

## EFFECTO DE LA RELACION ESTEARATO DE CALCIO/ESTEARATO DE ZINC EN LA MEZCLA ESTABILIZANTE Y SU PRECALENTAMIENTO EN LA ESTABILIDAD TERMICA DE FORMULACIONES DE PVC PLASTIFICADO

L. J. González-Ortiz<sup>1\*</sup>, M. J. Sánchez-Peña<sup>1</sup>, M. Arellano<sup>2</sup>, T. Vega Venegas<sup>1</sup>, C.F. Jasso-Gastinel<sup>2</sup>, E. Mendizábal-Mijares<sup>1</sup>

<sup>1\*</sup>Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara Jalisco México, C.P. 44430. [ljglez@yahoo.com.mx](mailto:ljglez@yahoo.com.mx)

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara Jalisco México, C.P. 44430

**Abstract**– Es reportada la estabilidad térmica de PVC plastificado con di(etil hexil ftalato) (DEHP) y aceite epoxidado de soya (ESO) y estabilizado con mezclas precalentadas, o no, de estearatos de calcio y zinc mezclados en diferentes proporciones. Fueron preparadas 4 series de mezclas, las primeras dos utilizaron estearato(s) precalentado(s), y en ellas fueron modificadas, independientemente, la cantidad de DEHP y la cantidad de ESO en la formulación, las series restantes fueron equivalentes a éstas, pero utilizaron estearatos no precalentados. Las formulaciones fueron preparadas precalentando los estearatos (cuando fue requerido), mezclando en seco los componentes de la formulación, extruyendo la mezcla para preparar granza y extruyendo la granza para obtener listones. La estabilidad térmica fue evaluada mediante: a) caracterización mecánica, b) comparación visual del color de los listones obtenidos y los post-procesados y, c) medición del HCl desprendido de granza calentada. Fue evidenciado que: a) el DEHP y el ESO mejoran la estabilidad térmica de las formulaciones, b) una evolución del color más estable es lograda a relaciones intermedias de estearatos, c) el desprendimiento de HCl es mínimo en las formulaciones sin estearato de zinc y, d) el precalentamiento de los estearatos mejora la estabilidad térmica de algunas formulaciones.

### Introducción

El PVC suele degradarse 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.<sup>1</sup> 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.<sup>2</sup>

En general, es aceptado que los estabilizadores térmicos actúan mediante:<sup>1</sup>

- 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.
- 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.<sup>1</sup> Un efecto adverso del estearato de zinc ( $\text{ZnSt}_2$ ), es que como consecuencia de su acción estabilizante es formado  $\text{ZnCl}_2$ ,<sup>3</sup> el cual puede promover la súbita dehidrocloración del PVC.<sup>3-4</sup> Sin embargo, ha sido declarado que dicho comportamiento sólo es

posible cuando la cantidad de  $\text{ZnCl}_2$  en el sistema sobrepasa un cierto valor crítico y que el  $\text{ZnCl}_2$  es consumido en dicho proceso.<sup>5</sup> Contrariamente, el  $\text{CaCl}_2$  no promueve la dehidrocloración.<sup>4</sup>

Cuando son utilizadas mezclas de estearato de calcio ( $\text{CaSt}_2$ ) y  $\text{ZnSt}_2$  como sistema estabilizante, ocurre un efecto sinérgico, el cual ha sido atribuido a la reacción entre el  $\text{ZnCl}_2$  o el  $\text{ZnStCl}$ , con el  $\text{CaSt}_2$  o el  $\text{CaStCl}$ , permitiendo la regeneración del  $\text{ZnSt}_2$ .<sup>6</sup> 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 el complejo formado disminuye la acción estabilizante de los carboxilatos, ya que los grupos éster del  $\text{CaSt}_2$  se coordinan con el  $\text{ZnSt}_2$ , eliminando así el sitio de coordinación normalmente disponible para reaccionar con el átomo de cloro débil de la cadena de PVC.<sup>5</sup> En contraposición, Levai y colaboradores<sup>7</sup> estudiaron la cinética de estabilización de la mezcla  $\text{CaSt}_2$ - $\text{ZnSt}_2$ , afirmando un efecto sinérgico que podría ser atribuido al acomplejamiento en este sistema. Con tales antecedentes, Benavides y colaboradores<sup>8-9</sup> compararon el comportamiento térmico de formulaciones no plastificadas de PVC, donde uno o ambos estearatos fueron precalentados, encontrando que el precalentamiento del  $\text{CaSt}_2$  y mezclado posterior con  $\text{ZnSt}_2$ , reduce la estabilidad del sistema respecto de la mezcla no precalentada, en tanto que el precalentamiento del  $\text{ZnSt}_2$  y la posterior adición al  $\text{CaSt}_2$  mejora la estabilidad de la formulación, al igual que el precalentamiento de ambos estearatos juntos. Sus resultados indican que los estearatos metálicos interactúan con el PVC desde el inicio de la degradación y que la naturaleza de esta interacción determina el mecanismo de estabilización.

