comparar el comportamiento reológico (mediante la plastografía) y térmico (estabilidad térmica estática; mediante probetas expuestas a la temperatura)

de 6 plastificantes diferentes, aplicados en las mismas fórmulas, utilizadas en la prueba de Estabilidad Térmica Estática (ETE) y en la Prueba Plastográfica.

Los plastificantes, objetos de este estudio, se presentan a continuación en la tabla 3 y en la tabla 4:

Tabla 3. Plastificantes utilizados en el desarrollo de la investigación, con algunas características adicionales.

| Plastificantes -abreviatura comercial | Nombre en castellano | Nombre inglés | Otras abreviaciones | Nombre químico-ingles | Fórmula | Peso molecular, g/mol |
|---|-------------------------|------------------------|------------------------|---|---|-----------------------------|
| DOP | dioctilftalato | Diocetyl Phthalate | DEHP | Bis(2-ethylhexyl)phthalate | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 390,56 |
| DOTP | dioctiltereftalato | Diocetyl terephthalate | DEHT | Bis(2-ethylhexyl) terephthalate | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 390,56 |
| DINP | diisononilftalato | Diisononyl Phthalate | DINP | Bis(7-methyloctyl) phthalate | C ₂₆ H ₄₂ O ₄ | 418,61 |
| DOS | Dioctil sebacato | Diocetyl Sebacate | DEHS | Bis(2-ethylhexyl) decanedioate/ Bis(2-ethylhexyl) sebacate | (CH ₂) ₈ (COOC ₈ H ₁₇) ₂ | 426,68 |
| DBP | dibutilftalato | Dibutyl phthalate | DNBP | n-Butyl phthalate/ Phthalic acid dibutyl ester | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | 278,34 |
| DBM | dibutilmaleato | Dibutyl maleate | DBM | Dibutyl (2Z)-but-2-enedioate/ Maleic acid dibutyl ester | C ₁₂ H ₂₀ O ₄ | 228,29 |

Fuente: Olga Lombardi y datos sobre moléculas; <https://www.sigmaaldrich.com/PE/es/structure-search>.

Tabla 4. Plastificantes utilizados en el desarrollo de la investigación, estructura.

| ABREVIATURA | NOMBRE | ESTRUCTURA |
|-------------|--------|--------------------|
| DEHP | DOP | DIOCTILFTALATO |
| DEHT | DOTP | DIOCTILTEREFTALATO |
| DINP | - | DISONONILFTALATO |
| DEHS | DOS | DIOCTILSEBACATO |

| | | | |
|-----|---|----------------|--|
| DBP | - | DIBUTILFTALATO | |
| DBM | - | DIBUTILMALEATO | |

Fuente: Olga Lombardi y gráfica de estructuras; <https://www.sigmaaldrich.com/PE/es/structure-search>.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y métodos.

2.1.1 Evaluación en el plastógrafo-mezcladora.

Las seis fórmulas, se preparan como se indica en la tabla 5. Variando los plastificantes y manteniendo constante los demás insumos.

Tabla 5. Fórmulas para cada mezcla, variando únicamente el plastificante utilizado, aplicada al plastógrafo.

| Insumos \ Fórmulas | Fórmula 1 | Fórmula 2 | Fórmula 3 | Fórmula 4 | Fórmula 5 | Fórmula 6 |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| PVC-SE950 (950-k 65,7-67,1), g | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CARBONATO DE CALCIO recubierto ,g | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| ESTABILIZANTE, Ca/Zn escamas- 559, g | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| DOP, g | 10 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| DOTP, g | 0 | 10 | 0 | 0 | 10 | 0 |
| DINP, g | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| DOS, g | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| DBP, g | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 |
| DBM, g | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 |

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), estabilizante; a base de Ca-Zn (C559-240444), como relleno carbonato de calcio recubierto (CaCO_3 recubierto con ácido esteárico), y los plastificantes: DOP, DOTP, DINP, DOS, DBP y DBM (presentados en las tablas 3 y 4).

