

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE LA MEZCLA ESTABILIZANTE PRECALENTADA Y LA PRESENCIA DE ACEITE EPOXIDADO DE SOYA EN LA ESTABILIDAD TERMICA DE FORMULACIONES DE PVC PLASTIFICADO

L. J. González-Ortiz¹, M. Arellano^{2*}, M. G. Rodríguez-Serrano¹, S. Gallegos-Castillo¹

¹Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara Jalisco México, C.P. 44430 –ljglez@yahoo.com.mx; ^{2*}Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara Jalisco México, C.P. 44430 marellan@cencar.udg.mx

Abstract- Es reportada la estabilidad térmica de PVC plastificado con di(etil hexil ftalato) y estabilizado con mezclas precalentadas de estearatos de calcio y zinc, mezclados en diferentes proporciones y a diferentes cantidades totales. Fueron preparadas 8 series de mezclas, las primeras cuatro contuvieron 5 phr de ESO y el resto fue preparado sin ESO; todas utilizaron 0.25, 0.50, 1.0 o 2.0 phr de estearatos. Las formulaciones fueron preparadas precalentando los estearatos, mezclando en seco los componentes, extruyendo la mezcla para preparar granza y extruyendo la granza para obtener listones. La estabilidad térmica fue evaluada mediante: a) comparación visual y “numérica” (coordenadas de color CIE Lab) del color de los listones iniciales y post-procesados y, b) medición del HCl desprendido de granza calentada. Fue evidenciado que: a) el ESO mejora notablemente la estabilidad térmica de las formulaciones, b) una evolución del color más estable es lograda a relaciones intermedias de estearatos y a concentración de sistema estabilizante de 1.0 phr, c) las formulaciones ricas en estearato de calcio desprenden menos HCl y, d) el aumento en la concentración total de mezcla estabilizante aumenta la producción de HCl.

Introducción

El PVC comúnmente se degrada durante el procesamiento, formando secuencias poliénicas conjugadas en la cadenas poliméricas (que colorean el material cuando éstas son suficientemente largas), y desprendiendo HCl como un producto adicional.¹ Por lo tanto, el estudio de la efectividad de los estabilizadores térmicos de PVC es un tema de gran interés industrial. Adicionalmente, ha sido reportado el entrecruzamiento molecular como una reacción secundaria de la degradación, la cual es catalizada por HCl y ocurre a través de una condensación de Diels Alder. Colateralmente, productos de bajo peso molecular pueden ser formados, mediante reacciones involucrando, o no, el rompimiento de las cadenas poliméricas.²

En general, es aceptado que los estabilizadores térmicos actúan mediante:¹

- a) Reacción con los átomos de cloro débiles en la cadena polimérica (e.g. átomos de cloro alílicos y/o terciarios), deteniendo la dehidrocloración de la secuencia polimérica en cuestión; éstos evitan la formación de grandes cantidades de polienos largos y, por lo tanto, previenen el coloreado inicial de la resina, siendo por ello llamados estabilizantes primarios.
- b) Reacción con el HCl generado por el proceso de degradación, el cual puede autoacelerar dicho proceso; éstos son incapaces de evitar el coloreado inicial de las muestras, pero retrasan la degradación catastrófica del material, siendo llamados estabilizantes secundarios.

El carboxilato de calcio que tiene acidez de Lewis muy débil es mayoritariamente atrapador de HCl (estabilizante secundario). Sin embargo, el carboxilato de zinc tiene una acidez de Lewis mayor, por lo que es capaz de reaccionar con el HCl, pero también de reaccionar con los átomos de cloro débiles en la cadena.¹ Un efecto adverso del estearato de zinc (ZnSt_2), es que como consecuencia de su acción estabilizante es formado ZnCl_2 ,³ el cual puede promover la súbita dehidrocloración del PVC.³⁻⁴ Sin embargo, ha sido declarado que dicho comportamiento sólo es posible cuando la cantidad de ZnCl_2 en el sistema sobrepasa un cierto valor crítico y que el ZnCl_2 es consumido en dicho proceso.⁵ Contrariamente, el CaCl_2 no promueve la dehidrocloración.⁴