Finalmente, los compuestos epoxidados son reconocidos como capaces de reaccionar con HCl y, en la presencia catalítica del  $\text{ZnCl}_2$ , también reaccionan con dicho cloruro para producir una especie química que es capaz de actuar como estabilizante primario.<sup>1</sup> En el caso del aceite epoxidado de soya (ESO), ha sido reportado que su presencia mejora la estabilidad térmica de formulaciones plastificadas de PVC.<sup>10</sup>

Por otra parte, es conocido que el HCl difunde lentamente a través de la masa de las formulaciones de PVC<sup>1,8</sup> y que dicha difusión es influenciada por la composición del compuesto<sup>11</sup>, pero, además, por la geometría y particularidades del sistema en que es realizada la prueba.<sup>12</sup> 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.<sup>12,13</sup> Sin embargo, la selección de las condiciones de prueba y el análisis de los resultados obtenidos deben ser llevados a cabo cuidadosamente para evitar conclusiones erróneas.

Varias metodologías han sido utilizados para cuantificar los cambios de color en formulaciones conteniendo PVC.<sup>10,11,13</sup> Además, mediante técnicas espectroscópicas han sido cuantificadas las concentraciones de polienos, lo que es una medida indirecta del color de la muestra.<sup>3,4,8</sup> Sin embargo, desde el punto de vista aplicado, cuando los cambios de color están bien definidos, la apreciación visual del color es, al menos, tan útil como las técnicas antes mencionadas.

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,  $\text{CaSt}_2$  y  $\text{ZnSt}_2$ . 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 práctico siguientes: a) evolución del color, b) desprendimiento de HCl y, c) comportamiento mecánico.

### Sección Experimental

Para preparar las formulaciones, fueron utilizados: a) resina de PVC de Polycyd S.A. de C.V. (Vinylcel G-30), b) DEHP (pureza 99.5%), c) ESO (Pantopox; número de oxirano: 6.95% de oxígeno), d)  $\text{CaSt}_2$  (CaO: 9.0-10.5%) y, e)  $\text{ZnSt}_2$  (ZnO: 12.5-14%).

Para estudiar el efecto de la concentración del DEHP o del ESO en la estabilidad térmica, fueron preparadas formulaciones con las siguientes relaciones DEHP/ESO (phr/phr): a) 35/3, b) 45/0, c) 45/3, d) 45/6, e) 55/3. Así mismo, para evaluar la influencia de la cantidad relativa de estearatos en la formulación, para cada una de las relaciones DEHP/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); manteniendo la cantidad total de estearatos en 1.0 phr. Fueron preparadas dos series de 30 formulaciones, en la primera, el (los) estearato(s) fueron precalentados juntos a 150°C durante 90 minutos, y en la segunda, los estearatos no fueron precalentados.

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 formulación sin  $\text{CaSt}_2$  y sin ESO que utilizó  $\text{ZnSt}_2$  precalentado, se ennegreció en un alto porcentaje cuando fue procesada para obtener listones.

La estabilidad térmica al procesado fue determinada mediante: (a) caracterización mecánica y, (b) comparación visual de color inicial. La primera fue hecha a temperatura ambiente siguiendo el estándar ASTM D638. La conducta durante el post-procesado fue seguida mediante: (a) comparación visual de los cambios de color generados por calentamiento (150±3°C) y, (b) medición del HCl desprendido por granza calentada (175±3°C). El HCl desprendido por la granza fue recibido en agua y cuantificado mediante mediciones continuas de pH; no fue utilizado gas acarreador para evitar restringir el contacto entre el HCl y la granza, sin embargo, el volumen de las conexiones es tan pequeño que su acumulación en el sistema puede ser despreciada.