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

Las muestras, para todos los casos, se homogeneizaron durante 10 minutos a temperatura ambiente (24-27°C), en una licuadora comercial, usando la velocidad máxima, antes de cargar al equipo. Las condiciones de operatividad, están detalladas en la tabla 6, el tiempo de corrida fue hasta degradación (varía dependiendo del plastificante). Las características del plastógrafo utilizado son: plastógrafo *Brabender Plastograph® EC plus -1935872*.

Tabla 6. Condiciones para la operación en el equipo plastógrafo.

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Peso de muestra, g | 56,7 |
| Temperatura, °C | 180 |
| Velocidad rotor, rpm | 70 |
| Tiempo de corrida en minutos, min | varios |

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 torsión) y la línea roja la temperatura del proceso (temp.(stock); temperatura del material procesado en °C), a lo largo del tiempo (minutos, min.), 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)

La comparación realizada entre los 6 plastificantes se realiza a través de la forma de la curva, se coloca un ejemplo general como referencia.

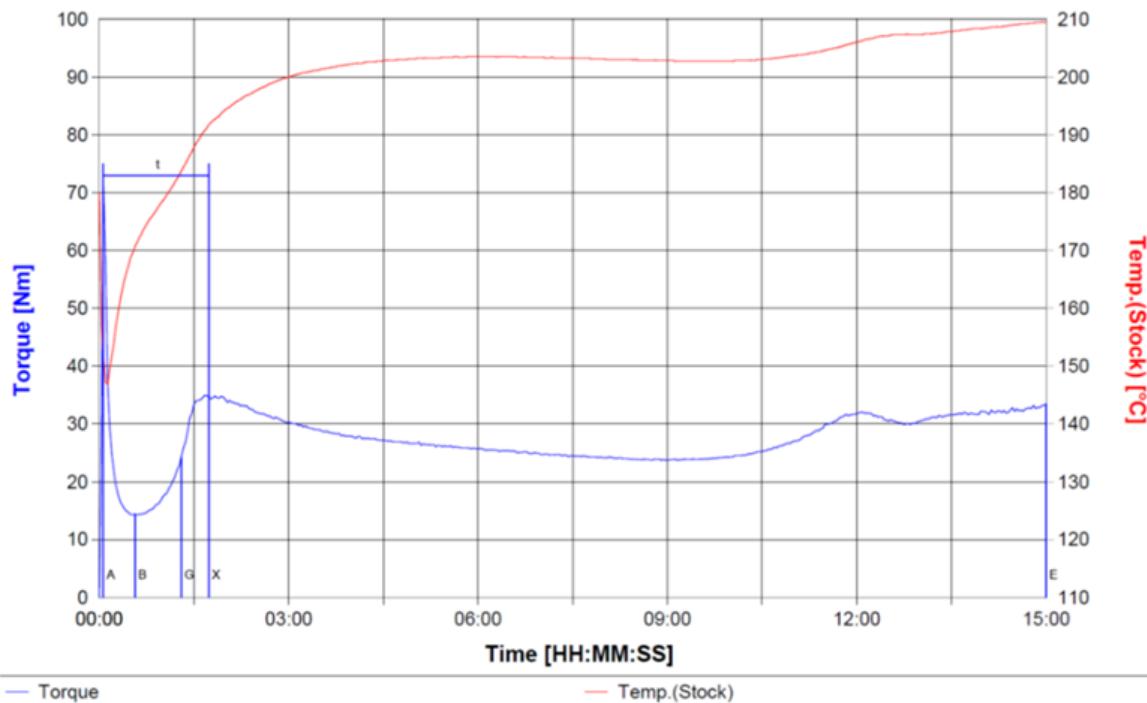


Figura 1. Forma de curva referencial, con la información recopilada por el equipo plastógrafo, donde se aprecian los valores A,B,G,X,E y t.

