

I. Introducción.

1. Introducción al PVC.

El policloruro de vinilo (PVC) es uno de los plásticos más utilizados en el mercado, con una producción superior a las 30 millones de toneladas anuales, siendo el segundo termoplástico en volumen, tan solo por detrás del polietileno (PE). A causa de su bajo coste y su versatilidad en el procesado, combinado con sus buenas propiedades físicas y químicas, se ha convertido en un plástico universal con gran variedad de aplicaciones, tanto en su forma rígida, como en su forma flexible, gracias a la incorporación de plastificantes (ej: tuberías, aislamiento de cables, envases y recubrimientos de suelos). El policloruro de vinilo flexible (PVC) se usa ampliamente en aplicaciones militares, construcción, biomedicina, productos infantiles y envasado de alimentos^[ANAIP,2010]. El PVC flexible contiene cantidades importantes de plastificante líquido para obtener las propiedades físicas apropiadas para cada aplicación. Un plastificante es una sustancia que, incorporada al plástico, incrementa su ductilidad, manejabilidad y elasticidad, disminuyendo la dureza y rigidez. Los plastificantes de tipo ftalato, como el ftalato de dioctilo (DOP), o el ftalato de diisononilo (DINP), son los que más se emplean a nivel industrial (un 70% del consumo total de plastificantes)^[Donempudi,1997;Tullo,2000]. Durante los últimos 50 años este tipo de plastificantes se ha empleado principalmente en la industria, debido a que presentan excelentes propiedades, entre las que destaca su resistencia química a las disoluciones acuosas, (agua, saliva, sangre, etc). Esto hace que se use principalmente no sólo en productos como mangueras flexibles, sino en productos que, por sus características, deben extremar la seguridad y la higiene, como son las bolsas y tubos de sangre^[Gotardo,2005;Hildenbrand,2005], la alimentación intravenosa y, naturalmente, los juguetes^[Abe,2003].

Desde un principio, la utilización de plastificantes ha sido vigilada y controlada, debido a que son productos esenciales y mayoritarios dentro del producto acabado. Por esta razón el DOP (también conocido como DEHP ftalato de di-etilhexilo), el plastificante más utilizado, es clasificado por la Comisión Europea como sustancia no cancerígena ni irritante^[Directiva-Europea,2003]. En un principio se pensó que los ésteres de ftalato eran inocuos para el ser humano y se utilizaron para la fabricación de juguetes para niños y plásticos de uso médico y quirúrgico. Sin embargo, las investigaciones recientes han revelado posibles efectos de trastorno endocrino asociados a la utilización de ftalatos, debidos a su toxicidad. Al emplearse normalmente en la fabricación de productos que están en contacto con alimentos, los alimentos pueden llegar a contener alguno de estos productos tóxicos debido principalmente a fenómenos de migración desde el material de envasado^[Kondyli,1989;Papaspnyrides,1993;Poppe,1986]. Existen evidencias de la toxicidad de algunos plastificantes líquidos, en particular de algunos pertenecientes al grupo de los ftalatos, como el DOP, que es, como hemos comentado anteriormente, el más ampliamente utilizado a nivel industrial. Además, recientes estudios revelan que se han encontrado trazas de ftalatos en el suelo, en el aire dentro recintos cerrados e

incluso en el agua del mar, por lo que significa además, que la utilización de estos ftalatos supone un importante riesgo hacia el ecosistema y al medio ambiente. ^[Corea-Tellez,2008;Takatori,2008] Además, si los productos de PVC se encuentran en contacto con fluidos biológicos ^[Latini,2005], se puede incluso acelerar la migración de estos aditivos con bajo peso molecular, en productos como para el cuidado infantil, dispositivos médicos y juguetes ^[Kondyli,1989;Papaspayrides,1993].

En relación a esta problemática, muchos países han introducido regulaciones para el PVC flexible para uso en algunas aplicaciones específicas. Por ejemplo, la Comisión Europea dictaminó en 1999 y renovó en 2003 un uso restringido sobre seis esteres de ftalato. (DEHP, ftalato de diisononilo, ftalato de diisododecilo, ftalato de dibutilo, ftalato de bencilbutilo, ftalato de dinonilo) en juguetes y artículos para el cuidado infantil fabricados para estar en contacto con la boca de niños menores de 3 años ^[Directiva-Europea,2003]. Otros países como Estados Unidos y Canadá han introducido regulaciones similares en el uso de estos ftalatos.

Para solucionar estos problemas, se han llevado a cabo investigaciones buscando alternativas a este tipo de plastificantes ^[Krauskopf,2003]. Además, se está trabajando en nuevas investigaciones con otros plastificantes de bajo peso molecular, (MW), y pese a que se alcanza una plastificación similar a la alcanzada con el DEHP, los valores obtenidos de migración siguen siendo elevados ^[Cano E.,2008]. Se han realizado tratamientos superficiales con el fin de reducir la migración de los plastificantes, sin embargo producen una degradación en la superficie que va en detrimento de las propiedades mecánicas. Otras opciones han sido la de plastificar el PVC mediante el mezclado con otros polímeros, como cauchos, poliésteres y otros copolímeros. Sin embargo, todos ellos imparten al PVC una insuficiente ductilidad.

1.1. Historia del PVC.

En 1835 el químico V. Regnault obtuvo en Gießen por primera vez el cloruro de vinilo en forma gaseosa, una vez sometido a radiaciones dio lugar a un polvo de color blanco. Este polvo fue la primera síntesis del policloruro de vinilo (PVC). El proceso fue mejorado en 1912 por los químicos F. Klatte y E. Zacharias de Frankfurt/Main-Griesheim, determinaron el proceso de síntesis a nivel industrial del PVC a partir de acetileno y ácido clorhídrico. Así la primera patente que trató la polimerización del PVC fue concedida a Klatte en 1913, donde ya se enunciaban las posibles aplicaciones de este material novedoso. Pero el declive de la economía mundial impidió que el invento tuviera el éxito deseado y en 1926 Griesheim-Elektron permitió la liberación de la patente, dejando así la puerta abierta para la incorporación de otras compañías a la producción de PVC.

A causa de las dificultades de procesado y la insuficiente estabilidad térmica del PVC, los primeros productos obtenidos entre 1928 y 1930, fueron copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo, ésteres vinílicos y ésteres acrílicos. Más tarde la homopolimerización de cloruro de vinilo en emulsión, su cloración, su plastificación y la polimerización en masa fueron los siguientes pasos importantes en la historia del PVC.

1.2. Producción y consumo.

A partir de la década de 1960 tanto la producción como el consumo de resina de PVC ha aumentado de forma progresiva (Figura I.1), hasta alcanzar en el 2008 una capacidad de producción mundial de 33 millones de toneladas anuales y un consumo de 27 millones de toneladas anuales, el PVC es el segundo plástico más importante, tan sólo superado por las poliolefinas^[ANAIP,2010].

En cuanto a España la producción de PVC, también ha sufrido un incremento en los últimos años. Ello ha sido en gran medida debido a que la industria de la construcción, que llega a utilizar hasta un 65% del consumo anual del PVC, ha experimentado un fuerte auge en los últimos años. Sin embargo, en los próximos años, la crisis inmobiliaria puede hacer que el consumo de PVC vuelva a experimentar una pequeña recesión.

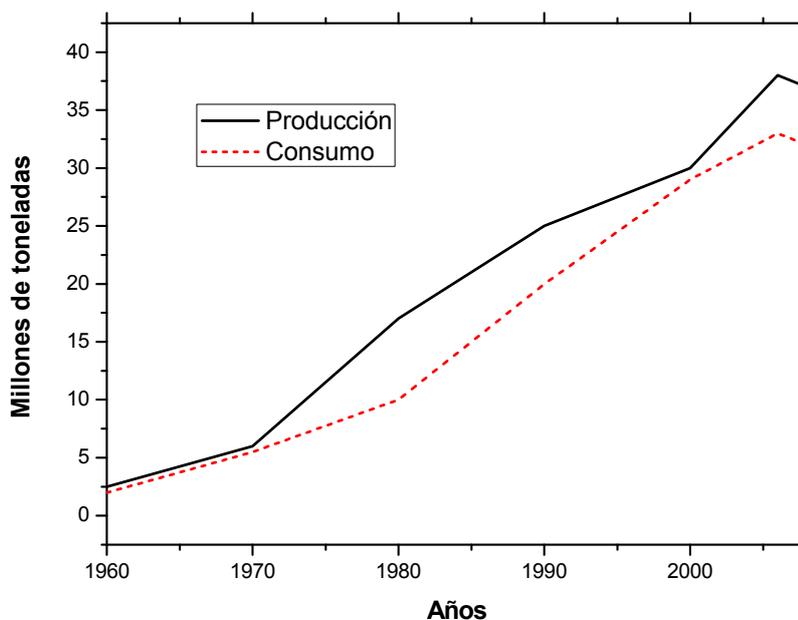


Figura I.1.- Evolución de la producción y consumo mundial del PVC.

En España los principales productores de PVC son los representados en la Tabla I.1. Los sectores de mercado donde el PVC tiene una especial relevancia son principalmente los relacionados con la fabricación de las tuberías y sus accesorios, con más de un 74%, seguido del sector de fabricación de perfiles y de films.

Tabla I.1.- Principales productores de PVC en España.

Productor	Ubicación	Capacidad de producción (Tn /año)
Aiscondel, S.A.	Monzón (Huesca)/Vilaseca (Tarragona)	199.000
Atofina España, S.A..	Hernán (Guipúzcoa)	35.000
Vinilis, S.A.*	Martorell (Barcelona)	240.000

* Joint-venture entre Hispavic Iberica, S.L. (65%) y Atocina España, S.A. (35%)

Dado el gran consumo de PVC, son muchas las compañías que se han dedicado a la fabricación de este plástico, cada una de ellas ha utilizado un nombre comercial característico, los principales nombres comerciales referentes al PVC son los siguientes:

- Benvic, Solvic (Solvay).
- Corvic (EVC).
- Etinox (Aiscondel).
- Hostalit (Hoechst).
- Lonzavyl (Lonza).
- Lucorex, Lucolene, Lucalor, Ecavyl, Lucovyl, Lacqvyl (ATO).
- Marvylan (LVM).
- Sicron (EVC).
- Vestolit (Hüls).
- Vinidur, Vinoflex (BASF).

1.3. Estructura del PVC.

Las cadenas moleculares del PVC son poco ramificadas. Los grupos laterales están desordenados (atácticos) a lo largo de las macromoléculas. El PVC es un termoplástico amorfo. En la Figura I.2, se puede apreciar el esquema de una molécula de PVC. En la Figura I.3 se observa la representación de una macromolécula de PVC.

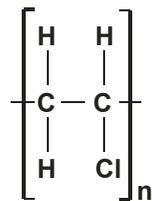


Figura I.2.- Esquema de la molécula de PVC.

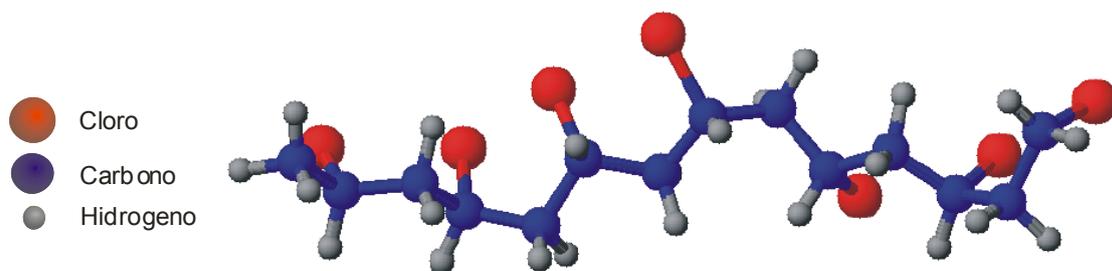


Figura I.3.- Representación de macromolécula de PVC.

1.4. Síntesis del PVC.

El producto de partida para la polimerización del PVC es el cloruro de vinilo, denominado también cloroetano ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$). Este compuesto es un gas incoloro que licua a $-14\text{ }^\circ\text{C}$, la licuación puede realizarse también a temperatura ambiente a una presión de 2,5 bares. Se sintetiza a partir de acetileno al que se incorpora ácido clorhídrico, aunque la síntesis predominante a nivel industrial es a partir de etileno y cloro, pasando por el 1,2-dicloroetano y la eliminación del ácido clorhídrico. (Figura I.4). El cloruro de vinilo se almacena en recipientes a presión a baja temperatura y está considerado desde el punto de vista de seguridad en el trabajo como cancerígeno. El PVC puede ser elaborado a nivel industrial por medio de tres procesos diferentes^[Andrady,1999;Summers,1997].

– **Polimerización por emulsión:**

El policloruro de vinilo líquido se dispersa en el agua mediante una agitación fuerte. Se agregan los iniciadores disueltos en el cloruro de vinilo (generalmente peróxidos orgánicos). Se agregan además a la suspensión coloides protectores en cantidades mínimas, para impedir el apelmazamiento de las gotas en el momento de transición de líquido a sólido. Las partículas en suspensión son relativamente grandes (diámetro entre 20 y 200 μm), y se pueden separar fácilmente del líquido por centrifugación, tamizado o filtrado. De este modo se obtiene el denominado PVC-E.

– **Polimerización en microsuspensión:**

El policloruro de vinilo se obtiene mediante la suspensión de partículas finísimas, esto se consigue mediante la utilización de autoclaves o con agitadores muy revolucionados. De este modo se consiguen partículas de tamaño entre 0,1 y 1 μm . Después de un centrifugado, lavado, secado y eliminación del cloruro de vinilo que no ha reaccionado se obtiene el denominado PVC-S, que posee buenas propiedades eléctricas y es idóneo para la fabricación de botellas y films con altos grados de transparencia.

– **Polimerización en masa:**

Es el proceso industrial más moderno. A finales de los años 50, Péchiney-Saint Gobain construyó a escala la primera planta a nivel industrial que producía el PVC por este método. El principal problema estriba en la insolubilidad parcial de policloruro de vinilo en el monómero de cloruro de vinilo. Se añaden peróxidos orgánicos solubles en el monómero de cloruro de vinilo que actúan como iniciadores. La primera etapa consiste en la polimerización dentro de un autoclave vertical con un agitador muy revolucionado. El rendimiento de esta fase es de un 10%.

La mezcla de cloruro de vinilo y policloruro de vinilo se traslada a un autoclave horizontal agregándose más cloruro de vinilo e iniciador, alcanzándose un rendimiento de polimerización de un 80%. El PVC se libera del monómero sin reaccionar alcanzando un grado de pureza mayor que el PVC-E y PVC-S.

El PVC obtenido con este método se denomina PVC-M y tiene una granulometría de 150 μm . La procesabilidad es mejor que el PVC-E y PVC-S, mejorando propiedades como capacidad de absorción de plastificantes y aditivos líquidos, fluidez, densidad. Además el PVC-M es más estable que el PVC-S ^[Andrady,1999;Domininghaus,1993;Endo,2002].

En la Tabla I.2, se pueden apreciar las principales diferencias entre el PVC-E, PVC-S y PVC-M.

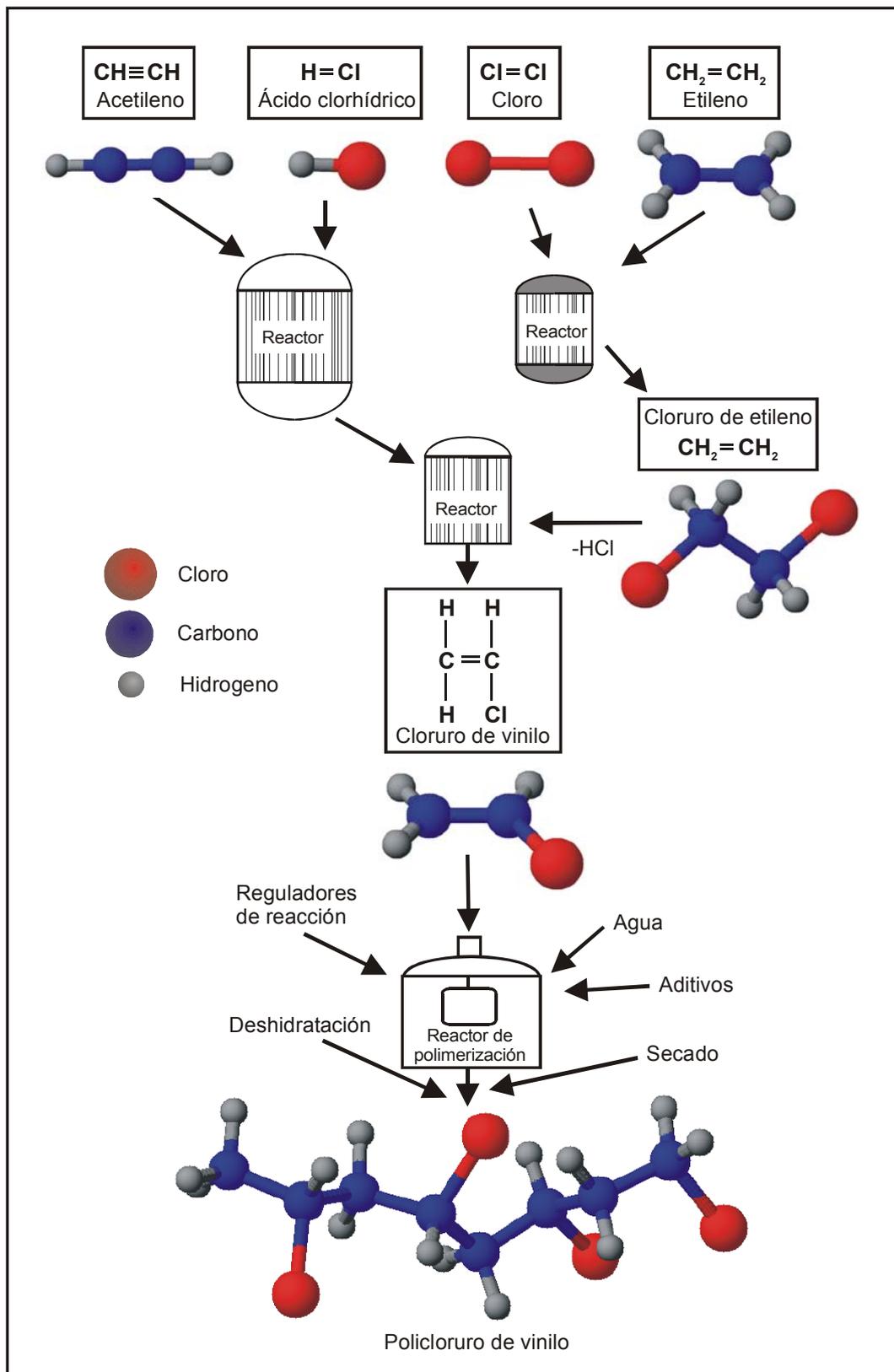


Figura I.4.- Esquema de la síntesis de PVC^[Titow,2001].

Tabla I.2.- Principales diferencias entre PVC-E, PVC-S y PVC-M.

Tipo de PVC	Granulometría antes del procesado ulterior	Contenido de impureza (% en peso de ceniza)	Absorción de humedad	Observaciones
PVC-E	0,1 -0,2 mm	alto (>1,6%)	alta	Receptivo a plastificantes; se empasta bien; no es idóneo para mezcla en seco.
PVC-S	0,02-0,2 mm	medio (< 0,1%)	media	Es el tipo de PVC más importante; idóneo para obtener PVC rígido o plastificado, con buenas propiedades mecánicas, visuales y eléctricas.
PVC-M	125-175 µm	bajo (<0,01%)	baja	Gran pureza; mejores propiedades mecánicas, visuales y eléctricas.

1.5. Plásticos de base policloruro de vinilo.

Existen diferentes plásticos en base de policloruro de vinilo; entre ellos destaca el PVC rígido y PVC plastificado, además del PVC clorado, PVC de alto impacto y los copolímeros en base PVC. En la Tabla I.3 se puede observar una comparativa de algunas propiedades de los plásticos en base PVC.

Tabla I.3.- Comparativa de algunas propiedades de los diferentes plásticos en base PVC.

Propiedad	PVC-U	PVC-HI	PVC-C	PVC-P
Resistencia mecánica	Alto	Medio	Alto	Bajo
Resistencia al impacto	Bajo	Muy alto	Muy bajo	Muy alto
Temperatura de uso continuo (°C)	65 / 86 °C	60 / 80 °C	Hasta 100 °C	50 / 70 °C
Fragilidad en frío	-5 °C	-40 / -20°C		-48 / -5°C
Dilatación térmica	Bajo	Medio	Muy bajo	Muy alto
Aislamiento eléctrico	Alto	Medio	Alto	Bajo
Absorción de agua	Bajo	Medio	Muy bajo	De alto a bajo

La Tabla I.4 muestra los principales plásticos en base PVC y los elementos que lo componen.

Tabla I.4.- Plásticos de policloruro de vinilo.

Reacción química	Monómeros o polímeros utilizados	Plástico
Homopolimerización	Cloruro de vinilo	Policloruro de vinilo rígido (PVC-U)
Copolimerización	Cloruro de vinilo con acetato de vinilo o ácido maleico o propileno o éteres vinílicos o acrilatos	Policloruro de vinilo con plastificación interna
Copolimerización	Cloruro de vinilo y N-ciclohexilmaleimida o cloruro de vinilideno y/o acrilonitrilo	Policloruro de vinilo con mayor resistencia a la deformación por calor
Copolimerización de injerto	Cloruro de vinilo sobre caucho de acrilonitrilo-butadieno o caucho acrílico o copolímeros etileno-acetato de vinilo	Policloruro de vinilo de alto impacto (PVC-HI)
Mezcla	Policloruro de vinilo con polietileno clorado o copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno o caucho acrílico	Policloruro de vinilo de alto impacto (PVC-HI)
Cloración	Policloruro de vinilo	Policloruro de vinilo clorado (PVC-C)
Mezcla con plastificantes	Policloruro de vinilo	Policloruro de vinilo plastificado (PVC-P)

1.5.1. Policloruro de vinilo rígido (PVC-U).

El PVC rígido se compone del PVC más aditivos, pero no contiene ningún plastificante. Tan solo para determinados productos de PVC rígido (ej. varillas para soldar con gas caliente), el PVC se mezcla con pequeñas cantidades de plastificantes, menos de 15 p.h.r (per hundred resin), para que el plástico fundido fluya con mayor facilidad.

En la Tabla I.5, se observa la producción de PVC rígido frente a PVC flexible. Como se puede observar el 53% de todo el PVC que se fabrica es PVC rígido frente al 47% de PVC plastificado.

Tabla I.5.- Producción en Europa de PVC rígido y flexible.

Producto	Producción (Tn)
PVC flexible	3.700.000
PVC rígido	4.200.000
PVC total	7.900.000

1.5.2. Policloruro de vinilo plastificado (PVC-P).

El PVC plastificado incorpora entre un 20 y un 50% en peso de plastificante. La caracterización de sus tipos se realiza indicando su dureza Shore A. La incorporación de plastificantes al PVC produce principalmente plasticidad y ductilidad. Estas propiedades pueden fluctuar con sólo ajustar la relación polímero-plastificante. Los plastificantes se añaden junto a otros aditivos como estabilizantes, colorantes o cargas de relleno.

El PVC plastificado tiene una consistencia elástica y en algunos casos es similar al cuero. Es frecuente que contenga cantidades considerables de cargas minerales. Entre sus principales aplicaciones destacan los aislamientos de alambres, los forros o cubiertas de cables, láminas de envase, láminas decorativas, láminas de marroquinería, cuero artificial, artículos hinchables y pavimentos sintéticos.

1.5.3. Policloruro de vinilo clorado (PVC-C).

La cloración del PVC se realiza a partir de PVC-S o PVC-M en polvo, en suspensión acuosa o en seco sobre una base fluidizada, aplicando luz ultravioleta. También se puede fabricar pasando cloro gas a través de PVC fluidizado seco en polvo. Es importante reseñar que durante la cloración se desprende ácido clorhídrico que puede ser eliminado por gasificación. El contenido en cloro del PVC clorado aumenta en promedio hasta el 62-72%.

En comparación con el PVC-U, el PVC-C posee mayor resistencia mecánica y mayor dureza. Su característica más importante es su resistencia a la deformación por calor que es 30 °C mejor. De esta forma el PVC-C puede utilizarse en continuo a una temperatura de 100 °C. Además la dilación térmica del PVC-C es algo menor que el PVC-U, y posee mejor resistencia química a ácidos y bases y mejor resistencia a la llama. Como desventaja clara frente al PVC-U, cabe decir que se puede transformar del mismo modo pero el riesgo de degradación térmica es mayor.

Como aplicaciones principales del PVC-C, destaca como materia prima para tuberías de agua fría o caliente, para aparatos, depósitos y tuberías para el transporte de productos químicos, líquidos o gases calientes o vapores agresivos, además de ser utilizado para sistemas de calefacción del automóvil, envases esterilizables y como base para adhesivo de PVC.^[Andrady,1999;Domininghaus,1993]

1.5.4. Policloruro de vinilo de alto impacto (PVC-HI).

El PVC-U es generalmente quebradizo y no muy resistente a las bajas temperaturas. Realizando mezclas con materiales que posean comportamiento elástico, puede conseguirse un PVC resistente al impacto. El inconveniente en muchos casos es la compatibilidad entre los polímeros. Dicha compatibilidad se consigue normalmente mediante copolimerización por injerto del cloruro de vinilo sobre una base polimérica elástica.

Dependiendo del tipo, cantidad y grado del polímero modificador, se incide sobre la resistencia al impacto del producto obtenido además de las características físicas en mayor o menor medida. De esta forma surge una gran variedad de PVC resistentes al impacto. Todos ellos, excepto las mezclas con polietileno clorado, son sistemas de dos fases, donde se reparte de forma más o menos regular el modificador de impacto dentro de la matriz de PVC.

Para las mezclas se utilizan polietilenos clorados (PE-C), copolímeros elásticos de butadieno o etileno, acrilatos o metacrilatos modificados^[Sunny,2004;Tullo,2000;Wardzinska,2002]. Frente al PVC-U los diferentes tipos de PVC-HI poseen resistencia mecánica, rigidez y dureza algo inferiores, pero en cambio la resistencia al impacto es entre 2 y 5 veces mayor. La resistencia a la deformación al calor es algo peor, pero conserva una buena resistencia al impacto a bajas temperaturas. El brillo superficial es peor que el PVC-U. Se distingue una absorción a la humedad mayor, siendo combustible para contenidos en cloro inferiores al 30 %. La cantidad de humo formado al arder es menor. Por último destacar que los métodos de transformación son similares al del PVC-U.

Las aplicaciones de este tipo de PVC son principalmente para exteriores, como pueden ser tubos, planchas, bloques, láminas y perfiles. Como artículos más importantes destacan las matrículas de automóvil, postes delimitadores de la calzada, perfiles de ventana, revestimiento de fachadas y balcones, tubos de bajada, puertas, baldosas, herrajes para muebles, maletas, etc.

1.6. Propiedades del PVC.

En la Tabla I.6 se pueden observar las principales propiedades del PVC rígido. Entre las distintas características que tiene el PVC, podemos destacar las siguientes:

- **Versatilidad:**
Gracias a la utilización de aditivos tales como estabilizantes, plastificantes y otros, el PVC puede transformarse en un material rígido o dúctil, teniendo así gran variedad de aplicaciones.
- **Estabilidad:**
Es estable e inerte. Se emplea extensivamente donde la higiene es una prioridad. Los catéteres y las bolsas para sangre y hemoderivados están fabricados con PVC.
- **Longevidad:**
Es un material excepcionalmente resistente. Los productos de PVC pueden durar hasta más de sesenta años como se comprueba en aplicaciones tales como tuberías para conducción de agua potable y sanitarios; de acuerdo al estado de las instalaciones se espera una prolongada duración de las mismas. Una evolución similar ocurre con los marcos de puertas y ventanas en PVC.
- **Seguridad:**
Debido al cloro que forma parte del polímero PVC, no se quema con facilidad ni arde por sí solo. Se emplea eficazmente para aislar y proteger cables eléctricos en el hogar, oficinas y en las industrias. Los perfiles de PVC empleados en la construcción para recubrimientos, cielorrasos, puertas y ventanas, tienen también esta propiedad de ignífugos.

Tabla I.6.- Principales propiedades del PVC.

Propiedad	Valor
Densidad (g/cm ³)	1,35-1,45
Índice de refracción	1,52-1,55
Calor específico a 25°C (cal/°C/g)	0,2-0,28
Temperatura de transición vítrea (°C)	80-85
Expansión térmica (10 ⁻⁵ , m/m/K)	5,0-18,5
Conductividad térmica (10 ⁻⁴ cal/s·cm ² °C/cm)	3,0-7,0
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	350-650
Alargamiento (%)	2,0-4,0
Resistencia al impacto (cm·kg/cm)	2,2-110
Dureza Shore A	68-85
Resistencia a la compresión (kg/cm ²)	560-800
Resistencia dieléctrica (V/mm)	425-1300
Constante dieléctrica a 60 Hz	3,2-3,6
Factor de disipación a 60 Hz	0,007-0,020

– **Reciclabilidad:**

Esta característica facilita la reconversión del PVC en artículos útiles y minimiza las posibilidades de que objetos fabricados con este material sean arrojados directamente en vertederos. Pero aún si esta situación ocurriese, dado que el PVC es inerte no hay evidencias de que contribuya a la formación de gases o a la toxicidad de los lixiviados. Este punto será tratado en más profundidad en apartados siguientes ^[Braun,2002;Garcia,2006;Lusinchi,1998;Ulutan,1998].

– **Recuperación de energía:**

Tiene un alto valor energético. Cuando se recupera la energía en los sistemas modernos de combustión de residuos, donde las emisiones se controlan cuidadosamente, el PVC aporta energía y calor a la industria y a los hogares.

– **Buen uso de los recursos:**

El fabricarse a partir de materias primas naturales: sal común y petróleo ayuda a un buen uso de los recursos. La sal común es un recurso abundante y prácticamente inagotable. El proceso de producción de PVC emplea el petróleo (o el gas natural) de manera extremadamente eficaz, ayudando a conservar las reservas de combustibles fósiles. Es también un material liviano, de transporte fácil y barato. No obstante, algunos fabricantes están dando un paso más en el desarrollo de estos materiales. Así pues, Solvay planea la obtención de PVC a partir de etileno derivado del bioetanol. Este tipo de procesos todavía incide

más intensamente en las repercusiones medioambientales, en tanto en cuanto, el origen puede ser a partir de recursos renovables.

1.7. Aplicaciones del PVC.

El PVC es uno de los plásticos más usados en el mundo. Su versatilidad le permite ser utilizado por sectores diversos en aplicaciones dispares. Estos son:

- Construcción (tubos para distribución de agua potable y evacuación, ventanas, puertas, persianas, suelos, láminas para impermeabilización de tejados y piscinas, revestimientos murales, etc.).
- Medicina (bolsas para suero, plasma y sangre, catéteres para transfusiones y diálisis, guantes quirúrgicos, etc.).
- Automóvil (paneles de puertas, tableros de mandos, perfiles embellecedores, cables eléctricos, juntas de ventanas, tapicerías, etc.).
- Electricidad y electrónica (cables eléctricos para uso doméstico e industrial, cajas de distribución, perfiles rígidos para cables, tubos, enchufes, etc.).
- Agricultura (láminas para impermeabilización de balsas y canales para riego, tubos para riego y drenaje, mangueras, etc.).
- Envase y embalaje (botellas de agua mineral, aceites comestibles, tarrinas, envases farmacéuticos, cosméticos, detergentes, etc.).
- Juguetes (muñecas, pelotas, artículos hinchables, etc.).
- Mobiliario (muebles para jardín, oficina, ofimática, etc.).
- Artículos de papelería (carpentería, forro para libros, etc.).^[Titow,1990]

1.8. Aditivos del PVC.

La incorporación de modificadores mejora las propiedades del PVC y su transformación. Dicha incorporación en muchos casos es de vital importancia, dadas las abundantes aplicaciones que el PVC posee y es objeto de estudio en mayor medida que otros termoplásticos. Cabe destacar debido a su importancia aquellos modificadores capaces de estabilizar el PVC al calor o la luz. Entre los diferentes aditivos incorporados al PVC, destacan los siguientes:

– Estabilizantes térmicos.

El PVC es muy sensible a la acción del calor. Por ello, después de la polimerización se realiza una preestabilización y antes de la transformación se incorporan los estabilizantes térmicos. Estos estabilizantes son adecuados para la protección contra los efectos del calor durante el procesado. Para cada tipo de procesado se requiere un tipo de estabilizante.

La macromolécula del PVC contiene grupos $\text{CH}_2\text{-CHCl}$, estos deben ser estables bajo condiciones de procesado normales. La función de los estabilizantes es atrapar el ácido clorhídrico liberado durante la descomposición de la molécula de PVC, para evitar la degradación y para prevenir la autooxidación.

Los estabilizantes de plomo son en la actualidad los más utilizados, en particular el sulfato de plomo y el fosfito de plomo. Este tipo de estabilizante se utiliza principalmente en la fabricación de tuberías, perfiles y cables ^[Tullo,2000].

– Plastificantes.

Por lo general los plastificantes son productos orgánicos líquidos, que por su poder de disolución o de hinchamiento, forma con el PVC un sistema homogéneo, correspondiente al PVC plastificado (Figura I.5). El proceso de penetración mutua y disolución de PVC y plastificante se denomina gelificación. Ésta tiene lugar en pocos minutos a una temperatura entre 150 y 190°C. La cantidad de plastificante adicionado varía entre 18 y 100 p.h.r. ^[Hellerich, 1989].

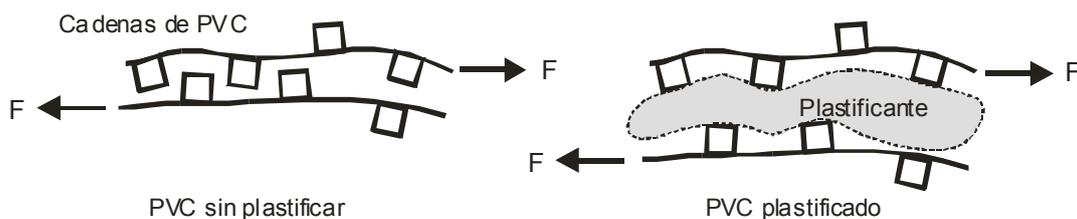


Figura I.5.- Representación esquemática del efecto del plastificante en el PVC.

2. Plastificantes.

2.1. Introducción.

Los plastificantes son moléculas o cadenas de bajo peso molecular que mejoran las características de los polímeros. Estos materiales son de particular importancia para el policloruro de vinilo (PVC), puesto que éste presenta facilidad para ser mezclado con variedad de aditivos dando lugar a un gran número de compuestos con una amplia gama de propiedades físicas y químicas.

Los plastificantes mejoran la ductilidad y el procesado de los polímeros. Los más empleados en todo el mundo son los ésteres de ácido ftálico como el DEHP (ftalato de di-etilhexilo), el DIDP (ftalato de diisodécilo), el DITDP (ftalato de diisotridecilo) y el DINP (ftalato de diisononilo), existiendo más de 30 tipos diferentes de ftalatos en el mercado^[Djilani,2000;Magliozzi,2003;Petersen,1998;Tickner,2001;Tsumura,2001].

La mayoría de los ftalatos poseen excelentes propiedades plastificantes y adhesivas, por lo que son empleados en la industria química para la producción de gran variedad de productos, como adhesivos, pinturas, tintas, barnices, etc.

Los ésteres de ftalato, nonilfenol (NP), bisfenol A (BPA) y diglicil éter de bisfenol A (DGEBA), se emplean normalmente en la fabricación de plásticos, resinas epoxi y lacas para recubrimientos del interior de los envases para alimentos. Al estar en contacto con estos productos, los alimentos pueden contener alguno de ellos debido a diferentes causas: la contaminación ambiental y transferencia a través de la cadena alimenticia, una preparación de alimentos en envases y contenedores elaborados con plásticos, una migración desde el material de envasado.

En un principio se pensó que los ésteres de ftalato eran benignos para el ser humano y se utilizaron para la fabricación de juguetes para niños y plásticos de uso médico y quirúrgico. Las investigaciones actuales han revelado posibles efectos de trastorno endocrino asociados a la utilización de ftalatos^[Buchta,2003;Koch,2004;Magliozzi,2003;Wagner,2009].

A este respecto, en las últimas dos décadas los ftalatos han sido puestos a examen por parte de consumidores y grupos ecologistas, por su posible acción cancerígena y sus posibles efectos en cuanto a desórdenes endocrinos. En concreto, los plásticos médicos basados en PVC han recibido la mayor atención en este sentido debido a que los usos médicos constituyen el 10% del mercado de los ftalatos.

En 1998 el Comité Científico de la UE sobre Toxicidad, Ecotoxicidad y Medio ambiente estimó la dosis perjudicial para los humanos en 69 mg/kg por día, donde la media de exposición diaria era 2,3-2,8 µg/kg en Europa y 4 µg/kg en Estados Unidos. [Directiva-Europea,2003]

La industria de los plastificantes está desarrollando nuevas técnicas para minimizar los efectos adversos de estos productos químicos. Estas técnicas logran reducir el filtrado y la migración mediante:

- a) Modificación superficial.
- b) Uso de plastificantes poliméricos.
- c) Empleo de plastificantes alternativos.
- d) Uso de polímeros alternativos.

La utilización de plastificantes conlleva ciertos problemas:

- Posibilidad que el plastificante abandone el plástico produciendo una pérdida de ductilidad en el mismo.
- El plastificante al encontrarse en contacto con otro plástico, pintura, etc., puede provocar migración de plastificante hacia el otro plástico.
- El plastificante se puede perder al utilizarse disolventes sobre el plástico.
- El calor puede evaporar el plastificante, provocando la consiguiente pérdida.
- Al contrario del PVC-U, muchos plastificantes son combustibles y provocan que el PVC plastificado pierda la condición de autoextinguible.

2.2. Teorías de la plastificación.

A pesar de que los plastificantes se han usado desde el siglo XIX, las teorías acerca de la plastificación no llegaron a desarrollarse hasta alrededor de 1940. Estas primeras teorías acerca del fenómeno de la plastificación no eran capaces de explicar adecuadamente el fenómeno, aunque sin embargo, sí que daban una visión interesante del mismo. La sencillez de estas teorías ha sido el motivo por el cual estas teorías clásicas se han utilizado durante muchos años, e incluso aún vienen siendo usadas. Recientemente, sin embargo, con el desarrollo de los métodos computacionales se han desarrollado nuevos modelos de plastificación.

Las principales teorías clásicas son las siguientes:

- ✓ Teoría de la lubricación.
- ✓ Teoría de gel.
- ✓ Teoría mecánica.
- ✓ Teoría volumen libre.

Cabe decir que las dos primeras fueron desarrolladas casi simultáneamente incluso por los mismos autores, por lo que en algunos aspectos son bastante similares^[Bruins, 1965].

- **Teoría de la lubricación:**

Según la teoría de la lubricación, la función de un plastificante es reducir la fricción intermolecular entre las moléculas del polímero. La idea fundamental de esta teoría es que cuando doblamos un polímero, las moléculas de dicho polímero deslizan unas sobre otras, actuando pues el plastificante como un lubricante para facilitar este movimiento de las moléculas del polímero.

- **Teoría del gel:**

La teoría del gel considera que los polímeros están formados por una estructura de panal de abeja tridimensional que se mantiene mediante unas uniones que permiten el movimiento de las moléculas a través de la red tridimensional, produciéndose fenómenos de entrecruzamiento entre los centros activos de la cadena del polímero. Estos fenómenos de entrecruzamiento de los centros activos están continuamente rompiéndose y volviendo a formar en lo que se llama un equilibrio de agregación-desagregación. En un sistema plastificado, donde las moléculas del polímero están continuamente rompiendo y rehaciendo los contactos de unas con otras, las moléculas de plastificante también van uniéndose a los centros activos. Este efecto combinado hace que, bajo una serie de condiciones, una proporción de centros activos quede enmascarada detrás de las moléculas del plastificante y pueda llegar a ser eliminado como potencial punto de entrecruzamiento en la cadena polimérica.

- **Teoría mecánica:**

Se supone que los plastificantes quedan atraídos por las macromoléculas de la resina mediante fuerzas de diferente magnitud y que ninguna de sus moléculas queda enlazada permanentemente. Es decir, una molécula de plastificante atraída por un centro activo sólo puede ser sustituida por otra molécula de plastificante.

- **Teoría del volumen libre:**

Esta teoría supone que existe un espacio libre entre las moléculas que permite su movimiento. A medida que aumenta la temperatura, tanto el plastificante como el polímero aumentan de volumen que, si no se añade más masa, es un incremento de volumen libre que aumenta con el movimiento molecular que está asociado con los

grupos finales de la cadena del polímero por lo que disminuye el peso molecular del polímero, aumentando el volumen libre así como la adición de ramificaciones dúctiles. Estos efectos se consiguen mediante la plastificación interna y el volumen libre está geográficamente fijado a la molécula polimérica. La adición de pequeñas moléculas con terminaciones dúctiles afecta al volumen libre y a su localización; es la plastificación externa. Un volumen libre suficiente permite la libertad de movimiento, así que la adición de más volumen libre a un polímero provoca su plastificación.