Cuando son utilizadas mezclas de estearato de calcio (CaSt_2) y ZnSt_2 como sistemas estabilizantes, ocurre un efecto sinérgico, el cual ha sido atribuido a la reacción entre el ZnCl_2 o el ZnStCl , con el CaSt_2 o el CaStCl , permitiendo la regeneración del ZnSt_2 .⁶ Adicionalmente, ha sido sugerido que cuando ambos estearatos están presentes en el sistema, es posible la formación de un complejo durante el procesamiento, es reportado que la formación de dicho complejo disminuyen la acción estabilizante de los carboxilatos, ya que los grupos éster del CaSt_2 se coordinan con el ZnSt_2 , eliminando así el sitio de coordinación normalmente disponible para reaccionar con el átomo de cloro débil de la cadena de PVC.⁵ Benavides y colaboradores⁷⁻⁸ compararon el comportamiento térmico de formulaciones no plastificadas de PVC, donde uno o ambos estearatos fueron precalentados, encontrando que el precalentamiento del CaSt_2 y mezclado posterior con ZnSt_2 reduce la estabilidad del sistema respecto de la mezcla no precalentada, en tanto que el precalentamiento del ZnSt_2 y la posterior adición al CaSt_2 mejora la estabilidad de la formulación, al igual que el precalentamiento de ambos estearatos juntos.

Finalmente, los compuestos epoxidados son reconocidos como capaces de reaccionar con HCl y, en la presencia catalítica del ZnCl_2 , también reaccionan con dicho cloruro para producir una especie química que es capaz de actuar como estabilizante primario.¹ En el caso del aceite epoxidado de soya (ESO), ha sido reportado que su presencia mejora la estabilidad térmica de formulaciones plastificadas de PVC.⁹

Por otra parte, es conocido que el HCl difunde lentamente a través de la masa de las formulaciones de PVC^{1,7} y que dicha difusión es influenciada por la composición del compuesto¹⁰, pero, además, por la geometría y particularidades del sistema en que es realizada la prueba.¹¹ Así, desde el punto de vista tecnológico, sería recomendable que la estabilidad térmica de una formulación fuese evaluada directamente en el equipo de proceso de interés, sin embargo, resultan evidentes los inconvenientes operativos, al menos en lo que a desprendimiento de HCl se refiere. Para enfrentar dicha circunstancia, han sido propuestos estudios de laboratorio donde la muestra previamente procesada es calentada, y cuantificado el HCl desprendido por ella.¹¹ Sin embargo, la selección de las condiciones de prueba y el análisis de los resultados obtenidos deben ser cuidadosamente llevados a cabo, para evitar conclusiones erróneas.

Una de las metodologías que han sido utilizados para cuantificar los cambios de color en formulaciones conteniendo PVC¹² es la denominada CIE *Lab*. En esta técnica el color se define usando tres valores característicos: i) la luminosidad (*L*) que mide lo claro o oscuro de un color y ii) las coordenadas del plano del color *a* (rojo _ verde) y *b* (amarillo _ azul).¹³

A pesar del conocimiento acumulado en el tema, resulta evidente que, dadas las múltiples reacciones e interacciones entre los componentes, la predicción del comportamiento degradativo de una formulación plastificada de tipo industrial no es a priori estimable a partir de dicha información. En tales condiciones, el presente trabajo está enfocado en el estudio tecnológico de la conducta degradativa de formulaciones de PVC plastificadas conteniendo di(etil hexil) ftalato (DEHP), ESO, CaSt_2 y ZnSt_2 . Con la intención de que los resultados puedan ser directamente aplicables en el diseño de una formulación, fue estudiado el comportamiento de las propiedades de interés prácticos siguientes: a) evolución del color y, b) desprendimiento de HCl.

Sección Experimental

Para preparar las formulaciones, fueron utilizados: a) resina de PVC de Polycyd S.A. de C.V. (Vinylcel G-30), b) DOP (pureza 99.5%), c) ESO (Pantopox; número de oxirano 6.95% de oxígeno), d) CaSt_2 (CaO: 9.0-10.5%) y, e) ZnSt_2 (ZnO: 12.5-14%).