2.1.2 Evaluación en el equipo de Estabilidad Térmica Estática (ETE)

Se evalúan 6 mezclas con diferentes plastificantes, presentados en las tablas 3 (nombre) y 4 (estructura), los demás elementos se mantienen constantes. Se realizan mantas utilizando cada plastificante, de cada manta, se cortan tiras, también llamadas probetas, y se llevan al equipo para ser enfrentadas al calor. Se presentan, en la tabla 7, las fórmulas utilizadas para las mantas, usando cada uno de los 6 plastificantes:

Tabla 7. Fórmulas para cada mezcla, variando únicamente el plastificante utilizado.

| Fórmula | DOP | DOTP | DINP | DOS | DBP | DBM |
|--------------------------------------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| PVC SE1000 (1000-k valor 67,5-68), g | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PLASTIFICANTE, g | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| ACEITE EPOXIDADO SOYA, g | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ESTABILIZANTE, Ca/Zn escamas-559, g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

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 (C559-231562, es igual al utilizado para la plastografía, pero

de diferente lote), aceite epoxidado de soya y como plastificantes (elemento central de la investigación) se usaron: DOP, DOTP, DINP, DOS, DBP y DBM (presentados en las tablas 3 y 4).

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

Las muestras, para todos los casos, fueron homogeneizadas durante 15 minutos, a temperatura ambiente (24-27°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 8 las condiciones del equipo para la prueba:

Tabla 8. 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 | 4 |

Fuente: Olga Lombardi.

3. RESULTADOS.

3.1 Resultados obtenidos a través del plastógrafo-mezcladora

Evaluación reológica realizada mediante el plastógrafo-mezcladora

Se presenta la figura 2, resultados de la evaluación plastográfica comparativa:

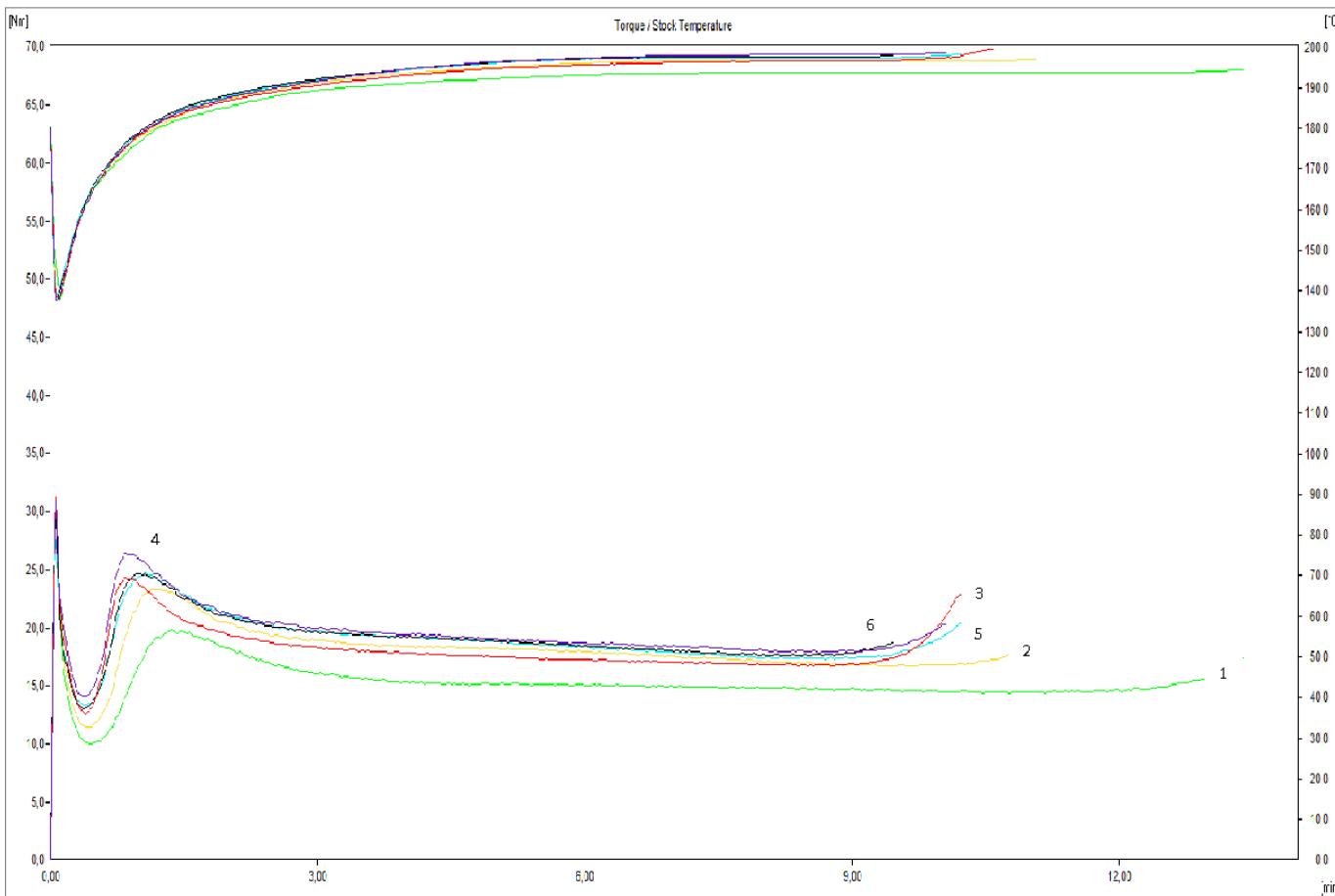


Figura 2. Comparación de 6 plastificantes a través de las curvas obtenidas del plastógrafo; las líneas numeradas son las mezclas sometidas a torque y temperatura en el tiempo. Las líneas superiores muestran la temperatura en el tiempo.

Tabla 9. Identificación de curvas por número y color para entender la figura 2.

| Número | Color | Plastificante |
|--------|----------|---------------|
| 1 | verde | DOS |
| 2 | amarillo | DOTP |
| 3 | rojo | DBM |
| 4 | morado | DBP |
| 5 | celeste | DINP |
| 6 | negro | DOP |

Fuente: Olga Lombardi.

Las curvas más parecidas (forma) son las 2, 5 y la 6, siendo la 5 y 6 muy parecidas. Las 3, 4, y 1 son diferentes, esto en base a simple observación de la gráfica figura 2. Las más estables a lo largo del tiempo; son las curvas 1y 2. La curva de los plastificantes 3,4,5 y 6 tiene similar duración antes de descomponerse, son más cortas.

Con respecto al punto final E, este indica el fin de la corrida, se fijó al momento de degradación (cuando la línea, constante, cambia repentinamente de dirección).

Con respecto a los valores de A,B,G,X, y t y v, se realizaron varias corridas y no se pudo distinguir alguna tendencia específica, entre curvas, para alguno de los puntos, solo tendencias generales, se observa que las curvas de los plastificantes tienen valores cercanos, para los parámetros mencionados, y solo el DOS (2) se diferencia por el torque de fusión más bajo y mayor tiempo de fusión.

Curva obtenida del plastógrafo-mezcladora

Se realizan varias corridas en la mezcladora, en términos generales, las curvas obtenidas se parecen en forma, la única que se ve diferente es la del plastificante DOS. Cuando se tabularon los valores de los puntos A, B, G, X, t y v, no se pudo establecer alguna tendencia, los valores se mueven muy cerca unos de otros. La repetibilidad de las corridas, teniendo en cuenta el mismo plastificante, se aprecia más, después del punto x (torque de fusión), durante el periodo de operación o también conocido como de desarrollo. La curva que resalta por ser diferente a las demás es la que produce el plastificante DOS (1), que presenta el mayor tiempo de operación antes de descomponerse y el torque de fusión más bajo, le sigue el DOTP (2). Los demás plastificantes tienen un desarrollo similar (forma) (3-4-5-6).