Lo que está claro es que el mecanismo de plastificación plastificante-PVC, es complejo y depende de la interacción de muchos fenómenos. Entre ellos, podemos incluir factores relacionados con la energía y la entropía resultante de la redistribución de las cadenas poliméricas, una interacción a nivel atómico de los dipolos y la interacción con las cristalitas, o con estructuras de mayor tamaño.

Desde que un plastificante toma contacto con el PVC hasta que obtenemos el producto final fundido, tienen lugar una serie de complejas interacciones tal como hemos comentado anteriormente. A grandes rasgos, los diferentes estadios de la plastificación, según algunos autores ^[Bruins,1965], son los siguientes:

1. Penetración del plastificante dentro de la resina porosa de PVC.
2. Absorción del plastificante, durante la cual el volumen total resina-plastificante puede disminuir aunque se produce un leve hinchamiento de las partículas de PVC.
3. Difusión del plastificante entre las partículas sin prácticamente cambio de volumen, pero lleva asociado altas energías de activación.
4. La última etapa de la plastificación es cuando las moléculas de plastificante penetran en las agrupaciones de moléculas de polímero, con lo que ya no quedan rígidamente unidas, quedando un polímero con características más similares a un caucho o goma.

Sin embargo, en muchos procesos, estos cuatro pasos pueden no estar claramente definidos, solapándose incluso unos con otros. Con los plastificantes más habituales, de peso molecular medio, la plastificación tiene lugar en los dos primeros pasos y a temperatura ambiente. Los pasos tres y cuatro presentan altas energías de activación, por lo que requieren una temperatura mayor para poder tener lugar ^[Bruins,1965;Mirci,2007].

2.3. Tipos de plastificantes.

Hay disponibles en el mercado un gran número de plastificantes para PVC, de distinta naturaleza y con propiedades y características propias. En la Tabla 1.7 se pueden

observar las principales familias de plastificantes utilizadas en la fabricación de plastisoles vinílicos. Sin embargo, a la hora de seleccionar un plastificante puede haber cierta confusión, puesto que a la amplia diversidad de composiciones químicas, se unen las distintas nomenclaturas utilizadas por cada marca comercial, tal como se puede observar en la Tabla I.8.

Tabla I.7.- Propiedades de los principales grupos de plastificantes.

Grupos de plastificante	Tipo*	Migración	Resistencia a la llama	Resistencia
Ftalatos	P	SÍ	Desfavorable	Buena
Adipatos, azelatos, sebacatos ^[Rauter,2000]	S	SÍ	Desfavorable	Muy buena
Fosfatos aromáticos	P	SÍ	Buena	Mala
Fosfatos alifáticos	S	SÍ	Media	Muy buena
Plastificantes epoxidados	S	BAJA	Desfavorable	Buena
Alquilanisulfonatos	P	SÍ	Desfavorable	Buena
Parafinas cloradas	P,S,E	SÍ	Buena	Mala
Plastificantes poliméricos	S	MUY BAJA	Desfavorable	Variable

*P-Plastificante primario; S-Plastificante secundario; E-Extender.

Tabla I.8.- Clasificación de plastificantes.

Grupo plastificante	Subgrupos	Ejemplos
FTALATOS	De cadena corta. De uso general. De cadena larga. Heterogéneos	DBP, DIBP, DOP, DIDP, DINP, DNP, Santizer 71, Alfol 610, DIDP, DTDp
DIÉSTERES ALIFÁTICOS	Adipatos ^[Mirci,2007] , Azelatos, Sebacatos y Maleatos	DQA, BOA, DIBA, DIOA, DNS, DIOS, DOM
FOSFATOS	Triarios, Trialquilos, Mezcla alquil.anil, Halogenados alquílicos	TTP, TXP, Santizer 141, Santizer 146, TCEP
TRIMELLITATOS POLIMÉRICOS HETEROGÉNEOS	Epoxi, Parafinas cloradas, Monoésteres, Glicol ésteres, citratos ^[Wang,2011]	Reomol ATM, Adipato de polipropileno, Aceite de soja epoxidado, Aceite de linaza epoxidado, Ésteres de ácidos grasos epoxidados , Cerector, Dietilén glicol

- Ftalatos:

Los plastificantes de tipo ftalato son los que mejor se adaptan al PVC y son los que se emplean en mayor extensión a nivel industrial, su estructura es la representada en la Figura I.6. Este tipo de plastificantes se ha empleado principalmente en la industria de la celulosa termoplástica, compuestos éster moldeados, el PVC y los copolímeros de cloruro de vinilo durante 50 años dado que ofrecen una buena relación entre propiedades desarrolladas y costo. Los ftalatos de bajo peso molecular presentan una eficiencia muy buena aunque también son muy volátiles. Otras formulaciones de ftalatos resultan ser algo más efectivas debido a su baja volatilidad y los ftalatos lineales mejoran la eficacia a temperaturas bajas.

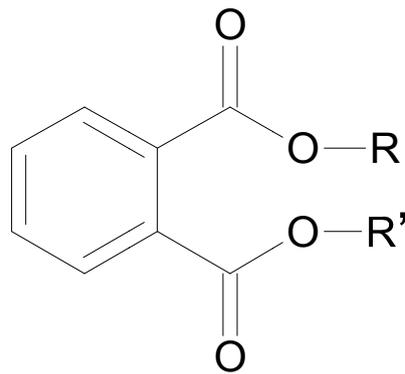


Figura I.6.- Estructura general de los ftalatos.

El ftalato de di 2-(etilhexilo) se conoce desde 1930 y es quizás el plastificante más utilizado. Representa más del 50 % del total de los plastificantes producidos en el mundo. Su desarrollo comercial se encuentra íntimamente ligado al crecimiento de la industria del PVC, su estructura tridimensional se observa en Figura I.7.

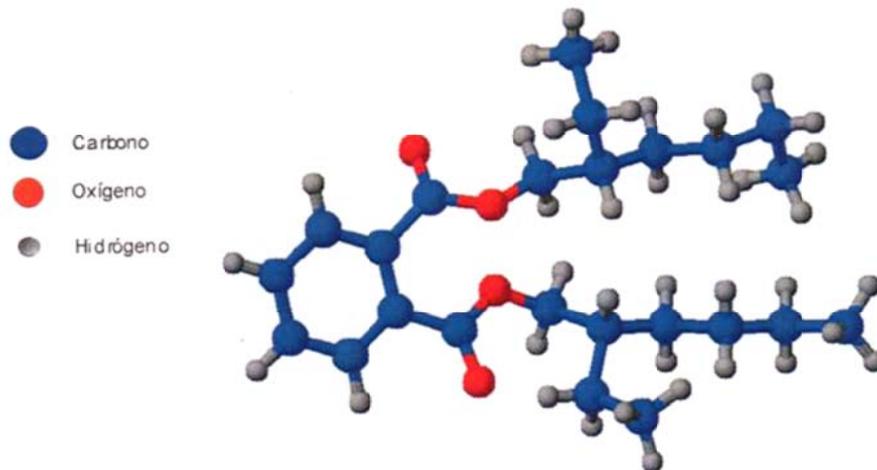


Figura I.7.- Representación tridimensional del plastificante ftalato de dioctilo (DOP).

Dentro del grupo de plastificantes del tipo ftalato, se puede encontrar una clasificación según el tipo de cadena como:

- **Ftalatos de cadena corta;** entre ellos destaca el ftalato de dibutilo (DBP) y el ftalato de di-isobutilo. Presentan una elevada capacidad plastificante pero también su volatilidad es alta y propiedades poco permanentes. Suelen emplearse en casos en los que se precisa una rápida gelificación y no es importante la volatilidad.

- **Ftalatos de uso general:** son compuestos con cadenas laterales con ocho átomos de carbono siendo los más empleados en la actualidad. Los más importantes son el ftalato de 2-etilhexilo (DEHP) y el ftalato de diisocilo (DIOP). Otro plastificante importante de este tipo es el di-isononil ftalato (DINP) que presenta menor volatilidad.
- **Ftalatos lineales:** son compuestos caracterizados por mejorar las propiedades de los plastisoles a bajas temperaturas. Además, estos compuestos presentan menores pérdidas por volatilización que los de cadena ramificada aunque sus propiedades eléctricas son peores.
- **Ftalatos de cadena larga:** entre ellos destaca el ftalato de diisodécilo (DIDP) que, aunque presenta una menor compatibilidad con el PVC, resulta ser menos volátil. Se aplica en confecciones de hilos y cables, revestimiento de interiores de automóvil.

Para la fabricación de los plastificantes de tipo ftalato se emplean procesos de esterificación especiales. La mitad de los ésteres se producen mediante reacción del anhídrido ftálico con los diferentes alcoholes a temperatura ambiente y los diésteres se producen mediante calentamiento con ácido sulfúrico, ácido p-toluen sulfónico y catalizadores (ésteres de titanio, hidróxidos, óxidos y compuestos orgánicos de aluminio, zirconio, estaño, zinc, molibdeno, bismuto, plomo...).

Dado que las propiedades del polímero plastificado dependen fuertemente de la concentración y de la estructura química del plastificante, se ha de considerar muy cuidadosamente la elección de éste. Existe una correlación muy clara entre el número de átomos de carbono en el alcohol y las propiedades del plastificante correspondiente (compatibilidad, volatilidad y temperatura de solubilidad). Esta correlación puede emplearse con objeto de estimar las propiedades del PVC plastificado.

La efectividad del plastificante se ve reducida conforme aumentan las ramificaciones y este efecto es más fuerte cuando cerca de las ramas hay grupos polares y la cadena principal se hace más pequeña a consecuencia de una o varias ramificaciones.

- Fosfatos:

Los plastificantes de la familia de los fosfatos representan alrededor de un 5 % del mercado. Por lo general, se aplican junto a otro plastificante monomérico como consecuencia de la capacidad que presentan como retardantes de llama. Los materiales que contienen el fósforo pueden ser desde líquidos volátiles hasta ceras sólidas.

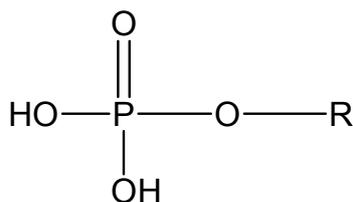


Figura I.8.- Estructura general de los plastificantes de fosfatos.

Los fosfatos acrílicos no tóxicos se fabrican a partir de fracciones cuidadosamente destiladas de cresol o xilenol conteniendo solo los alquil fenoles meta y para. Los fosfatos clorados se emplean en las formulaciones de PVC para las aplicaciones no inflamables. Este tipo de plastificantes se emplean, además para los poliacrilatos y los derivados de la celulosa.

Las propiedades más importantes de este grupo de plastificantes son su excelente resistencia a la llama, sus buenas propiedades de gelificación y su elevada compatibilidad con el PVC. El principal problema que presentan es la baja plastificación a bajas temperaturas aunque este inconveniente puede superarse con la utilización de mezclas con otros plastificantes.

Estos compuestos pueden ser divididos en cuatro bases:

- a) *Fosfatos de triarilo*. Son el grupo más importante ya que representan el 80-90% del uso total de fosfatos como plastificantes de PVC. Los primeros compuestos de este tipo que fueron utilizados eran el TTP (fosfato de tricresilo) y TXP (fosfato de trixililo), aunque en la actualidad los más usados son los fosfatos sintéticos que fueron introducidos en el año 1968. Las propiedades más importantes de este grupo son la excelente resistencia a la llama, buenas propiedades de gelificación y alta compatibilidad con el PVC.
- b) *Fosfatos de trialquilo*. Estos compuestos son poco utilizados con el PVC debido a su baja compatibilidad y pobre resistencia al fuego a pesar de su excelente comportamiento a bajas temperaturas.
- c) *Fosfatos mixtos alquil-arilo*. Los dos más importantes son el fosfato de octil-difenilo y el fosfato de isodecil-difenilo. Presentan propiedades intermedias entre los de alquilo y los de arilo en sus características de resistencia a la llama y propiedades de baja temperatura.
- d) *Fosfatos de alquilo halogenados*. El más importante es el fosfato de 2-tricloroetilo (TCEP) y presentan alta resistencia a la llama.

- **Esteres del ácido trimelítico (triésteres):**

El desarrollo de los triésteres del anhídrido trimelítico, obtenidos por reacción de este compuesto con ciertos alcoholes ha sido posible gracias a la creciente demanda de PVC dúctil resistente a la temperatura. Los trimelitados son similares a los ftalatos en la procesabilidad, la resistencia al agua, la compatibilidad y efectividad como plastificante. Los trimelitados, piromelitados, y otros ésteres de ácidos policarboxílicos se utilizan para artículos de PVC plastificado altamente resistente al calor, debido a sus propiedades térmicas, que no se obtienen con otros plastificantes monoméricos.

- **Plastificantes epoxi:**

Los plastificantes epoxídicos son aquellos que presentan anillos epoxi en su estructura. Por lo general, imparten estabilización al calor así como aumentan la estabilización a la luz. Normalmente se fabrican a partir de la epoxidación de aceites naturales siendo el aceite de soja el más empleado a nivel industrial.

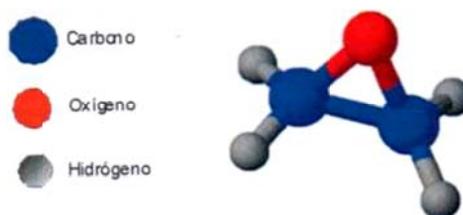


Figura I.9.- Estructura general tridimensional de un anillo epoxi.

Estos compuestos se caracterizan por su buena capacidad de plastificación y propiedades a bajas temperaturas. Su compatibilidad con el PVC es muy buena aunque se ve reducida cuando el grupo epoxi es destruido en las reacciones de estabilización.

- **Parafinas cloradas:**

Las parafinas cloradas también se emplean por lo general como plastificantes secundarios y su adición puede mejorar el retardo a la llama de los productos de PVC. Sus propiedades dependen de la longitud de la cadena, de las ramificaciones y del contenido en cloro. Se han venido empleando desde 1930 como plastificantes para pinturas y en retardantes de llama para cubiertas textiles.

Este tipo de plastificantes también son útiles para poliuretanos, cauchos, aceites lubricantes y como grasa para piel natural. Los monoésteres también se consideran plastificantes secundarios con propiedades similares a los ftalatos para todos los usos.

- **Plastificantes dilatadores:**

Los plastificantes dilatadores presentan una compatibilidad limitada con las resinas vinílicas por lo que se aplican junto a otro plastificante. Pueden aumentar la estabilidad al calor y a la luz. Por lo general estos plastificantes son derivados del petróleo de bajo coste y pueden ser hidrocarburos alifáticos.

2.4. Incorporación de plastificantes al PVC.

La incorporación de plastificantes al polvo de PVC se puede llevar a cabo mediante dos métodos:

- Preparación de mezclas de PVC en caliente “dry blend”.

El PVC en polvo se mezcla con el plastificante, estabilizadores y demás aditivos en una mezcladora que dispone de un agitador muy revolucionado. A causa de la fricción que tiene lugar, la masa alcanza 100 – 120°C en pocos minutos. A continuación se enfría la mezcla en un mezclador frío. El procesado posterior y gelificación se realiza en máquinas de cilindro o husillo que alimenta a una calandra o genera granulado.

- Preparación de pasta de PVC.

Los tipos PVC-E, de gránulos hendidos y superficies accidentadas, se convierten, después de mezclados con plastificantes, en dispersiones pastosas (“plastisoles”), aplicables por colada. Un plastisol es una suspensión de una resina de PVC en un líquido no acuoso. La fase líquida no suele disolver o solvatar la resina a temperatura ambiente. Generalmente, como resina se utilizan homopolímeros de policloruro de vinilo, aunque en los últimos años, existe una tendencia creciente a utilizar copolímeros debido a sus temperaturas de fusión más bajas, con el consiguiente menor consumo energético. Sus propiedades no dependen solamente del tipo de resina utilizada, sino también de las características de los demás componentes. Es indispensable conocer bien las propiedades de los productos empleados, para que un plastisol pueda ser transformable mediante una técnica determinada para conseguir un artículo acabado que responda a unas características establecidas.

La resina de PVC, que se presenta bajo la forma de polvo blanco, prácticamente no se utiliza nunca sola, ya que necesita un estabilizante térmico para su transformación en el cual se corre el riesgo de descomponer el producto.

El PVC para plastisoles, normalmente se prepara mediante el procedimiento de emulsión, ya que posee la propiedad de dispersarse en líquidos plastificantes y formar pastas más o menos viscosas a temperatura ambiente. Los plastisoles o pastas de PVC son relativamente estables con el paso del tiempo, y gelifican mediante calor. Los granos de las resinas para plastisoles son muy finos, aproximadamente de 0,010 mm, estando cada grano constituido por racimos de partículas elementales, y cuyo reparto granulométrico y su adherencia influyen de manera decisiva en las propiedades reológicas del plastisol^[Hu,2004;Yoon,2011].

Los plastisoles se aplican por derramamiento, por este motivo, sus características reológicas tienen una importancia primordial. La resistencia a fluir que presenta el material se denomina consistencia.

La mezcla compuesta para el PVC incluye necesariamente la adición de los componentes que le permitirán procesarlo hasta un producto final con las propiedades deseadas al mínimo coste.

Los plastisoles de PVC se fabrican en mezcladores internos. Para que se forme una pasta de PVC se mezcla éste primero con una parte del plastificante y después se añade el plastificante remanente. En algunas ocasiones se hace preciso un enfriamiento con objeto de reducir el calentamiento producido por la fricción.

En la preparación de los plastisoles, se utilizan fundamentalmente dos tipos de mezcladores, rápidos en su eje vertical, y lentos en su movimiento planetario o de doble pala horizontal en forma de z. Los mezcladores rápidos, sirven exclusivamente para la fabricación de pastas fluidas. Los lentos permiten la fabricación de pastas de viscosidades muy diversas, aunque sus tiempos de preparación son más largos. Es recomendable predispersarse en un poco de plastificante los estabilizantes, cargas, pigmentos, etc. con el fin de asegurar un reparto homogéneo, que no podría lograrse si se utilizaran dichos productos en estado seco.

Una vez mezclados, aunque se han tomado precauciones necesarias, puede ser que la dispersión de los constituyentes sea incompleta y que todavía persistan grumos en el plastisol. Estos grumos pueden eliminarse filtrando la pasta por gravedad a través de tamices apropiados. En el transcurso de la preparación de plastisoles, cierta cantidad de aire queda incorporada al mismo. Existen varios procedimientos para desairear los plastisoles. En la mayoría de los plastisoles relativamente viscosos, se realiza alguna de las siguientes operaciones: colocar la pasta bajo vacío o mezclarla bajo vacío; aplicar una fuerza centrífuga a la pasta bajo vacío; filtrar la pasta bajo vacío.

Resulta útil dejar madurar la pasta durante 24 horas con el fin de que homogeneíse mejor, siendo recomendable que durante el almacenaje se utilice acero inoxidable.

Durante este periodo los plastisoles se espesan más o menos durante el transcurso del tiempo en función de la composición y consistencia, la duración del almacenamiento y la temperatura a la cual se conserva la pasta. La temperatura de almacenaje debe estar entre los 16 y 27 °C con el fin de disminuir al máximo la acción de los plastificantes. Cuando un plastisol es almacenado a temperatura ambiente se observa un gran incremento de la viscosidad durante las primeras horas, que se hace progresivamente más lento hasta alcanzar un estado estacionario. Este incremento de la viscosidad es debido a la desaglomeración de las partículas más grandes y es conocido como envejecimiento.

La gelificación de un plastisol es una transformación de la dispersión líquida en solución por disolución mutua en caliente de la resina y del plastificante, siendo un fenómeno irreversible. Cuando la temperatura de la masa aumenta, el plastificante penetra en las partículas del polímero las cuales se hinchan y enlazan, primero lentamente y luego más rápidamente, hasta que el proceso culmina con una completa disolución del polímero en el plastificante formando un sólido homogéneo (proceso de solvatación). Es un fenómeno que no puede ser activado por aceleradores y se produce cuando la pasta se calienta entre 160 °C y 200 °C. Por encima de estas temperaturas empieza a fundirse. La pregelificación se produce entre 110 y 130 °C, obteniéndose un producto sólido pero de poca ductilidad y débil resistencia a la tracción. La velocidad de gelificación es muy importante en el procesado de los plastisoles, por ejemplo, se puede controlar el tiempo de residencia necesario para formar el espesor deseado en moldeo en hueco^[Marcilla,2005].

Para poder determinar la temperatura y el tiempo de gelificación se deben tener en cuenta distintos factores como % de plastificante utilizado y el espesor y volumen del objeto a realizar. La conductividad térmica en los plastisoles es pequeña, lo que influye en la duración de la gelificación.

También es importante considerar la influencia de la temperatura y el tiempo de gelificación sobre las propiedades mecánicas: para temperaturas inferiores a 160°C los tiempos de gelificación resultan demasiado largos y las propiedades mecánicas no alcanzan los valores máximos buscados; para temperaturas superiores a 190°C existe riesgo de sobrepasar el límite de estabilidad térmica y obtener productos acabados coloreados por degradación del producto.

Teniendo en cuenta estas consideraciones se puede definir para un objeto determinado una zona de gelificación correcta, es decir, establecer para cada temperatura, los tiempos de gelificación. Cuando la gelificación ha terminado, puede enfriarse el objeto en agua, y no se desmoldeará antes de que la temperatura haya descendido hasta los 40 °C^[Balart,2001;Domininghaus,1993;Hellerich,1989;Shoff,2004;Summers,1997;Tickner,2001].

Como hemos comentado, la naturaleza del plastificante será de gran importancia de cara al comportamiento final del material. Los plastificantes pueden incorporarse a un polímero para aumentar su ductilidad y facilitar su transformación. Un plastificante

puede reducir la viscosidad del fundido, rebajar la temperatura de transición vítrea, en adelante T_g o disminuir el módulo elástico del fundido. Esta definición pone de manifiesto las múltiples funciones que puede desarrollar un plastificante en un sistema polímero-plastificante.

Desde el punto de vista tecnológico, la eficacia de un plastificante se suele expresar como la cantidad de plastificante necesaria para alcanzar un valor dado de una propiedad de interés práctico; por ejemplo, la cantidad que el valor de la T_g del polímero disminuye al introducir el plastificante. En muchos casos, una buena eficacia es una propiedad muy importante; sin embargo, en otros puede suceder lo contrario: por ejemplo, si el plastificante es bastante más barato que el polímero, cuanto menor sea la eficacia, mayor será la cantidad de plastificante necesaria para alcanzar un módulo o dureza dados, por lo que el coste de la formulación final será más bajo. En formulaciones de plastisoles de PVC puede lograrse viscosidad más baja y, normalmente, menor envejecimiento si se usan cantidades mayores de un plastificante de menor eficacia. Los plastificantes se emplean en concentraciones que normalmente oscilan entre 40 y 180 phr.

Teorías de la Plastificación

Para profundizar en el análisis de la influencia de la distinta naturaleza de los plastificantes en el comportamiento posterior del material plastificado, existen diversas teorías que intentan explicar el fenómeno. Entre ellas destacaremos las más específicas para PVC. La teoría del volumen libre de Sears y Darby propone que entre las moléculas de un polímero tan solo existe volumen libre y que suficiente volumen libre permite libertad de movimiento. A mayor volumen libre, mayor facilidad de movimiento de las moléculas o partes de las mismas, y por tanto, mayor ductilidad y menor T_g . Se puede conseguir un aumento del volumen libre aumentando los grupos terminales (introduciendo ramificaciones o disminuyendo el peso molecular), o aumentando la temperatura (Figura I.10). La adición de pequeñas moléculas de plastificante, con cadenas dúctiles implica gran cantidad de volumen libre. El resultado de aumentar el volumen libre de una molécula al incorporar un plastificante es una reducción de la T_g , una mayor ductilidad, aumento de la elongación a la rotura, etc.

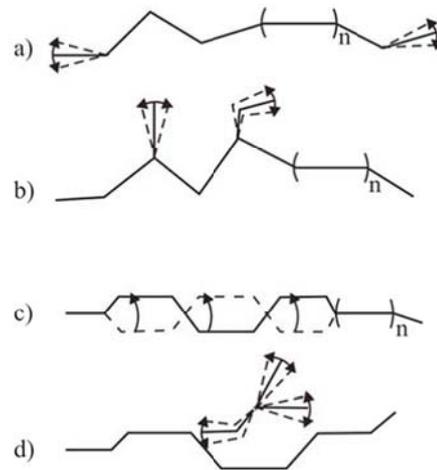


Figura I.10.- Efecto sobre el volumen libre de a) los grupos terminales, b) ramificaciones, c) vibraciones consecuencia del aumento de la temperatura y d) la adición de plastificantes.

La teoría del volumen libre está ampliamente difundida, sin embargo no explica aspectos básicos de la plastificación, como por qué algunas sustancias son útiles como plastificantes y otras no, ni el hecho de que algunos polímeros se plastifican con facilidad mientras que otros no lo hacen.

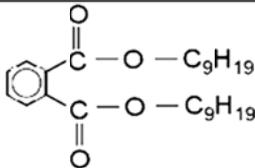
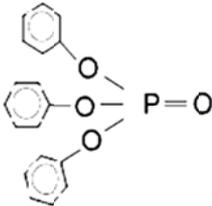
Moorshead, en cambio, desarrolló un enfoque empírico para explicar el fenómeno de la plastificación, el cual trataremos en este trabajo puesto que resulta práctico y fácilmente comprensible. Esta teoría se refiere al PVC en particular y se plantea por qué este polímero puede ser plastificado tan eficazmente, por qué determinados productos químicos son apropiados como plastificantes y, lo que es más importante, por qué ciertas estructuras químicas en un plastificante proporcionan propiedades tan interesantes.

En general todas la teorías de la plastificación están de acuerdo en que un plastificante penetra en el interior de la masa del polímero y separa las cadenas, reduciendo así las fuerzas de atracción entre ellas. Las moléculas de un polímero altamente reticulado se mantienen juntas por medio de enlaces covalentes, que no permiten que el plastificante separe las cadenas entre sí. En el caso de un polímero altamente cristalino, las fuerzas de asociación son casi tan fuertes como los enlaces covalentes, por lo que el efecto es similar al caso anterior. Estos tipos de polímeros no se pueden plastificar. De igual manera, todos los líquidos, de acuerdo con su estructura química, poseen una cohesión característica. Para conseguir que el polímero y el plastificante se mezclen adecuadamente, la fuerza cohesiva que atrae las moléculas del líquido entre sí debe ser del mismo orden que la que atrae las moléculas del polímero. Si la fuerza cohesiva de las moléculas de polímero es mucho mayor que la del líquido, las cadenas del polímero se asocian entre sí preferentemente

y rechazan al líquido, cuyas moléculas se asocian también entre sí para formar gotitas, y lo mismo ocurriría en caso contrario.

En el caso del PVC, las cadenas son casi lineales y hay muy pocas zonas cristalinas. Los átomos de cloro, que son voluminosos, separan las cadenas del polímero, reduciéndose así las fuerzas de Van del Waals debidas al C y al H, así como las zonas cristalinas que pudieran existir, proporcionan la cohesión total del polímero. En el PVC, la fuerza de cohesión dominante es la debida a la interacción dipolo-dipolo. Los líquidos que posean una estructura dipolar adecuada serán los más compatibles con el PVC. Los dipolos más corrientes en los plastificantes son los grupos éster de ácidos carboxílicos o de oxiácidos inorgánicos. Otro dipolo particularmente útil e interesante es el anillo de oxirano (grupo epoxi). En la Tabla I.9 se muestra la estructura de 4 plastificantes pertenecientes a las familias más comunes de plastificantes (fosfatos, ftalatos, adipatos y epoxi), tal como se ha descrito previamente.

Tabla I.9.- Estructura de los plastificantes más frecuentes.

Ftalato	DINP Diiso-nonil ftalato	
Fosfato	TFF Trifenil fosfato	
Adipato	DOA Diiso-octil adipato	$\text{H}_{17}\text{C}_8 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_8 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{C}_8\text{H}_{17}$
Epoxi	Espxiestearato de octilo	$\text{H}_{17}\text{C}_8 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_{14} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C} - \text{C}_8\text{H}_{17}$

La estructura de la molécula de plastificante en su conjunto tiene un profundo efecto en las propiedades del compuesto plastificado. Mientras que los grupos polares son esenciales para lograr una buena compatibilidad, el resto de la molécula puede ser cíclica o alifática, o lo que es más corriente, parte cíclica y parte alifática. Si el plastificante contiene grupos polares y polarizables (caso de los ftalatos y de los fosfatos de arilo), la resistencia a la tracción en el polímero plastificado será grande, pero su ductilidad sólo mejorará moderadamente, ya que habrá puntos de alta

cohesión en muchas zonas de las cadenas del polímero (de forma similar a cuando el polímero se encuentra sin plastificar).

Sin embargo, si la molécula de plastificante contiene además grupos alifáticos no-polares y no-polarizables, estos grupos separarán los dipolos del polímero sin introducir nuevos puntos de interacción entre las cadenas. Las moléculas plastificadas con estos plastificantes presentan una buena ductilidad.

2.5. Determinación de los parámetros de solubilidad de los plastificantes.

De vital importancia a la hora de la formulación de sistemas PVC/plastificante será conocer la solubilidad que se va a presentar entre el PVC y el plastificante, pues de ello dependerá que el efecto de plastificación se pueda llegar a dar en mayor o menor intensidad. Para la cuantificación de esta solubilidad entre polímero y plastificante nos basaremos en su parámetro de solubilidad. El parámetro de solubilidad es una medida de la facilidad con la que un material es capaz de disolverse en otro, en este caso la facilidad con la que las partículas de PVC van a tender a disolverse en el plastificante. Para que la mezcla de los componentes sea compatible, el parámetro de solubilidad del plastificante tiene que ser del mismo orden que el del polímero.

La topología del polímero es muy importante en la determinación de su solubilidad ya que los polímeros reticulados no se disuelven, sino que únicamente se hinchan si es que llegan a interaccionar con el disolvente. Sin embargo la ausencia de solubilidad no implica una reticulación. Otros factores pueden dar origen a fuerzas intermoleculares suficientemente altas para impedir la solubilidad. La existencia de cristalinidad es un ejemplo común. Muchos polímeros cristalinos, particularmente los no polares, no se disuelven excepto a temperaturas próximas a sus puntos de fusión cristalinos.

Tenemos que un compuesto químico será un disolvente para otro material si las moléculas de los materiales son compatibles; es decir, ellos pueden coexistir a escala molecular y no hay tendencia a separarse. Este hecho, sin embargo, no indica a qué velocidad tiene lugar, ya que esto dependerá de otras consideraciones adicionales, tales como el tamaño molecular del soluto y la temperatura, pero sí que servirá como punto de partida para poder saber si dos materiales son en principio compatibles. Las moléculas de dos especies diferentes podrán coexistir y mezclarse correctamente si la fuerza de atracción entre las diferentes moléculas es mayor que las fuerzas de atracción entre moléculas similares.

Los polímeros no polares cristalinos no tienen normalmente disolventes por debajo de su temperatura de fusión, pero se han encontrado disolventes para algunos polímeros cristalinos polares, como el PVC, debido a las interacciones específicas entre el polímero y el disolvente que pueden ocurrir.

La cantidad δ es la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva o para moléculas pequeñas, la energía de vaporización por unidad de volumen. La cantidad δ se conoce como parámetro de solubilidad. Se han desarrollado varios métodos [Bruins, 1965] para la determinación del parámetro de solubilidad y son dos los que se emplean debido mayormente a su simplicidad y a la validez de los resultados obtenidos.

Hay solutos y disolventes que no sólo tienen iguales parámetros de solubilidad, sino que también pueden ser donadores de protones, y el soluto, aceptor. Otro tipo de ejemplo sería que en otros casos se dan puentes de hidrógeno entre soluto y disolvente, dando resultados contradictorios, ya que pueden ser mejor o peores disolventes para ciertos compuestos según los puentes de hidrógeno.

Para considerar que un material actúa como plastificante debe cumplir una serie de requisitos para ser considerado como tal. Entre ellos destaca que deben poseer una masa molecular mínima de 300. Además el parámetro de solubilidad del material plastificante debe ser del mismo orden de magnitud que el del polímero. Con todo ello, el plastificante debe presentar una capacidad de interacción específica con el polímero.

1. A partir del calor de vaporización.

El primero de los métodos es el que define el parámetro de solubilidad a partir del calor de vaporización, según la fórmula:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V}\right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H - RT}{M/D}\right)^{1/2} \quad (1.1)$$

dónde:

δ = parámetro de solubilidad del plastificante. ($\text{MPa}^{1/2}$).

ΔE = energía de vaporización. ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

V = volumen molar. ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

ΔH = calor latente de vaporización. ($\text{Kcal}\cdot\text{kg}^{-1}$).

R = constante de los gases. ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

T = temperatura. (K).

M = masa molar. ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

D = densidad. ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).
 A 25° , $\Delta E_{25} = \Delta H_{25} - 592$ (unidades cgs)

Sin embargo, los valores de ΔH a temperaturas tan bajas no están disponibles y tienen que ser calculados por la ecuación dada por Hildebrand y Scott: $\Delta H_{25} = 23,7 T_b + 0,020 T_b^2 - 2950$, donde T_b es la temperatura de ebullición. Ello lleva asociado un cierto aumento de la complejidad en la determinación del parámetro de solubilidad.

2. A partir de la fórmula estructural.

El parámetro de solubilidad de los polímeros con elevado grado de polimerización no puede obtenerse del calor latente de vaporización sin descomposición (hay algunas excepciones). Por lo tanto, se define el parámetro de solubilidad como aquel que tiene un disolvente que se pueda mezclar con el polímero en todas las proporciones, sin cambio de temperatura, cambio de volumen o sin cualquier reacción o "asociación específica". Es posible estimar el valor de δ para un polímero dado por inmersión de muestras en diversos disolventes de δ conocido y tomando el valor de δ de los mejores disolventes. En el caso de polímeros con entrecruzamientos el valor de δ puede obtenerse encontrando el disolvente que da lugar al mayor hinchamiento en equilibrio. Este método emplea mucho tiempo, de modo que el método de Small puede ser más conveniente. Considerando varios tipos de moléculas simples, Small elaboró una lista de constantes de atracción molar "G" para varias partes de las moléculas. Es posible calcular δ por adición de las constantes de atracción molar, por la relación:

$$\delta = \frac{D\Sigma G}{M} \quad (1.2)$$

dónde:

D= densidad. ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 M = masa molar (por unidad repetitiva). (g mol^{-1})
 ΣG =Sumatorio constantes de atracción molar. ($\text{cal}\cdot\text{cm}^3$)^{0.5}· mol^{-1}

Cuando se han aplicado a los polímeros se ha encontrado un buen acuerdo con los resultados obtenidos por técnicas de inmersión, excepto cuando el enlace por puentes de hidrógeno es importante. Por esto, este método no es conveniente para alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos u otros compuestos fuertemente enlazados por puentes de hidrógeno, excepto cuando éstos solo forman una pequeña parte de la molécula^[Titow,2001].

3. Estado del arte.

En el siguiente capítulo se realiza un análisis de la actividad científica e inventiva en función de las sentencias de búsqueda consideradas más relevantes.

En primer lugar, se llevará a cabo una extensa revisión bibliográfica centrada en el empleo de agentes plastificantes de origen natural para reducir los problemas medioambientales relacionados con el empleo de plastificantes con ftalatos. Esta revisión bibliográfica inicial aportará las bases para retroalimentar la investigación y además permitirá identificar las líneas de trabajo más importantes a nivel mundial. Para ello se empleará la base de datos “Web of Science”; además también se llevará a cabo un estudio profundo sobre las patentes relacionadas con el tema de la investigación con el “Derwent Innovation Index” accesible a través de la “Web of Knowledge”.

Si bien esta revisión bibliográfica inicial es adecuada para conocer las principales líneas de investigación, grupos de trabajo, transferencia de resultados de investigación a la empresa, a lo largo de todo el trabajo se llevará a cabo la actualización de la bibliografía para retroalimentar la investigación.

3.1. Fuentes de información consultadas.

En la actualidad existen numerosas bases de datos que permiten realizar una búsqueda de forma sencilla. La plataforma utilizada para su localización, es tanto a nivel de Internet como en diferentes redes internas de diversas instituciones. Este medio facilita el acceso e implementa facilidades en el tratamiento de la información.

De las diversas bases de datos destacan por su volumen de datos las bases integradas en los “Citation Index”, comprendida en tres series de bases de datos multidisciplinares que abarcan todas las ramas de la ciencia, las ciencias sociales, las humanidades y las artes. En la actualidad todas las series de los “Citation Index” están integradas dentro de la denominada “Web of Science”. A su vez esta base de datos está englobada en una plataforma denominada “Web of Knowledge”; esta plataforma permite la consulta interrelacionada de las siguientes bases de datos:

“Web of Science”: Base de datos que permite la búsqueda de artículos, dispone de un índice de citas, desde 1945.

“Journal Citation Report on the Web”: Ofrece información de una gran cantidad de publicaciones, como factor de impacto publicaciones por año, citas referidas...

“Derwent Innovation Index”: Amplia base de datos de patentes.

“ISI proceedings”: Base de datos de actas de congresos.

“Current Contents Connect”: Boletín de sumarios multidisciplinar.

Existen otras bases de datos dedicadas a temas científicos, tales como “Scifinder Scholar” especializada en temas referentes a la química orgánica e inorgánica.

También, existe una base de datos bibliográfica denominada “ICYT”, elaborada por el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) que recoge la literatura científica contenida en publicaciones españolas de ciencia y tecnología. Analiza revistas, informes, congresos, libros colectivos, etc. publicados desde 1979 hasta la actualidad. En cuanto a patentes además de la base de datos anteriormente mencionada (“Derwent Innovation Index”), existe una base de datos dedicada a patentes españolas denominada “esp@cenet”. Resalta también una base de datos de tesis doctorales, denominada “Teseo”, gestionada por el Ministerio de Ciencia Educación y Cultura, donde se recoge y permite recuperar información de las tesis doctorales leídas y consideradas aptas en las Universidades españolas desde 1976. Destaca la poca profundidad de búsqueda encontrada en bases de datos en idioma español.

3.1.1. Funciones de búsqueda utilizadas.

Se han realizado diferentes búsquedas para poder abarcar en gran medida la gran mayoría de trabajos. Se han utilizado diferentes palabras claves de búsqueda, posteriormente se han revisado todos los resultados obtenidos para su clasificación y su posterior estudio pormenorizado, además se ha utilizado operador “and” que permite acotar la búsqueda con el fin de filtrar los resultados.

Así como ejemplo, en el tema de los plastificantes del PVC se han utilizado como funciones de búsqueda las siguientes: “PVC and phtalate”, “*plastisol and PVC*”, “*fatty acid epoxidized*”, “*soy plasticizer*” y “*epoxidized linseed oil*”. Todas estas búsquedas dan como resultado un gran número de artículos. A modo de referencia, en la Tabla I.10 se puede observar el número de artículos obtenido como resultado de cada una de estas búsquedas. Muchos de estos artículos están duplicados, pues un artículo puede aparecer en dos búsquedas distintas.

Como se puede observar, se ha utilizado principalmente la lengua inglesa dada su estandarización en el mundo científico, para la búsqueda y tratamiento de la información. De los 190 resultados obtenidos después de un estudio de cada uno de ellos, tan sólo 64 de ellos tienen relación directa con la utilización de plastificantes alternativos de PVC. Es por ello vital para la organización de la información realizar una revisión con más profundidad de los resultados obtenidos.

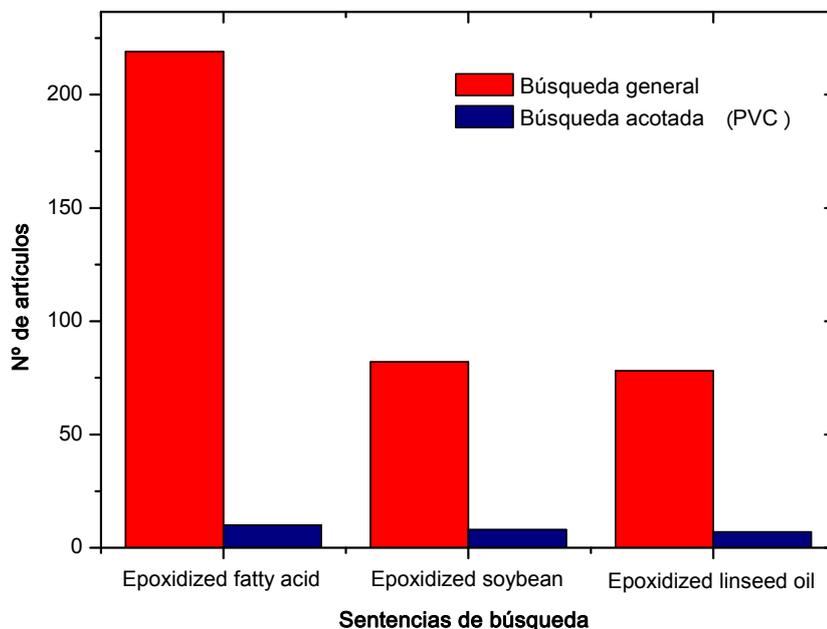
Tabla I.10.- Cantidad de resultados obtenidos para las diferentes sentencias de búsqueda.