### Resultados y Discusión

*Estabilidad térmica al procesado.*- Los valores promedio del esfuerzo de tensión ( $\sigma$ ) y de la elongación a la ruptura ( $\epsilon$ ), de las diferentes formulaciones preparadas con una misma relación DEHP/ESO (diferente relación  $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$ ) fueron muy similares. Por lo tanto, en la Tabla 1 son mostrados dichos valores promedio y sus respectivas desviaciones estándar ( $s_\sigma$  o  $s_\epsilon$ ), las cuales fueron obtenidas a partir de mediciones en un mínimo de 25 probetas. En dicha tabla puede ser apreciado que las relaciones  $s_\sigma/\sigma$  y  $s_\epsilon/\epsilon$  son, en general, menores que 0.10, así, pueden ser considerados dentro del error experimental, lo que impide establecer alguna dependencia de las propiedades mecánicas con la relación de estearatos. Sin embargo, el precalentamiento de los estearatos parece reducir ligeramente la rigidez del material, lo que puede ser explicado por una disminución en su nivel de degradación durante el procesamiento (e.g. menor grado de entrecruzamiento). Adicionalmente, los resultados de dicha tabla permiten observar el efecto plastificante del DEHP y del ESO en las formulaciones ensayadas.

Aunque por razones de espacio, en la Figura 1 son presentados únicamente los resultados relativos a las formulaciones conteniendo 45 phr de DEHP y diferentes concentraciones de ESO, serán discutidos a continuación los resultados de la totalidad de las formulaciones estudiadas, encontrándose que: (a) los listones no post-tratados ( $t_{\text{degrad}}=0$  h), presentan una coloración extremadamente ligera (rojiza o amarillenta), (b) las formulaciones conteniendo relaciones  $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$  iguales o superiores a 4, muestran la mayor intensidad del color (tonalidad rojiza) y (c) no existen diferencias apreciables en la coloración inicial debidas al precalentamiento.

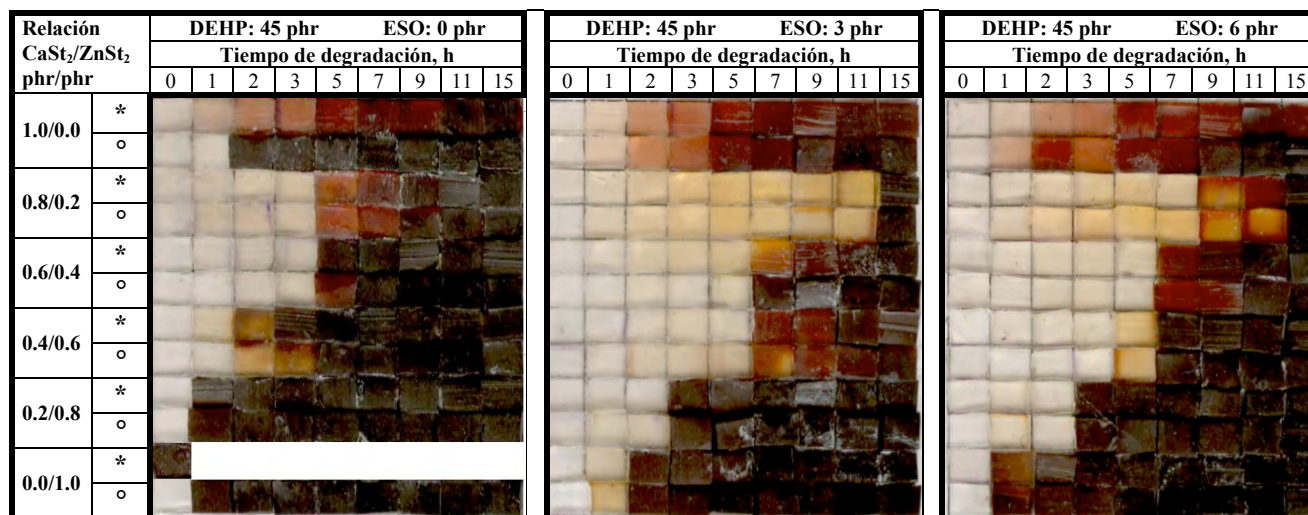


Figura 1. Cambios de color mostrados por listones preparados con diferentes relaciones  $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$  y las concentraciones de DEHP y ESO indicadas, utilizando mezclas de estearato(s) precalentadas (\*) y no precalentadas (°).