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

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

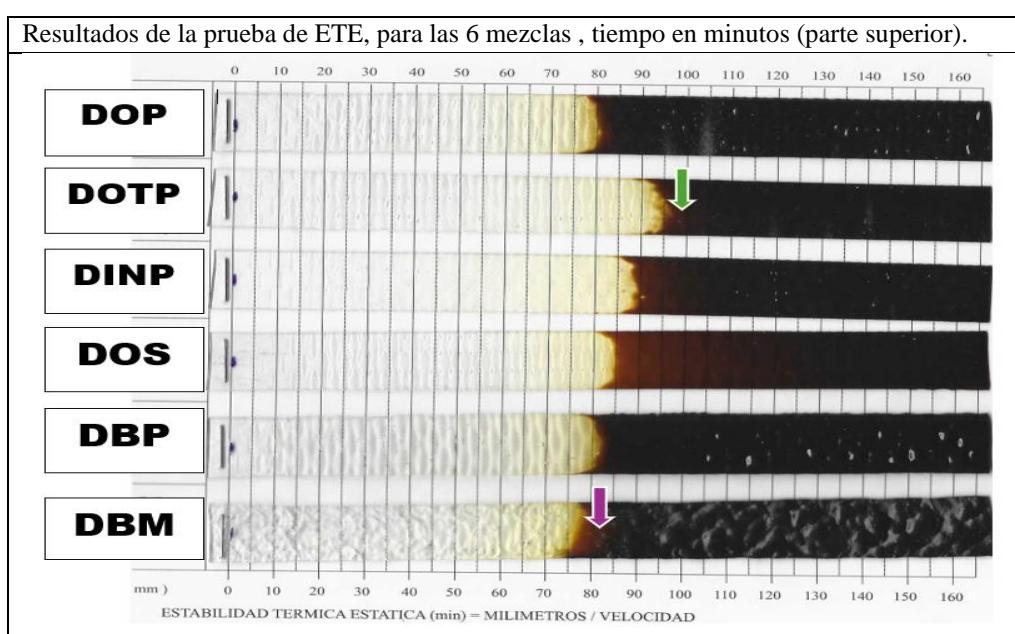


Figura 3. Las 6 tiras resultantes de la prueba de estabilidad térmica estática, se marcan con una flecha, primera y la última en quemarse.

Estabilidad térmica estática (ETE), para las mezclas hechas con los seis plastificantes

Lo primero que se observa es el orden que establece el quemado de la tira; el primero en quemarse es el DBM, seguido por el DOP y DBP. El último en quemarse es el DOTP. Con respecto al amarillamiento, que indica el inicio de la degradación; podemos observar lo siguiente; el DBM es el primero en presentar amarillamiento, seguido del DOP y DBP; con un comportamiento muy similar. Se aprecia que en el cuarto lugar está el DINP, seguido del DOTP y muy cerca del DOS.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1 Valores obtenidos del plastógrafo-mezcladora

Se realizaron varias corridas de los 6 plastificantes; se encontró que las tendencias para cada corrida se mantienen; la forma de la curva, el proceso y la descomposición. Los valores de los puntos A,B,G,X,E, v y t son cercanos para las curvas de los plastificantes DOTP, DINP, DBP, DBM Y DOP, el plastificante, cuyos valores se separan del grupo es el DOS.

Al inicio de la corrida (desde la carga hasta el torque de fusión X), la comparación entre las curvas del mismo plastificante, muestra diferencias, no hay repetibilidad; esto es observado entre corridas del mismo plastificante en diferente tiempo. La repetibilidad, evaluada después de repetir la corrida de mezclas con un mismo plastificante, se aprecia, recién, después del punto X (torque de fusión), a partir de allí se observa que las curvas se alinean y si muestran comportamiento bastante similar, antes no.