Palabras clave	Resultados
PVC	14808
PVC plastizicer	1010
PVC phtalate	13
plastisol PVC	117
fatty acid epoxidized	219
epoxidized soybeam oil	82
epoxidized linseed oil	78

El siguiente paso en la búsqueda será proceder a acotar los resultados con distintas sentencias de búsqueda, introduciendo como segunda parte de la misma la palabra PVC. Con ello, tendremos una aproximación cuantitativa del volumen de trabajos encaminados a la utilización de productos de origen natural como aditivos del PVC.

Tabla I.11.- Resultados para diferentes sentencias de búsqueda.

Palabras clave	Resultados
Fatty acid epoxidized and PVC	10
Epoxidized soybean oil and PVC	8
epoxidized linseed oil and PVC	7

**Figura I.11.-** Sentencias de búsqueda generales sobre los plastificantes y acotadas a su utilización en el campo del PVC.

3.1.2. Análisis de la documentación.

Una vez realizada la búsqueda de trabajos acerca de plastificantes alternativos para PVC, y analizados los resultados obtenidos, se ha encontrado abundante documentación relacionada con este tema. Tal como se comentó en el apartado anterior, los resultados son diferentes dependiendo de la función de búsqueda utilizada.

La primera búsqueda se ha realizado mediante sentencias generales en las que hemos incluido directamente el nombre de los plastificantes de origen natural. Destaca el caso de los ácidos grasos epoxidados (*epoxidized fatty acid*), con un número de artículos superior a 200. Con respecto a los otros plastificantes naturales epoxidados, también se han encontrado numerosos artículos, alrededor de 80 artículos acerca del aceite de linaza epoxidado (*epoxidized linseed oil*), y cerca de 80 artículos más en relación al aceite de soja epoxidado (*epoxidized soybean oil*).

Sin embargo, al acotar la utilización de estos productos como aditivos del PVC, observamos que los trabajos publicados disminuyen de forma drástica. No superan los 10 artículos por cada material los que están relacionados directamente con su uso como aditivos para el PVC. Ello es un indicativo que si bien este tipo de productos están siendo estudiados y utilizados de manera generalizada, su utilización como plastificantes de PVC no está tan ampliamente difundida, siendo muy pocos los artículos que hacen referencia a este uso.

3.1.3. Estudio estadístico por año de publicación.

Un dato significativo que muestra la evolución del interés de los plastificantes naturales no tóxicos para el PVC, es el año en el que se publica el artículo. Esto nos ayuda a conocer el interés de un tema durante un periodo y prever una tendencia en los próximos años. Referente a este punto, la Figura I.12 muestra el número de artículos referentes a los materiales en contacto con alimentos libres de ftalatos, en los últimos años.

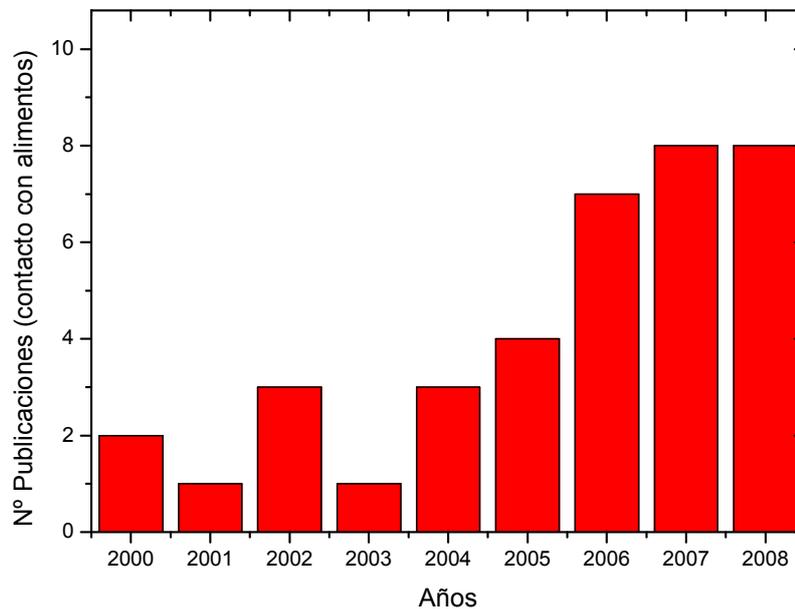


Figura I.12.- Publicaciones relacionadas con materiales libres de ftalatos en contacto con alimentos.

Como se puede observar, el número de artículos en los últimos 9 años es de 37 artículos. Esto demuestra un interés en este tema creciente en los últimos años, siendo en los años 2007 y 2008 los años donde el número de artículos ha sido mayor con un total de 8 cada uno.

En la Figura I.12 se observa una progresión en el estudio de materiales empleados en el embalaje de alimentos que no contengan ftalatos o disminuya la cantidad de los mismos en los alimentos ^[Tullo,2000]. De la misma forma se observa una tendencia al alza en el desarrollo de tecnologías o plastificantes alternativos (Figura I.13).

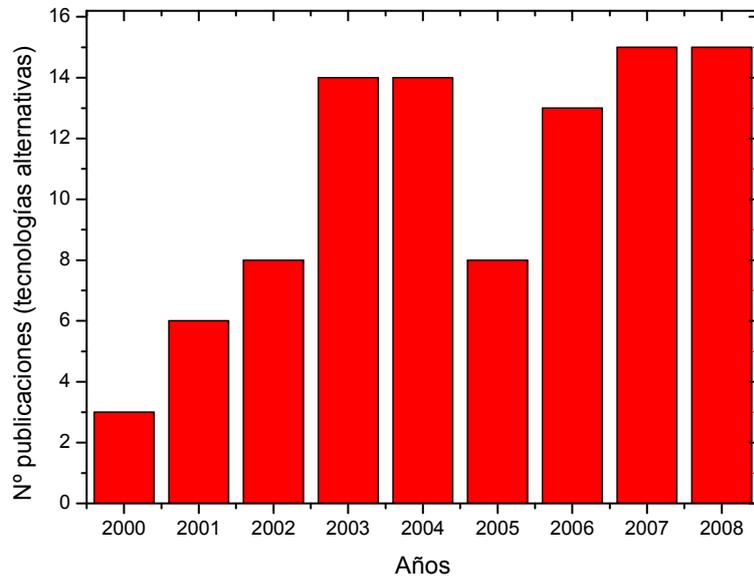


Figura I.13.- Publicaciones por año relacionadas con tecnologías alternativas a los ftalatos.

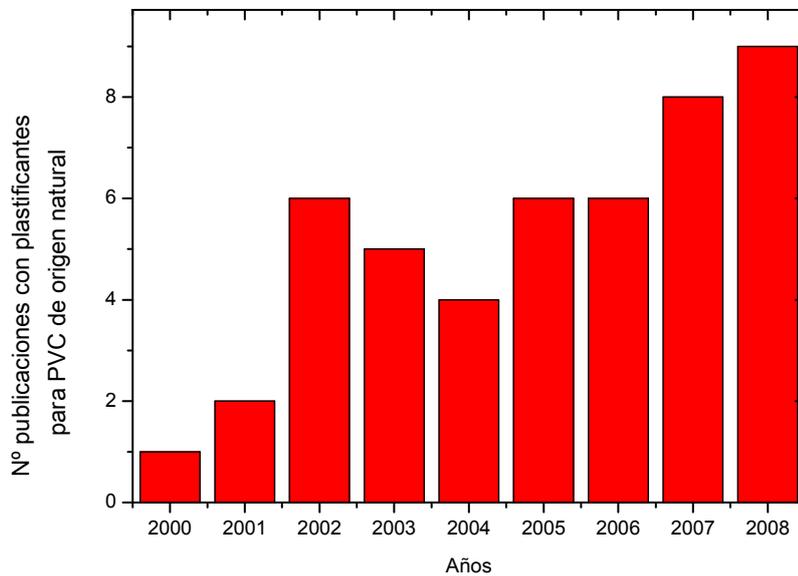


Figura I.14.- Publicaciones por año relacionadas con plastificantes biodegradables.

Para el caso particular de la alternativa del uso de plastificantes para polímeros biodegradables (Figura I.14), también se observa un nuevo repunte en el 2006 [Cano E.,2008].

3.1.4. Estudio estadístico por tipo de publicación.

Existen diversas publicaciones que tratan el estudio plastificantes de origen natural para el PVC. De entre todas ellas destacan algunas por el número de artículos publicados en las mismas. La publicación con mayor número de artículos es “*Journal of Applied Polymer Science*” (Ed: *John Wiley & Sons Inc*), de hecho esta es la publicación en el campo de los polímeros con mayor número de artículos editados (14% con respecto al total) y una de las que posee un mayor número de referencias citadas en el 2002 (18.059).

La Tabla I.12 muestra el factor de impacto de las principales publicaciones con mayor número de artículos en el campo de los plastificantes de origen natural de PVC. Como dato de referencia destacar que el factor de impacto promedio de las revistas dedicadas al campo de los polímeros es de 1,027.

Tabla I.12.- Factor de impacto de las principales revistas en el campo de los plastificantes para PVC.

Publicación	País	Factor de impacto
<i>Journal of Applied Polymer Science</i>	EEUU	0,927
<i>Polymer Degradation and Stability</i>	Reino Unido	1,145
<i>Resources Conservation and Recycling</i>	Holanda	0,410
<i>Polimery</i>	Polonia	0,703
<i>Polymer Engineering and Science</i>	EEUU	0,890
<i>Kunststoffe-Plast Europe</i>	Alemania	0,109
<i>Polymers for Advanced Technologies</i>	Reino Unido	1,019
<i>Waste Management</i>	EEUU	0,728
<i>Journal of Vinyl & Additive Technology</i>	EEUU	0,455

Los trabajos relacionados con los plastificantes alternativos a los ftalatos de PVC son publicados principalmente en publicaciones periódicas cuyo tema principal son los materiales poliméricos tales como: “*Polymer Engineering and Science*” (Ed: *Society Plastics Engineering Inc*); “*Polymers For Advanced Technologies*” (Ed: *John Wiley & Sons Ltd*); “*Polimery*” (Ed: *Industrial Chemistry Research Inst*); “*Kunststoffe-Plast Europe*” (Ed: *Carl Hanser Verlag*). Estas son revistas dedicadas a todo tipo de temas relacionados con los diferentes tipos de materiales poliméricos existentes, desde resinas termoestables a elastómeros pasando por plásticos técnicos.

Resalta una publicación que centra su interés en materiales vinílicos: “*Journal of Vinyl & Additive Technology*” (Ed: *Society Plastics Engineering Inc*), dada la especial

importancia de un plástico de uso común como el PVC y en especial de todos los agentes estabilizadores y demás aditivos que suelen llevar. También se encuentra entre las más destacadas una publicación dedicada a la degradación y estabilidad térmica de los materiales poliméricos: “*Polymer Degradation and Stability*”. (Ed: Elsevier Science Ltd).

3.2. Principales grupos de investigación.

A partir de los artículos válidos encontrados en la búsqueda, son varios los grupos de investigación que se atribuyen varios artículos en la misma, formados por un principal y varios colaboradores. De todos los artículos válidos de los grupos de investigación principales son:

- **Andreopoulos, AG** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad Tecnológica Nacional de Atenas, Departamento de Ingeniería Química, (Grecia).
- **Beltran, M** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad Rey Juan Carlos, ESCET, Madrid, (España).
- **Bledzki, AK** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Kassel, Instituto Werkstoffetechn, (Alemania).
- **Bohnert, T** et col: Grupo de investigación perteneciente a la empresa Velsicol Chem Corp, Northbrook, (EEUU).
- **Cheng, JT** et col: Grupo de investigación perteneciente a la empresa AIR PROD & CHEM INC, ALLENTOWN, (EEUU).
- **Feldman, D** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de la Concordia, Montreal, (Canada).
- **Fuad, MYA** et col: Grupo de investigación perteneciente al centro de Tecnología Plástico, Universidad de Sains Malaysia, Escuela de Tecnología Industrial, (Malasia).
- **Beltran, MI** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Alicante, Departamento de Ingeniería Química, Alicante, (España).
- **George, J** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad Tecnológica de Eindhoven, Departamento de Ingeniería Mecánica, (Nueva Zelanda).
- **Ismail, H** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Sains Malaysia, Pulau Pinang, (Malasia).
- **Jana, SC** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Akron, Departamento de Ingeniería de Polímeros, Akron, (EEUU).
- **Jiménez, A** et col: Universidad de Alicante, Departamento de Química Analítica, E-03080 (España).

- **Kamdern, DP** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad del Estado de Michigan, (EEUU).
- **Krauskopf, LG** et col: Grupo de investigación perteneciente a la empresa Vinyl Consulting Co Inc, Baton Rouge, (EEUU).
- **Li, OX** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Ciencia y Tecnología de Huazhong, Wuhan, (China).
- **Makarewicz, E** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Tecnología Agraria, Instituto de Tecnología e Ingeniería Química. Bydgoszcz, (Polonia).
- **Maldas, D** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Quebec, (Canadá).
- **Marcovich, NE** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, INTEMA, Mar Del Plata, (Argentina).
- **Matsumura, H** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Nagasaki, Nagasaki, (Japón).
- **Matuana, LM** et col: Grupo de investigación perteneciente al Instituto de Reserva de la Madera, escuela de Forestación y Productos madereros, Universidad de Tecnológico de Michigan, (EEUU).
- **Mendizabal, E** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Guadalajara, Jalisco, (México).
- **Mirci, L** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Politehn Timisoara, Timisoara, (Rumania).
- **Mishra, S** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Maharashtra, Departamento de Tecnología Química, Maharashtra, (India).
- **Park, BD** et col: Grupo de investigación perteneciente al Instituto de Reserva Forestal, Departamento de Producción Forestal, Seoul, (Corea).
- **Pelka, J** et col: Grupo de investigación perteneciente al Instituto de Química de Przemyslowej, Warsaw, (Polonia).
- **Rana, AK** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Asociación India Industrial de Jute, Calcutta, (India).
- **Rietveld, JX** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Wisconsin, Departamento de Ingeniería Mecánica, Grupo de Procesado de Polímeros, Madison, (EEUU).
- **Rizvi, G** et col: Grupo de investigación perteneciente al Laboratorio industrial de Plásticos Microcelulares, Departamento de Mecánica e Ingeniería Industrial Universidad de Toronto, Ontario, (Canadá).
- **Saad, AL** et col: Grupo de investigación perteneciente al Instituto de Recursos Petrolíferos de Egipto, Cairo, (Egipto).
- **Sameni, JK** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Kebangsaan, Facultad de Ciencia y Tecnología, escuela de Aplicaciones Físicas, Bangi, Selangor Darul, (Malasia).

- **Singace, AA** et col. Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Bahrain, Departamento de Ingeniería Mecánica, Manama, (Bahrain).
- **Singh, B** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Central Building Research Institute, Roorkee, (India).
- **Siriwardena, S** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Sains Malaysia, Escuela de Materiales & Recursos Minerales, Penang, (Malasia).
- **Sombatsompop, N** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Escuela de Energía y Materiales, Universidad de Tecnología King Mongkuts Thonburi (X MUTT), Bangkok, (Tailandia).
- **Tai, NJ** et col: Grupo de investigación perteneciente al Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Shou, (Taiwan).
- **Timar, MC** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Brasov, Departamento de Tecnología de la Madera, Transilvania, (Rumania).
- **Van de Velde, K** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad de Ghent, Departamento Textil, (Bélgica).
- **Wadey, BL** et col: Pertenecen al grupo de investigación de la empresa BASF Corp, 3000 Continental, (EEUU).
- **Wang, GQ** et col: Grupo de investigación perteneciente al Instituto de Tecnología Química, Departamento de Ciencia de Polímeros (China).
- **Zarraga, A** et col: Grupo de investigación perteneciente a la Universidad del País Vasco, Facultad de Química, Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros (España).

II. Objetivos.

1. Objetivos.

Los objetivos que motivan la realización de este trabajo son el estudio de plastificantes para PVC alternativos a los tradicionales que contienen ftalatos. Los posibles riesgos derivados de la utilización de este tipo de plastificantes provocan que su uso esté limitado en algunos sectores, como son el del juguete y el envasado alimentario, por los riesgos en la salud que puedan llevar asociados, y que en otros, directamente se haya sustituido la utilización del PVC por otros productos sin riesgos tóxicos potenciales.

Para ello, en este trabajo se han escogido ésteres de ácidos grasos epoxidados, y aceite de linaza epoxidado, como productos no tóxicos y de origen natural, además de biodegradables. Se trata de productos ya utilizados a nivel industrial como estabilizantes y plastificantes en pinturas y adhesivos, pero su utilización no es generalizada como plastificante de PVC

[Abdelbary,1978;Jarosova,2006;Kozlowski,2005;Krauskopf,2003;Mahajan,1986;Tullo,2000]

En este estudio se va a evaluar si la utilización de ésteres de ácidos grasos epoxidados y de aceite de linaza epoxidado puede ser una alternativa real a la utilización de los plastificantes tradicionales. Con este fin, se van a preparar plastisoles de PVC con dos tipos de ésteres de ácidos grasos epoxidados, y con aceite de linaza epoxidado, mediante procesos de preparación reproducibles a nivel industrial.

Bajo el marco de este objetivo general, se plantean una serie de objetivos parciales que se describen a continuación.

- Estudiar la influencia de los parámetros del proceso de curado, en términos de temperatura y tiempo, sobre el conjunto de las prestaciones mecánicas de los sistemas de PVC con plastificantes de baja toxicidad.
- Realizar una caracterización térmica de los plastisoles formulados con los distintos plastificantes para evaluar los cambios en el comportamiento térmico del material en función de los tiempos y temperaturas de curado.
- Estudiar la morfología de las superficies de fractura en función de los tiempos y temperaturas de curado (grado de curado) de los plastisoles formulados con los distintos plastificantes de origen natural.
- Observación y cuantificación de la variación de color de los sistemas de PVC con plastificante en términos de tiempos y temperaturas de curado.
- Estudio de la influencia de los parámetros del proceso de curado en el fenómeno de migración del plastificante hacia el medio de contacto.
- Estudio de la influencia de la cantidad de plastificante de baja toxicidad en las prestaciones mecánicas del material.
- Caracterización térmica de los plastisoles formulados con los distintos plastificantes de origen natural en función de la cantidad de plastificante.

- Estudio de la morfología de las superficies de fractura de los distintos plastisoles obtenidos con los plastificantes de origen natural y baja toxicidad en función de la cantidad de plastificante
- Estudio de la influencia de la cantidad de plastificante de baja toxicidad en el aspecto y color de los distintos plastisoles obtenidos con plastificantes de baja toxicidad.

2. Planificación.

Para alcanzar los objetivos planteados, se planifican una serie de etapas en el desarrollo de la presente investigación. Hay que tener en cuenta que en el planteamiento del desarrollo experimental propuesto, se van cubriendo etapas paulatinamente, cuyos resultados o conclusiones son trascendentales para los desarrollos de experiencias posteriores.

La planificación del proceso de investigación a llevar a cabo debe ser muy concreta, ya que las primeras etapas permitirán concretar valores óptimos de algunas variables a tener en cuenta en el proceso de curado, que son los puntos de partida para los desarrollos de las siguientes etapas.

A continuación se describen cada uno de los pasos de esta planificación, con las técnicas, variables y otros aspectos relacionados con la caracterización.

1. **Estudio de las condiciones de curado y optimización del comportamiento de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural**

El objetivo de este apartado es definir el par de valores de temperatura y tiempo de curado isotérmico que permiten obtener el plastisol curado en óptimas condiciones. Para llevar a cabo este estudio se seleccionará una formulación de plastisol que sea procesable y utilizada ampliamente a nivel industrial (70 phr). Esto es, 70 partes de plastificante por cada 100 partes de PVC en polvo. Se establecerán varios temperaturas y tiempos de curado.

1.1. **Estudio de la Influencia de los parámetros de curado sobre la respuesta mecánica de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural.**

Lo que se pretende en este apartado es la realización de ensayos mecánicos de tracción y dureza de las placas de plastisol obtenidas con los distintos tiempos y temperaturas de curado. Con esta información podremos determinar los rangos de temperatura y tiempo de proceso que hacen que el

comportamiento mecánico sea el óptimo. La respuesta mecánica máxima será un indicativo de que el plastisol se encuentra perfectamente curado.

1.2. Caracterización térmica de plastisoles con plastificantes de origen natural mediante calorimetría diferencial de barrido, en función de los parámetros de curado.

La realización de ensayos de caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido tiene como objetivo observar las diferencias en cuanto a comportamiento térmico que presentan los distintos plastisoles curados con los distintos tiempos y temperaturas establecidos. Las diferencias a observar en los distintos termogramas deben ser un indicador del grado de curado, ya que el sistema PVC/plastificante tendrá un comportamiento térmico distinto en función de las interacciones que se den entre el PVC y el plastificante dependiendo de los tiempos y temperaturas de proceso. La variación debe ir desde un comportamiento independiente de las dos fases, plastificante y PVC, hasta una homogeneización de las dos fases y un comportamiento térmico intermedio.

1.3. Morfología de las superficies de fractura de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural, en función de los parámetros de curado.

El estudio de las superficies de fractura será un indicativo del tipo de rotura producida. Una rotura frágil significará un plastisol mal curado, puesto que la heterogeneidad entre las fases PVC y plastificante provocará que en la rotura se separen las fases sin llegar a producirse deformación plástica. En cambio, el comportamiento esperado en el caso de un curado correcto llevaría a una absorción total del plastificante por parte del PVC, con lo que quedaría una fase única, en la que deberemos distinguir un comportamiento dúctil en la rotura, con deformaciones plásticas evidentes en la superficie de fractura. Para ello se emplearán técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM).

1.4. Variación del color de las placas de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural, en función de los parámetros de curado. Colorimetría.

Para los diferentes plastisoles obtenidos, se llevará a cabo una inspección visual (para identificar los rangos de temperatura-tiempo más adecuados que no producen coloración oscura) así como la determinación de las coordenadas cromáticas y evolución de las mismas con el curado del material. Las coordenadas de color nos permitirán conocer la extensión de la degradación en

los plastisoles curados y las propiedades mecánicas permitirán definir o ajustar el rango de temperatura y tiempo de curado óptimos para los diferentes sistemas.

1.5. Estudio del fenómeno de migración en los plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural, en función de los parámetros de curado.

El estudio de los procesos de migración de estos plastificantes adquiere una especial relevancia en este trabajo, ya no tanto a nivel científico sino más bien a nivel tecnológico puesto que las aplicaciones futuras de estos nuevos plastisoles de baja toxicidad se basa en la mínima migración de sustancias de bajo peso molecular hacia otras superficies. En este apartado, a priori, las variables que mayor interés pueden tener son la variable tiempo y la variable temperatura ya que los procesos de migración están regidos por las leyes de la difusión y ambos parámetros participan de forma activa. De cualquier manera, este apartado se dejará para el final de la investigación y a lo largo del desarrollo se irán describiendo los procedimientos que se emplearán para el estudio de la migración de los diferentes plastificantes.

2. Estudio de la influencia de la cantidad de plastificante en el comportamiento de los plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural.

2.1. Estudio de la cantidad de plastificante sobre la respuesta mecánica de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural.

Una vez optimizadas las condiciones de curado para los distintos plastificantes, obtenidos con una cantidad de plastificante preestablecida en función de su aplicabilidad industrial. en este capítulo se va a evaluar la variación de las propiedades mecánicas en función de la cantidad de plastificante. Un aumento de la cantidad de plastificante hará que se incremente el comportamiento dúctil del material, presentando un mayor alargamiento a la rotura al tiempo que va a experimentar un descenso en el módulo de elasticidad.

2.2. Caracterización térmica de plastisoles con plastificantes de origen natural mediante calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría, en función de la cantidad de plastificante.

La realización de ensayos de caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido tiene como objetivo observar las diferencias en cuanto a comportamiento térmico que presentan los distintos plastisoles obtenidos con distinta cantidad de plastificante. Cabe esperar encontrar diferencias sustanciales

en el comportamiento térmico, en particular cambios en la temperatura de transición vítrea del material. Adicionalmente, mediante termogravimetría analítica, se procederá al estudio de la capacidad de dichos plastificantes de origen natural para estabilizar térmicamente el PVC. Por ello, se realizará un estudio de la estabilidad a altas temperaturas en función de la cantidad de plastificante utilizado.

2.3. Morfología de las superficies de fractura de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural, en función de la cantidad de plastificante.

El estudio de las superficies de fractura será un indicativo del tipo de rotura producida. Una rotura frágil significará un plastisol mal curado, puesto que la heterogeneidad entre las fases PVC y plastificante provocará que en la rotura se separen las fases sin llegar a producirse deformación plástica. En principio, al ya disponer de las condiciones de curado óptimas, el curado de todos los plastisoles debe ser adecuado. Se tratará de observar entonces las distintas morfologías de fractura, teniendo en cuenta que una mayor cantidad de plastificante deberá llevar asociado un comportamiento más dúctil, algo que deberá quedar reflejado mediante la observación microscópica.

2.4. Variación del color de las placas de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural en función de la cantidad de plastificante. Colorimetría.

Para los diferentes plastisoles obtenidos, se llevará a cabo una inspección visual (para identificar los rangos de temperatura-tiempo más adecuados que no producen coloración oscura) así como la determinación de las coordenadas cromáticas y la evaluación de las propiedades mecánicas.

Figura II.1.- Planificación de las técnicas experimentales a emplear para cumplir con los objetivos planteados.

III. Experimental.

1. Materiales.

1.1. Resina de PVC.

La resina empleada es Lacovyl PB 1172 H. Es un homopolímero de policloruro de vinilo de valor K medio 68, obtenido por polimerización en microsuspensión y destinado a la preparación de plastisoles, fabricado por la empresa ATOFINA S.A.(Henar, Guipúzcoa, España). Sus principales propiedades son las que figuran en la Tabla III.1.

Tabla III.1.- Características generales de la resina de PVC Lacovyl PB 1172H.

Propiedades	Método ISO	Valor	Unidad
Índice de viscosidad	(ISO 1628-2)	110	ml/g
Kwert	(ISO 1628-2)	68	.
Humedad	(ISO 1269)	<0,25	%
Comportamiento reológico	Pseudoplástico		
Plastificación recomendada	35 – 70		phr

El comportamiento pseudoplástico de los plastisoles preparados con la resina Lacovyl permite utilizar esta resina en aquellas aplicaciones que requieren altos gradientes de cizallamiento, por ejemplo, recubrimientos de bajo espesor a altas velocidades. Esta pseudoplasticidad permite también el almacenamiento en fórmulas muy cargadas sin riesgo apreciable de decantación.

La buena aceptación de cargas y la facilidad con que gelifica esta resina sobre cilindros de impregnación, evita el riesgo de pegado al cilindro, incluso en fórmulas muy cargadas. La Kwert media de la resina da lugar a recubrimientos brillantes.

Además, la resina presenta un buen compromiso reología/blancura/calidad celular, por lo que está recomendada para capas espumadas muy poco plastificadas y en recubrimientos sobre papel mural.

1.2. Plastificantes.

1.2.1. Plastificante tipo I.

El plastificante tipo I es un epoxiestearato de octilo (octil éster del ácido 3-octil oxirano octanoico), con un peso molecular de 410, en adelante plastificante tipo I, es un plastificante derivado de ácidos grasos epoxidados. Es un plastificante del tipo secundario, por su acción conjunta de plastificante y estabilizante a la vez, sobre el PVC y otros termoplásticos clorados. Este tipo de plastificante confiere gran ductilidad a bajas temperaturas y una elevada resistencia al frío de los polímeros. Además, según indica el fabricante, posee la propiedad de ofrecer nula volatilidad, una elevada resistencia a la extracción por agentes en medio acuoso o hidrocarburos, con lo que la tendencia a la migración es prácticamente nula.

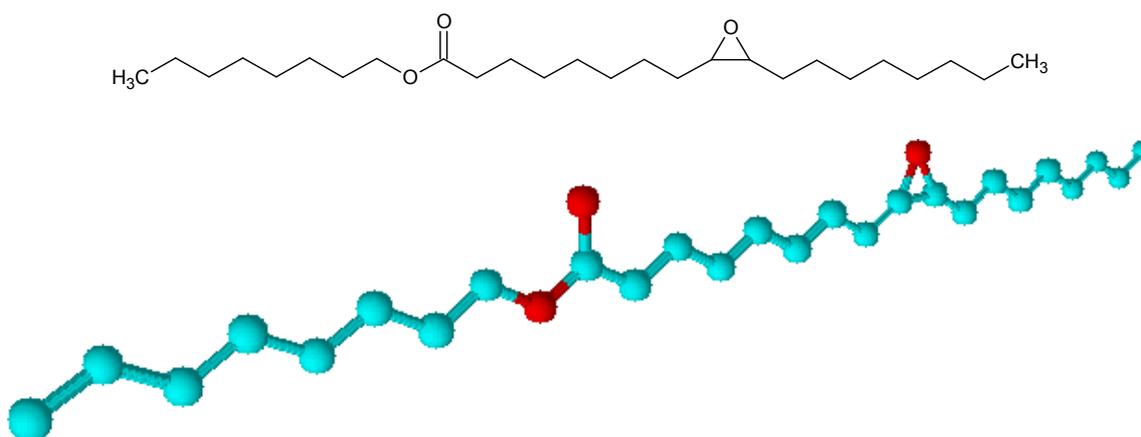


Figura III.1.- Estructura química del plastificante tipo I (octil éster del ácido 3-octil oxirano octanoico)

Tabla III.2.-Tabla de propiedades del plastificante tipo I.

Especificaciones	Valores
Densidad 20 °C g/cm ³	0,89 +/-0,01
Viscosidad 20°C cp.	20 – 30
Índice de acidez mg KOH/g	≤ 1
Índice de refracción a 16 °C	1,46
Índice de Yodo	≤ 3
Color Gardner	≤ 2
Punto de inflamación °C	> 200
Oxígeno epóxido %	3,1 – 3,3
Temperatura congelación °C	- 20
Solubilidad en agua g/L	Insoluble
Aspecto temperatura ambiente	Líquido aceitoso

El plastificante tipo I actúa además como captador de grupos ácidos, mediante la degradación catalítica producida por los mismos, consiguiéndose estabilizar el producto final. Además, al ser un producto estabilizante, produce un excelente sinergismo al combinarse con los demás estabilizantes primarios, produciéndose una reducción de costes, por disminución de la cantidad final de estabilizantes primarios.

En cuanto a su estética, se caracteriza por un tacto suave en los artículos manufacturados, con buenas propiedades eléctricas, mostrando según el fabricante una elevada estabilidad a la luz y a calor, así como la no toxicidad del aditivo. El propio fabricante recomienda dosificaciones, como estabilizante de 6 – 8 % sobre el peso de la resina, y como plastificante, del 15 – 35 % para mejorar la ductilidad.

1.2.2. Plastificante tipo II.

El plastificante tipo II, es un estearato epoxiado con cadena más larga que el de tipo I, con un peso molecular de 566, en adelante plastificante tipo II, es un plastificante también derivado de ácidos grasos epoxidados. Es un plastificante del tipo secundario, por su acción conjunta de plastificante y estabilizante a la vez, sobre el PVC y otros termoplásticos clorados. Este tipo de plastificante confiere gran ductilidad a bajas temperaturas y una elevada resistencia al frío de los polímeros. Además, según indica el fabricante, posee la propiedad de ofrecer nula volatilidad, una elevada resistencia a la extracción por agentes en medio acuoso o hidrocarburos, con lo que la tendencia a la migración es prácticamente nula.

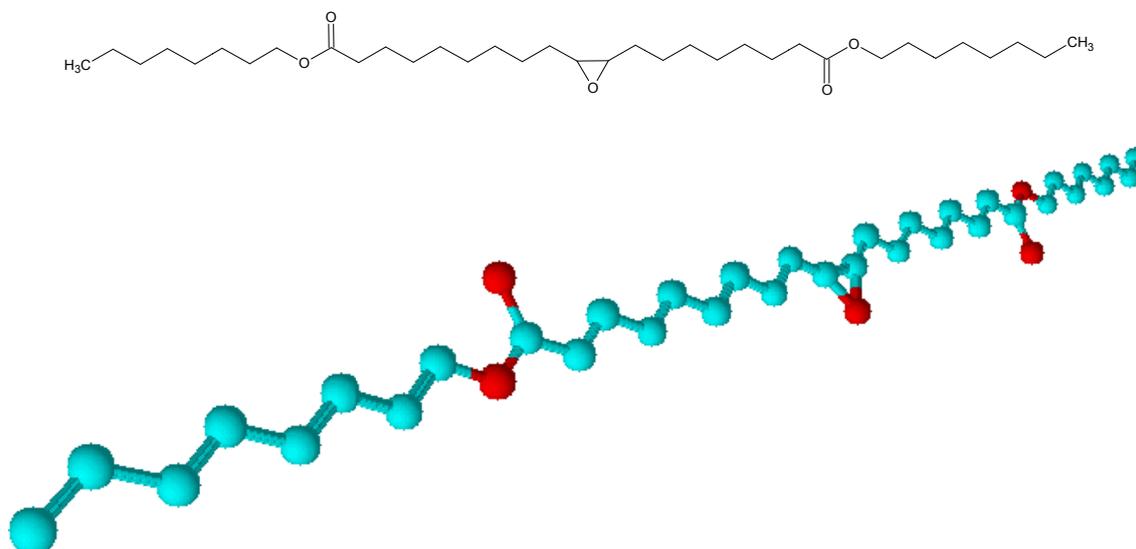


Figura III.2.- Estructura química del plastificante tipo II.

En la Figura III.3 podemos observar de forma clara la mayor longitud de la cadena del plastificante tipo II con respecto al plastificante tipo I (Figura III.1).

Tabla III.3.- Tabla de propiedades del plastificante tipo II.

Especificaciones	Valores
Densidad 20 °C g/cm ³	0,92 +/-0,01
Viscosidad 20°C cp	45 – 55
Índice de acidez mg KOH/g	≤ 1
Índice de refracción	1,46
Índice de Yodo	≤ 3
Color Gardner	≤ 2
Punto de inflamación °C	> 200
Oxígeno epóxido %	4,5 – 5
Temperatura congelación °C	-18
Solubilidad en agua g/L	Insoluble
Aspecto	Líquido aceitoso

Además el plastificante tipo II es adecuado para alcanzar la viscosidad requeridas en las resinas alquídicas medias o largas en aceites modificantes, con un tiempo de reacción más o menos corto. Cuenta además con unas interesantes propiedades reológicas, debido a la disminución de la viscosidad favoreciendo el contacto con el sustrato. El plastificante tipo II es utilizado dentro del sector de pinturas como

estabilizante, como plastificante de pinturas al agua y sobre todo en nitrocelulosas ya que debido a sus características produce muy buena ductilidad en una amplia gama de temperaturas y una perfecta adherencia y estabilidad. Además es también usado en la industria transformadora del plástico gracias a su acción plastificante / estabilizante. El propio fabricante recomienda una dosificación de 15 – 50 % como plastificante.

1.2.3. Aceite de linaza epoxidado.

El plastificante utilizado ha sido aceite de linaza epoxidado. Se trata de un plastificante del tipo secundario, por su acción de plastificante y estabilizante a la vez, sobre el PVC y otros termoplásticos clorados. Entre sus propiedades, destacar que el aceite de linaza epoxidado confiere gran ductilidad a bajas temperaturas y una destacable resistencia al frío de los materiales a los que plastifica y estabiliza.

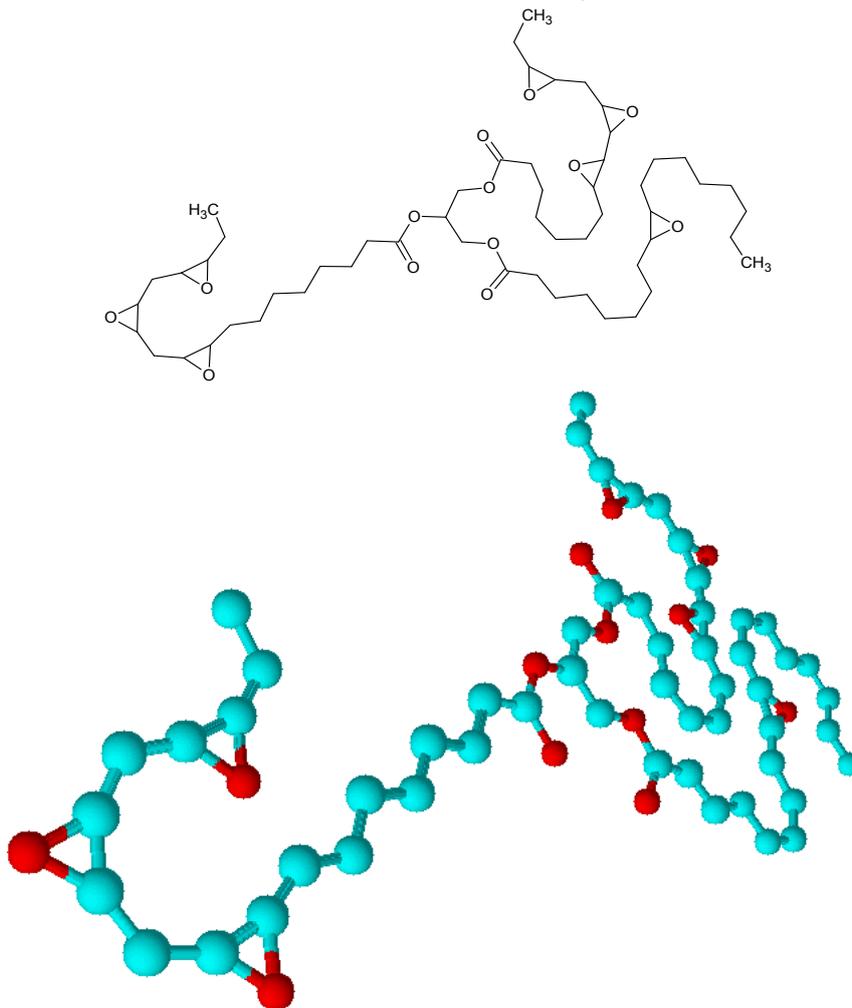


Figura III.3.- Estructura química del aceite de linaza epoxidado.

Añadir además que el aceite de linaza epoxidado (ELO) muestra una prácticamente nula volatilidad, mucha resistencia a la extracción por agentes en medio acuoso o hidrocarburos y la tendencia a la migración es prácticamente nula, debido en gran medida a su alto peso molecular y longitud de sus cadenas.

El aceite de linaza epoxidado actúa como captador de grupos ácidos, mediante la degradación catalítica producida por los mismos, consiguiéndose estabilizar el producto final. Además, al ser un producto estabilizante, produce un excelente sinergismo al combinarse con los demás estabilizantes primarios, produciéndose una reducción de costes, por disminución de la cantidad final de estabilizantes primarios.

Tabla III.4.- Tabla de propiedades del plastificante ELO.

Especificaciones	Valores
Peso molecular medio	961
Densidad 25°C g/cm ³	1,05 +/- 0,01
Viscosidad 25°C p.	12 - 16
Índice de acidez mg KOH/g	≤1
Índice de refracción a 16 °C	-
Índice de Yodo	≤5
Color Gardner	≤ 3
Punto de inflamación °C	287
Oxígeno epóxido %	> 8
Temperatura congelación °C	-
Solubilidad en agua	Insoluble
Aspecto	Líquido Aceitoso

El aceite de linaza epoxidado, no solo confiere estabilidad térmica, sino que también aporta una destacable resistencia a la luz.

En cuanto a sus usos, tenemos que el aceite de linaza epoxidado es utilizado en numerosas aplicaciones en la industria transformadora del plástico, debido a su acción al mismo tiempo de plastificante y estabilizante sobre el PVC y otros termoplásticos clorados, resistiendo la extracción en medio acuoso e hidrocarburos.

En cuanto a su dosificación como plastificante, su rango de phr se sitúa entre 50 y 100 phr. También es utilizado únicamente como estabilizante para algunas formulaciones con plastificantes de otra naturaleza, estando en este caso la cantidad añadida entre 5 – 7 % sobre el peso de la resina.

2. Preparación de las muestras.

2.1. Obtención de los plastisoles.

El proceso experimental para obtener muestras de plastisol vinílico queda perfectamente reflejado en la norma UNE 53-462-90, independientemente de las concentraciones empleadas en la elaboración de las pastas.

Hay que tener en cuenta que la composición de la mezcla se expresa generalmente en unidades de phr "*per hundred resin*", donde se indica la cantidad de un aditivo determinado por cada 100 partes de resina. Este sistema, en mezclas de varios componentes, presenta ventajas a la hora de ajustar formulaciones, por lo cual es ampliamente utilizado a nivel industrial. Los diferentes componentes fueron pesados en una balanza NAHITA 5050 (Nahita Industrial Balances, Cáceres, España), con una sensibilidad de 0,1g ^[Crespo,2007].

Tabla III.5.- Ejemplo de formulación utilizada a nivel industrial para procesos de moldeo rotacional con plastisoles vinílicos.