Se prepararon compuestos de PVC plastificados con 50 phr de DOP. Para estudiar el efecto de la concentración del sistema estabilizante se prepararon 8 series de mezclas, las primeras cuatro conteniendo 5 phr de ESO y el resto sin ESO, utilizando cuatro concentraciones de estearatos: 0.25,

0.50, 1.0 o 2.0 phr. Además, para evaluar la influencia de la cantidad relativa de estearatos en la formulación, para cada una de las relaciones DOP/ESO, fueron preparadas 6 formulaciones, donde fue variada la relación $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$ (1.0/0.0, 0.8/0.2, 0.6/0.4, 0.4/0.6, 0.2/0.8, 0.0/1.0). El (los) estearato(s) fueron precalentados juntos a 160°C durante 30 minutos.

Las formulaciones fueron preparadas como sigue: a) mezclando en seco los componentes, b) procesando la mezcla seca mediante un extrusor de doble husillo para obtener granza (Leistritz 276L/32D; temperatura de proceso: 125-170 °C) y, c) extruyendo la granza para obtener listón (mismo equipo y condiciones que en paso (c)).

La estabilidad térmica al procesado fue determinada mediante a) comparación visual y “numérica” (coordenadas de color CIE *Lab*) del color de los listones iniciales y post-procesados (150±5°C) y, b) medición del HCl desprendido de granza calentada a 186±4°C. El HCl desprendido durante el calentamiento de 6 g de granza fue recibido en agua y la cantidad ahí recibida fue calculada a partir de mediciones continuas de su pH; no fue utilizado gas acarreador para evitar restringir el contacto entre el HCl producido por la degradación y la granza, sin embargo, el volumen de las conexiones fue tan pequeño que la acumulación de HCl en el sistema puede ser despreciada.

Resultados y Discusión

Estabilidad térmica al procesado.- La presencia de ESO tiene un efecto favorable en la procesabilidad, ya que las formulaciones con ESO pudieron ser procesadas en su totalidad, en tanto que las formulaciones sin ESO conteniendo bajas concentraciones de sistema estabilizante (0.25 y 0.50 phr) y aquellas sin CaSt_2 se quemaron parcialmente durante alguno de los pasos de extrusión. Los listones no post-procesados ($t_{\text{degrad}} = 0$ h en Figura 1), presentan una coloración extremadamente ligera (rojiza o amarillenta), la cual es notablemente mayor en las formulaciones sin ZnSt_2 .

Estabilidad térmica de post-procesado. En la Figura 1 se puede observar que, en las muestras conteniendo ambos estearatos, la presencia de ESO aumenta el tiempo requerido para alcanzar su ennegrecimiento. Adicionalmente, en las muestras sin ZnSt_2 , promueve una disminución en su intensidad de color. Para la familia de formulaciones 50/5, es posible notar que: a) en muestras preparadas sin CaSt_2 , el tiempo al cual ennegrecen es prácticamente constante, sin importar el contenido total de sistema estabilizante, b) en formulaciones sin ZnSt_2 , la coloración más intensa la presenta la formulación conteniendo 1.0 phr de sistema estabilizante, c) la mayor estabilidad al color (tiempo mayor sin que el listón presente coloración intensa) fue lograda con formulaciones conteniendo más ZnSt_2 que CaSt_2 (X_{CaSt_2} : 0.2 o 0.4) y bajas concentraciones de sistema estabilizante (0.25 o 0.5 phr). En las formulaciones carentes de ESO (familia 50/0), la mejor estabilidad del color fue mostrada por las formulaciones conteniendo cantidades similares de ambos estearatos (X_{CaSt_2} : 0.4 o 0.6).