El DOS (1), que es la molécula más grande (tabla 4), es el plastificante que mostró mayor tiempo de desarrollo antes de descomponerse, seguido por el DOTP (2). Los demás tienen similar desarrollo y fin.

También se observa que moléculas con la misma estructura, pero con sustituyentes en diferentes posiciones, formas isoméricas orto y para [9]; DOP y DOTP, respectivamente (tabla 4) tienen comportamiento diferente. El DOTP (posición para) muestra mejor desarrollo antes de descomponerse.

4.2 Tiras sometidas al calor en el equipo de ETE

Si nos enfocamos en el tiempo donde la tira se quema (zona oscura), el orden sería del primero en quemarse al último: DBM, DOP, DBP, DOS, DINP y DOTP, no habría relación con lo descrito en el punto 4.1, sin embargo, al revisar el inicio del amarillamiento si hay conexión; la apreciación del inicio del amarillamiento, momento de inicio de degradación, implica una inspección más exhaustiva, ofreciendo el siguiente orden, del primero en amarillarse al último: DBM, DOP, DBP, DINP, DOTP y DOS. La diferencias, de tiempo, entre el DOP y el DBP son mínimas, lo mismo para el DOTP y DOS.

También se observa que hay diferencia entre el tiempo de amarillamiento y quemado del DOP, y DOTP, a pesar de ser moléculas parecidas, formas isoméricas orto y para, solo con diferente posición de los sustituyentes, el DOP (posición orto) amarilla y se quema antes. Otra observación es que la molécula más grande es el DOS, y esta muestra amarillamiento posterior en comparación a la más pequeña que es el DBM (tabla 3 y tabla 4), que se amarilla y quema primero.

5. CONCLUSIONES

Los plastificantes si influyen, en diferentes medidas, en el desarrollo de los procesos reológicos, evaluados con el plastógrafo y de estabilidad térmica, la intensidad de la influencia, dependerá del tipo de plastificante utilizado.

La repetibilidad entre diferentes corridas de un mismo tipo de plastificante, no se pudo observar para valores de los puntos A, B, G, X, t y v, sin embargo, las formas, desarrollo, descomposición y posiciones de las curvas de los plastificantes sí (para cada grupo en una corrida). La similitud entre corridas de un mismo plastificante, repetibilidad, se pudo observar después del torque de fusión X, a partir de allí las curvas se alineaban y eran similares en tiempo de desarrollo y forma, hasta el punto de degradación.

El plastificante DOS, molécula con mayor masa, demostró un comportamiento diferente, con valores de torque de fusión más bajos y, con un mayor tiempo de trabajo antes de descomponerse, seguido por el DOTP.

Se pudo establecer cierta relación entre la aparición del amarillamiento en la tiras de ETE y el orden de descomposición de las curvas en la plastografía.

El tiempo de quemado, por lo general, se aplica al final de los procesos para la limpieza de equipos en los cuales se realizan los trabajos de extrusión. La pérdida de estabilidad de la mezcla se asocia al inicio de amarillamiento, que indica el inicio de la degradación de la mezcla.

Las moléculas de DOP y DOTP, mostraron comportamiento diferente a pesar de ser formas isoméricas orto y para [9], respectivamente; diferentes, solo en las posiciones de los sustituyentes. Por otro lado, se observa que la molécula más grande, DOS, aporta mayor resistencia a la temperatura y una curva más larga, antes de descomponerse, en comparación de la molécula más pequeña DBM (tabla 3 y 4), la cual se quema y amarilla primero y cuya curva se mantiene estable corto tiempo. Con respecto al uso de plastificantes; como ya se expuso, este se relaciona con la característica que se desea observar en el producto terminado, estas características definirán su aplicación. La tendencia es eliminar el uso de plastificantes con Ftalatos en posición orto, como el DOP, DINP, DBP [13, 14, 7] , por temas de salud y medio ambiente, la migración de estos es mayor y contribuye a la contaminación del medio ambiente [15, 16, 10]. Los estudios actuales están enfocados en encontrar plastificantes versátiles que no afecten la salud y el medio ambiente [10, 17, 16, 6].