Proceso	Formulación		Concentración (phr)
Moldeo Rotacional	Polímero	PVC	100
	Estabilizante	Estearato de Zinc	2
	Coestabilizante	Aceite de soja epoxidado	4
	Plastificante	DINP	70
	Pigmento		0,1

Se ha elegido la cantidad de 70 phr puesto que es una formulación habitual utilizada en la industria, tal como se observa en la Tabla III.5.

Para realizar la mezcla, se vierte en primer lugar 100 g de la resina de PVC en una cubeta mezcladora. Seguidamente se activa la mezcladora, de tipo planetario, mod. 5KPMS (St. Joseph, Michigan, Estados Unidos). Se controla la temperatura para que no se sobrepasen los 23 °C. A continuación se añaden 70 g del plastificante de forma continua y lenta para que se reparta uniformemente. Se mantiene en marcha la mezcladora hasta un tiempo total de 20 minutos aproximadamente.



Figura III.4.- Mezcladora rotativa planetaria mod. 5KPMS.

Una vez mezclados todos los componentes de la pasta de PVC, se hace pasar la pasta por un tamiz de 1 mm de luz de malla. Esta operación se realiza para comprobar que la pasta de PVC no presenta grumos, y si los tuviera, se tendría que volver a preparar una nueva pasta.

Concluido el proceso de mezclado, se realiza a continuación el desaireado de la pasta de PVC; éste se realiza en una cámara de vacío para liberar la pasta de las burbujas de aire ocluidas en toda la masa producidas por el movimiento de las palas de la mezcladora, y por la reacción de hinchamiento de la resina de PVC, cuando se añade el plastificante. El equipo utilizado en la realización de vacío es una cámara MCP mod. 001 LC (MCP Tooling Technologies Ltd., Londres, Gran Bretaña), con un vacío máximo de -1 bar. El tiempo de desaireado de la pasta dependerá de la concentración (phr) de plastificante: para pastas más fluidas, tiempos más largos de desaireado. El tiempo se establece en el rango entre 20 y 40 minutos. ^[Crespo,2008;Crespo,2007]

Para comprobar que el desaireado ha finalizado, observamos que la pasta se hincha y sube liberando las burbujas de aire que están ocluidas en la masa, creándose una espuma. Esta espuma llega un momento en el que colapsa y desciende nuevamente al fondo del recipiente. En este momento el desaireado principal ha terminado. A partir de entonces, mantenemos la pasta en la cámara durante 10 minutos más, de manera que se liberan las últimas burbujas en el proceso de desaireado secundario. A continuación se abre la válvula de la cámara de vacío para dejar entrar el aire y estabilizar la presión con el exterior, momento en el cual se puede abrir la puerta y extraer la pasta desaireada ^[Marcilla,2005].

Finalizado el desaireado de la pasta se continua con el moldeado de la misma; este proceso consiste en verter la pasta de PVC líquida en un molde de aluminio con unas medidas de 150x190x50 mm y un espesor de 0,5 mm, para obtener unas planchas

homogéneas de 4 mm de espesor. La utilización del molde de aluminio y de tan pequeño espesor se debe a que se trata de evitar al máximo la absorción de calor por parte del molde, debido a la alta conductividad térmica del metal.

2.2. Curado de la pasta.

Después del vertido de la pasta en el molde de aluminio, en el siguiente paso se introduce en una estufa y se selecciona la temperatura adecuada dependiendo de las series que se pretenden curar. La estufa utilizada en el proceso de curado es de la marca CARBOLITE mod. 2416 CG (Hope Valley, 533 GRB, Inglaterra) con temperatura máxima de 300 °C. Las temperaturas utilizadas para el análisis de la influencia de las condiciones de curado de la pasta en este trabajo, se observan en la Tabla III.6.

Tabla III.6.- Temperaturas y tiempos empleados en el curado de la pasta de PVC.

Temperatura (°C)	Tiempos (min)
160	6, 8, 10, 12, 14, 16
180	6, 8, 10, 12, 14, 16
200	6, 8, 10, 12, 14, 16
220	6, 8, 10, 12, 14, 16

Una vez alcanzado el tiempo de permanencia de la pasta de PVC en la estufa y a la temperatura elegida dependiendo de la serie de curado, se saca el molde de la estufa, y se desmoldea la plancha obtenida sin dificultad puesto que presenta un comportamiento muy dúctil. A continuación se enfría hasta la temperatura ambiente, y se dejan reposar unos días con el fin de que se estabilice la pasta.

2.3. Preparación de las probetas.

Una vez completados todos los procesos para la obtención de las placas de PVC, después de un periodo de reposo de las planchas ya curadas, se procede a la obtención de las probetas. Las probetas de tracción han sido conformadas al troquelar las planchas obtenidas por moldeo con una matriz de la misma forma y dimensiones que las establecidas en la norma UNE EN ISO 868, y con la ayuda de una prensa hidráulica manual MEGA KCK-15A de 15 toneladas (Melchor Gabilondo S.A., Berrizo, Vizcaya, España), la cual nos proporciona la fuerza necesaria para la operación de troquelado.

Las probetas para migración, de 50 mm de diámetro y 4 mm de espesor, fueron conformadas de la misma manera, troquelando las placas con una matriz de las dimensiones requeridas y con la ayuda de una prensa hidráulica que se describirá posteriormente, la cual nos proporciona la fuerza necesaria para la operación de troquelado.

3. Técnicas Experimentales.

3.1. Ensayo de tracción.

El equipo utilizado ha sido una máquina electromecánica de tracción Elib 50 (Ibertest). El ensayo de tracción consiste en deformar una probeta a lo largo de su eje mayor, a una velocidad constante y aplicando una fuerza determinada hasta que la probeta se rompa o hasta que el alargamiento alcance un valor previamente elegido. En el ensayo se miden la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta. Estos ensayos se han llevado a cabo conforme a la norma UNE-EN-ISO 527-1:1996, "Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción".

Las propiedades de tracción son las más importantes indicaciones de resistencia de un material. La fuerza necesaria para tirar de las probetas se determina juntamente con el alargamiento de rotura.

Del ensayo de tracción se obtienen unas curvas llamadas gráficos de tracción; sobre estas curvas se obtienen principalmente los siguientes valores o parámetros:

- **Esfuerzo máximo a la rotura, σ_M**

Esfuerzo máximo soportado por la probeta durante el ensayo de tracción.

- **Alargamiento a la rotura, ϵ_M**

Variación de longitud con respecto a la longitud inicial, que corresponde al valor del esfuerzo de tracción en el punto de rotura.

- **Módulo de Young o módulo elástico, E_t**

Es la relación entre el alargamiento de una determinada parte de la probeta con respecto a la longitud inicial.

El cálculo y expresión de resultados, se realiza de la forma que sigue, para los diferentes parámetros:

- **Esfuerzos**

Todos los esfuerzos en un ensayo de tracción se calculan en referencia al área de la sección transversal inicial de la probeta:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{III.1})$$

dónde:

σ : Valor del esfuerzo de tracción correspondiente (MPa).

F : Fuerza medida correspondiente (N).

A : Área de la sección transversal inicial de la probeta (mm²).

– Deformación en la dirección del esfuerzo

Todas las deformaciones en un ensayo de tracción se calculan en referencia a la longitud inicial de la probeta (Figura III.5):

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad (\text{III.2})$$

$$\% \varepsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

dónde:

ε : Valor de la deformación correspondiente (%).

L_f : Longitud final de referencia entre probetas (mm).

L_0 : Longitud inicial de referencia entre las probetas (mm).

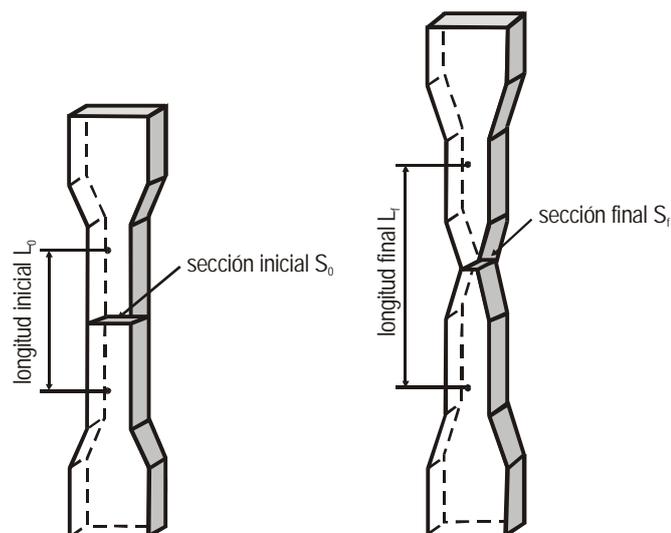


Figura III.5.- Esquema de deformación de las probetas.

– **Módulo de elástico.**

El módulo elástico o módulo de Young se calcula sobre las bases de dos valores de tracción especificados:

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (\text{III.4})$$

dónde:

E_t : Valor del módulo elástico (MPa).

σ_1 : Esfuerzo medido al valor de deformación de $\varepsilon_1 = 0,001$ (MPa).

σ_2 : Esfuerzo medido al valor de deformación de $\varepsilon_2 = 0,002$ (MPa).

Esta norma no se aplica ni a películas ni a cauchos. La determinación del módulo elástico, se puede realizar por el método de regresión lineal aplicada a la parte de la curva situada entre la deformación $\varepsilon_1 = 0,001$ y $\varepsilon_2 = 0,002$.

3.2. Ensayo de dureza.

Este ensayo se llevó a cabo según la norma UNE-EN ISO 2039-2:2000, "Plásticos. Determinación de la dureza". Este tipo de ensayo se desarrolló en un principio para determinar la dureza de cauchos y gomas, sin embargo, debido a su versatilidad, se ha extendido como un ensayo sencillo y útil para la determinación de durezas en materiales plásticos. El ensayo, puede llevarse a cabo de dos maneras distintas, según las condiciones del mismo:

-La escala SHORE A se aplica a plásticos blandos cuya dureza no puede medirse con el método de la presión de la bola. Por ejemplo, se ensayan según este método el PVC plastificado, algunos cauchos.

-La escala SHORE D puede incluso emplearse para la determinación de durezas en plásticos más duros.

Las probetas deben cumplir unas condiciones mínimas para que el ensayo sea correcto (la medida sea lo suficientemente fiable). Así pues, las probetas de materiales blandos deberán tener un espesor de al menos 6 mm, mientras que en los plásticos duros, este espesor requerido es solamente de 3 mm. Las superficies de apoyo de las probetas deberán tener un diámetro mínimo de 35 mm, lisas y de caras completamente paralelas, según indica la UNE-EN ISO 2039-2:2000.

El ensayo se desarrolla con los durómetros Shore A o D. La diferencia entre estos dos procedimientos radica en el peso empleado y en la geometría del indentador.

-Ensayo Shore A. Como el material es muy blando, no es necesario aplicar mucho peso para evaluar la resistencia que ofrece el material, así pues, se utiliza una carga de 12,5 N. La punta del indentador es plana ya que el material no ofrece excesiva resistencia.

-Ensayo Shore D. Al utilizarse con materiales más duros, es necesario aplicar una carga superior, en este caso, de 50 N. Además, al poderse utilizar en materiales termoestables y termoplásticos rígidos, la punta presenta una geometría mucho más aguda para facilitar la medida.

En ambos casos, la lectura del valor de dureza no es directa, ya que hay que esperar unos 3 segundos después de aplicar la carga para obtener una medida estable y fiable.

Las durezas Shore se expresan con cifras enteras, que se leen directamente del durómetro, por ejemplo, Shore A75, o Shore A92.

Es conveniente indicar el estado de la superficie de las probetas o piezas que se ensayan, sobre todo cuando están curvadas o si el espesor empleado es inferior al que exige la norma para un correcto funcionamiento.

El durómetro utilizado ha sido de la marca Baxlo (Baxlo, Instrumentos de medida y precisión, S.L., Polinya (Barcelona), Spain). Se trata de un durómetro que permite medir con gran precisión y fiabilidad una amplia gama de materiales, desde cauchos blandos hasta plásticos de gran dureza, de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 2039-2:2000.

3.3. Análisis macroscópico.

Las imágenes se obtuvieron mediante el escaneado directo de las placas de plastisol en un escáner doméstico convencional. El escáner utilizado ha sido el CanoScan LiDE 25, un escáner que permite escanear directamente en archivos de imagen, con una resolución de 1.200 x 2.400 ppp. Se adquirieron las imágenes en el escáner utilizando un fondo blanco. De esta manera, todas las imágenes son tomadas con las mismas condiciones de luz, distancia, foco..., con lo cual las imágenes son perfectamente comparables.

3.4. Análisis colorimétrico.

Existen técnicas experimentales de espectrofotometría desarrolladas específicamente como herramientas en la cuantificación del color o aspecto superficial de un material. El color es un factor importante a tener en cuenta, e industrialmente puede ser una característica decisiva en el acabado superficial y estético del material, y es determinante para el éxito comercial de innumerables productos sobre todo en materiales poliméricos. Considerando el color como una característica del producto es imprescindible su control, lo que supone poder cuantificar y cualificar el color. En este proceso de cuantificación hay que tener en cuenta que éste se ve afectado por muchas causas, como son la iluminación, el tamaño de la muestra, su textura y brillo, así como los colores que hay alrededor de la misma. Además, el color es un fenómeno subjetivo que depende del observador y de la fuente de luz, variables que siempre se deben definir al especificar un color de un objeto.

El espectrofotómetro utilizado fue un ColorFlex 45°/0°, (HunterLab, Reston, Estados Unidos). Es un equipo diseñado para medir los factores de reflectancia y de transmitancia espectrales, cuyo objetivo es comparar para cada longitud de onda el flujo radiante reflejado o transmitido por el objeto incidente. Las mediciones se han llevado a cabo según la norma UNE-EN-ISO 48-073-64.

El flujo radiante emitido por la fuente pasa al monocromador, lo dispersa y transmite una banda estrecha de longitudes de onda a través de la rendija de salida, que incide sobre el objeto a medir.

Los colores se representan matemáticamente por diversos métodos, el método matemático de identificación del color que emplea el equipo utilizado es el CIELAB; el modelo está definido en la publicación CIE nº15 y utiliza las coordenadas $L^* a^* b^*$, de ahí su nombre original sea CIE 1976 $L^* a^* b^*$. El modelo de 1976 reasigna el estándar XYZ del modelo CIE XYZ(1964) y anteriormente creado por la "Comisión Internationale de l'Eclairage" (CIE) del 1931 quien definió los tres colores primarios. Éstos son colores imaginarios definidos de manera matemática con funciones para igualar colores positivos que especifican la cantidad de cada color primario para describir cualquier color: rojo (615 nm), verde (540 nm) y azul (479 nm) del espectro.

En el espacio CIELAB se definen unas magnitudes colorimétricas que se derivan matemáticamente de los valores triestímulo y pueden considerarse una respuesta de los observadores patrones al estímulo luminoso. Tratando de imitar a los observadores reales, estas respuestas se hacen depender del tipo de estímulo y del blanco de referencia.

Los estímulos dependientes aparecen a los observadores reales como estímulos no autoluminosos, en el caso de cualquier superficie o material no emisor de luz. Como blanco de referencia se tomará el difusor perfecto cuyos valores triestímulo son los del

iluminante utilizado y se designan X_n, Y_n, Z_n . El espacio de color CIELAB es un sistema coordinado cartesiano definido por tres coordenadas colorimétricas, L^* , a^* , b^* , magnitudes adimensionales.

Correspondiendo el subíndice al blanco de referencia, que por ejemplo, en el caso del vino, sería agua destilada, lo que da en el cálculo el iluminante C según el método oficial. La coordenada L^* recibe el nombre de Luminosidad o claridad y puede tomar valores entre 0 y 100. Se refiere a la cantidad de luz percibida que reflejan o transmiten los materiales.

Las coordenadas colorimétricas a^* (Saturación, define el eje rojo/verde) y b^* (ángulo de tono, define el eje amarillo/azul) forman un plano perpendicular a la Luminosidad. La coordenada a^* define la desviación del punto acromático correspondiente a la Luminosidad, hacia el rojo de $a^*>0$, hacia el verde si $a^*<0$. Análogamente, la coordenada b^* define la desviación hacia el amarillo si $b^*>0$, hacia azul si $b^*<0$.

El conjunto a^* , b^* recibe el nombre de Cromaticidad y junto con la Luminosidad definen el color de un estímulo. Se corresponde con el término cromaticidad (x,y) , y como él, no indica explícitamente el tono y la saturación.

Con esta técnica se puede cuantificar y definir de una manera exacta una medida de color, la tonalidad o su aspecto estético.

3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las técnicas de microscopía electrónica se basan en la información contenida en los electrones que atraviesan (microscopía electrónica de transmisión, TEM) o rebotan (microscopía electrónica de barrido, SEM) sobre la superficie de un material al hacer incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad^[Goizueta, 1993; Hobbs, 1990].

La microscopía electrónica es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido principalmente a su elevado poder de resolución (alrededor de 3 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

En lo referente a la microscopía electrónica de barrido (SEM), es importante destacar que su gran profundidad de campo la convierte en un técnica especialmente adecuada para la observación de muestras con una topografía de superficie bastante variada. Además, las muestras se preparan con mucha facilidad puesto que pueden emplearse las obtenidas en cualquier proceso de fractura, con lo cual la técnica, además de información morfológica, aporta información vital para el estudio fractográfico de las

roturas de todo tipo de materiales. A partir de dicha superficie de fractura, se puede estudiar el grado de curado del plastisol.

El equipo que se ha empleado en la caracterización de las superficies de fractura de las muestras de la pasta de PVC es un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6300 (Jeol USA Inc., Peabody, USA).

Este equipo está provisto de una sonda de microanálisis de energías dispersivas de rayos X (Link Pentafed de Oxford Instruments) lo que permite la identificación tanto cualitativa como cuantitativa, (puntual, lineal o superficial) de los elementos químicos de la muestra con número atómico mayor que 9. Para la aplicación de esta técnica en materiales poliméricos, se debe recubrir la muestra por una capa de uno 2-3 nm de oro. Este recubrimiento se lleva a cabo mediante pulverización catódica en alto vacío, proceso denominado sputtering.

3.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La técnica de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se basa en la medida de la diferencia de flujo de calor entre la muestra a estudiar y una muestra de referencia cuando ambas son sometidas a un programa de temperaturas (diferente para tipo de plástico).

Mide en función de la temperatura o tiempo, la diferencia en el flujo de calor derivada de la diferencia de temperatura, entre una probeta de ensayo y una probeta de referencia, mientras de acuerdo con un programa controlado de temperaturas, se varía la temperatura de las probetas. En este tipo de calorimetría la diferencia entre las probetas es proporcional a la diferencia de flujos de calor [Beltran, 1999; Charsley, 1992; Kissinger, 1957; Mathot, 1994; Thaumaturgo, 1997; Ulutan, 2003; Yue, 2011].

El flujo de calor corresponde a una potencia suministrada para ello, como unidad de potencia se utiliza en Watio (W) o miliwatio (mW). La potencia suministrada en función del tiempo, representará la cantidad de energía aceptada o cedida. Tal energía tiene como unidad el Watio por segundo (W·s) o más conocido como Julio (J). La energía suministrada corresponderá a una variación de energía en la muestra.

Si la muestra absorbe energía para realizar cualquier transformación, representa un proceso endotérmico, en cambio si la muestra desprende energía, representará un proceso exotérmico. De este modo un proceso de fusión vendrá representado como un pico endotérmico puesto que supone una absorción de energía por parte del sistema. En contra una solidificación vendrá representada como un pico exotérmico que viene asociado a una emisión de energía por parte del sistema.

Los ensayos de caracterización se han llevado a cabo con un calorímetro diferencial de barrido mediante una célula de medida Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de técnicas de análisis térmico integrables de la serie STAR e-2000. En la Tabla III.7, se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado.

Tabla III.7.- Características del equipo DSC Mettler-Toledo 821.

Rango de temperatura	T_{amb} hasta 700 °C
Precisión en temperatura	$\pm 0,2$ °C
Reproducibilidad temperatura	$\pm 0,1$ °C
Velocidad de calentamiento	0 (cond. Isotérmicas) hasta 100 °C·min ⁻¹
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx T hasta 100 °C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N₂ liq.)	100 °C hasta -100 °C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	± 2 %
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100 °C	± 350 mW
Rango de medidas 300 °C	± 250 mW
Rango de medidas 700 °C	± 200 mW
Resolución	0,04 μ W

Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 μ l, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. Se ha efectuado una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de Indio y Zinc, con puntos y entalpías de fusión perfectamente conocidos. Las condiciones de ensayo utilizadas para cada una de las muestras se describen en la Tabla III.8.

Tabla III.8.- Condiciones de ensayo utilizadas en la Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC) en los ensayos dinámicos.

Cantidad de material:	3-6 mg
Tipo de atmósfera:	aire
Rampa de temperatura:	30-350 °C
Velocidad de calentamiento:	5 °C·min ⁻¹

3.7. Análisis Termogravimétrico.

La técnica TGA se basa en la determinación de la pérdida de masa que experimenta una muestra al ser sometida a un programa térmico. Generalmente, las pérdidas de material están asociadas a determinados procesos (pérdida de agua y degradación de la cadena principal)^[Gonzalez-Ortiz,2005;Yue,2011].

Los procedimientos asociados a cada salto (pérdida de masa) son los siguientes:

Desprendimiento de sustancias volátiles.

Las pérdidas de masa a temperaturas relativamente bajas se deben al desprendimiento de sustancias volátiles, agua, productos gaseosos de la descomposición del material, plastificante y monómero sin reaccionar que han quedado en la estructura.

Inicio del proceso de degradación del polímero.

La pérdida de masa más importante corresponde generalmente a la degradación térmica del propio polímero incluso en atmósfera inerte.

Combustión de la fracción orgánica.

El residuo que queda después de la degradación del polímero está formado por material de naturaleza orgánica que en atmósfera oxidante, experimenta un proceso de combustión.

Presencia de cargas de naturaleza inorgánica.

Las cargas de naturaleza inorgánica quedan como residuos después del proceso de degradación del plástico, ya que por lo general, resisten temperaturas más altas.

El análisis termogravimétrico proporciona una medida cuantitativa de cualquier cambio de peso, ocasionado por transacciones térmicas. Dentro del análisis termogravimétrico, se pueden distinguir varias formas de operar:

Termogravimetría isoterma.

En esta se registra la disminución de masa en función del tiempo cuando se somete a la muestra a una temperatura constante. Es muy útil para estudiar la estabilidad

térmica de un material en determinadas condiciones térmicas. Se determinan los tiempos de inducción o tiempos que tarda en comenzar una determinada reacción a una temperatura prefijada.

Termogravimetría dinámica.

En esta se registra la pérdida de masa del material al someterlo a un programa creciente de temperaturas, generalmente lineal. Esta manera de proceder es la más empleada y da información sobre las temperaturas a las que transcurren los diferentes procesos térmicos en el material así como la cuantificación de los mismos.

La combinación de la termogravimetría con otras técnicas analíticas, permite estudiar con más detalle las reacciones de degradación a través del análisis de los gases que se desprenden que pueden ser analizados mediante técnicas cromatográficas directamente o bien con otras técnicas complementarias como infrarrojos y espectrometría de masas.

El estudio de la estabilidad térmica de las mezclas a altas temperaturas se ha llevado a cabo con una termobalanza. Los registros TGA se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de módulos de Análisis Térmico integrables de la serie STAR e-2000. El horno empleado en este equipo es de tipo horizontal. Las principales características técnicas del equipo se detallan en la Tabla III.9.

Tabla III.9.- Características técnicas del equipo de TGA Mettler-Toledo TGA/SDTA 851.

Rango de temperaturas	T_{amb} hasta 1100 °C
Precisión de temperatura	$\pm 0,25$ °C
Reproducibilidad de temperatura	$\pm 0,15$ °C
Velocidad de calentamiento	T_{amb} hasta 1100 °C en 5 min
Velocidad de enfriamiento	1000 °C hasta 100 °C en 20 min
Rango de medidas balanza	1 g o 5 g
Resolución balanza	1,0 μ g
Resolución SDTA	0,005 °C
Ruido SDTA	0,01 °C
Constante de tiempo de señal SDTA	15 s

Los crisoles porta muestras utilizados son de alúmina de 70 μ l. Las condiciones de ensayo utilizadas para cada una de las muestras se muestran en la Tabla III.10.

Tabla III.10.- Condiciones de ensayo utilizadas en la caracterización termo gravimétrica (TGA)

Cantidad de material:	8-10 mg
Tipo de atmósfera:	aire
Caudal:	40 ml·min ⁻¹
Rampa de temperatura:	50-900 °C
Velocidad de calentamiento:	20 °C·min ⁻¹

3.8. Test de Migración.

3.8.1. Determinación de migración de plastificantes. Contacto con discos de LDPE.

El desarrollo del ensayo de migración de plastificantes por contacto se llevó a cabo según la norma UNE-EN- ISO 177:1988. Se trata de un ensayo en el que se evalúa la pérdida de masa de una hoja de material plástico que se coloca entre dos hojas absorbentes de otro tipo de material. El ensayo consiste en colocar la probeta de plastisol en estrecho contacto con dos láminas de LDPE capaces de absorber plastificantes. Es en este momento cuando se someten a un calentamiento isotérmico a 50°C durante 24 horas. La pérdida de la masa de la probeta después del ensayo se midió con una microbalanza de precisión XP6 Mettler Toledo (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland) y es un indicador de la migración del plastificante^[Goulas, 1996; Papaspyrides, 1993; Poppe, 1986].

Las probetas tienen forma de disco de 50 mm de diámetro, y 4 mm de espesor, teniendo una superficie lo suficientemente lisa como para asegurar el contacto continuo con los discos absorbentes. Los discos absorbentes, con afinidad por los plastificantes, han sido de polietileno de baja densidad LDPE. Se ensayaron 3 probetas para cada material y tiempo de curado.

3.8.2. Migración en disolvente n-hexano.

Los ensayos de migración en disolvente n-hexano se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM 5227-01, consistente en un proceso de extracción gravimétrica en la que se determina la cantidad de plastificante soluble en el n-hexano, y por tanto, la pérdida de peso que se produce en el plastisol debida a la pérdida de dicho plastificante. Las probetas tienen forma de disco de 50 mm de diámetro, y 4 mm de espesor. Dichas

muestras se introducen en el disolvente n-hexano, de calidad para HPLC, de 98% pureza (Scharlau). El test consiste en introducir el plastisol en el disolvente, y someterlo a un calentamiento isotérmico en el horno a 70°C durante 2 horas. La pérdida de la masa de la probeta después del ensayo se midió con una microbalanza XP6 Mettler Toledo (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland) y es un indicador de la migración del plastificante^[Djilani,1998;Kim,2003].

3.8.3. Migración por volatilidad.

Los ensayos de determinación de pérdida de plastificante por el método del carbón activo se realizaron según la norma UNE-EN-ISO 176:2005, especificada como método empírico para la determinación cuantitativa de la pérdida de masa de un material plástico. Las probetas tienen forma de disco de 50 mm de diámetro, y 4 mm de espesor. El material se introduce en el interior de una jaula metálica, que es introducida en el interior de un recipiente que contiene carbón activo granulado, de manera que se evita el contacto directo entre el plastisol y el carbón activo. Se somete a un calentamiento isotérmico a 70°C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se determina gravimétricamente, la pérdida de peso de plastificante, suponiendo que no existen otros compuestos volátiles. La pérdida de la masa de la probeta después del ensayo se midió con una microbalanza de precisión XP6 Mettler Toledo (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland) y es un indicador de la migración del plastificante^[Ducruet,1996;Lindstrom,2007;Wehlmann,1999].

IV. Resultados y discusión.

1. Estudio de la solubilidad entre el PVC y los plastificantes de origen natural plastificante tipo I, plastificante tipo II y ELO.

Para conseguir el efecto de plastificación en el PVC, el plastificante deberá cumplir con dos requisitos fundamentales, ya citados anteriormente en el apartado introductorio. No cumplir con uno de estos requisitos puede significar descartar de entrada un material para su utilización como plastificante para el PVC. Por ello, es importante como punto de partida, verificar el cumplimiento de cada uno de estos dos requisitos.

Estos requisitos son, en primer lugar, poseer un peso molecular mayor a $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. El plastificante tipo I presenta un peso molecular de $410 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, mientras que el plastificante tipo II presenta un peso molecular mayor ($566 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) debido a la mayor longitud de su cadena molecular y la presencia de un mayor de grupos epoxi. Por su parte, el plastificante ELO presenta una estructura molecular de mayor longitud y menos lineal, llegando a alcanzar un peso de molecular de 966. En principio, tanto los plastificantes tipo I y tipo II como el plastificante ELO, según su fórmula molecular, están por encima de $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, por lo que cumplen con el primer requisito marcado^[Bruins,1965].

Tabla IV.1.- Pesos moleculares de los distintos plastificantes utilizados en este trabajo.

Plastificante	Peso Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Plastificante tipo I	410
Plastificante tipo II	566
ELO	966

El segundo de los requisitos que deben cumplir los plastificantes tipo I y tipo II y el plastificante ELO para poder ser plastificantes del PVC es presentar un parámetro de solubilidad que tenga el mismo orden de magnitud que el que tiene el PVC. Los plastificantes de origen natural utilizados en este trabajo, por su condición de novedosos, no cuentan en su ficha técnica con un valor de parámetro de solubilidad que nos permita compararlo directamente con el del polímero PVC. Por esta razón, se ha tenido que recurrir al cálculo y determinación del parámetro de solubilidad a partir de la fórmula molecular, tal como se describió en el apartado de introducción (Pág. 44), según el método de Small, puesto que se trata de un método sencillo y con unos resultados que cuentan con una validez aproximada lo suficientemente precisa^[Titow,2001].

1.1. Determinación del parámetro de solubilidad para el plastificante tipo I.

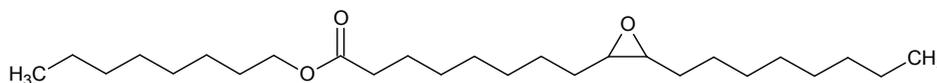


Figura IV.1.- Estructura química del plastificante tipo I.

Tabla IV.2 .Constantes de atracción molar G para el plastificante tipo I a 25°C.

Grupo	Nº unidades repetitivas	G (por unidad repetitiva) (cal·cm ³) ^{0.5} ·mol ⁻¹	Total (cal·cm ³) ^{0.5} ·mol ⁻¹
CH ₃ —	2	214	428
—CH ₂ —	21	133	2793
—CH— 	2	28	56
—O—C— 	1	310	310
—O—	1	70	70
ΣG			3657

En la Figura IV.1 se muestra la estructura química del plastificante tipo I. Por su parte en la Tabla IV.2 se puede observar las constantes de atracción molar G propias del plastificante tipo I a 25°C de temperatura.

Como se puede observar el grupo más abundante en el plastificante tipo I es el CH₂ con 21 unidades, frente a las 2 unidades que presenta el grupo CH₃ y CH.

El cálculo del parámetro de solubilidad para este plastificante se muestra en la Ecuación (IV.1).

Cálculo parámetro de solubilidad para el plastificante tipo I.

$$D_{\text{tipo I}} = 0,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\Sigma G_{\text{tipo I}} = 3657 \text{ (cal}\cdot\text{cm}^3)^{0,5}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{tipo I}} = 410 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

donde:

D= densidad.

M = masa molar.(por unidad repetitiva).

ΣG =Sumatorio constantes de atracción molar.

$$\delta_{\text{tipo I}} = \frac{D\Sigma G}{M} = \frac{0,92 \cdot 3657}{410} = 8,2 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{IV.1})$$

1.2. Determinación del parámetro de solubilidad para el plastificante tipo II

En la Figura IV.2 se muestra la estructura química del plastificante tipo II. Por su parte en la Tabla IV.3 se puede observar las constantes de atracción molar G propias del plastificante tipo II a 25°C de temperatura.

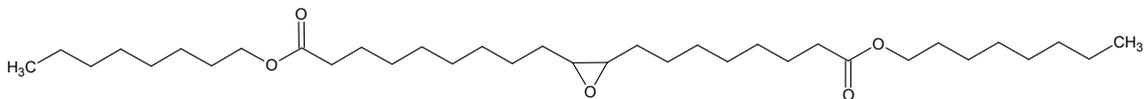


Figura IV.2.- Estructura química del plastificante tipo II.

Tabla IV.3 -.Constantes de atracción molar G para el plastificante tipo II a 25°C.

Grupo	Nº unidades repetitivas	G (por unidad repetitiva) (cal·cm ³) ^{0,5} ·mol ⁻¹	Total (cal·cm ³) ^{0,5} ·mol
CH ₃ —	2	214	428
—CH ₂ —	29	133	3857
— $\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \end{array}$ —	2	28	56
—O— $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$ —	2	310	620
—O—	1	70	70
ΣG			5031

Como se puede observar el grupo más abundante en el plastificante tipo II es el CH₂ con 29 unidades, frente a las 2 unidades que presenta el grupo CH₃ y CH.

El cálculo del parámetro de solubilidad para este plastificante se muestra en la Ecuación (IV.2).

$$D_{\text{tipo I}} = 0,93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\Sigma G_{\text{tipo I}} = 5031 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^3)^{0,5} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{tipo I}} = 566 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

donde:

D= densidad.

M = masa molar.(por unidad repetitiva).

ΣG =Sumatorio constantes de atracción molar.

$$\delta_{\text{tipo II}} = \frac{D \Sigma G}{M} = \frac{0,93 \cdot 5031}{566} = 8,3 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

1.3. Determinación del parámetro de solubilidad para el plastificante ELO.

En la Figura IV.3 se muestra la estructura química del plastificante tipo ELO. Por su parte en la Tabla IV.4 se puede observar las constantes de atracción molar G propias del plastificante ELO a 25°C de temperatura.

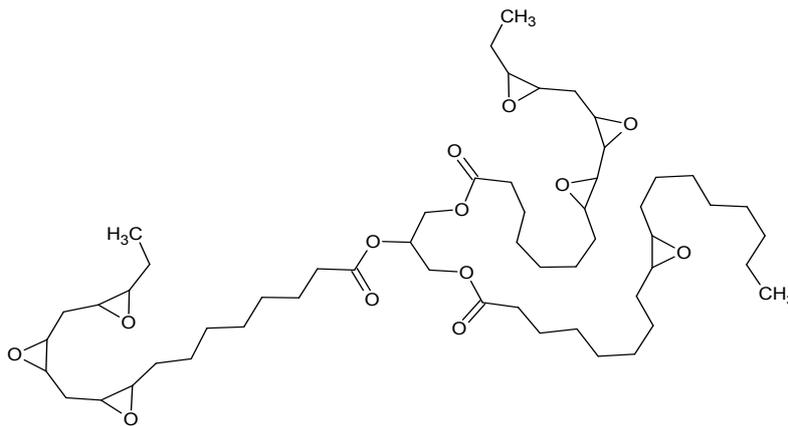


Figura IV.3.- Estructura química del plastificante ELO.

Tabla IV.4 .Constantes de atracción molar G para el plastificante ELO a 25 °C.

Grupo	Nº unidades repetitivas	G (por unidad repetitiva) (cal·cm ³) ^{0,5} ·mol ⁻¹	Total (cal·cm ³) ^{0,5} ·mol ⁻¹
CH ₃ —	3	214	642
—CH ₂ —	34	133	4522
— $\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \end{array}$ —	15	28	420
—O— $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$ —	3	310	930
—O—	7	70	490
ΣG			7004

Como se puede observar el grupo más abundante en el plastificante ELO es el CH₂ con 34 unidades, frente a las 15 unidades que presenta el grupo CH y 2 que presenta el grupo CH₃.

El cálculo del parámetro de solubilidad para este plastificante se muestra en la Ecuación (IV.3).

$$D_{\text{ELO}} = 1,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\Sigma G_{\text{ELO}} = 7004 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^3)^{0,5} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{ELO}} = 961 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

donde:

D= densidad.

M = masa molar.(por unidad repetitiva).

ΣG =Sumatorio constantes de atracción molar.

$$\delta_{\text{ELO}} = \frac{D\Sigma G}{M} = \frac{1,05 \cdot 7004}{961} = 7,7 \text{ MPa}^{1/2} \quad (\text{IV.3})$$

1.4. Comparación de los resultados del cálculo del parámetro de solubilidad de los plastificantes tipo I, tipo II y ELO

A la vista de los resultados obtenidos, tenemos que el parámetro de solubilidad para el plastificante tipo I es 8,2, exactamente el mismo que presenta un plastificante tradicional muy extendido en la industria como es el DEHP. Un valor muy parecido, 8,3 es el que presenta el plastificante tipo II, indicándonos de la misma manera que el parámetro de solubilidad está en el mismo orden de magnitud que el del PVC, por tanto, en principio deben ser compatibles. El valor del parámetro de solubilidad para el plastificante ELO es ligeramente inferior, se sitúa en torno a un valor de 7,7 MPa^{1/2}. Se encuentra igualmente en el mismo orden de magnitud.

Si atendemos a la teoría de que cuanto más cercano sea el valor del parámetro de solubilidad de un plastificante con respecto al valor del PVC, más compatible será, y por tanto su mezclado se producirá de forma más rápida, siendo la interacción entre las partículas del PVC y de plastificante más intensa.

Tabla IV.5 .Parámetros solubilidad obtenidos a partir del método Small^[Bruins, 1965].

Plastificante/Polímero	Parámetro de Solubilidad MPa^{1/2}
Policloruro de vinilo (PVC)	9,6
Plastificante tipo I	8,2
Plastificante tipo II	8,3
Plastificante ELO	7,7
Dibenzoato de dietilenglicol (DEGDB)	10,1
Dibenzoato de dipropilenglicol (DPGDB)	9,6
Ftalato de butil bencilo (BBP)	9,9
Ftalato de di-2-etilhexilo (DEHP)	8,2

Los valores del parámetro de solubilidad de los plastificantes de origen natural estudiados en este trabajo no presentan grandes diferencias con los parámetros de solubilidad de los plastificantes tradicionales utilizados habitualmente en la industria. Además, los parámetros de solubilidad de los plastificantes de baja toxicidad calculados cumplen con el requisito de tener el mismo orden de magnitud que el parámetro de solubilidad del PVC ($\pm 1,8$ Hildebrands). Cuanto más similar sea el parámetro de solubilidad de plastificante al del PVC, mejor será el efecto de plastificación que presente. En este caso, el valor del parámetro de solubilidad del plastificante tipo II es el que más se acerca ($8,3 \text{ MPa}^{1/2}$) al del PVC ($9,6 \text{ MPa}^{1/2}$). Sin embargo, las diferencias en cuanto a los valores del parámetro de solubilidad entre los tres plastificantes de baja toxicidad estudiados son poco significativas. Por tanto, y vistos los resultados, se puede afirmar que las diferencias de comportamiento de las mezclas debidas a sus ligeras diferencias en cuanto a parámetro de solubilidad, no deben ser importantes.

2. Estudio de la influencia de los parámetros de curado sobre el comportamiento de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural.

El estudio de los parámetros de curado de plastisoles vinílicos formulados con plastificantes de origen natural cobra una especial relevancia, ya que distintos grados de curado harán que pueda cambiar dramáticamente el comportamiento del material^[Boshkova,2009;Crespo,2008].

Las condiciones de procesado que permitan completar de forma óptima los procesos de gelificación y curado de las pastas de PVC con plastificante, darán lugar a estructuras internas óptimas del plastisol, que serán las responsables del buen comportamiento en servicio del mismo. Como se ha visto anteriormente en el capítulo introductorio, los parámetros más importantes en el proceso de curado son la temperatura y el tiempo, por lo que para determinar sus rangos óptimos se evalúa en primer lugar, el efecto de ambos parámetros sobre la respuesta mecánica del plastisol. Las condiciones de curado condicionan en gran medida las prestaciones finales del polímero. Una falta de curado conduce a materiales que rompen con excesiva facilidad y con escasa ductilidad (poca cohesión entre partículas). Por otro lado, la degradación ocasiona la fragilización del mismo al producirse una serie de reacciones y roturas de cadenas poliméricas. Por tanto, resulta necesario evaluar el comportamiento mecánico de las pastas de PVC curadas a varias temperaturas y con distintos tiempos de permanencia^[Jimenez,2001].

El proceso de curado de un plastisol y cada una de sus fases quedan explicados de forma esquemática en Figura IV.4. En ella se pretende describir cada una de las fases por las que pasa el material en el proceso de curado. En la Figura IV.4a quedan representadas las partículas de PVC en polvo antes de ser incorporado el plastificante. En la Figura IV.4b, con la incorporación de plastificante tenemos que el plastificante impregna por completo las partículas de PVC en su superficie exterior, quedando la mezcla en forma de una pasta más o menos homogénea. Con el inicio del curado a altas temperaturas (180-220°C), el plastificante empieza a ser absorbido por la partícula de PVC, tal como describe la figura Figura IV.4c. En este punto, parte del plastificante habrá sido absorbido por el PVC y el resto de plastificante queda entre los espacios libres que quedan entre las partículas de PVC. El aumento de temperatura que experimenta el material al ser introducido en el horno, proporciona la energía suficiente para que se abran las cadenas poliméricas del PVC y el plastificante pueda introducirse entre dichas cadenas, interactuando con ellas de un modo u otro en función de la naturaleza del plastificante y de sus grupos funcionales. Ello motiva que, al penetrar el plastificante en la partícula, ésta aumente de volumen, teniendo lugar un hinchamiento de las partículas de PVC^[Butters,1982]. Este hinchamiento provoca que se

produzca una aglomeración de partículas, de forma que, al aglomerarse e hincharse, la pasta tendrá una consistencia sólida (Figura IV.4d), pero carente de cohesión entre partículas.