En la Figura 2 son presentados los cambios en las coordenadas de color *L*, *a* y *b*, generados por el calentamiento de las muestras de la familia 50/5 durante 6 horas. Ahí puede ser apreciado que, en las muestras “ricas” en ZnSt_2 , la pérdida de luminosidad debida al proceso de degradación es baja. Sin embargo, en muestras ricas en CaSt_2 , existen disminuciones considerables de la luminosidad, las cuales, en general, muestran una relación directa con la X_{CaSt_2} y de la cantidad total de sistema estabilizante. Al analizar el efecto de la degradación en la coordenada *a*, es posible afirmar que las muestras conteniendo mezclas estabilizantes ricas en ZnSt_2 y/o con contenidos bajos de mezcla estabilizante (0.25 y 0.5 phr) no modifican importantemente el valor de dicha coordenada por efecto del calentamiento. Sin embargo, las muestras estabilizadas con mezclas ricas en CaSt_2 y altos contenidos de mezcla estabilizante presentan un notable enrojecimiento. Finalmente, fue encontrado que existe una relación directa entre la coordenada *b* y la fracción masa del CaSt_2 en la mezcla estabilizante.

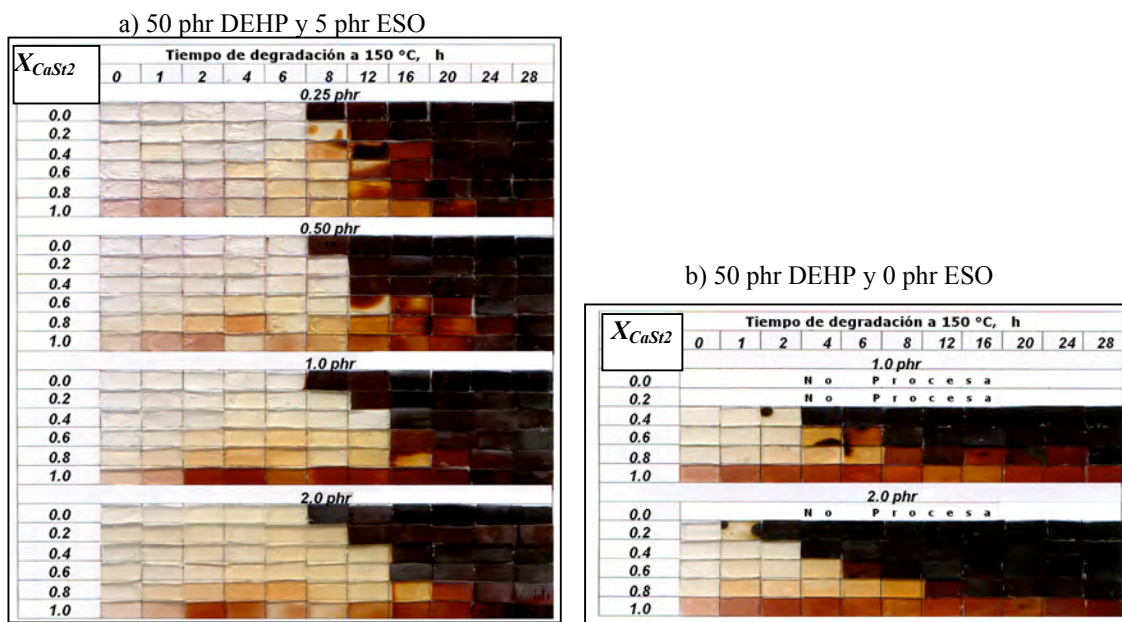


Figura 1. Evolución del color de listones preparados con diferentes fracciones masa de estearato de calcio (X_{CaSt_2}) y las concentraciones de DEHP, ESO y sistema estabilizante indicadas.