6. AGRADECIMIENTOS

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] L. Coltro, J. B. Pitta y E. Madaleno, «Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC,» *Polymer Testing*, nº 32, p. 272–278, 2013.
- [2] A. Altun y M. F. Fellah, «A mini-review on different synthesis reactions of diethyl terephthalate (DOTP) and properties of DOTP plasticized PVC,» *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg*, vol. 7, nº 28, pp. 1001-1013, 2022.
- [3] R. Nagorka y J. Koschorreck, «Trends for plasticizers in German freshwater environments-Evidence for the substitution of DEHP with emerging phthalate and non-phthalate alternatives,» *Environmental Pollution*, vol. 262, pp. 1-9, 2020.
- [4] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*, 4 ed., Elsevier, 2023, p. 916.
- [5] S. B. Somwanshi, R. T. Dolas, V. D. Wagh y K. B. Kotade, «PHARMACEUTICALLY USED PLASTICIZERS: A REVIEW,» *European Journal of Biomedical*, vol. 3, nº 2, pp. 277-285., 2016.
- [6] M. A. d. Silva y M. G. A. Vieira, «Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid,» *Polymer Testing*, vol. 30, p. 478–484, 2011.
- [7] P. Harmon y R. Otter, «A review of common non-ortho-phthalate plasticizers for use in food contact materials,» *Food and Chemical Toxicology*, vol. 164, nº 112984, pp. 1-12, 2022.
- [8] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*, G.Wypych, Ed., ChemTec Publishing, 2004, p. 687.

- [9] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*, 3 ed., Elsevier, 2017, p. 870.
- [10] R. Jamarani, H. C. Erythropel, J. A. Nicell y R. L. Leask, «Review, How Green is Your Plasticizer?», *Polymers*, pp. 10-834, 2018.
- [11] C. M. Abreu, T. C. Rezende, A. C. Serra, A. C. Fonseca y R. Braslau, «Convenient and industrially viable internal plasticization of poly(vinylchloride): copolymerization of vinyl chloride and commercial monomers», *Polymer*, vol. 267, pp. 1-10, 2023.
- [12] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalilb y D. Bressler, «Progress in bio-based plastics and plasticizing», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 1, p. 13379–13398, 2013.
- [13] K. Larsson, C. H. Lindh y B. A. Jönsson, «Phthalates, non-phthalate plasticizers and bisphenols in Swedish preschool dust in relation to children's exposure», *Environment International*, vol. 102, pp. 114-124, 2017.
- [14] A. R. Ahmed, «Diethyl phthalate and dioctyl phthalate in *Plantago major L.*», *African Journal of Agricultural Research*, vol. 8, nº 32, pp. 4360-4364, 08 2013.
- [15] T. Maes, F. Preston-Whyte y S. Lavelle, «A recipe for plastic: Expert insights on plastic additives in the marine environment», *Marine Pollution Bulletin*, vol. 196, nº 115633, pp. 1-21, 11 2023.
- [16] N. R. Maddela, D. Kakarla y K. Venkateswarlu, «Additives of plastics: Entry into the environment and potential risks to human and ecological health», *Journal of Environmental Management*, vol. 348, nº 119364, pp. 1-15, 12 2023.
- [17] Y. Hu, J. Zhou y Y. Ma, «Branched plasticizers derived from eugenol via green polymerization for low/non-migration and externally/internally plasticized polyvinyl chloride materials», *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 15, nº 12, 12 2022.