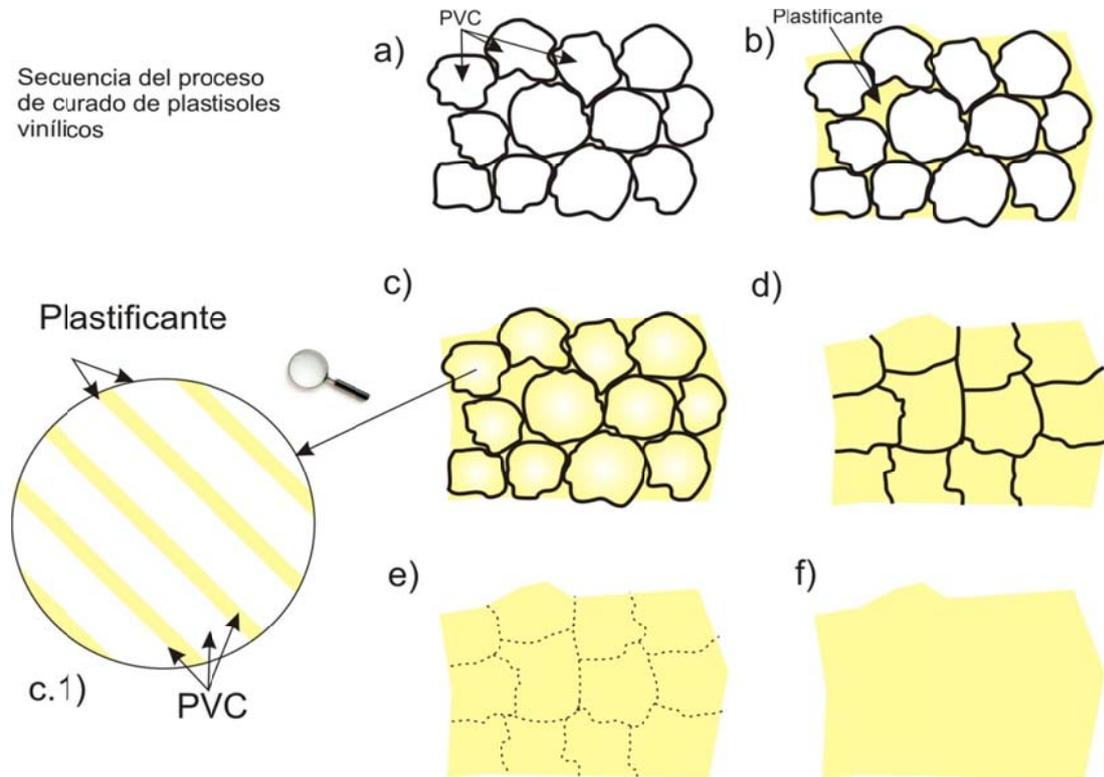


Figura IV.4.- Secuencia del proceso de curado de plastisoles vinílicos.

Con mayores temperaturas y/o tiempos de curado (alcanzando la temperatura de fusión del PVC), se va a conseguir que se produzca la fusión de las partículas de PVC, con lo que este aglomeración inicial va a dar paso a la fusión de las partículas uniéndose unas con otras (Figura IV.4e), de forma que finalmente va a resultar un sólido perfectamente homogéneo y bien cohesionado (Figura IV.4f). Destacar que durante la fusión, el PVC se vuelve transparente, con lo que el aspecto que presentará el plastisol bien curado será transparente, pero con la coloración propia que posea el plastificante.

2.1. Estudio de la influencia de los parámetros de curado sobre la respuesta mecánica de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural.

Para realizar una evaluación mecánica del grado de curado, se han efectuado ensayos de tracción con el fin de evaluar las propiedades mecánicas de los distintos plastisoles obtenidos con distintos tiempos y temperaturas de curado y usando tres tipos de plastificantes, los ésteres de ácidos grasos plastificante tipo I y tipo II y el aceite de linaza epoxidado (ELO). El objetivo es establecer el rango óptimo de tiempo y temperatura que haga que la respuesta mecánica sea la máxima^[Fenollar,2009].

Mediante ensayos de tracción se ha determinado la tensión de rotura, el alargamiento a rotura y el módulo de elasticidad, como principales parámetros que cuantifican el comportamiento mecánico del material. La evolución de estas características con respecto al tiempo de curado para distintas temperaturas representa una herramienta interesante para definir las condiciones de curado óptimas.

2.1.1. Influencia de las condiciones de curado sobre la respuesta mecánica a tracción del sistema PVC/plastificante tipo I.

De los ensayos de tracción para los plastisoles vinílicos adicionados con plastificante tipo I, en primer lugar se analiza la variación de la tensión de rotura respecto al tiempo de curado para cada una de las temperaturas y tiempos de curado seleccionados en este estudio. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla IV.6.

Presentando de forma gráfica los resultados obtenidos, en la Figura IV.5, se observa que para el curado de las pastas a 160 °C no se han podido obtener plastisoles consistentes con tiempos de curado menores a 12 min, rompiéndose la probeta con tensiones muy bajas, que ni siquiera detecta la máquina de tracción universal.

Tabla IV.6.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I.

Tiempo (min)	Tensión de rotura (MPa)							
	160 °C	Desviación estándar	180 °C	Desviación estándar	200 °C	Desviación estándar	220 °C	Desviación estándar
6					1,0	0,5	4,3	0,8
8			0,6	0,3	5,6	0,9	10,1	0,1
10			2,1	0,5	8,3	0,5	10,4	0,4
12	0,6	0,2	5,0	0,8	9,3	0,5	10,7	0,3
14	1,1	0,1	7,6	0,3	9,1	0,5	10,9	0,5
16	2,3	0,3	9,2	0,2	9,0	0,3	10,5	0,3

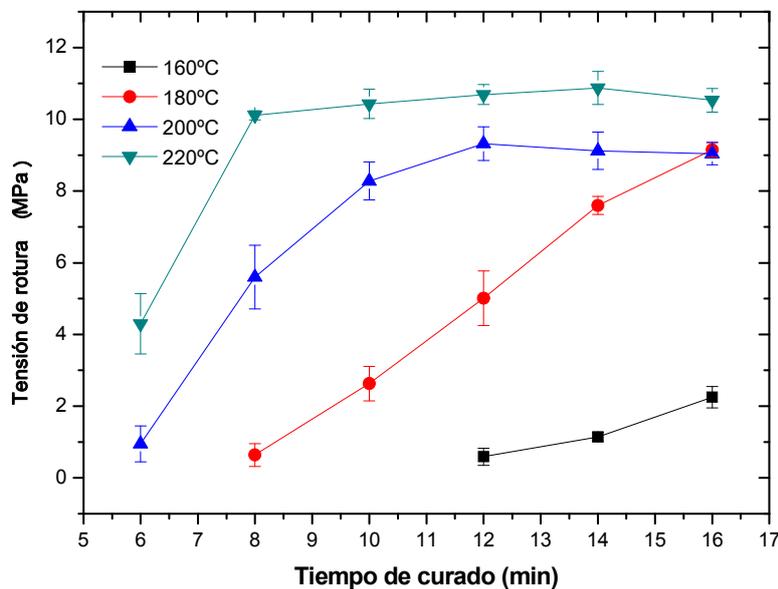


Figura IV.5.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I.

Observamos además que para temperaturas de curado de 160 °C con más de 12 min, tenemos unos resultados con muy baja tensión de rotura, sin superar en ningún caso los 2,3 MPa, signo inequívoco de que el curado a 160 °C no ha llegado a tener lugar. Se ha producido un hinchamiento de las partículas de PVC con una pequeña parte de plastificante, formando así agregados compactos de partículas de PVC, lo cual ha proporcionado una consistencia más o menos sólida, pero sin cohesión, sin llegar a producirse una penetración total del plastificante. La consecuencia de ello es un pobre curado del plastisol, con lo que las propiedades resistentes son prácticamente nulas. Aumentando la temperatura de curado hasta 180 °C ya encontramos diferencias sustanciales. El proceso de curado aumenta uniformemente conforme aumenta el

tiempo, siendo este aumento prácticamente lineal, hasta un tiempo de curado de unos 16 min, alcanzando un valor máximo algo superior a 9 MPa. Sin duda, se alcanzan unas propiedades mecánicas más o menos aceptables a partir de 14 min de curado.

Sin embargo, con temperaturas mayores, a 200 °C, con sólo 8 minutos se llega al valor de 5,6 MPa, alcanzando su máximo a los 12 min, con 9,3 MPa y descendiendo ligeramente para 14 min, debido, como hemos comentado en el apartado anterior, a procesos de degradación térmica. Para 220 °C, la velocidad de curado inicial es mayor que para 200 °C, en este caso con únicamente 8 min ya se llega a valores de tensión de rotura de 10,1 MPa, cerca de los 10,9 MPa obtenidos como máximo para los 14 min de curado.

En la Figura IV.6, se observa la representación conjunta de la tensión de rotura en función de las variables tiempo y temperatura de curado del plastisol formulado con el plastificante tipo I.

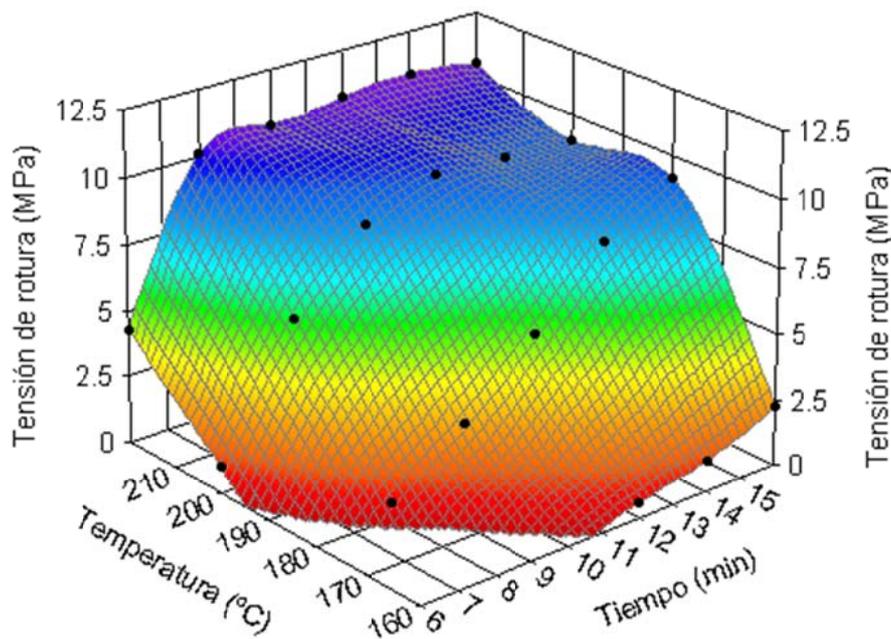


Figura IV.6.- Evolución de la tensión de rotura del PVC/plastificante tipo I en función de la temperatura y tiempo de curado.

El estudio de los valores obtenidos para el alargamiento a la rotura, como parámetro cuantificador de la respuesta mecánica dúctil del polímero, se observan en la Tabla IV.7.

Tabla IV.7.- Evolución del alargamiento a la rotura A (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I.

Tiempo (min)	Alargamiento a la rotura A (%)							
	160 °C	Desviación estándar	180 °C	Desviación estándar	200 °C	Desviación estándar	220 °C	Desviación estándar
6					12,6	3,8	81,6	11,7
8			13,1	5,7	134,2	26,6	235,2	2,9
10			54,5	14,4	208,1	7,5	254,6	11,5
12	12,9	3,4	118,6	16,9	233,7	2,3	256,7	5,4
14	20,0	2,9	200,5	8,6	238,5	19,2	251,5	13,4
16	53,5	4,5	252,0	4,1	231,6	11,1	245,3	7,3

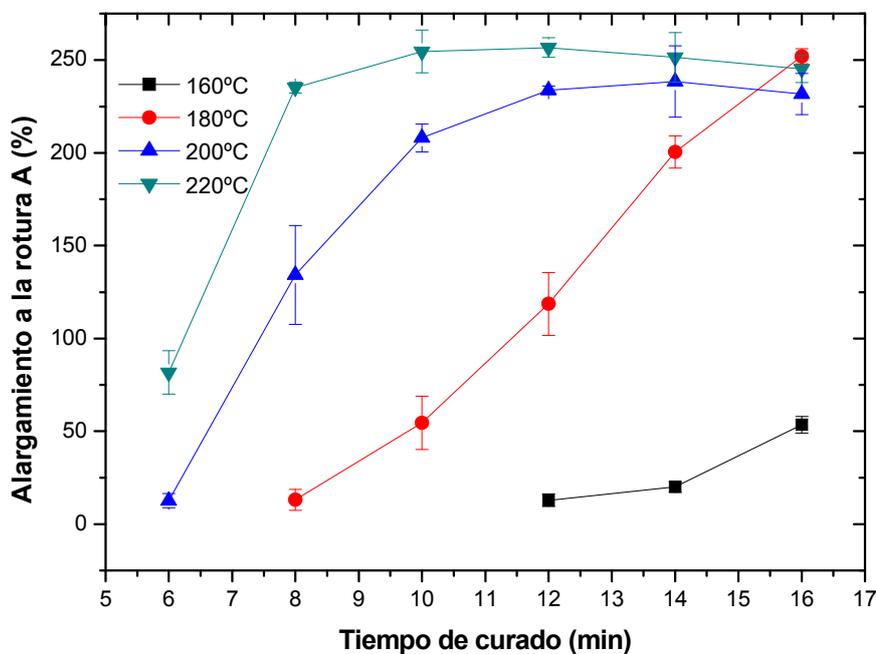


Figura IV.7.- Evolución del alargamiento a la rotura A (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.

En la Figura IV.7 observamos cómo, tal y como era de esperar, el alargamiento aumenta con el tiempo y con la temperatura de curado. Para la temperatura de curado de 160 °C tenemos unos valores de alargamiento realmente bajos, desde un alargamiento prácticamente nulo para 12 min, creciendo hasta casi 50 % de alargamiento para el tiempo máximo de curado de 16 min. A partir de 180 °C ya se observa una pendiente creciente más pronunciada, creciendo prácticamente hasta los 16 min, alcanzando un valor de 252 %. Para la temperatura de curado de 200 °C observamos información más significativa. El alargamiento crece de forma lineal con

una pendiente más pronunciada que en el caso anterior, hasta los 12 min, alcanzando cerca de los 234 % de alargamiento. De los 12 a los 16 min, el alargamiento se mantiene prácticamente constante. Para la máxima temperatura de 220°C, tenemos que alcanza un alargamiento de 235 % con únicamente 8 minutos, incrementándose linealmente para los tiempos 10, 12 y 14 minutos, y descendiendo ligeramente con el máximo tiempo de curado de 16 min^[García,2006].

Este descenso en el alargamiento es debido a que altos tiempos de permanencia a estas altas temperaturas de curado pueden provocar un inicio de degradación térmica en el material, lo cual va en detrimento de las características mecánicas dúctiles. Además a esas temperaturas se ha podido producir una volatilización de parte del plastificante, por lo que el efecto de plastificación descendería ligeramente, y en consecuencia lo harían sus propiedades mecánicas dúctiles como el alargamiento. En general, observamos un buen comportamiento dúctil del polímero. Los máximos valores de alargamiento, es decir, la máxima ductilidad, se alcanzan a partir de 10 minutos con 220 °C.

En la Tabla IV.8 se muestran los valores obtenidos del módulo de elasticidad para diferentes tiempos y temperaturas de curado.

Tabla IV.8.- Evolución del módulo de elasticidad E (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.

Tiempo (min)	Módulo de Elasticidad E (MPa)							
	160 °C	Desviación estándar	180 °C	Desviación estándar	200 °C	Desviación estándar	220 °C	Desviación estándar
6					5,48	0,3	4,69	0,34
8			4,70	1,20	4,08	0,31	4,23	0,07
10			5,14	0,74	3,83	0,08	4,38	0,05
12	5,42	0,28	3,95	0,16	3,87	0,07	4,14	0,09
14	5,68	0,20	3,79	0,17	3,93	0,16	3,95	0,05
16	4,52	0,13	3,62	0,09	3,90	0,09	4,11	0,05

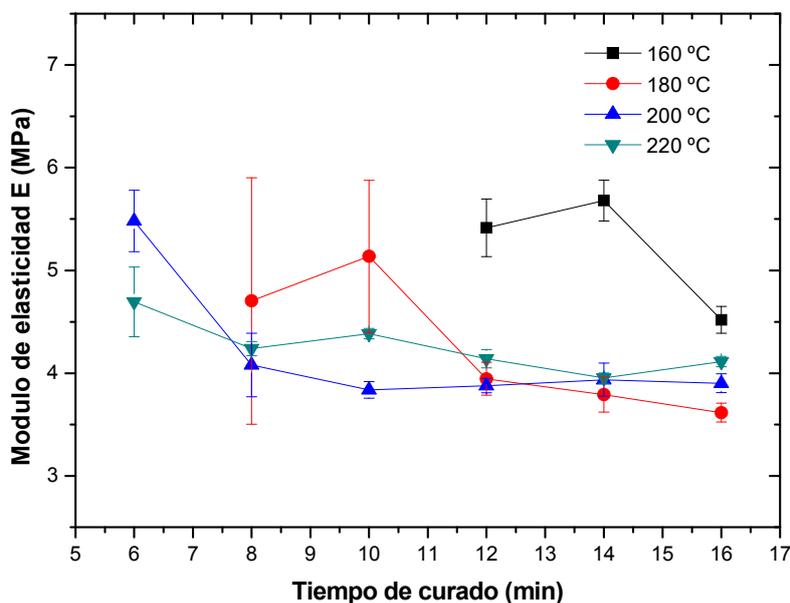


Figura IV.8.- Gráfico de evolución del Módulo de Elasticidad E (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I.

Para temperaturas de curado de los plastisoles de 160 °C, como hemos comentado anteriormente, no es posible obtener plastisoles consistentes con menos de 12 minutos de tiempo de curado. En la Figura IV.8 podemos observar cómo el módulo de elasticidad decrece con el tiempo de curado desde los 5,4 MPa de los 12 min de curado hasta 4,5 MPa incrementando el tiempo hasta los 16 min. Para temperaturas de curado de 180°C, obtenemos plastisoles consistentes a partir de 8 min de curado.

Observamos la misma tendencia decreciente en el módulo de elasticidad cuando aumenta el tiempo de curado, descendiendo desde cerca de 4,7 MPa a los 8 min hasta 3,6 MPa cuando se llega a los 14 min. Cuando aumentamos la temperatura de curado hasta 200 °C, el módulo decrece en la etapa inicial, de 6 a 10 minutos, a partir de los cuales, empieza a mantenerse constante, e incluso subiendo ligeramente con altos tiempos de curado. Finalmente, con la temperatura de curado máxima de 220 °C, tenemos que en la primera etapa, el decrecimiento del módulo de elasticidad es menos acusado, ya que empieza a los 6 minutos con valores muy bajos. A partir de los 8 minutos se mantiene prácticamente constante, lo que nos indica que una mejora importante de propiedades ya no tiene lugar incrementando el tiempo de curado.

En resumen, la respuesta mecánica óptima para los plastisoles con plastificante tipo I se obtiene para condiciones de curado de 180 °C con 16 min, 200 °C, con más de 10 min, 220 °C, entre 8-16 min. Con estas se ha producido un curado completo,

absorbiendo el PVC todo el plastificante y fundiéndose sus cristalitas formando un sólido homogéneo. La absorción de plastificante en el interior de las partículas de PVC provoca la separación de las cadenas, reduciendo las fuerzas de atracción entre sus moléculas de PVC, y dotando al compuesto de ductilidad. Además la estructura de la molécula de plastificante ejerce un efecto sobre las propiedades mecánicas dúctiles del polímero ya que el plastificante tipo I está formado por moléculas que contienen grupos alifáticos no-polares que separan los dipolos del polímero, pero sin introducir nuevos puntos de interacción y anclaje entre las cadenas. Por tanto, las moléculas plastificadas con estos plastificantes presentan una buena ductilidad, tal como nos han corroborado los ensayos de tracción.

2.1.2. Influencia de las condiciones de curado sobre la respuesta mecánica a tracción del sistema PVC/plastificante tipo II.

Siguiendo el mismo procedimiento de análisis de la respuesta mecánica del plastisol frente al ensayo de tracción del apartado anterior, se desarrolla de la misma forma para el plastificante tipo II.

Tabla IV.9.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo II.

Tiempo (min)	Tensión de rotura (MPa)							
	160 °C	Desviación estándar	180 °C	Desviación estándar	200 °C	Desviación estándar	220 °C	Desviación estándar
6					1,0	0,5	5,3	1,0
8			1,4	0,4	5,0	1,1	11,2	6,7
10			3,0	0,6	8,2	0,7	10,6	0,4
12	0,9	0,3	5,8	1,0	10,5	0,3	11,4	0,4
14	1,4	0,1	7,9	1,2	10,7	0,2	10,9	0,3
16	2,8	0,3	9,5	0,3	11,6	0,2	10,3	0,6

En la Tabla IV.9 se muestran los valores de tensión de rotura obtenidos para el plastificante tipo II curado a diferentes tiempos y temperaturas. En la Figura IV.9 se puede observar la representación gráfica de dichos valores.

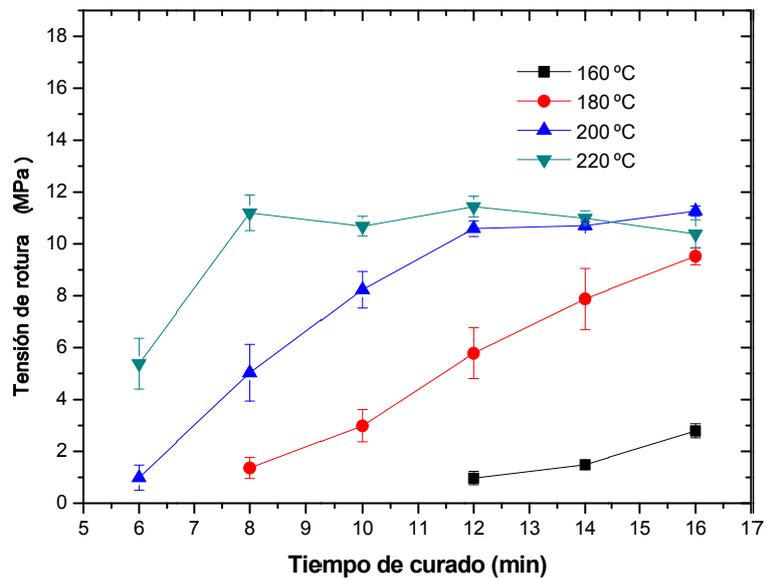


Figura IV.9.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

En la Figura IV.10 se observa la representación conjunta de las variables tiempo y temperatura en función de la tensión de rotura del plastisol formulado con plastificante tipo II.

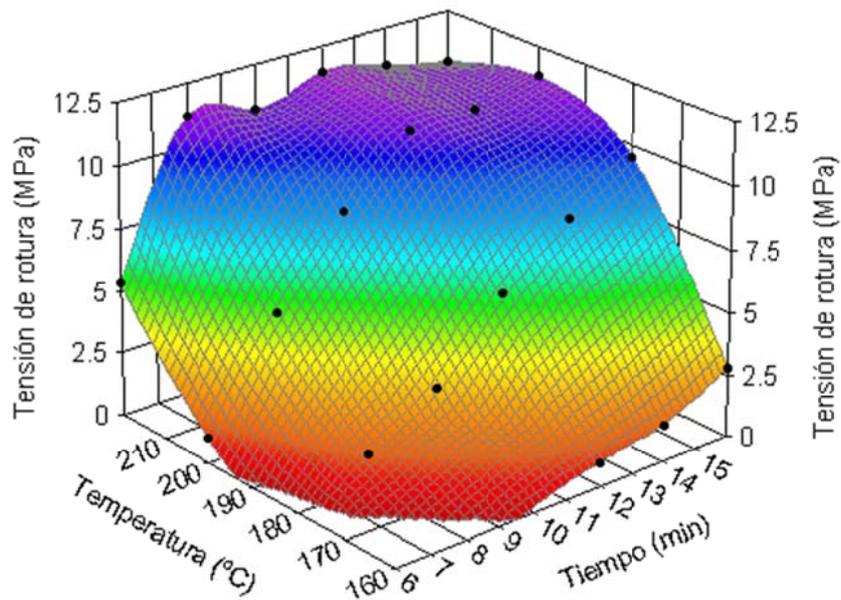


Figura IV.10.- Evolución de la tensión de rotura del PVC/plastificante tipo II en función de la temperatura y tiempo de curado.

Observamos cómo, tal y como era de esperar, la tensión de rotura que soporta el material es mayor a medida que aumenta el grado de curado, es decir, aumentamos bien el tiempo o la temperatura de curado. Nuevamente observamos cómo la pendiente mayor se muestra en el caso de 220 °C, es decir, el material alcanza unas mejores propiedades mecánicas con un menor tiempo de curado. Además, volvemos a observar cómo para tiempos mayores de 12 minutos el material, debido a las altas temperaturas, presenta una degradación térmica.

Tabla IV.10.- Evolución del alargamiento a la rotura A (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

Tiempo (min)	Alargamiento a la rotura A (%)							
	160 °C	Desviación estándar	180 °C	Desviación estándar	200 °C	Desviación estándar	220 °C	Desviación estándar
6					15	8,9	119	23,7
8			22,6	7,4	108	31,5	287	17,5
10			52,8	12,8	211	24,1	269	10,4
12	14,6	5,1	121	27,4	277	8,4	281	12,8
14	24,5	2,7	199	34,5	277	6,1	279	12,4
16	52,3	6,8	250	9,9	275	3,5	249	16,8

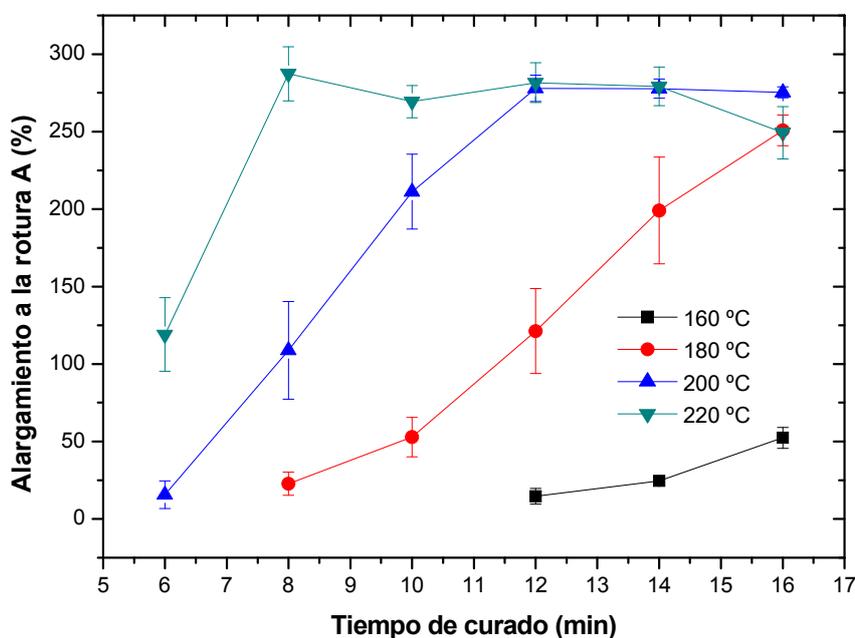


Figura IV.11.- Evolución del alargamiento a la rotura A (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

En la Tabla IV.10 se re recogen los valores obtenidos de alargamiento a la rotura de los plastisoles con plastificante tipo II curados a diferentes tiempos y temperaturas. La representación gráfica de los valores se muestra en la Figura IV.11.

El % alargamiento a la rotura en este caso alcanza un valor máximo de 280 % frente a poco más de 240 % del caso anterior. Las tendencias observadas son muy similares a las observadas con los plastisoles formulados con el plastificante tipo I. El alargamiento aumenta conforme mayor es el grado de curado del plastisol. Observamos cómo la pendiente de la curva obtenida es mayor en el caso del curado a 220 °C, alcanzando en solamente 8 minutos prácticamente las mismas propiedades mecánicas que para tiempos superiores, donde se va manteniendo prácticamente constante hasta los 12 min, momento a partir del cual, la degradación sufrida por el material provoca que caigan ligeramente los valores del % de alargamiento, y con ello, empeoren levemente sus propiedades mecánicas.

Respecto a la variación del parámetro módulo de elasticidad, en la Tabla IV.11 y en la Figura IV.12 se muestran los valores y la representación gráfica, respectivamente, de los resultados obtenidos de módulo de elasticidad para los plastisoles curados con plastificante tipo II. Tenemos resultados similares a los obtenidos en el caso anterior. A medida que aumentan el tiempo y la temperatura de curado, desciende el valor del módulo elástico. Para la temperatura de curado de 160 °C, este valor desciende de 6,6 MPa hasta los 5,3 MPa a los 16 min. Estos valores son sensiblemente superiores a los obtenidos con el otro plastificante.

Tabla IV.11.- Evolución del módulo de elasticidad E (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

Tiempo (min)	Módulo de Elasticidad E (MPa)							
	160 °C	Desviación estándar	180 °C	Desviación estándar	200 °C	Desviación estándar	220 °C	Desviación estándar
6					6,3	0,6	4,5	0,1
8			6,0	0,4	4,6	0,3	3,9	0,0
10			5,6	0,3	3,9	0,3	3,9	0,0
12	6,6	1,0	4,7	0,2	3,8	0,1	4,0	0,1
14	6,6	0,2	3,9	0,2	3,8	0,1	3,9	0,1
16	5,3	0,2	3,8	0,1	4,0	0,1	4,1	0,1

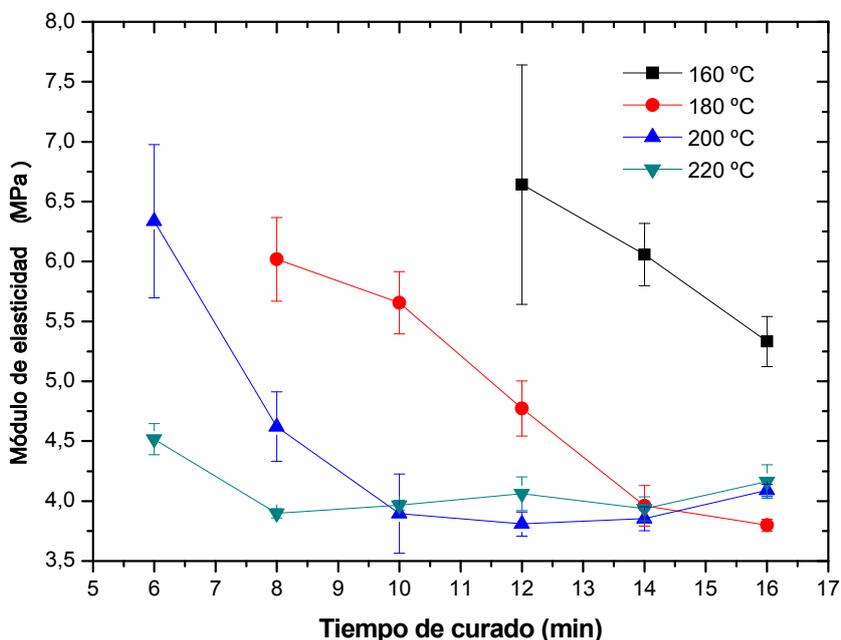


Figura IV.12.-Evolución del Módulo de Elasticidad E (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

Para la temperatura de 180 °C, el descenso continúa siendo importante, descendiendo de los 6 MPa para 8 minutos de curado hasta 3,8 MPa para el tiempo de curado máximo, en este caso 16 min. Nuevamente, la temperatura de 200 °C presenta un descenso similar en magnitud, variando desde de los 6,4 hasta los 3,8 MPa, pero experimentando un pequeño aumento para tiempos superiores a 12 min. Lo mismo sucede con la temperatura de curado de 220 °C, aunque en este caso, el descenso inicial es menos acusado puesto que parte de valores iniciales de módulo para el caso de 6 min relativamente bajos. Análogamente, se produce un pequeño aumento para tiempos de permanencia elevados. Ello es debido, como comentamos en el caso anterior, al inicio de procesos de degradación que tienen una influencia negativa en lo que se refiere al comportamiento mecánico del polímero, al fragilizar la respuesta mecánica del mismo.

En este caso, de forma similar a lo que sucedía con el plastificante tipo I, la absorción de plastificante en el interior de las partículas de PVC, provoca la separación de las cadenas de PVC, reduciendo las fuerzas de atracción entre las moléculas de PVC, y dotando al compuesto de ductilidad. Además la estructura de la molécula de plastificante ejerce un efecto similar sobre las propiedades mecánicas dúctiles del compuesto plastificado ya que el plastificante tipo II está formado también por moléculas que contienen grupos alifáticos no-polares que separan los dipolos del polímero, sin introducir nuevos puntos de interacción y anclaje entre las cadenas pero

en este caso el peso molecular es ligeramente mayor al del plastificante tipo I, lo cual implica que la mayor presencia de oxígenos epoxis provoque que la interacción con las cadenas de PVC sea mayor, con lo que se consigue tanto aumentar ligeramente las propiedades mecánicas resistentes como las dúctiles.

2.1.3. Influencia de las condiciones de curado sobre la respuesta mecánica a tracción del sistema PVC/ELO.

Siguiendo el procedimiento análogo de análisis de la respuesta mecánica del plastisol frente al ensayo de tracción de los apartados anteriores, se desarrolla de la misma forma para el plastificante basado en aceite de linaza epoxidado (ELO).

Los resultados en cuanto a la tensión de rotura que son capaces de soportar las probetas sometidas a tracción, presentan cierta similitud con los obtenidos con los plastificantes derivados de ácidos grasos epoxidados, tal como podemos observar en la Tabla IV.12 y de forma gráfica en la Figura IV.13 .

Tabla IV.12.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).

Tiempo (min)	Tensión de rotura (MPa)							
	160 °C	Desviación estándar	180 °C	Desviación estándar	200 °C	Desviación estándar	220 °C	Desviación estándar
6	0,9	0,2	2,0	0,3	4,7	0,5	9,1	0,8
8	2,0	0,3	5,0	0,4	9,9	1,7	10,6	0,1
10	2,7	0,4	7,0	0,9	11,1	0,7	10,5	0,4
12	3,7	0,4	9,3	0,2	12,1	0,7	11,5	0,2
14	3,9	0,2	9,5	0,4	11,5	0,5	11,3	0,3

Para 160 °C tenemos unos resultados con baja tensión de rotura, sin superar en ningún caso los 4 MPa, signo inequívoco que el curado a 160 °C no ha llegado a tener lugar. Se han producido el hinchamiento de las partículas de PVC que han llevado a la formación de aglomeraciones de partículas de PVC, formando un sólido consistente pero sin cohesión, ya que no se ha llegado a dar el curado del plastisol, con lo que las propiedades resistentes con bajas.

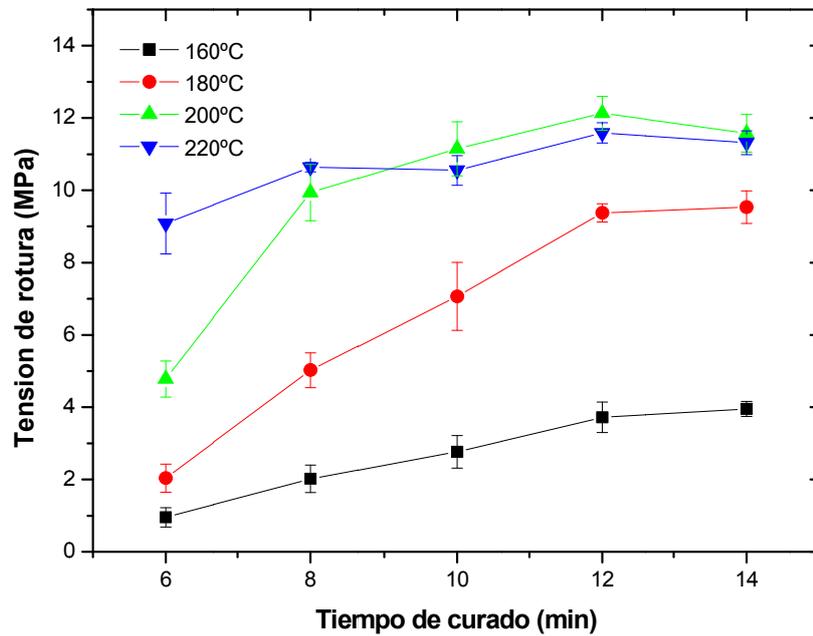


Figura IV.13.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).

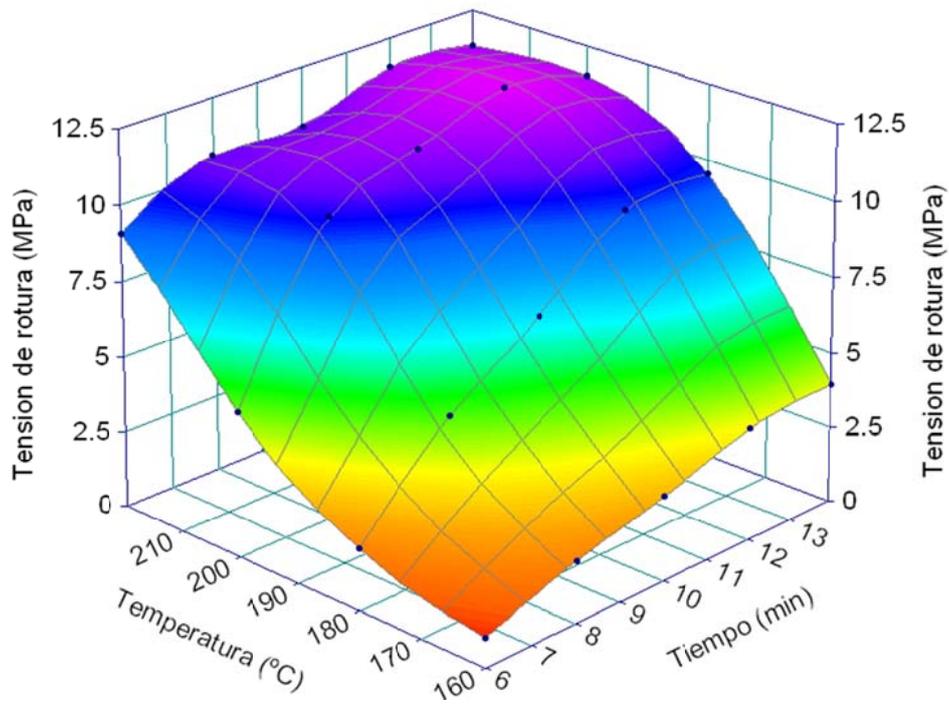


Figura IV.14.- Evolución de la tensión de rotura del PVC/ELO en función de la temperatura y tiempo de curado.

En la Figura IV.14 queda representada en forma de gráfica tridimensional la evolución de la tensión de rotura en función del tiempo y de la temperatura de curado.

Aumentando la temperatura hasta 180 °C ya encontramos diferencias sustanciales. El curado aumenta uniformemente conforme aumenta el tiempo, siendo este aumento prácticamente lineal, hasta un tiempo de curado de unos 12 min, a partir del cual pasa a ser más o menos constante hasta los 14 min, alcanzando un valor máximo algo superior a 9 MPa. Este aumento lineal de las propiedades mecánicas se corresponde con la progresiva fusión de las cristalitas de PVC que hacen que se unan unas partículas con otras dotando de una buena cohesión al material, hasta formar un sólido homogéneo totalmente cohesionado, que será cuando se alcanzan unas propiedades mecánicas aceptables a partir de estos 12 min de curado. Sin embargo, con temperaturas mayores, a 200 °C, con sólo 8 minutos llega al valor de 10 MPa, alcanzando su máximo a los 12 min, y descendiendo ligeramente para 14 min, debido, como hemos comentado en el apartado anterior, a procesos de degradación y rotura de cadenas poliméricas y posible volatilización de plastificante. Para la temperatura de 220 °C, con tiempos de 6 min ya se alcanza una tensión de rotura próxima a 9 MPa. Este valor aumenta de forma sostenida hasta alcanzar un máximo de 11,5 MPa con un tiempo de curado de 12 min, descendiendo ligeramente para un tiempo de curado de 14 min, debido al fenómeno de degradación y volatilización descrito anteriormente.

Tabla IV.13.- Evolución del alargamiento a la rotura A (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).