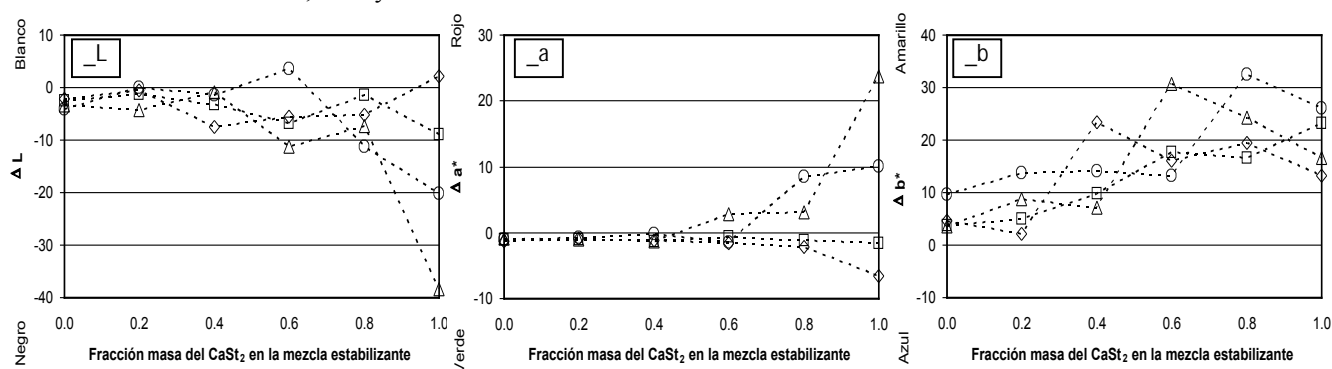


Figura 2. Cambios en las coordenadas de color L , a y b , generados por el calentamiento de las muestras de la familia 50/5 durante 6 horas. Concentración total de sistema estabilizante: \diamond 0.25 _ 0.5 _ 1.0 _ 2.0 phr.

Los desprendimientos de HCl como función del tiempo correspondientes a algunas de las formulaciones analizadas son presentados en la Figura 3, siendo posible establecer de la totalidad de los resultados obtenidos las siguientes tendencias: a) las formulaciones con un sistema estabilizante rico en zinc inician el desprendimiento de HCl a tiempos más cortos que las formulaciones con la misma cantidad de sistema estabilizante ricas en calcio y, en global, desprenden mayor cantidad de HCl a un tiempo dado, es decir, son, desde el punto de vista de la producción de HCl menos estables; b) entre las formulaciones ricas en zinc, una mayor cantidad de sistema estabilizante promueve un aumento considerable en la cinética de desprendimiento de HCl; y c) entre las formulaciones ricas en calcio, al utilizar 1.0 phr de sistema estabilizante se obtiene el menor desprendimiento.

Conclusiones

A modo de resumen es posible mencionar que, desde el punto de vista práctico, si condiciones severas de procesamiento o post-procesamiento (por ejemplo esterilización del producto) no están previstas para una formulación dada, y además es importante la transparencia que ofrezca, entonces la mejor opción es la adición de un sistema estabilizante rico en $ZnSt_2$ y bajas concentraciones de

sistema estabilizante (0.25 o 0.5 phr). Sin embargo, cuando el procesado y/o post-procesado involucra procesos a alta temperatura y la producción de HCl es un problema tecnológico, es mejor adicionar un sistema estabilizante rico en CaSt_2 con 1.0 phr de sistema estabilizante. En ambos casos, se recomienda la adición de ESO, ya que además de platificar al PVC disminuye la degradación (menor desprendimiento de HCl) y mejora con ello la estabilidad del color. Finalmente, si no es deseada la presencia de ESO, y la producción de HCl ha de ser minimizada, es recomendable utilizar formulaciones ricas en calcio con 2.0 phr de mezcla estabilizante.