Tabla 1. Propiedades mecánicas representativas de formulaciones de PVC no post-procesadas, preparadas con diferentes relaciones  $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$  y las concentraciones de DEHP y ESO indicadas, utilizando mezclas de estearato(s) precalentadas (\*) y no precalentadas (°).

		$\sigma \pm s_\sigma$ [MPa]	$\epsilon \pm s_\epsilon$ [%]	$\sigma \pm s_\sigma$ [Mpa]	$\epsilon \pm s_\epsilon$ [%]	$\sigma \pm s_\sigma$ [MPa]	$\epsilon \pm s_\epsilon$ [%]
		Concentración de DEHP [phr]					
		35		45		55	
Concentración de ESO [phr]	0			$21.0 \pm 1.4^*$	$196 \pm 8^*$		
				$21.2 \pm 1.8^\circ$	$183 \pm 14^\circ$		
	3	$23.1 \pm 1.0^*$	$175 \pm 11^*$	$20.6 \pm 1.1^*$	$202 \pm 4^*$	$18.3 \pm 0.9^*$	$249 \pm 19^*$
		$24.1 \pm 1.3^\circ$	$158 \pm 9^\circ$	$21.0 \pm 1.4^\circ$	$189 \pm 18^\circ$	$17.7 \pm 3.1^\circ$	$208 \pm 39^\circ$
	6			$20.0 \pm 1.1^*$	$214 \pm 11^*$		
				$20.5 \pm 1.7^\circ$	$190 \pm 18^\circ$		

**Estabilidad térmica de post-procesado.**- El análisis comparativo de la evolución de color muestra que: a) la estabilidad térmica es notablemente mejorada por la presencia de ESO (independientemente de la relación DEHP/ESO o  $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$ ), b) aumentar la concentración de DEHP mejora ligeramente la estabilidad térmica (para cualquier concentración de ESO o relación  $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$ ), c) antes de su ennegrecimiento, las formulaciones ricas en  $\text{CaSt}_2$  presentan una coloración más intensa (rojiza) que las formulaciones ricas en  $\text{ZnSt}_2$ , aunque ennegrecen a tiempos más largos, d) la mejor estabilidad al color, en forma global, es lograda con las formulaciones preparadas con 0.8 y 0.6 phr de  $\text{CaSt}_2$ , e) con excepción de las formulaciones sin ESO que contienen un sólo estearato, donde diferencias considerables pueden ser apreciadas, en el resto de las formulaciones ensayadas, las diferencias en la evolución del color debidas al precalentamiento son ligeras.

Los desprendimientos de HCl como función del tiempo correspondientes a algunas de las formulaciones analizadas son presentados en las Figuras 2 y 3, siendo posible establecer de los resultados obtenidos las siguientes tendencias: a) para todas las formulaciones utilizando estearatos precalentados, la cantidad de HCl desprendido disminuye al aumentar el contenido de ESO o de DEHP en la formulación, b) formulaciones ricas en  $\text{ZnSt}_2$  desprenden más HCl que las formulaciones ricas en  $\text{CaSt}_2$ , c) el menor desprendimiento de HCl fue logrado con las formulaciones sin  $\text{ZnSt}_2$ , d) en formulaciones sin  $\text{ZnSt}_2$ , el precalentamiento disminuye el

desprendimiento de HCl, e) en formulaciones sin  $\text{CaSt}_2$ , el precalentamiento aumenta la liberación de HCl, f) en formulaciones sin ESO y ricas en  $\text{ZnSt}_2$ , el precalentamiento es notablemente perjudicial, pero en formulaciones similares ricas en  $\text{CaSt}_2$ , el precalentamiento es benéfico a ciertos tiempos de degradación.