Tiempo (min)	Alargamiento a la rotura A (%)							
	160 °C	Desviación estándar	180 °C	Desviación estándar	200 °C	Desviación estándar	220 °C	Desviación estándar
6	14,2	6,9	33,1	7,2	81,1	8,6	165	22,5
8	30,8	14,6	83,7	15,5	192	24,0	207	13,5
10	47,4	21,8	135	29,1	206	23,2	221	12,5
12	67,2	14,9	170	12,7	224	14,8	215	5,4
14	71,6	15,3	181	16,3	199	22,7	200	13,3

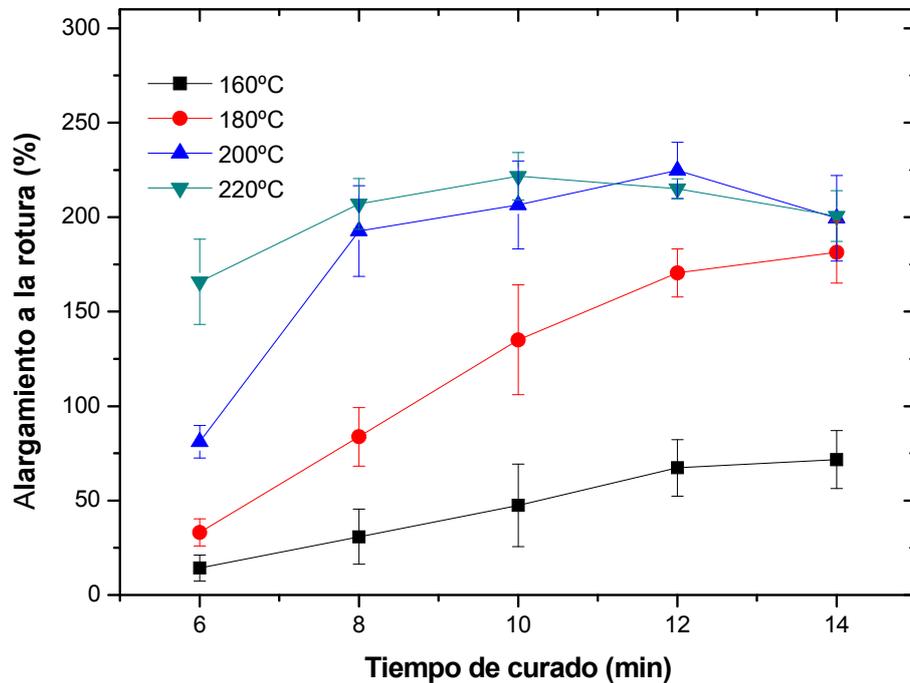


Figura IV.15.- Evolución del alargamiento a la rotura (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).

En el caso del alargamiento a la rotura observamos en la Tabla IV.13 y de forma gráfica en la Figura IV.15, cómo, tal y como era de esperar, dicho alargamiento aumenta con el tiempo y con la temperatura de curado. Para la temperatura de curado de 160 °C tenemos unos valores de alargamiento que van desde 67,2% para 12 min, creciendo hasta casi 71,6 % de alargamiento para el tiempo máximo de curado de 14 min. A partir de 180 °C ya se observa una pendiente creciente más pronunciada, incrementando prácticamente hasta los 14 min, alcanzando un valor de 181 %. Con la temperatura de curado de 200 °C que el alargamiento crece de forma lineal con una pendiente más pronunciada que en el caso anterior, hasta los 12 min, alcanzando cerca de los 225 % de alargamiento. De los 12 a los 14 min, el alargamiento desciende ligeramente hasta un valor cercano al 200 %. Para la máxima temperatura de 220 °C, tenemos que alcanza un alargamiento de 221 % con únicamente 10 minutos, manteniéndose más o menos constante para 12, y descendiendo ligeramente con el máximo tiempo de curado de 14 min. Este descenso en el alargamiento es debido a que altos tiempos de permanencia provocan un inicio de degradación en el material, lo cual va en detrimento de las características mecánicas dúctiles.

Podemos observar en la Tabla IV.14 y en su representación gráfica de la Figura IV.16 que para el caso del curado de las pastas a 160 °C, el módulo de elasticidad decrece con el tiempo de curado desde los 10,9 MPa de los 6 min de curado hasta 4,4 MPa incrementando el tiempo hasta los 14 min. Para el caso de temperatura de curado de 180°C, observamos la misma tendencia decreciente en el módulo de elasticidad cuando aumenta el tiempo de curado, descendiendo desde cerca de 6 MPa a los 6 min hasta 4,3 MPa cuando se llega a los 14 min. Cuando aumentamos la temperatura de curado hasta 200 °C, el módulo decrece en la etapa inicial, de 6 a 10 minutos, a partir de los cuales, viene a mantenerse constante, e incluso subiendo ligeramente con altos tiempos de curado. Finalmente, con la temperatura de curado máxima de 220°C, tenemos que la tendencia observada cambia totalmente. Para el tiempo de curado mínimo de 6 min el valor del módulo de elasticidad obtenido es de 4,25%, mientras que a medida que se aumenta el tiempo de curado, el valor del módulo de elasticidad se incrementa ligeramente, hasta llegar a un valor máximo de 6,8 MPa cuando el tiempo de curado se alarga hasta los 14 min.

Tabla IV.14.- Evolución del módulo de elasticidad E (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).

Tiempo (min)	Módulo de Elasticidad E (MPa)							
	160 °C	Desviación estándar	180 °C	Desviación estándar	200 °C	Desviación estándar	220 °C	Desviación estándar
6	10,9	1,1	6,3	1,2	4,9	0,3	4,3	0,3
8	7,4	0,6	4,5	0,7	4,1	0,3	5,0	0,1
10	5,8	0,2	4,0	0,2	4,4	0,1	4,9	0,1
12	4,7	0,1	4,3	0,2	5,0	0,1	6,2	0,1
14	4,4	0,1	4,3	0,1	5,4	0,2	6,8	0,1

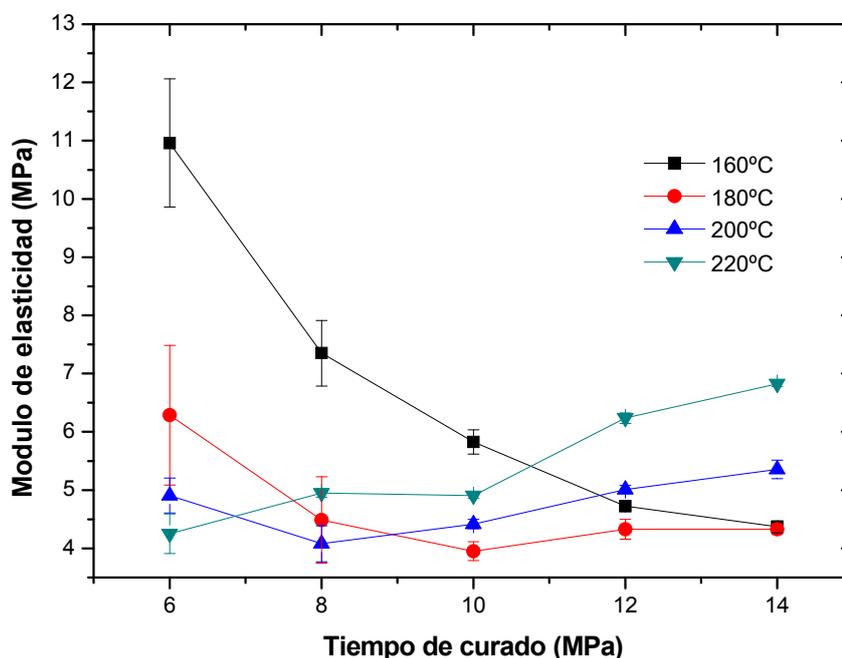


Figura IV.16.- Evolución del módulo de elasticidad (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).

En este caso, a nivel estructural el plastificante ELO presenta diferencias significativas con respecto a los plastificantes tipo I y tipo II, lo cual tiene su traducción en las propiedades mecánicas obtenidas. La absorción de plastificante en el interior de las partículas de PVC, provoca la separación de las cadenas de PVC, reduciendo las fuerzas de atracción entre las moléculas de PVC, y dotando al compuesto de capacidad de deformación plástica. Sin embargo la estructura de la molécula de plastificante ejerce un efecto diferente sobre las propiedades mecánicas dúctiles del compuesto plastificado ya que el plastificante ELO está formado por moléculas que contienen alifáticos no-polares pero también grupos cíclicos, que separan los dipolos del polímero, por lo que en este caso los grupos cíclicos epoxy sí que introducen nuevos puntos de interacción y anclaje entre las cadenas. La consecuencia directa es que la aparición de nuevos puntos de anclaje en las cadenas poliméricas provocará que exista una mayor dificultad para el movimiento relativo de las moléculas, con lo que el alargamiento del plastisol obtenido es significativamente menor, tal como corroboran los ensayos mecánicos efectuados.

2.1.4. Variación de la dureza del sistema PVC/plastificante tipo I en función de las condiciones de curado.

Otro de los parámetros relativos a la respuesta mecánica del material y que cuantifica el comportamiento resistente, es la medida de la dureza, propiedad relacionada con el módulo de elasticidad (la resistencia a la penetración) y con la propia cohesión del material, es por ello que se observa un incremento para todas las temperaturas con el tiempo de curado, hasta alcanzar unos valores máximos.

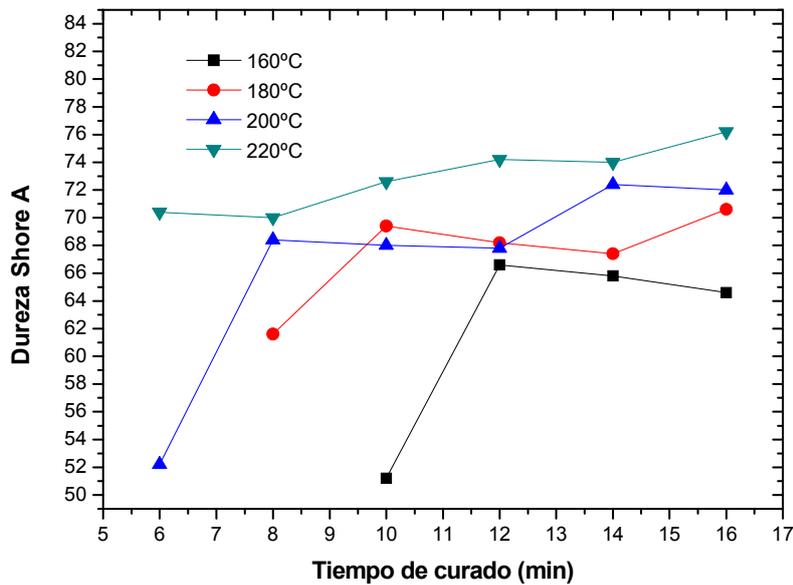


Figura IV.17.- Gráfico de evolución de dureza (Shore A) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I.

En la Figura IV.17 se observa cómo para tiempos de curado cortos, y valores de temperatura bajos (plastisol no cohesionado), los valores de dureza son realmente bajos, quedando cerca de 50 Shore A. Sin embargo, a medida que el plastisol se va formando como un sólido homogéneo debido a la temperatura alcanzada y a su tiempo de permanencia en el horno, los valores de dureza se incrementan notablemente, mostrando una tendencia creciente en todo momento. Hay que destacar que a 220 °C, con solamente 6 min, la dureza que presenta el plastisol ya es elevada, lo que indica que el plastisol ya está prácticamente curado. Siguiendo con el calentamiento a esa temperatura durante 16 min, tenemos que se alcanza un valor máximo de dureza que llega a 75 Shore A.

2.1.5. Variación de la dureza del sistema PVC/plastificante tipo II en función de las condiciones de curado.

Respecto a las mediciones de dureza realizadas sobre los plastisoles obtenidos con el plastificante tipo II, los resultados son similares, mostrando la tendencia creciente de la dureza con respecto al tiempo y temperaturas de curado.

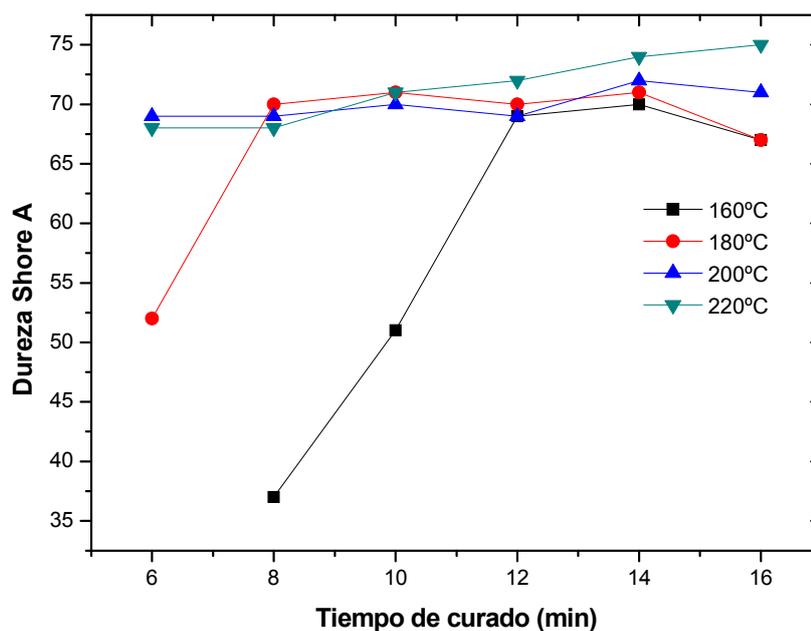


Figura IV.18.- Evolución de dureza (Shore A) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

Sin embargo, vemos que se alcanzan más rápidamente valores altos de dureza, siendo después el crecimiento más moderado, como se observa en la Figura IV.18. En el caso de la máxima temperatura de curado, 220 °C, el valor alcanzado con solo 6 minutos, es ya muy elevado, cerca de 70 Shore A, y a los 16 min, el incremento ha sido únicamente de 5 Shore A, llegando por tanto hasta 75 Shore A. Nuevamente observamos cómo las pastas no curadas tienen una dureza muy baja, menor a 40 Shore A, lo cual indica que la pasta no ha alcanzado consistencia sólida.

Los resultados respecto a lo que a dureza se refiere están de acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis frente a esfuerzos. La única salvedad que presenta es que la tendencia es creciente en todo momento, es decir, la degradación que sufre el material parece no afectar demasiado a la dureza del mismo. Por tanto, y en base a los resultados de la dureza podemos establecer unos rangos óptimos que están en concordancia con los obtenidos mediante los ensayos de tracción: condiciones de

curado de 180°C, con más de 12 min; de 200 °C, a partir 10 min; y 220 °C a partir de 8 min.

2.1.6. Variación de la dureza del sistema PVC/ELO en función de las condiciones de curado.

Respecto a las mediciones de dureza realizadas sobre los plastisoles obtenidos con el plastificante basado en aceite de linaza epoxidado, los resultados son similares a los que se presentaban con los plastificantes anteriores, mostrando la tendencia creciente de la dureza con respecto al tiempo y temperaturas de curado.

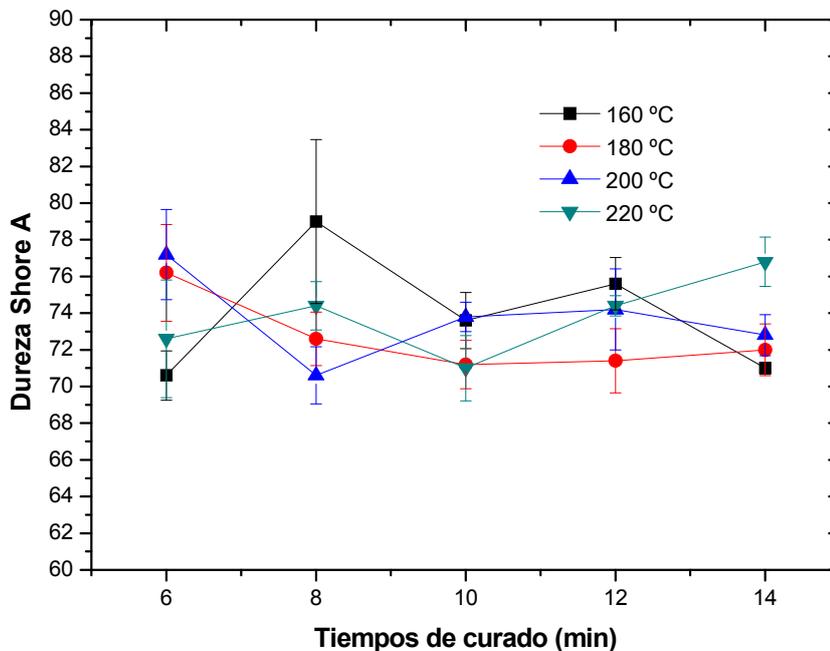


Figura IV.19.- Evolución de dureza (Shore A) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).

En relación con la dureza, tal como se ha comentado en el apartado anterior también es una propiedad relacionada con el módulo de elasticidad (la resistencia a la penetración) y con la propia cohesión del material, es por ello que se observa un incremento para todas las temperaturas con el tiempo de curado, hasta alcanzar unos valores límites. Unas buenas condiciones de curado deben alcanzar este valor de dureza, algo fácil de evaluar y controlar a nivel industrial. Sin embargo, para el caso de

los plastificantes formulados con aceite de linaza epoxidado, tenemos que no resulta posible distinguir tendencias y diferencias significativas entre los materiales con distinto grado de curado, con lo que la medición de dureza es una técnica que en este caso no ofrece información relevante acerca de la evolución del curado de los plastisoles.

2.1.7. Comparativa de resultados del comportamiento mecánico de los plastisoles formulados con los distintos plastificantes en función de los parámetros de curado.

En base a los resultados obtenidos para los tres plastificantes, podemos extraer unas primeras conclusiones en lo que se refiere a tiempos y temperaturas de curado óptimas, basadas en el estudio mecánico.

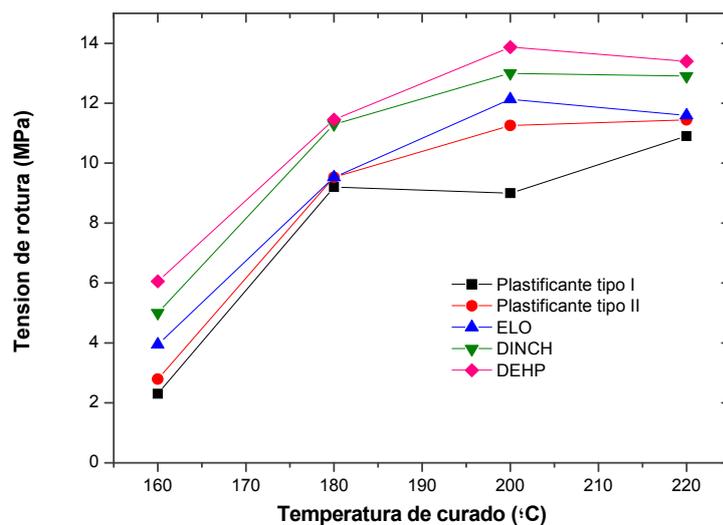


Figura IV.20.- Diferencias en el comportamiento mecánico a rotura de los plastisoles PVC con los tipos de plastificante (I y II) con aceite de linaza epoxidado (ELO) y con dos de los plastificantes utilizados habitualmente en la industria (DINCH y DEHP).^[Crespo,2007]

En cuanto al parámetro de tensión de rotura del material observamos que, en general, los valores obtenidos con el plastificante ELO son ligeramente mayores a los que presentan los plastificantes tipo I y tipo II, con unos valores máximos de 12,1 frente a los 11,4 MPa del plastificante tipo II y los a 9,1 MPa del tipo I, tal como queda de manifiesto en la Figura IV.20. En este caso podremos decir que el comportamiento mecánico resistente guarda relación con la naturaleza molecular del plastificante, tal y como describe de forma esquemática la Figura IV.21. La presencia de grupos

funcionales del tipo epoxi en la estructura del plastificante ELO induce la presencia de puntos de anclaje del plastificante con las cadenas poliméricas. Este fenómeno provoca una rigidización en el material que causa un aumento en el módulo de elasticidad y hace que la tensión de rotura que es capaz de soportar el material sea ligeramente superior. El mejor comportamiento mecánico en este sentido del plastificante tipo II frente al tipo I se justifica en las diferencias de peso molecular entre los dos plastificantes. Si bien los dos presentan cadenas lineales, la mayor longitud de la cadena, y por ello, el mayor contenido de oxígenos epoxi del plastificante tipo II hace que sean de mayor intensidad las interacciones entre las cadenas del plastificante y el polímero^[Borek,1998].

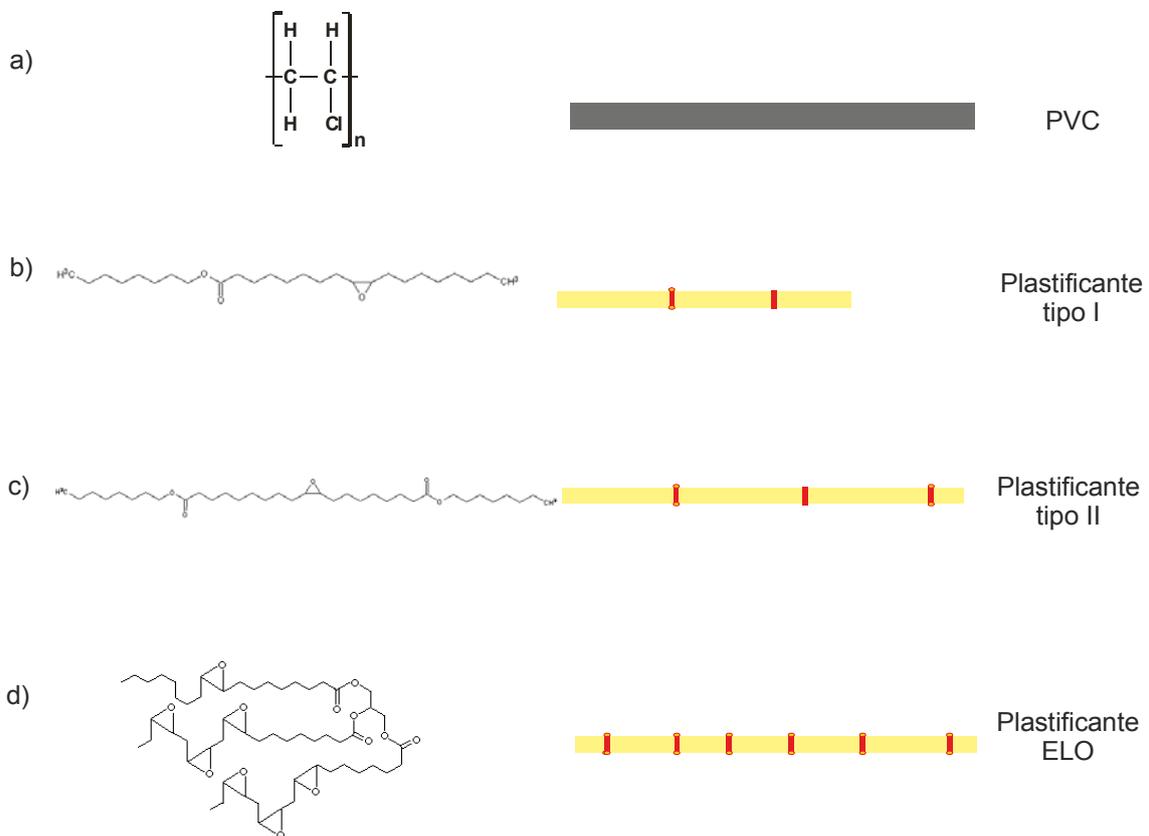


Figura IV.21.- Estructura química y representación esquemática de a) PVC, b) Plastificante tipo I, c) Plastificante tipo II, d) Plastificante ELO.

En cuanto al alargamiento a la rotura observamos un mayor alargamiento para el caso de los plastisoles formulados con el plastificante tipo II, si bien para temperaturas hasta 180 °C, la diferencia no es demasiado grande. Para temperaturas mayores el incremento de este valor es significativo, variando el valor máximo a los 220 °C de 250

%, para el plastificante tipo I hasta 275% de alargamiento con el plastificante tipo II. En el caso de aceite de linaza epoxidado, tenemos que para bajas temperaturas de curado (160 °C) se alcanza un mayor alargamiento que con los plastificantes tipo I y tipo, dado que el inicio del curado empieza a menor temperatura. Sin embargo, para temperaturas mayores, el alargamiento que se alcanza con los ésteres de ácidos grasos tipo I y tipo II es significativamente superior.

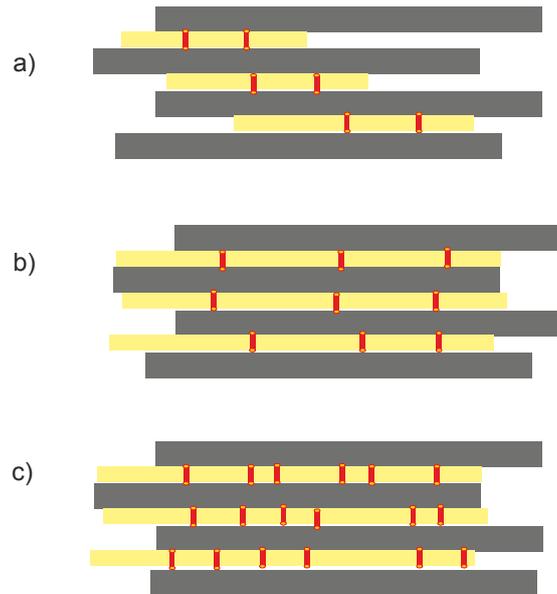


Figura IV.22.- Esquematación de las interacciones entre el PVC y los distintos plastificantes. a) Plastificante tipo I; b) Plastificante tipo II; c) Plastificante ELO.

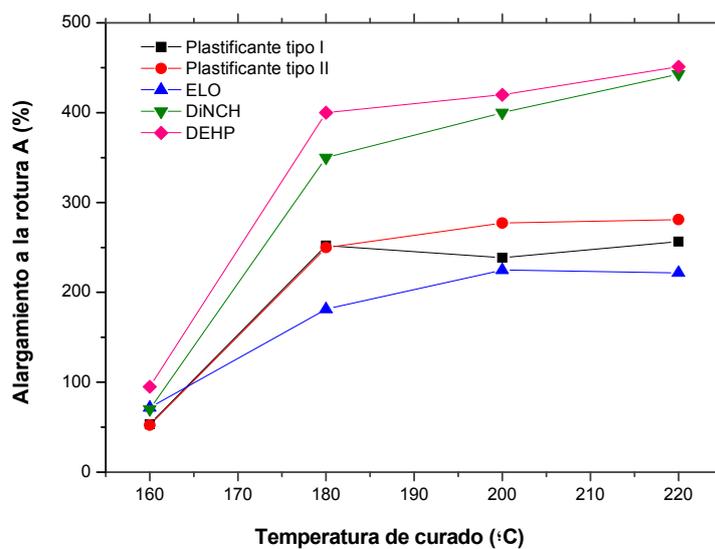


Figura IV.23.- Diferencias en el alargamiento a rotura máximo de plastisoles PVC con los plastificantes (I y II), ELO, DINCH y DEHP [Crespo,2007].

Si llevamos a cabo un estudio comparativo de los plastisoles utilizados tradicionalmente en la industria, como del DEHP, con los plastificantes de origen natural que han sido utilizados en la realización de este trabajo, tenemos que presentan un comportamiento mecánico que presenta algunas similitudes, pero también algunas diferencias, tal como se puede apreciar de forma clara en la Figura IV.23. Cabe destacar que tanto con los plastificantes tradicionales, como con los nuevos plastificantes de origen renovable (tipo I, tipo II y ELO), los tiempos para la obtención de un curado óptimo son muy similares, situándose entre los 12-14 min. Sin embargo, los plastificantes de origen natural requieren de temperaturas algo mayores para alcanzar el curado en esos tiempos, necesitando para ello una temperatura de 220 °C, frente a los 200 °C que necesitan los plastificantes tradicionales, (DEHP).

Globalmente, tenemos que los tiempos y temperaturas de curado son muy similares a los que obtenemos con los plastificantes tradicionales. Sin embargo, las propiedades mecánicas obtenidas son significativamente más bajas. La tensión de rotura máxima (óptimas condiciones de curado) de los plastisoles obtenidos con los plastificantes utilizados en este trabajo no supera los 12 MPa. Sin embargo, con los plastificantes tradicionales como el DEHP, se llegan a alcanzar los 18 MPa. No obstante, estas menores propiedades mecánicas resistentes pueden no significar un problema importante para la fabricación de la mayor parte de productos que se elaboran con plastisoles vinílicos por rotomoldeo.

2.2. Caracterización térmica en función de los parámetros de curado de plastisoles con plastificantes de origen natural, mediante calorimetría diferencial de barrido.

2.2.1. Caracterización térmica del sistema PVC/plastificante tipo I en función de los parámetros de curado.

Las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización térmica de los sistemas de PVC/plastificante, aportan información imprescindible sobre el grado de curado interno del material, por lo que es una herramienta complementaria al estudio anterior sobre el comportamiento mecánico de este tipo de polímeros, en tanto en cuanto, permite conocer el estado de las interacciones entre la resina de PVC y el plastificante, [Nakajima,2002;Nakajima,1981;Nakajima,1986;Wang,1991].

En términos generales, la técnica de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se emplea habitualmente en el estudio de polímeros para identificar su comportamiento térmico, en propiedades como la transición vítrea (T_g), procesos de fusión y cristalización, degradación, etc. En este estudio se ha utilizado el análisis DSC para evaluar cambios en la T_g del material en función del grado de curado del plastisol. La transición vítrea de los sistemas PVC/plastificante presentará un valor que se encontrará en una posición intermedia entre la que presenta el plastificante y la del PVC. En función de la relación PVC/plastificante, este valor de la transición vítrea se podrá desplazar, aproximándose a valores cercanos al del PVC con cantidades muy bajas de plastificante. La transición vítrea que presentan los plastisoles obtenidos con ésteres de ácidos grasos epoxidados se encuentra cercana a los $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Por tanto, se hace necesario contar con un equipo dotado de enfriador para poder alcanzar temperaturas menores a $0\text{ }^\circ\text{C}$. El programa térmico seleccionado para llevar a cabo el estudio calorimétrico ha consistido en realizar un ciclo de calentamiento desde $-40\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $25\text{ }^\circ\text{C}$ con rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, en atmósfera de aire.

En la Figura IV.24 se observan las curvas DSC correspondientes a la resina de PVC y al plastificante tipo I.

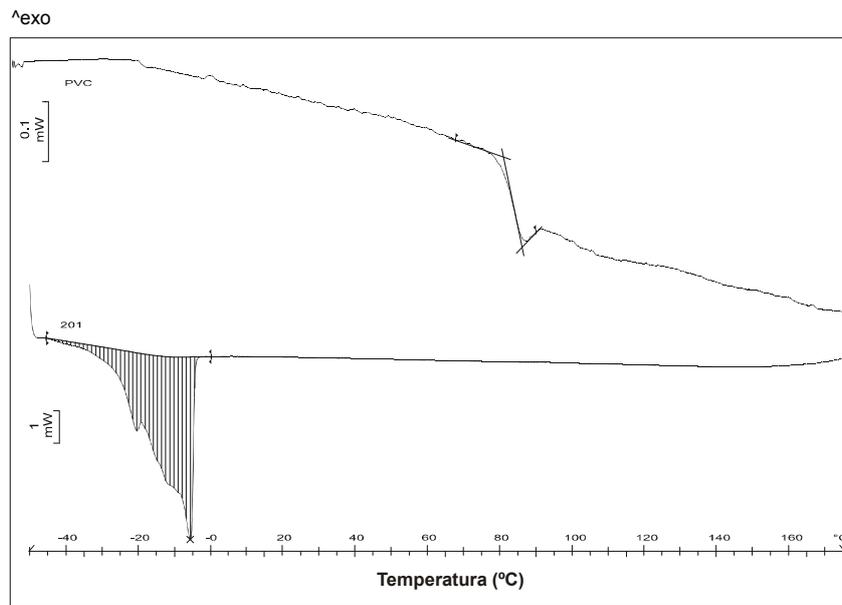


Figura IV.24.- Gráfico DSC del PVC Lacovyl y el plastificante tipo I.

El análisis térmico permite observar cómo el PVC sin plastificar muestra una transición vítrea cercana a los 81,5 °C, mientras que el plastificante tipo I presenta un pico endotérmico de fusión a una temperatura que se sitúa en torno a los -9,9 °C. Estos datos de partida permitirán interpretar los resultados de las series correspondientes a distintas condiciones de curado.

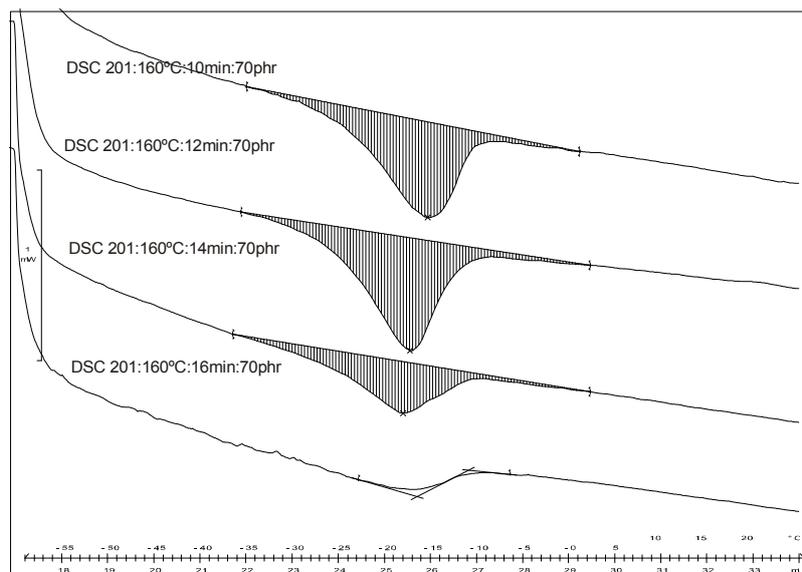


Figura IV.25.- Gráficos DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 160 °C.

A partir de los resultados calorimétricos obtenidos del análisis DSC del curado del plastisol con el plastificante tipo I, tenemos que con una temperatura de curado de 160°C observamos un comportamiento distinto en función del grado de curado del plastisol (Figura IV.25). En el caso del ciclo de calentamiento tenemos que la temperatura de curado es totalmente insuficiente para tiempos de curado menores de 14 min. Por ello aparece en el termograma un pico endotérmico, característico de procesos de fusión, que se corresponde, debido al rango de temperaturas donde aparece, con la parte de plastificante que no ha absorbido el polímero, y que al no completarse el curado, el plastificante y el PVC quedan formando dos fases distintas. Realizando un análisis de la evolución del pico endotérmico observamos como el área que encierra el pico de fusión decrece a medida que incrementamos el tiempo de curado. Esto es debido a que durante el proceso de curado, disminuye la parte del plastificante libre que queda al ser absorbido por el PVC. Por tanto, cuando el curado se completa, a partir de los 16 min, la fase observada es única, y el termograma presenta una T_g , sin pico endotérmico, puesto que el plastificante ha sido absorbido por el PVC formando una fase homogénea.

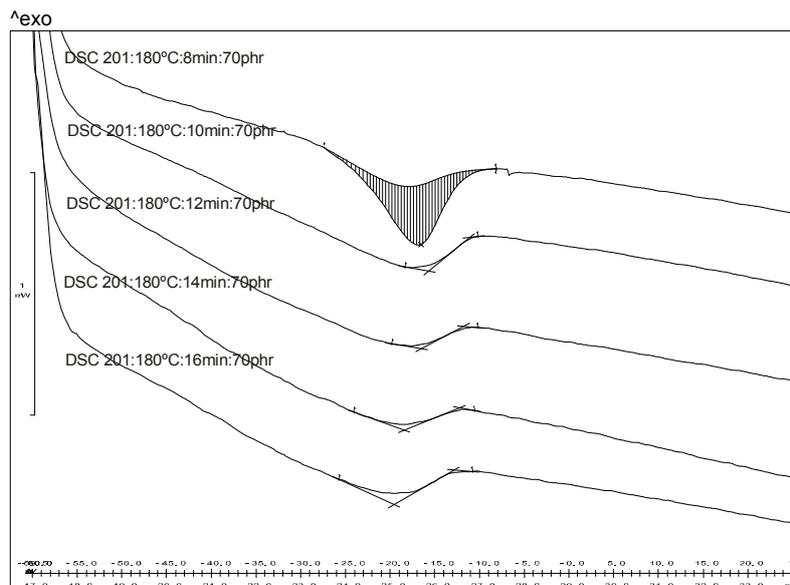


Figura IV.26.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 180 °C.

Cuando se aumenta la temperatura de curado hasta los 180 °C, (Figura IV.26) tenemos un comportamiento ligeramente distinto. Para tiempos de curado bajos, 8 minutos, observamos cómo se repite el fenómeno de la aparición de pico de endotérmico (evidencia de un curado insuficiente). Pero para tiempos de curado mayores, desaparece totalmente el pico de fusión, quedando visible únicamente la T_g del material. Hay que destacar que no se aprecian diferencias muy importantes en cuanto a la temperatura de transición vítrea.

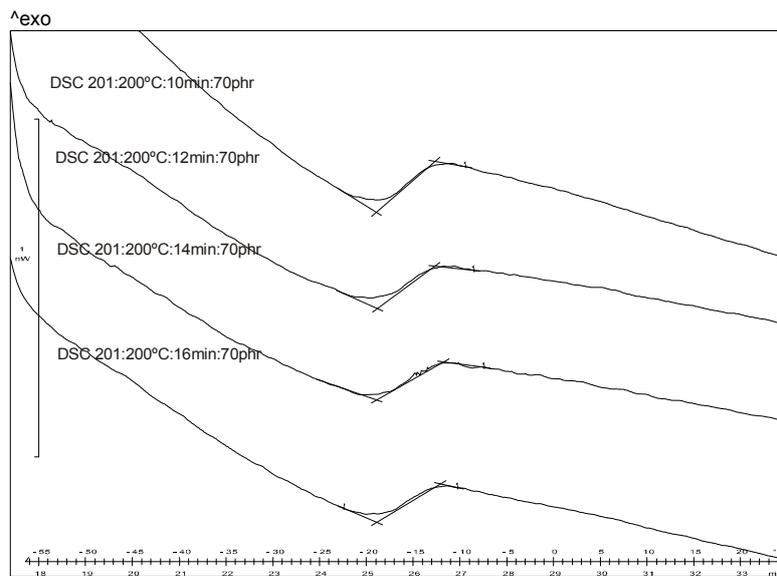


Figura IV.27.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 200 °C.

Con la temperatura de curado de 200 °C, ya no aparece ningún pico endotérmico, lo cual indica que a partir de esta temperatura, aún con tiempos pequeños (8 min), ya no existe cantidad de plastificante libre que presente esta propiedad térmica, lo cual es indicativo de que el curado ha tenido lugar de forma completa. Nuevamente apreciamos la temperatura de transición vítrea en torno a los -12 °C, no existiendo variaciones de significación en cuanto al desplazamiento a valores menores con la evolución del tiempo de curado.

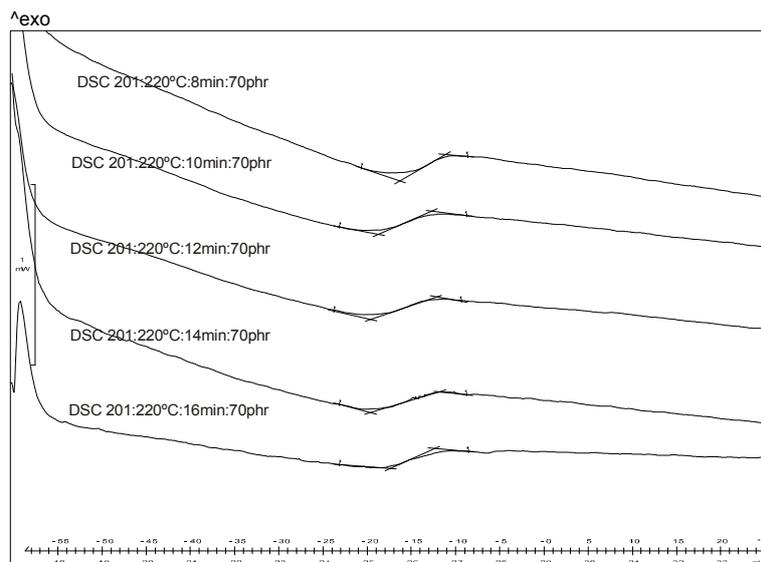


Figura IV.28. - Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 220°C.

Como podemos observar a la vista de la Figura IV.28, el comportamiento es prácticamente idéntico al caso anterior, sin diferencias demasiado significativas en lo que a temperatura de transición vítrea se refiere. Sin embargo, tal como se puede observar en la tabla resumen de resultado, la variación de la transición vítrea entre las muestras curadas a 160 °C y a 220 °C es más apreciable, estando la diferencia en el rango de -12 °C a -16 °C. A medida que el grado de curado es mayor, disminuye ligeramente la temperatura de transición vítrea del PVC, acercándose a la temperatura de fusión de los plastificantes.

Tabla IV.15.- Propiedades térmicas de los plastisoles formulados con el plastificante tipo I obtenidas mediante DSC.