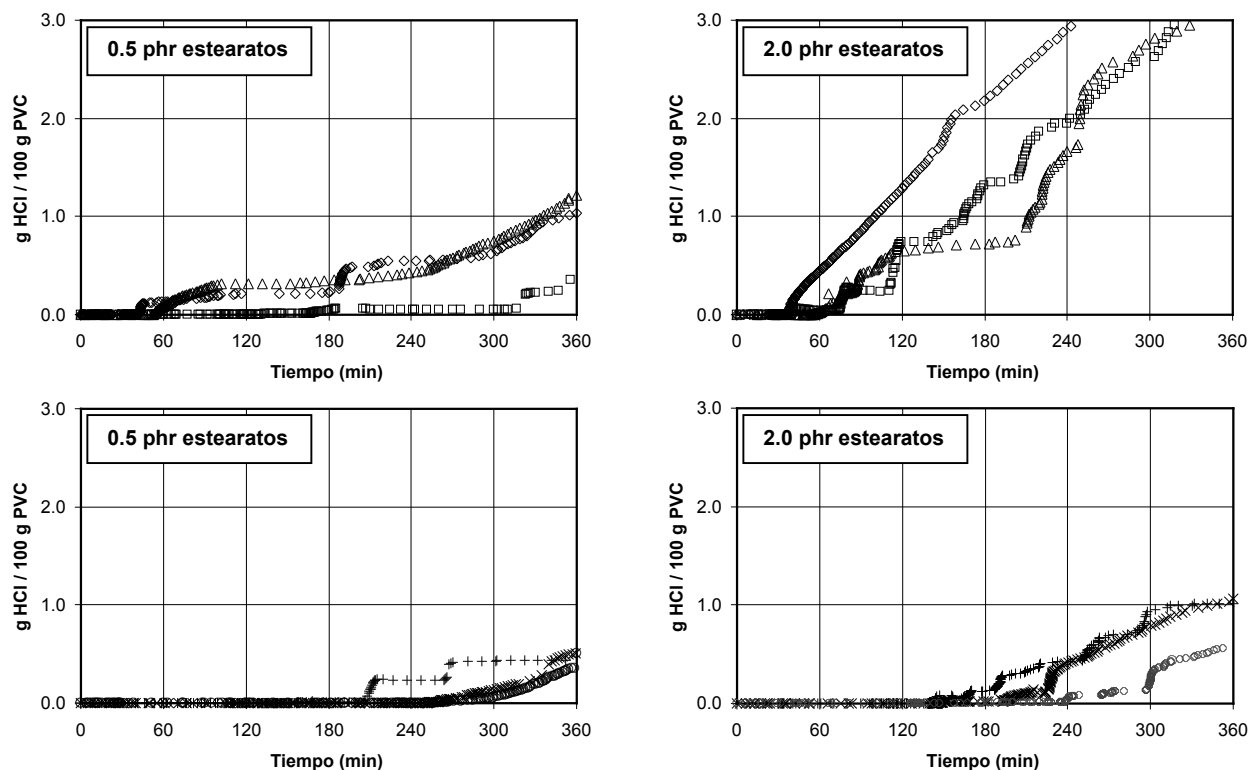


Figura 3. Desprendimiento de HCl de muestras preparadas con 50 phr de DEHP y 5 phr de ESO. Fracción masa de CaSt_2 en la mezcla de estearatos: \diamond 0.0 _ 0.2 _ 0.4 + 0.6 x 0.8 _ 1.0

Referencias

- 1.- M.H. Fish; R. Bacaloglu *Plast. Rubber Compos.* 1999, 28, 119.
- 2.- R. Bacaloglu; M.H. Fish; J. Kaufhold; H.J. Sander en *Plastics Additives Handbook 5th Edition*, H. Zweifel, Ed.; Hanser, 2001, 427-483.
- 3.- W. Manzoor; S.M. Yousaf; Z. Ahmad *Polym. Deg. Stab.* 1996, 51, 295.
- 4.- E.D. Owen; K.J. Msayib; *J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem.* 1989, 27, 399.
- 5.- M. Onozuka; *J. Polym. Sci. Part A-1*, 1967, 5, 2229.
- 6.- N.L. Thomas; *Plast. Rub. Comp Proc. Applic.* 1993, 19, 263.
- 7.- R. Benavides; M. Edge; N.S. Allen; M. Shah; M.M. Tellez *Polym. Deg. Stab.* 1995, 48, 377.
- 8.- R. Benavides; M. Edge; N.S. Allen; M. Shah *Polym. Deg. Stab.* 1997, 57, 25.
- 9.- H. Baltacioglu; D. Balköse *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 2488.
- 10.- R. Bacaloglu; U. Stewen *J. Vinyl Addit. Technol.* 2001, 7, 149.
- 11.- K. Patel; A. Velásquez; H. S. Calderón; G. R. Brown *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 46, 179.
- 12.- J.E. Reddy; J.A. Hackett *J. Vinyl Addit. Technol.* 2002, 8, 17.
- 13.- A. Chrisment, *Color & colorimetría*, Datacolor International, Paris, Francia 1998.