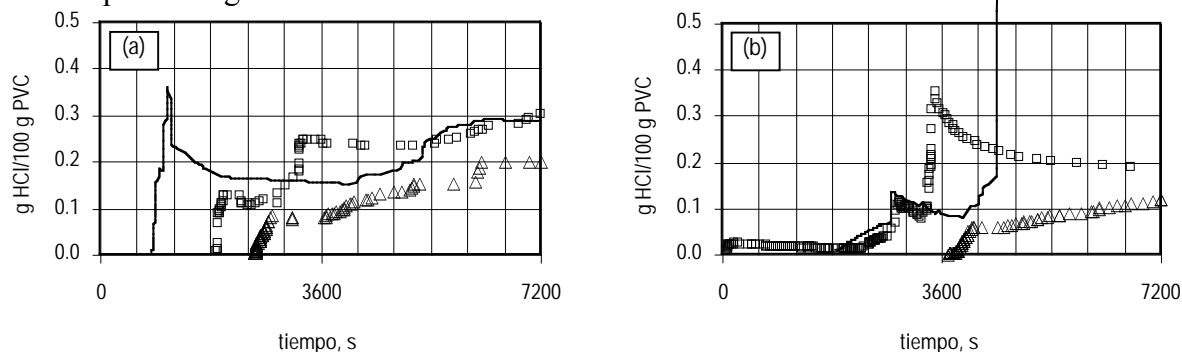


Figura 2. Desprendimiento de HCl para sistemas preparados con 45 phr DEHP y 3 phr ESO y concentraciones bajas de  $\text{CaSt}_2$ : —0.0,  $\square$ 0.2,  $\Delta$ 0.4 phr de  $\text{CaSt}_2$ . Mezclas de estearatos sin precalentamiento (a) y con precalentamiento (b).

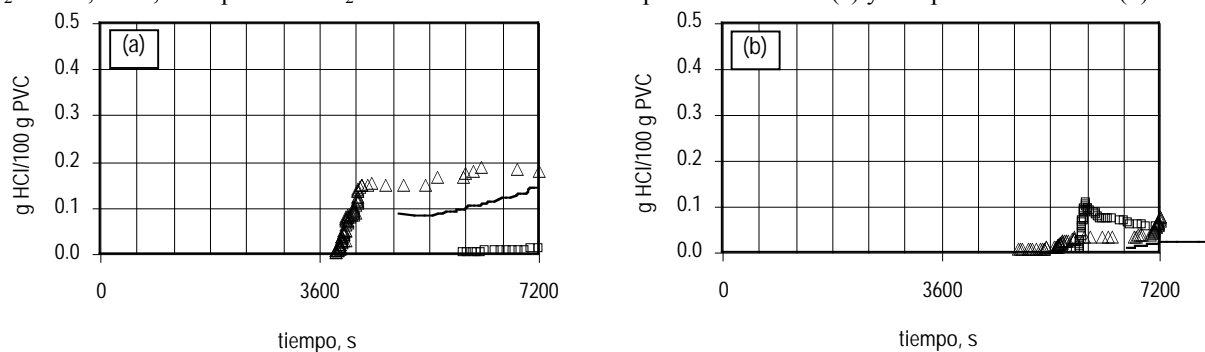


Figura 3. Desprendimiento de HCl para sistemas preparados con 45 phr DEHP y 3 phr ESO y concentraciones altas de  $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$ : —1.0,  $\square$ 0.8,  $\Delta$ 0.6 phr de  $\text{CaSt}_2$ . Mezclas de estearatos sin precalentamiento (a) y con precalentamiento (b).

## Conclusiones

En el presente trabajo ha sido proporcionada información tecnológica que puede ser directamente aplicable a la estimación de la conducta degradativa de formulaciones de PVC plastificadas de complejidad industrial.

## 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 5<sup>th</sup> 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.- G. Levai; G. Ocskay Z.; Nyitrai *Polym. Deg. Stab.* 1989, 26, 11
- 8.- R. Benavides; M. Edge; N.S. Allen; M. Shah; M.M. Tellez *Polym. Deg. Stab.* 1995, 48, 377.
- 9.- R. Benavides; M. Edge; N.S. Allen; M. Shah *Polym. Deg. Stab.* 1997, 57, 25.
- 10.- H. Baltacioglu; D. Balköse *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 2488.
- 11.- R. Bacaloglu; U. Stewen *J. Vinyl Addit. Technol.* 2001, 7, 149.
- 12.- K. Patel; A. Velásquez; H. S. Calderón; G. R. Brown *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 46, 179.

13.- J.E. Reddy; J.A. Hackett *J. Vinyl Addit. Technol.* 2002, 8, 171.