Caracterización de la Tg del plastisol					Caracterización del plastificante libre			
Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Onset (°C)	Endset (°C)	Punto de inflexión (°C)	Integral norm, (J g ⁻¹)	Onset (°C)	Endset (°C)	Pico (°C)
160	8	-	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-11,6	-24,5	-10,3	-15,4
	12	-	-	-	-9,7	-25,6	-12,0	-17,3
	14	-	-	-	-5,4	-26,2	-11,5	-18,0
	16	-	-	-	-4,7	-30,5	-10,9	-18,6
180	8	-	-	-	-4,2	-23,1	-12,2	-16,6
	10	-15,7	-11,2	-12,5	-	-	-	-
	12	-16,6	-11,8	-13,6	-	-	-	-
	14	-18,5	-12,3	-14,8	-	-	-	-
	16	-19,6	-12,9	-14,7	-	-	-	-
200	8	-	-	-	-	-	-	-
	10	-18,9	-12,7	-16,1	-	-	-	-
	12	-18,9	-12,7	-16,0	-	-	-	-
	14	-18,9	-11,8	-15,3	-	-	-	-
	16	-18,9	-12,1	-16,1	-	-	-	-
220	8	-18,8	-12,7	-16,3	-	-	-	-
	10	-19,0	-11,6	-15,2	-	-	-	-
	12	-17,9	-11,9	-15,0	-	-	-	-
	14	-19,7	-11,8	-15,3	-	-	-	-
	16	-17,4	-12,5	-15,8	-	-	-	-

2.2.2. Caracterización térmica del sistema PVC/epoxiéster tipo II en función de los parámetros de curado.

Para el caso del plastificante tipo II, el comportamiento es similar al mostrado por el plastificante tipo II, presentando un pico endotérmico a los $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando se realiza el ensayo calorimétrico DSC al material sin mezclar, tal como podemos observar en la Figura IV.29. Dado que los plastificantes I y II presentan una estructura molecular similar, tenemos que su comportamiento térmico, en principio, no debe presentar importantes diferencias.

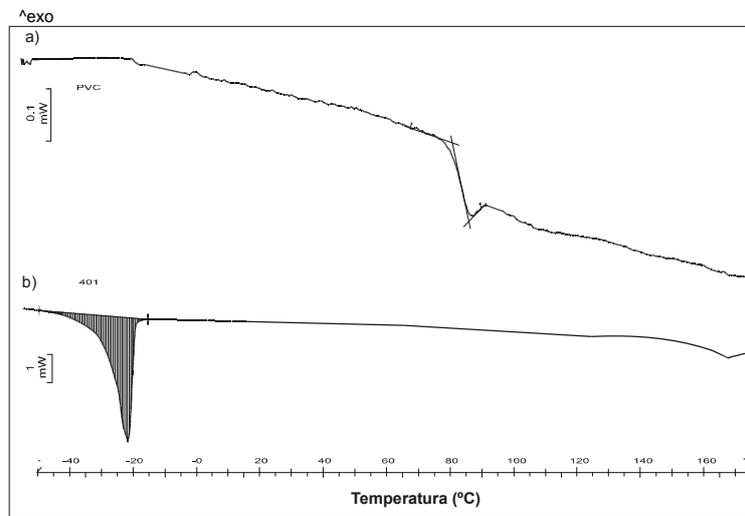


Figura IV.29.-Gráficos DSC del PVC Lacovyl y el plastificante tipo II.

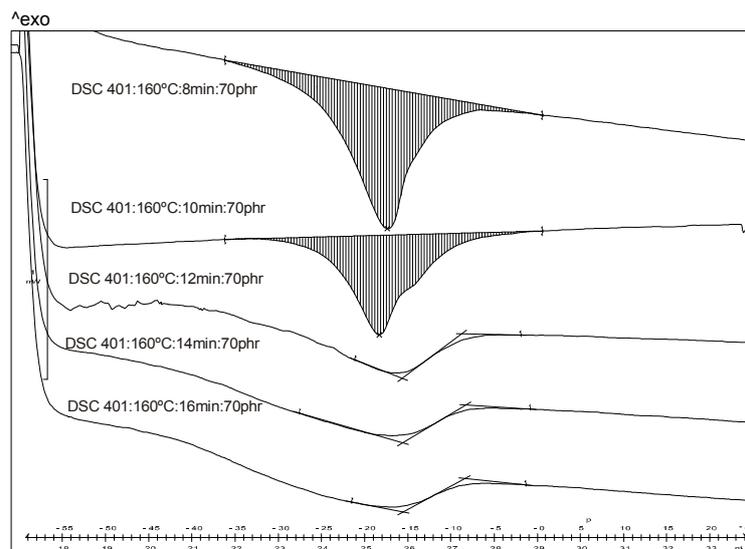


Figura IV.30.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sin embargo, y a diferencia de lo observado en el caso anterior para la temperatura de 160 °C (Figura IV.30), únicamente observamos los picos de fusión en los dos primeros tiempos de curado (8 y 10 min). Ello nos indica, a priori, que los plastisoles obtenidos con este plastificante curan con mayor facilidad que los obtenidos con el tipo I. Es decir, con idénticos programas de curado (tiempo y temperatura), la cantidad de remanente de plastificante libre en todos los casos es menor, lo cual nos indica que, al menos, ha sido absorbido por el plastificante, paso previo a producirse el correcto curado del material. En cuanto a las temperaturas de transición vítrea, no observamos diferencias de significación que indiquen tendencias o evoluciones.

En el caso de la temperatura de curado de 180 °C se observa un pico de fusión para un tiempo de curado de 8 min. Para tiempos de curado mayores no se observa ningún pico de fusión. La temperatura de transición vítrea, como en el caso anterior, no ofrece diferencias significativas para diferentes tiempos de curado.

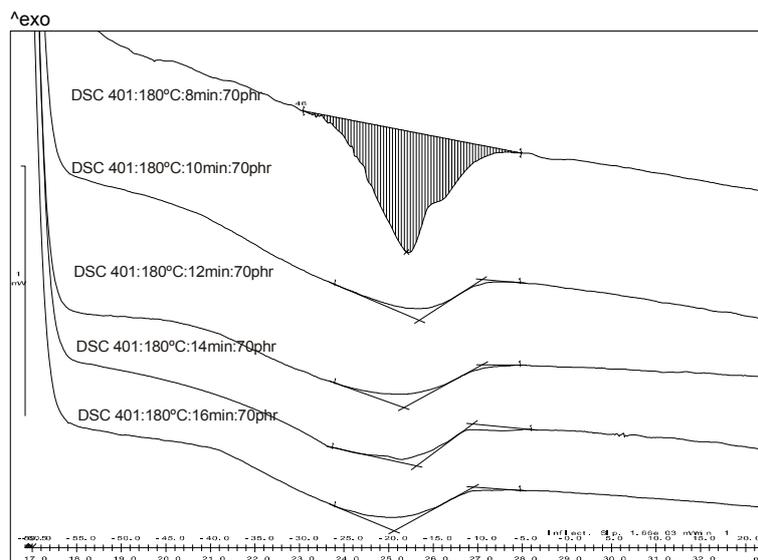


Figura IV.31.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 180 °C.

En lo referente a las temperaturas de curado de 200 °C y 220 °C no se aprecian ningún tipo de fusión ni diferencias significativas en las Tg para diferentes tiempos de curado (Figura IV.32 y Figura IV.33)

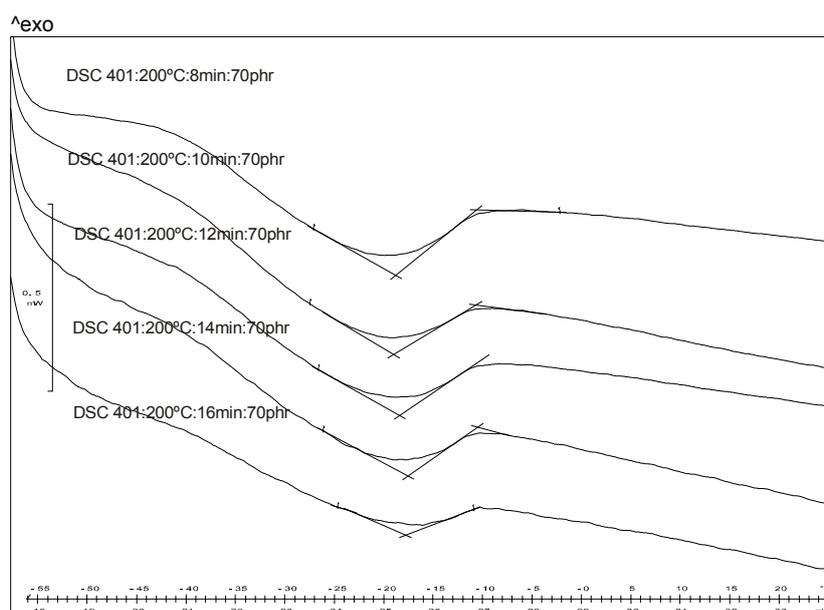


Figura IV.32.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 200 °C.

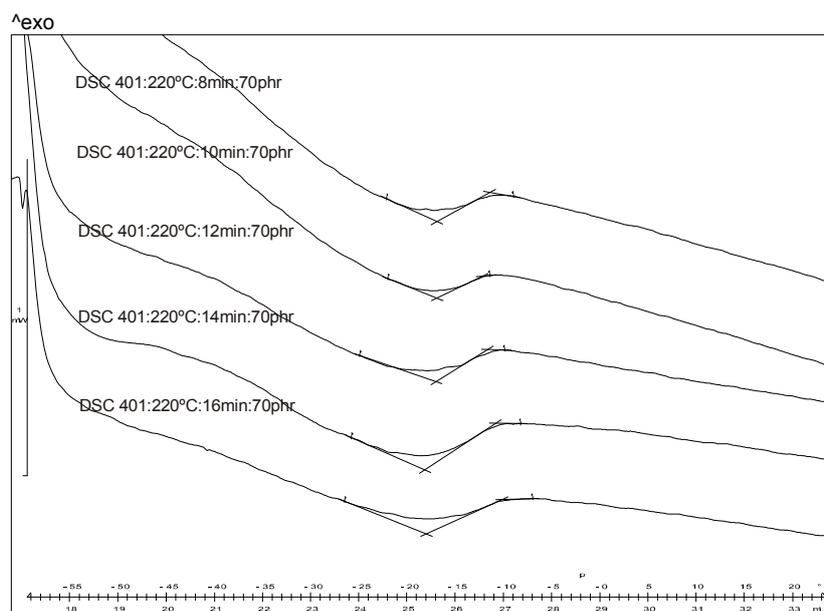


Figura IV.33.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 220° C.

Tabla IV.16.- Propiedades térmicas de los plastisoles formulados con el plastificante tipo II obtenidas mediante DSC.

Caracterización de la Tg del plastisol					Caracterización del plastificante libre			
Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Onset (°C)	Endset (°C)	Punto de inflexión (°C)	Integral norm, (J g ⁻¹)	Onset (°C)	Endset (°C)	Pico (°C)
160	8	-	-	-	-11,7	-25,1	-13,3	-17,4
	10	-	-	-	-7,2	-24,5	-13,3	-18,4
	12	-15,7	-8,8	-12,7	-	-	-	-
	14	-15,6	-8,4	-11,4	-	-	-	-
	16	-15,6	-8,5	-12,3	-	-	-	-
180	8	-	-	-	-8,0	-24,2	-13,4	-18,1
	10	-16,6	-9,6	-12,4	-	-	-	-
	12	-18,4	-9,6	-12,2	-	-	-	-
	14	-16,7	-10,7	-12,8	-	-	-	-
	16	-19,5	-10,6	-13,9	-	-	-	-
200	8	-18,8	-10,7	-13,1	-	-	-	-
	10	-19,0	-10,7	-13,3	-	-	-	-
	12	-18,5	-9,9	-12,4	-	-	-	-
	14	-17,6	-10,5	-12,0	-	-	-	-
	16	-23,4	-17,8	-13,0	-	-	-	-
220	8	-17,0	-11,5	-13,4	-	-	-	-
	10	-16,9	-12,2	-13,6	-	-	-	-
	12	-17,0	-11,7	-13,8	-	-	-	-
	14	-18,2	-10,8	-12,6	-	-	-	-
	16	-18,0	-10,2	-11,2	-	-	-	-

2.2.3. Caracterización térmica del sistema PVC/ELO en función de los parámetros de curado.

En el caso del aceite de linaza epoxidado, las transiciones térmicas no se observan con claridad, pues aparecen superpuestos varios efectos térmicos que provocan que resulte complejo observar tendencias, extraer conclusiones, así como determinar cuantitativamente parámetros térmicos.

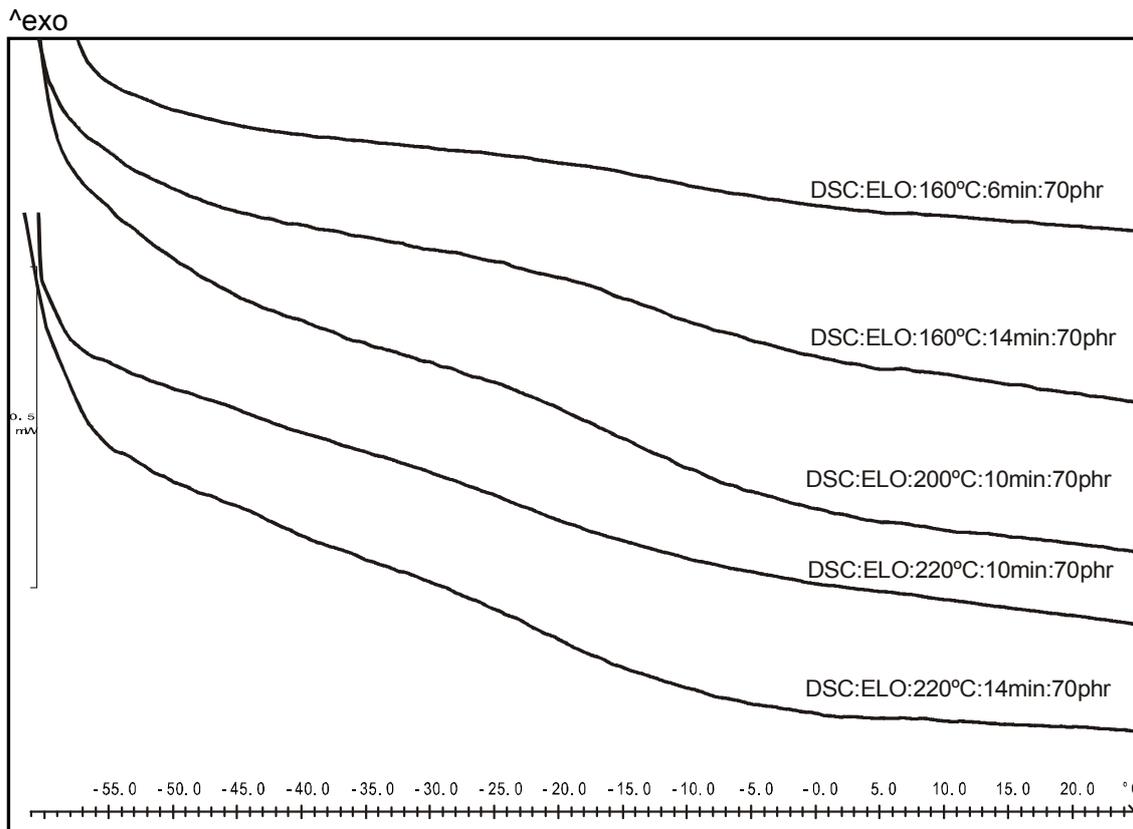


Figura IV.34.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante ELO con distintos tiempos y temperaturas de curado.

En la Figura IV.34, observamos cómo en el proceso de calentamiento del plastisol formulado con aceite de linaza epoxidado, no se aprecian diferencias significativas en las curvas calorimétricas con diferentes estados de curado. Si bien se pueden llegar a apreciar pequeños cambios en la línea base de los distintos plastisoles, no se pueden determinar con claridad temperaturas concretas de transiciones térmicas. Por tanto, podemos concluir que el análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido no permite evaluar el grado de curado de un plastisol formulado con el plastificante basado en aceite de linaza epoxidado.

2.3. Morfología de las superficies de fractura de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural en función de las condiciones de curado.

El examen e interpretación de las superficies de rotura o fractografía permite obtener información valiosa acerca de la naturaleza física del material así como de la morfología de sus partículas. Al producirse la rotura del material, la superficie de fractura se forma sobre un plano normal a la dirección de aplicación de cargas en tracción donde la fuerza local aplicada excede la resistencia local que ofrece el material. El crecimiento de la grieta responsable de la rotura, tiene lugar a lo largo de la trayectoria de menor resistencia a la rotura. Las características de la apariencia de las superficies de fractura es una función compleja por la interacción de muchos factores: temperatura a la cual se ha producido la rotura, propiedades del material, tiempo y temperatura de contorno, etc.

En el presente estudio correspondiente a los plastisoles vinílicos, tenemos una rotura dúctil, puesto que como se ha visto en el apartado anterior, el comportamiento del PVC plastificado se caracteriza por presentar valores altos y muy altos del alargamiento a la rotura. En cuanto al tipo de rotura dúctil, se caracteriza por ocurrir con alto grado de deformación plástica, lo que ocasiona cambios en la forma y distorsiones en la probeta. La principal causa de fractura en estos casos es el crecimiento de microgrietas.

En muchos polímeros, el inicio de la grieta está precedido por la formación de estas microgrietas o microfisuras. Geométricamente, una microfisura es un defecto similar a la grieta, pero con dimensiones mucho más pequeñas. Una vez iniciada la grieta empieza su crecimiento, durante el cual se van generando nuevas microfisuras que sufren una expansión de tipo fibrilar sufriendo una cierta deformación plástica. Cuando la grieta alcanza un cierto tamaño crítico, su avance tiene lugar de forma rápida y descontrolada, dando lugar a la rotura final. El origen de la rotura se localiza en puntos donde se producen las nucleaciones de las grietas. Estos puntos coinciden generalmente con la localización de la máxima carga aplicada o la mínima resistencia del material. Puede coincidir con defectos en la superficie de la probeta debidas al troquelado o pequeñas burbujas de aire ocluidas en el interior del material.

2.3.1. Estudio de las morfologías de las superficies de fractura en función de los parámetros de curado para plastisoles formulados con plastificante tipo I.

El análisis detallado de las siguientes micrografías permite estudiar la naturaleza de la estructura interna que adquiere el plastisol según las condiciones de tiempo y temperatura utilizadas en el proceso de curado, para el plastificante tipo I.

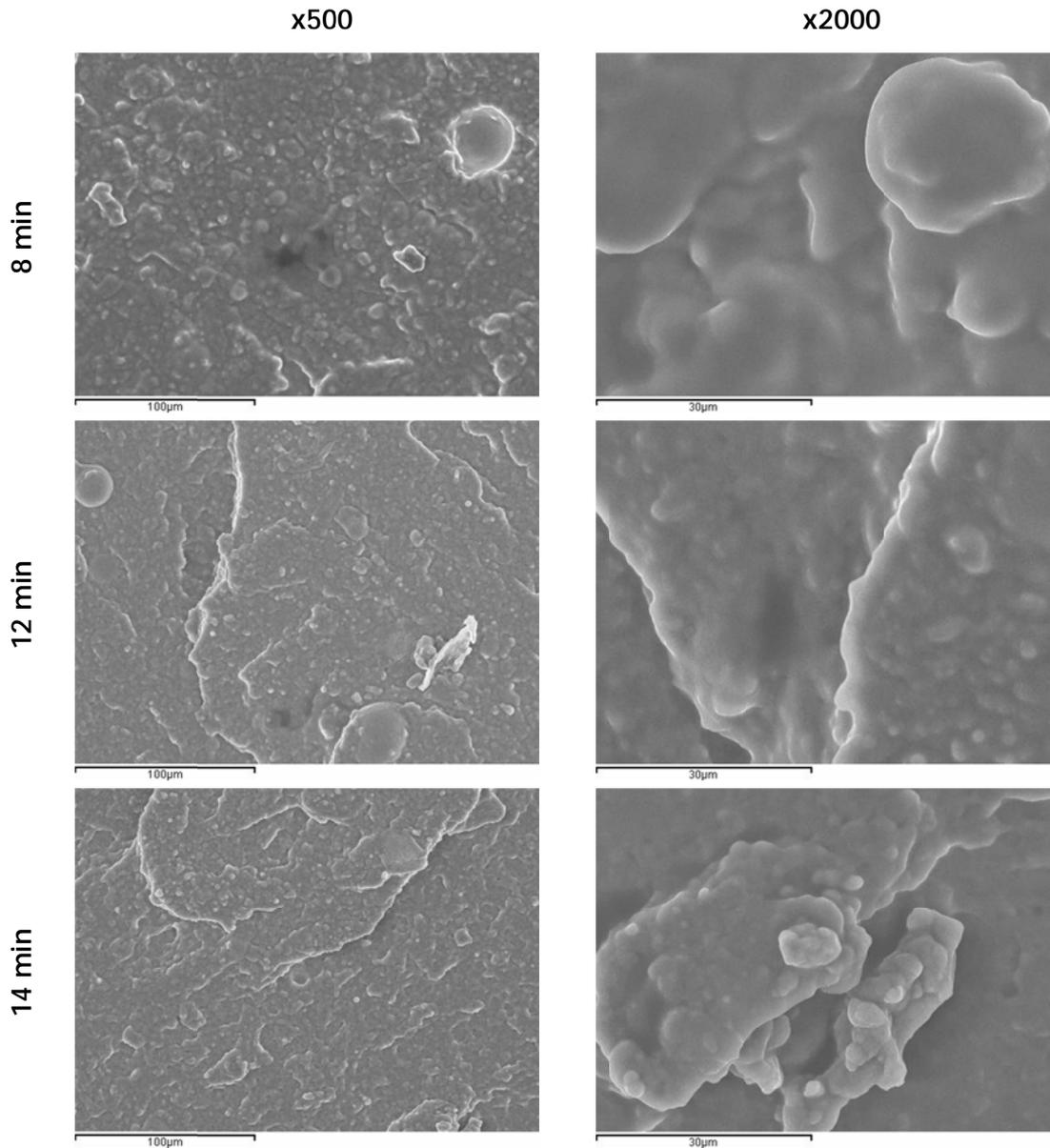


Figura IV.35.- Imágenes SEM de las superficies de fractura de plastisoles PVC formulados con plastificante tipo I curados a 160 °C.

x500

x2000

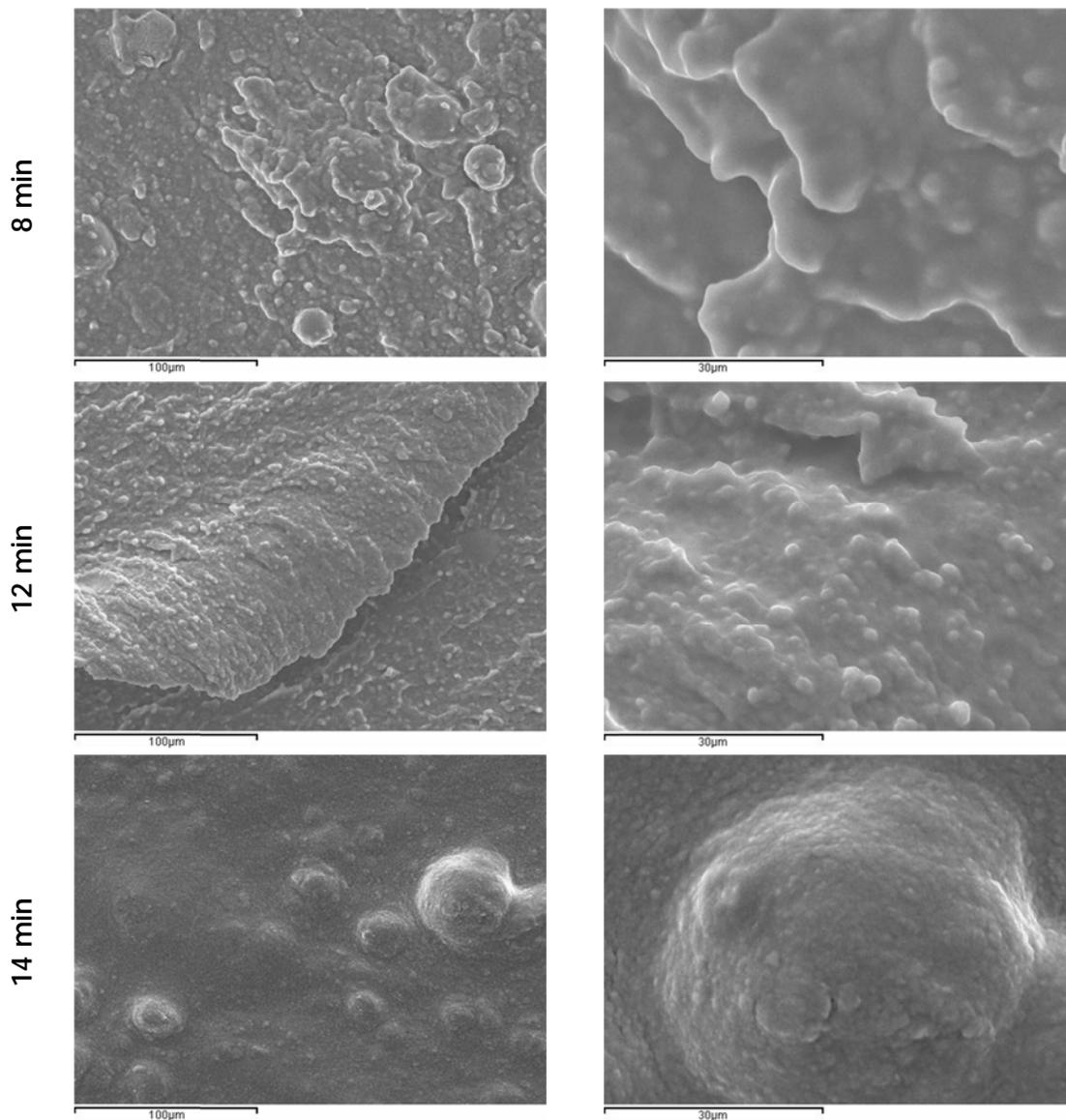


Figura IV.36.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles PVC formulados con plastificante tipo I curados a 180 °C.

En la Figura IV.35 se observan algunas imágenes representativas del aspecto superficial de la fractura por tracción, para la serie de plastisoles curados a 160 °C con distintos tiempos de procesado. La morfología de las superficies de rotura para los tres tiempos de curado elegidos se caracteriza por presentar un aspecto irregular, apreciándose zonas individuales más o menos redondeadas y de distintos tamaños. Estas partículas individuales corresponden a aglomeraciones o agregados de partículas de PVC. Hay que recordar que para estas bajas temperaturas de curado, el estudio calorimétrico ha puesto de manifiesto que todavía quedaba parte del plastificante libre, sin ser absorbido por las partículas de la resina de PVC, incluso con

altos tiempos de curado. La parte del plastificante absorbida, ha producido un efecto de hinchado de las partículas individuales de PVC, dando lugar a los agregados que se aprecian en las micrografías. Este mismo fenómeno de hinchado permite una cierta unión entre agregados, de manera que el plastisol presenta una consistencia de sólido, sin llegar a estar curado. Las partículas de agregados no presentan cohesión, por lo que la respuesta mecánica del plastisol en estas condiciones de curado es muy pobre, como se ha analizado en el punto 2 de este capítulo.

Las micrografías correspondientes a la serie de curado de 180 °C de temperatura y distintos tiempos de proceso, presenta un aspecto morfológico similar al descrito para la serie anterior, pero únicamente para bajos tiempos de curado. Con 8 min de curado a 180 °C, parte del plastificante ha sido absorbido por el PVC, provocando el hinchamiento de las partículas, que se distinguen de forma individual en la micrografía (Figura IV.36) pero no se ha producido el proceso de curado. Para 12 min, la morfología que presenta es distinta, se observan partículas de agregado menos definidas, como fundidas en la matriz continua del material. Se ha producido una completa disolución o solvatación del PVC en el plastificante, pero el proceso de curado todavía no se ha completado. Con mayor tiempo a esta temperatura, se funden las cristalitas de PVC apareciendo una morfología superficial más homogénea, pero todavía se pueden distinguir algunas partículas individuales de agregado. Este estado es indicativo de que el proceso de curado no se ha completado, pero la estructura más homogénea es la responsable de la buena respuesta mecánica del plastisol debido a la cohesión interna que adquiere el material en estas condiciones de curado.

Las morfologías de las superficies de fractura a tracción correspondientes a 220 °C de temperatura de curado y 8 minutos, muestran la morfología típica de procesos de curado no completados: estructura irregular, sin homogeneidad y partículas de agregados parcialmente fundidas, tal como vemos en la Figura IV.37. Esta estructura interna del plastisol justifica las bajas características mecánicas que presentaba este material y que se han estudiado con anterioridad. Al aumentar el tiempo de curado a 12 min, las altas temperaturas de calentamiento han permitido la total fusión de las microcristalitas del PVC, después de disolverse totalmente en el plastificante. Por lo que la micrografía correspondiente se caracteriza por presentar un aspecto homogéneo, liso y uniforme. Hay que destacar la presencia de “hilos” o “bandas” producidas durante la marcada deformación plástica del material previa a la rotura. No hay que olvidar que en este estado de curado, el material presenta un alargamiento a la rotura de aproximadamente un 250 %. Para 14 min de curado a estas temperaturas sobre la superficie homogénea del material matriz, se observa claramente la formación de importantes y numerosas microfisuras de formas alargadas. Estas microfisuras son las responsables de la fragilización que se aprecia en la respuesta mecánica del plastisol obtenido con estas condiciones de curado. Hay que tener en cuenta que la formación de estas microfisuras bajo la acción de tensiones externas es debida al estado de degradación térmica que sufren los plastisoles vinílicos por el efecto de las

altas temperaturas de procesado y/o los elevados tiempos de exposición a altas temperaturas.

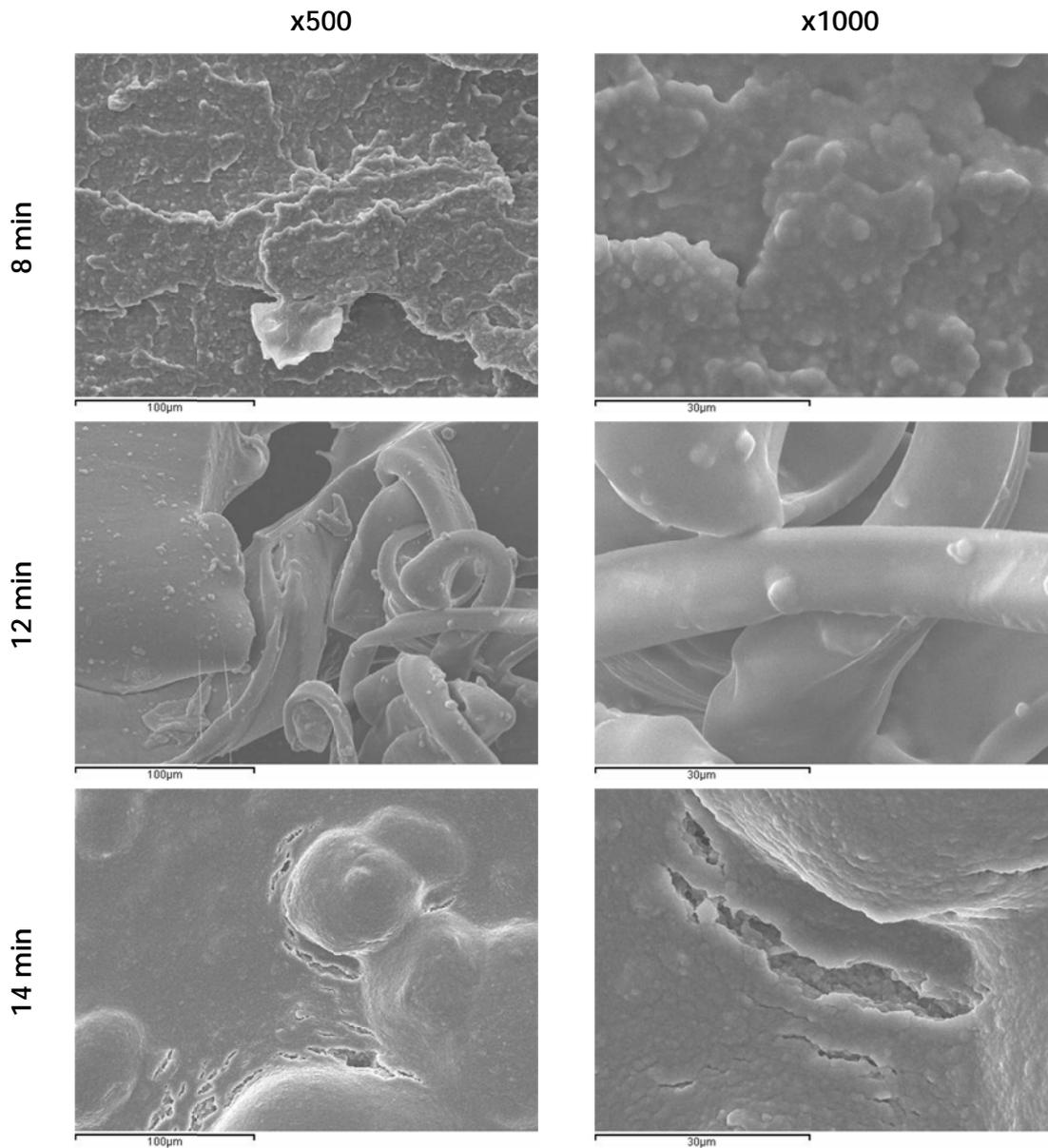


Figura IV.37.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo I curados a 220 °C.

A la vista de las imágenes podemos establecer un rango óptimo de temperatura y tiempos de curado, que son en este caso los que no aparecen gránulos (curado insuficiente) y que a su vez no tienen signos de degradación, serían en este caso la temperatura de 200 °C con 10 y 12 min, y la temperatura de 220 °C con 8 y 10 min. La

presencia de roturas filamentosas son las que indican un curado óptimo a la vez que no presentan degradación por temperatura.

2.3.2. Estudio de las morfologías de las superficies de fractura en función de los parámetros de curado para plastisoles formulados con plastificante tipo II.

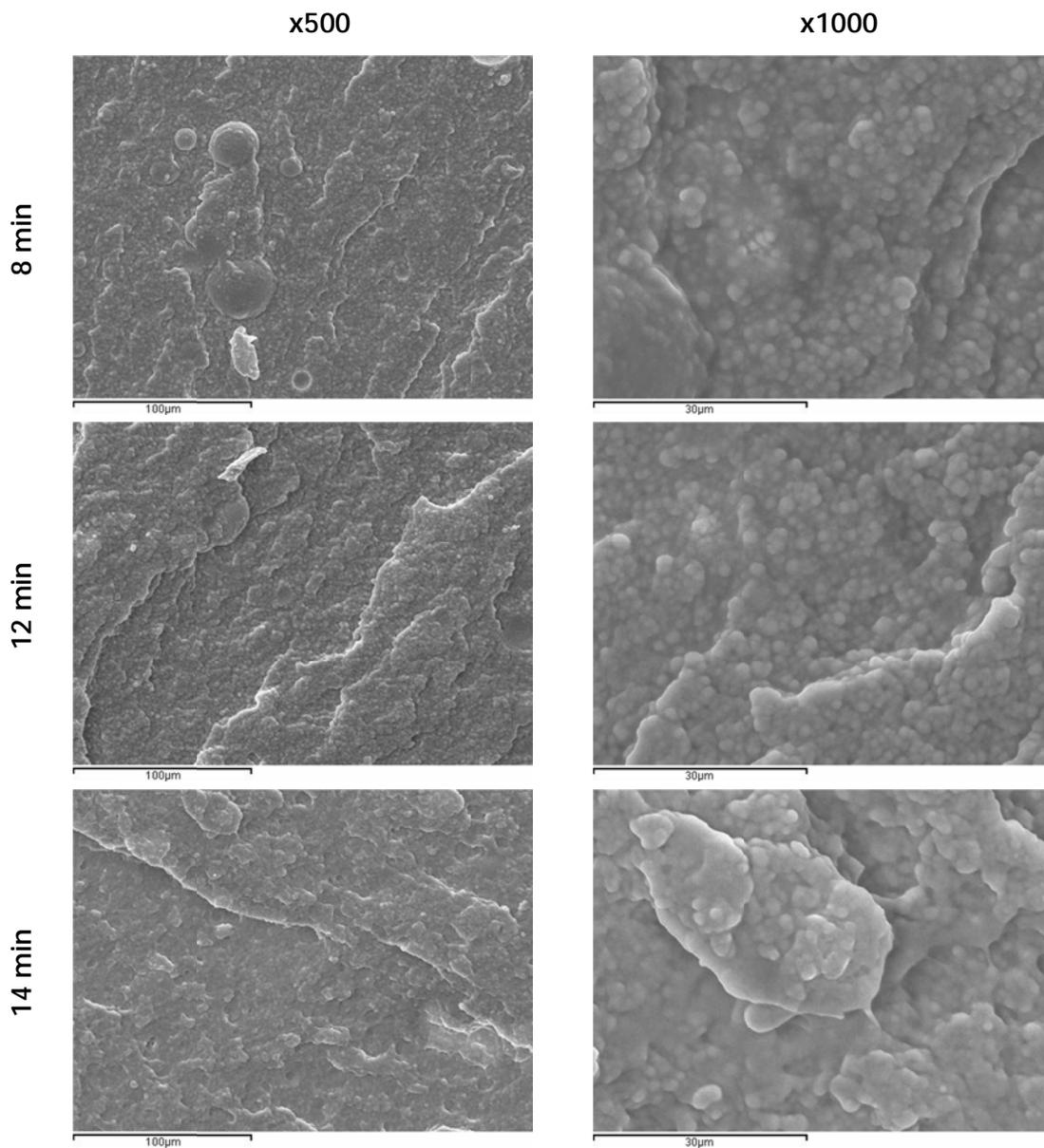


Figura IV.38.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo II curados a 160 °C.

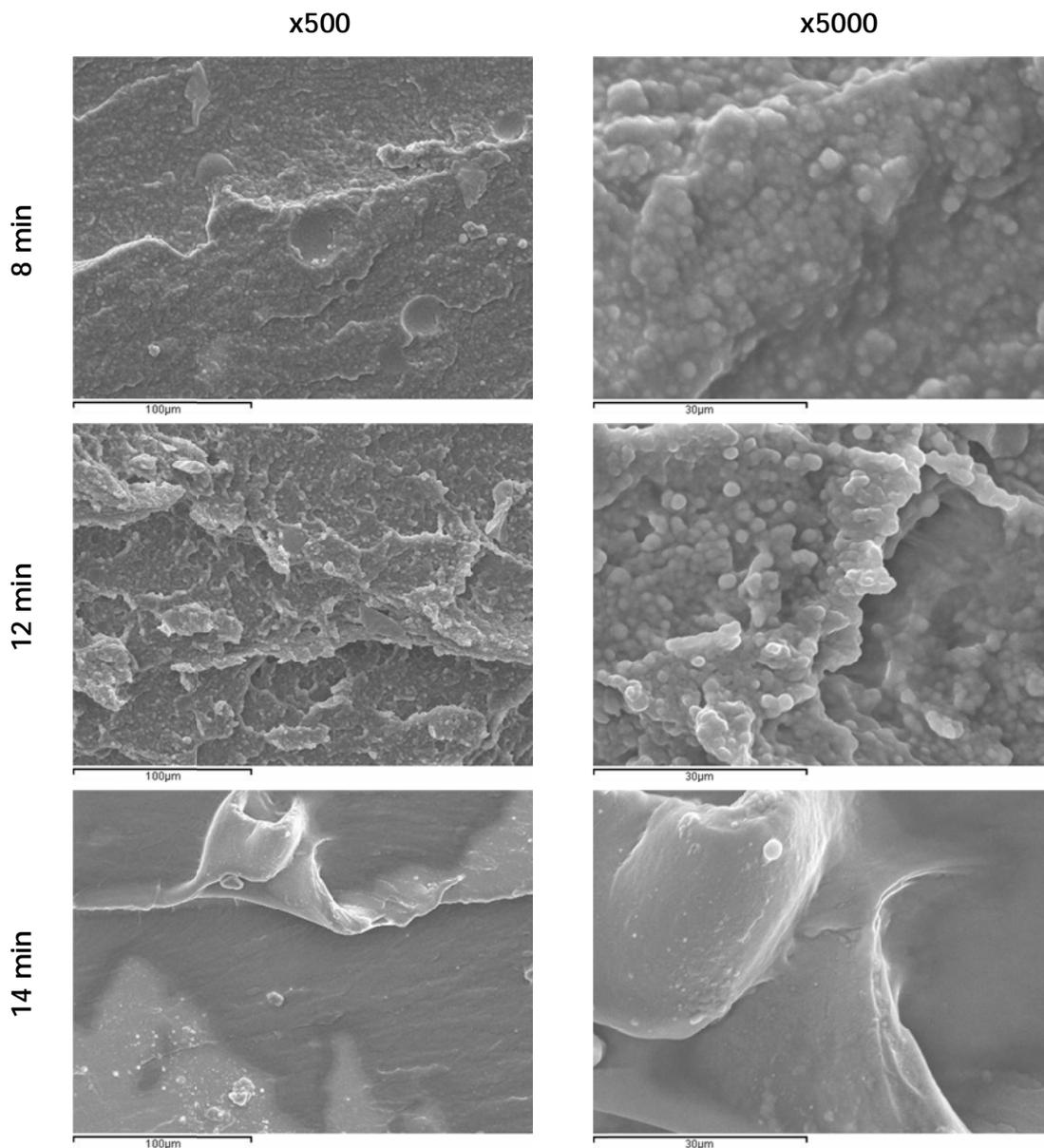


Figura IV.39.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo II curados a 180 °C.

En la Figura IV.38 se observan algunas imágenes representativas del aspecto superficial de la fractura por tracción para la serie de plastisoles con plastificante tipo II, curados a 160 °C con distintos tiempos de procesado. En todas las micrografías, con distintos tiempos de curado es posible distinguir aglomerados de partículas individuales hinchadas de PVC. Como se ha comentado en el caso anterior, esta presencia de partículas individuales visibles es indicativa de un curado del todo insuficiente del material. Únicamente ha tenido lugar una absorción del plastificante por parte de las partículas de PVC, lo cual provoca su hinchamiento. Este hinchamiento provoca una aglomeración de partículas que le confiere cierta

consistencia sólida. Sin embargo, la temperatura y los tiempos empleados no son suficientes para lograr fundir el PVC y obtener una total homogeneidad en el material. Cuando se aumenta la temperatura de curado hasta 180 °C de temperatura con distintos tiempos de proceso (Figura IV.39), se hacen evidentes algunas diferencias con respecto al caso anterior. Tanto para el tiempo de curado de 8 min como para el tiempo de curado 12 min, el aspecto y la aparición de partículas hinchadas es muy similar a la observada en el caso anterior con una temperatura de curado de 160 °C. Sin embargo, cuando se incrementa el tiempo de curado hasta los 14 min, el aspecto mostrado de la superficie de fractura cambia radicalmente. Han empezado a desaparecer las partículas hinchadas, con lo que la apariencia es la de un sólido homogéneo. En este caso, un mayor tiempo de exposición a la temperatura de 180 °C permite que las cristalitas de PVC puedan fundirse y unirse unas con otras formando este sólido que no presenta heterogeneidades.

Cuando se aumenta el tiempo de curado hasta los 220 °C, tal como vemos en la Figura IV.40, es posible distinguir hasta 3 estructuras diferentes para los distintos tiempos de curado. El tiempo de curado de 8 min vuelve a ser insuficiente, lo cual es fácilmente observable de nuevo con la aparición de partículas individuales hinchadas. Esta estructura interna del plastisol justifica las bajas características mecánicas que presentaba este material y que se han estudiado con anterioridad.

Al aumentar el tiempo de curado a 12 min, el tiempo de permanencia es suficiente para permitir la fusión del PVC, consiguiendo un sólido homogéneo con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, cuando el tiempo de curado es excesivo, el aspecto de la superficie muestra la presencia de algunas grietas o microfisuras. Estas microfisuras son las responsables de la fragilización que se aprecia en la respuesta mecánica del plastisol obtenido con estas condiciones de curado. Hay que tener en cuenta que la formación de estas microfisuras bajo la acción de tensiones externas es debida al estado de degradación térmica que sufren los plastisoles vinílicos por el efecto de las altas temperaturas de procesado y/o los elevados tiempos de exposición a altas temperaturas.

Atendiendo a la morfología de las superficies de fractura, podemos establecer un rango óptimo de temperatura y tiempos de curado, que son en este caso los que no aparecen gránulos (curado insuficiente) y que a su vez no tienen signos de degradación, serían en este caso la temperatura de 200 °C con 10 y 12 min, y la temperatura de 220° C con 8 y 10 min. La presencia de roturas filamentosas son las que indican un curado óptimo a la vez que no presentan degradación por temperatura.

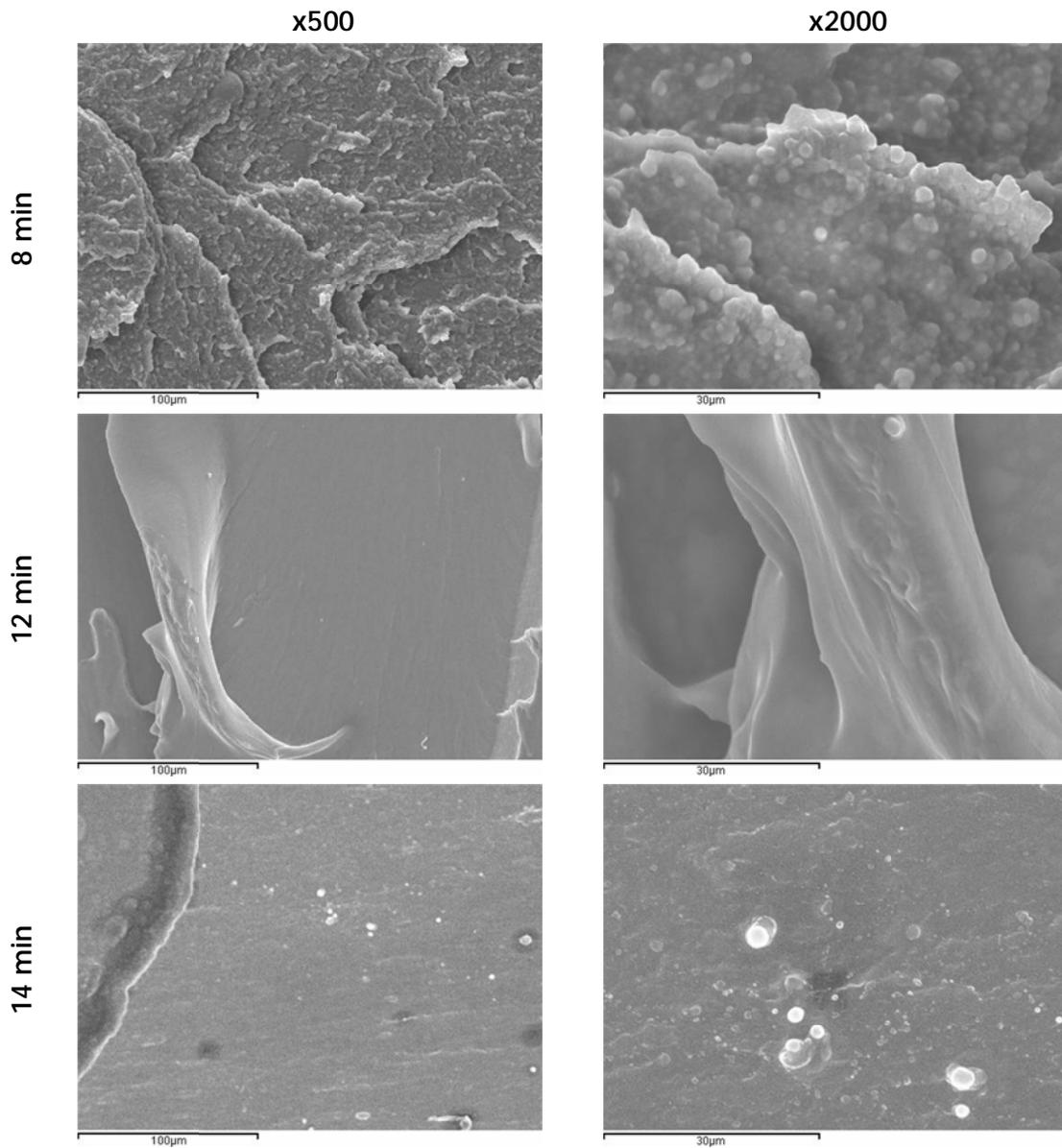


Figura IV.40.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo II curados a 220 °C.

2.3.3. Estudio de las morfologías de las superficies de fractura en función de los parámetros de curado para plastisoles con aceite de linaza epoxidado (ELO)

Observando las imágenes SEM de la fractura de los plastisoles curados a 160 °C (Figura IV.43), podemos ver como aparecen gránulos en la superficie de rotura. Cuando incrementamos los aumentos hasta 2000 aumentos, se pueden distinguir estos gránulos con mayor facilidad. La diferencia de morfología entre varios tiempos de curado es prácticamente inapreciable, visualizándose en todas las imágenes la presencia de estos granos, que se forman debido al incremento de la temperatura de la masa producida durante el proceso de curado. Se produce, en primer término una penetración del plastificante en las partículas del polímero, lo cual causa un hinchamiento de las mismas, que provoca la apreciación de dichos gránulos. Ello es indicativo de un pobre curado, ya que si el curado hubiera sido el adecuado, después del hinchamiento se hubiera producido una completa disolución del polímero en el plastificante formando un sólido homogéneo (proceso de solvatación), y no aparecerían para nada estos granos o grumos.

Cuando aumentamos la temperatura de curado hasta los 200 °C (Figura IV.42), observamos diferencias claramente apreciables con respecto a las imágenes obtenidas anteriormente con menores temperaturas de curado. Para tiempos de curado cortos, 8 min, aún siguen apareciendo zonas granulares, aunque en menor proporción que los aparecidos para 160 °C. Sin embargo, con tiempos de curado mayores, a partir de 10 minutos, el polímero está totalmente disuelto en el plastificante, con lo que se ha formado un sólido perfectamente homogéneo. La superficie de rotura empieza a presentar crestas y bordes propios de la respuesta mecánica plástica del material. Aumentando el tiempo de curado hasta los 14 min, el sólido adquiere una apariencia más homogénea y las crestas y picos de fractura de pequeño tamaño observadas en el caso anterior, se convierten en grandes superficies de rotura plástica del material, indicativo de la respuesta mecánica plástica del material.

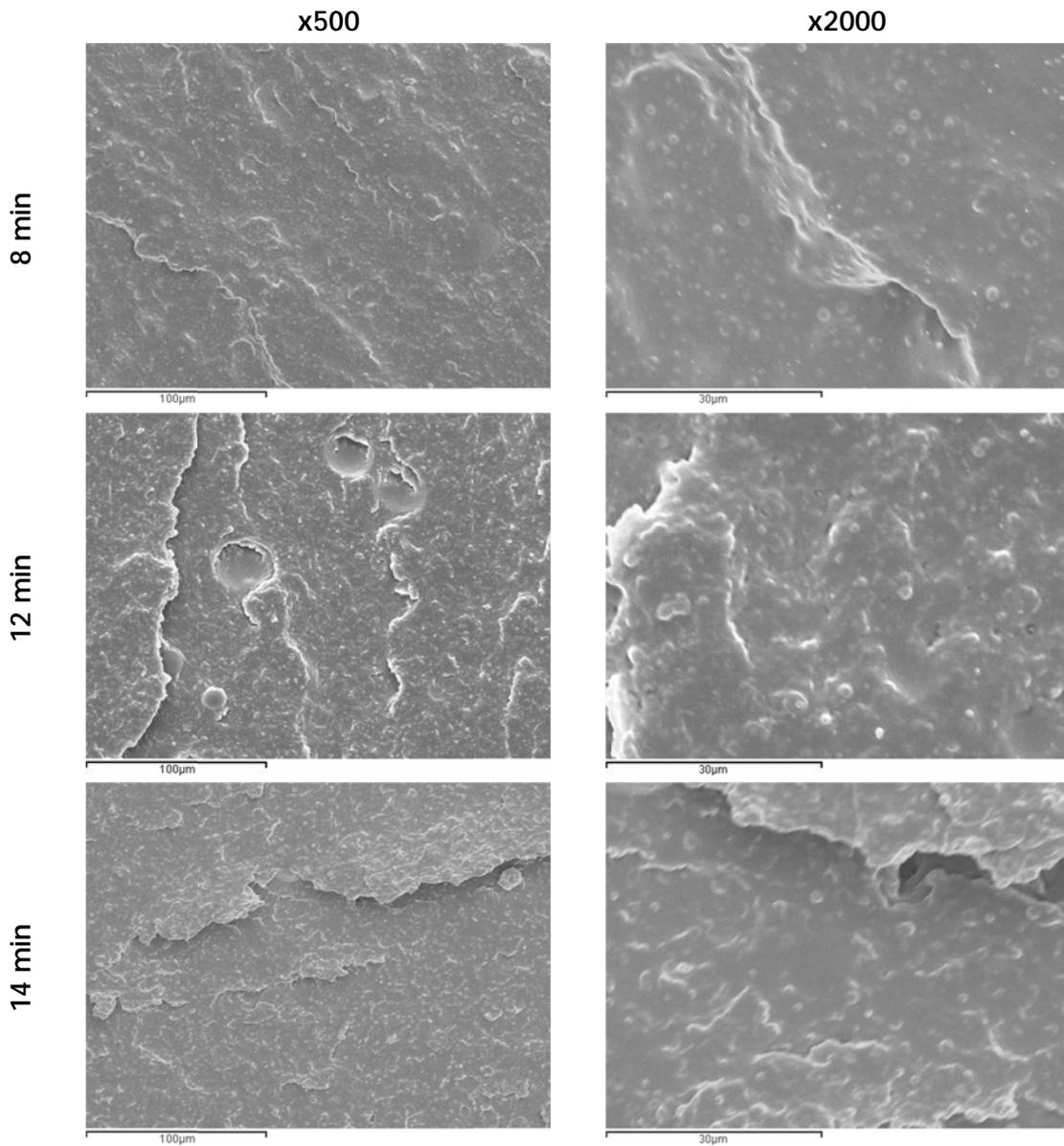


Figura IV.41.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante ELO curados a 160 °C.

Cuando la temperatura de curado se incrementa hasta 220 °C (Figura IV.43), somos capaces de diferenciar la aparición de gran número de crestas con tiempos de curado pequeños, de 8 min. En este caso, con 8 minutos ya no aparecen gránulos o agregados, indicativos del mal curado del material, por tanto, el curado durante 8 minutos ya es aceptable para esta temperatura.

De la misma forma que ocurría en el caso anterior, al aumentar el tiempo hasta 10 min, lo que podemos observar es cómo la superficie es más homogénea y la fractura se ha producido de una manera distinta, en planos paralelos. La diferencia entre los tiempos de curado de 10 y 14 minutos es prácticamente inapreciable, lo cual nos indica que el grado de curado en ambas condiciones es similar, obteniendo unas respuestas mecánicas adecuadas.

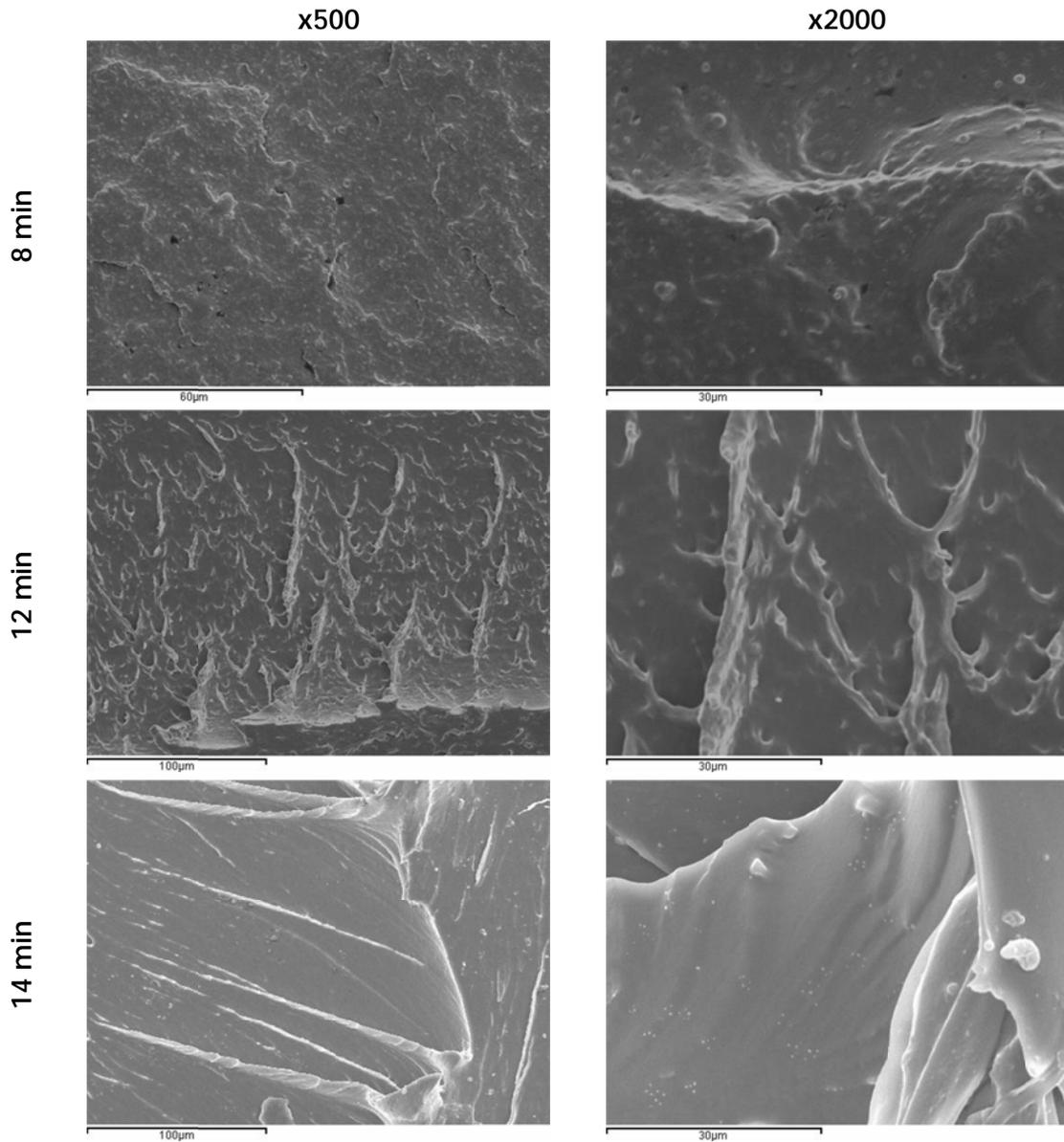


Figura IV.42.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante ELO curados a 200 °C.

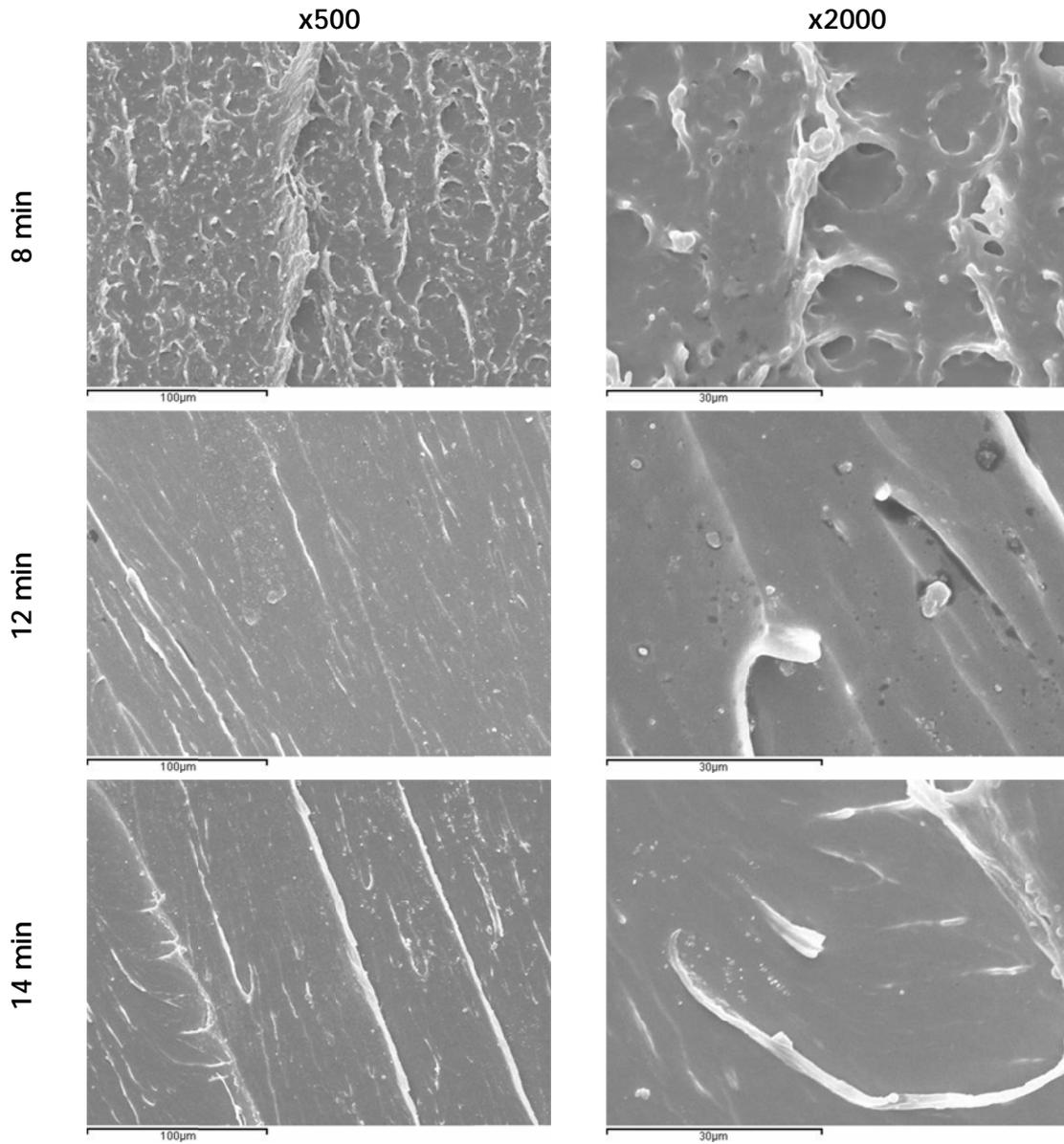


Figura IV.43.-Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante ELO curados a 220 °C.

2.4. Variación del color de las placas de plastisoles vinílicos con plastificantes de ácidos grasos en función de los parámetros de curado: colorimetría.

2.4.1. Análisis macroscópico en función de los parámetro de curado de los plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo I.

El curado es un proceso crítico en los plastisoles vinílicos ya que la forma en que se lleva a cabo puede condicionar en gran medida las prestaciones mecánicas de éstos, tal y como hemos comentado anteriormente cuando se ha evaluado el comportamiento mecánico de los plastisoles con distintos tiempos y temperaturas de curado. El curado de una pasta de PVC requiere el aporte de calor durante un determinado rango de tiempo, de ahí que las variables que definen el proceso sean la temperatura y el tiempo de curado. Es de vital importancia, por tanto, encontrar un equilibrio óptimo entre temperatura y tiempo para obtener el material con las máximas prestaciones y sin degradación. Lo ideal, desde el punto de vista industrial es el empleo de temperaturas elevadas para acelerar el proceso o incrementar la productividad, pero un exceso de temperatura conduce al “quemado” de las piezas, por lo tanto, el proceso de curado requiere un equilibrio entre temperaturas y tiempos para alcanzar las propiedades óptimas, de tal manera que es imposible desligarlas.

Los efectos del curado en diferentes condiciones se pueden apreciar mediante la caracterización de las muestras con diferentes técnicas y ensayos. Una de las formas más sencillas de evaluar los efectos del curado es mediante el estudio visual, ya que permite apreciar, a simple vista, tanto los efectos de un curado incompleto (color blanco de la muestra) como la posible degradación térmica ocasionada por una sobreexposición térmica (color rojizo u opacidad de la muestra).

Las pastas que no han completado el curado (por falta de temperatura y/o tiempo) muestran una coloración blanca intensa, ya que la diferencia de índices de refracción entre el material curado, la resina y el plastificante sin curar, provoca una dispersión de luz que conduce a esta coloración.

Si las condiciones de curado mejoran, el aspecto visual de la muestra cambia de manera considerable, adquiriendo las placas una mayor transparencia. El curado óptimo y, en consecuencia, las mejores prestaciones se consiguen en la muestra que presenta mayor transparencia, es decir, se ha producido un curado completo, y además no se ha iniciado el proceso de degradación que vuelve opaco el material. Sin embargo, y de manera contraria a lo que sucede con otros plastificantes con ftalatos,

totalmente transparentes, ambos ésteres de ácidos grasos (plastificantes tipo I y tipo II) tienen un color amarillento. Ello provoca que cuando el plastisol se hace translúcido, queda un cierto tono amarillento. El aspecto estético es uno de los mayores problemas con el que se enfrentan estos plastificantes a la hora de ser utilizado en algunos sectores, pues este aspecto amarillento produce una idea subjetiva de material degradado, algo que no se corresponde en absoluto con la realidad pero que provoca reticencias en su uso industrial.

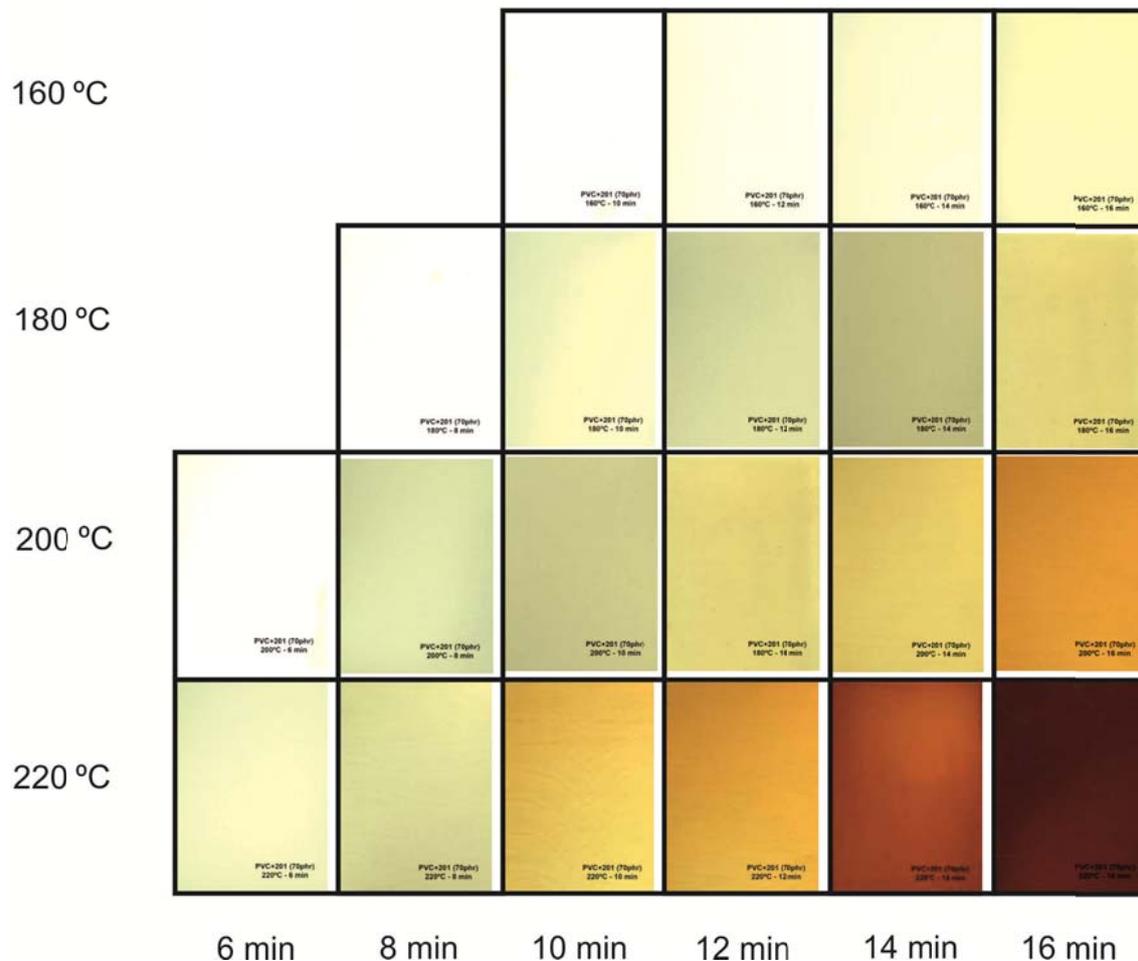


Figura IV.44.- Gráfico de evolución de color de las imágenes de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.

La Figura IV.44 muestra la variación de tonalidad de color que se obtiene para plastisoles curados con distintas condiciones de tiempo y temperatura, adicionado con el plastificante tipo I. En esta matriz se observa comparativamente cómo las bajas temperaturas de curado (160 °C), se caracterizan por presentar un color blanco opaco para bajos tiempos de curado, indicativos de la falta de curado del plastisol, y que

anteriormente se ha comprobado que se caracterizaba por presentar muy pobre comportamiento mecánico, y que en el análisis calorimétrico presentaba plastificante libre sin reaccionar con la resina del PVC.

A esta misma temperatura y con tiempos altos de procesado, el material va adquiriendo cierta transparencia, indicativa de que el proceso de absorción del plastificante se ha iniciado, pero no se ha completado, lo que se corresponde con características mecánicas del material muy bajas.

Para la temperatura de curado de 180 °C, este proceso tiene lugar de la misma forma, pero la mayor temperatura favorece que la absorción de plastificante y el proceso de gelificación y curado, aparezcan para rangos de tiempos inferiores. Por este motivo, para bajos tiempos de procesado (8 min) aparece color blanco opaco en la placa, que pasa a adquirir mayor transparencia con tiempos mayores (10-14 min), adquiriendo la tonalidad amarilla del plastificante para tiempos de procesado de 16 min, indicativo de la absorción de plastificante, y como se ha visto en el desarrollo de apartados anteriores, se corresponde con muy buenas características mecánicas del plastisol.

Mayor temperatura de curado (200 °C), favorece el mismo proceso anterior. En la matriz de color, se observa el estado de no-curado para muy bajo tiempo de procesado (6 min), mientras que el color amarillo de la buena absorción del plastificante tiene lugar con tiempos de 12-14 min, caracterizado por una buena respuesta mecánica del plastisol.

Con temperaturas de curado de 220 °C, los bajos tiempos de curado (6-8 min), ya presentan cierta transparencia con tonalidades blancas, indicativas de que el proceso de gelificación/curado ya se ha iniciado, y se optimiza con 10 min de procesado, adquiriendo tonalidades amarillas. Tiempos de curado superiores dan lugar a un oscurecimiento en la tonalidad de color del plastisol pasando a colores rojizos y/o marrones, indicativos del estado de degradación térmica del material y ocasionados por las extremas condiciones del proceso de curado, que efectivamente producen una importante fragilización de su respuesta mecánica como se ha visto en el primer apartado.

Esta comparativa de aspecto visual pone de manifiesto la influencia del estado de curado de la muestra con el color o tonalidad que adquiere la misma para cada condición de curado realizadas experimentalmente. Para poder evaluar este fenómeno de forma más objetiva hay que cuantificar de forma exacta las características de color anteriormente descritas, por lo que resulta imprescindible utilizar técnicas de espectrofotometría colorimétrica como herramienta de medición exacta de estas variaciones de color observadas, mediante las coordenadas colorimétricas (a^* y b^*) y la Luminancia L^* .

2.4.2. Análisis macroscópico en función de los parámetro de curado de los plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo II .

Como podemos apreciar en Figura IV.45, la gama de colores obtenida con los distintos tiempos y temperaturas para los plastisoles formulados con el plastificante tipo II es muy similar al que presenta los plastisoles formulados con plastificante tipo I.

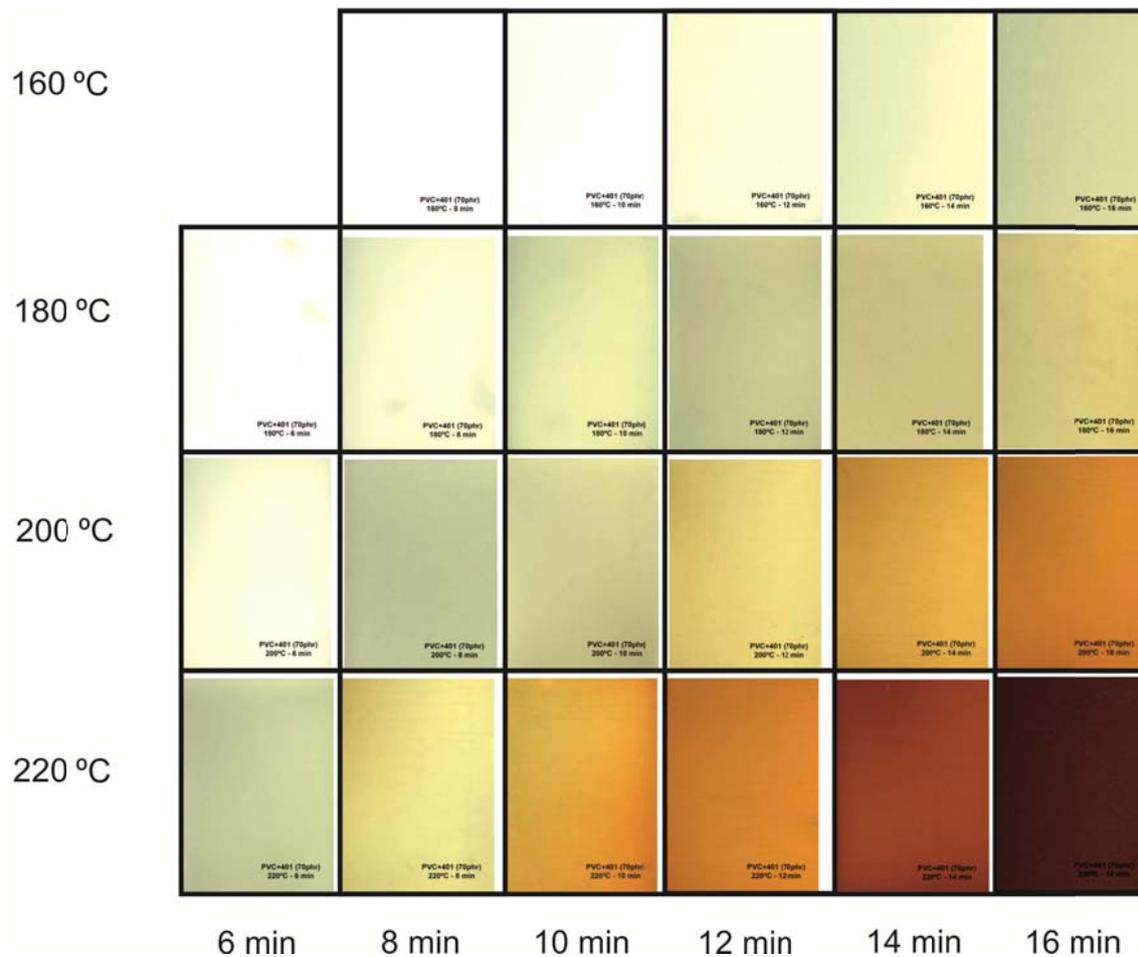


Figura IV.45.- Gráfico de evolución de color de las imágenes de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.

Volvemos a observar cómo para tiempos de curado cortos y temperaturas bajas la coloración observada es de tono blanquecino. Tal como se ha explicado anteriormente, el color blanquecino se corresponde al propio del polvo de PVC, que ha absorbido el plastificante, se ha hinchado, y ha llegado a formar una masa sólida y aparentemente homogénea. Sin embargo, la fusión total del PVC no ha tenido lugar de forma completa. En el caso de los plastisoles curados a 160 °C, todos presentan esta

coloración blanca pálida, que va oscureciendo a medida que se incrementa el tiempo de curado.

Para el caso de los plastisoles curados a 180 °C formulados con plastificante tipo II, tenemos que para tiempos bajos de curado, el material polimérico obtenido presenta una coloración blanca. Esta tonalidad se va oscureciendo, amarilleando y adquiriendo cierta transparencia cuando se va aumentando de manera progresiva el tiempo de curado. En este sentido, con tiempos de curado de 16 min, llega a mostrar un cierto tono amarillento y con un pequeño grado de transparencia. Aumentando la temperatura hasta los 200 °C, se observa nuevamente que para tiempos bajos (6, 8, 10 min) el curado es del todo insuficiente, pero sin embargo, a partir de los 12 min ya se aprecia un color amarillento, que se va haciendo más intenso y rojizo cuanto más se aumenta el tiempo de curado. Por último, a 220 °C únicamente se aprecia el color blanquecino propio de un curado del todo insuficiente con tiempos de 6 min. A partir de 8 min, el color amarillo se hace visible de manera notable, tendiendo como en el caso anterior a un color amarillo más intenso y rojizo. En este caso, para tiempos elevados, 14 min, la coloración pasa a ser de un tono totalmente rojizo, convirtiéndose en un tono rojo oscuro e intenso cuando el tiempo de curado y exposición al calor del plastisol es de 16 min a 220 °C.

2.4.3. Análisis macroscópico en función de los parámetro de curado de los plastisoles de PVC formulados con plastificante ELO .

La Figura IV.46 muestra la variación de tonalidad de color que se obtiene para plastisoles curados con distintas condiciones de tiempo y temperatura, adicionado con el plastificante ELO. En esta matriz es posible observar cómo las bajas temperaturas de curado (160 °C), se caracterizan nuevamente por presentar un color blanquecino y opaco para bajos tiempos de curado, indicativos como hemos comentado anteriormente, de la falta de curado del plastisol, y que anteriormente se ha comprobado que se caracterizaba por presentar muy pobre comportamiento mecánico. Con tiempos de curado mayores tenemos (10-12-14 min) que se aumenta de manera progresiva la transparencia del material, sin embargo, sigue manteniendo cierta tonalidad blanca, indicativa de un curado insuficiente.

Para la temperatura de curado de 180 °C, con tiempos cortos de curado (6-8-10min), los plastisoles formulados con ELO continúan presentando una coloración de tono blanquecino. Sin embargo, esta temperatura empieza a favorecer que tenga lugar una completa absorción de plastificante y un posterior proceso de gelificación y curado. Por este motivo, para mayores tiempos de procesado (12-14 min), el material pasa a adquirir cierta transparencia, adquiriendo una tonalidad amarillenta propia del

plastificante, sin embargo, no llega a ser totalmente transparente, y queda un cierto tono blanquecino.

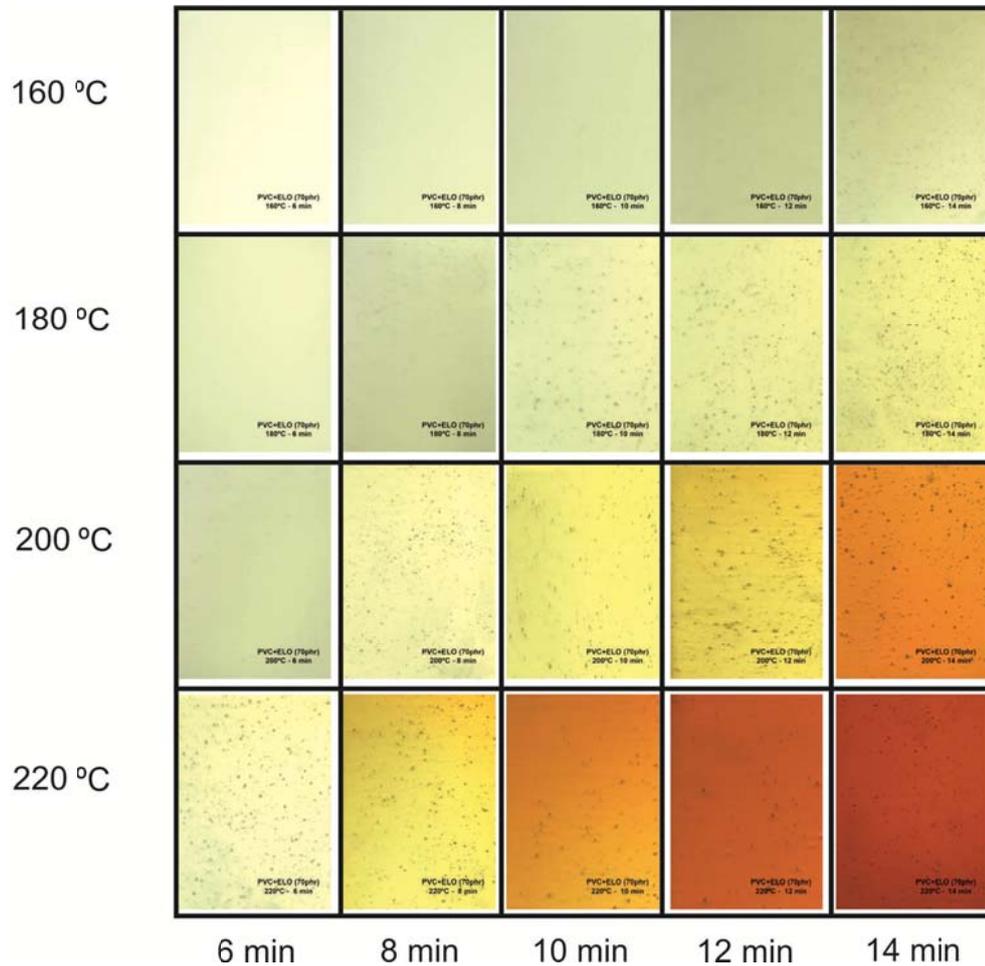


Figura IV.46.- Gráfico de evolución de color de las imágenes de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.

Cuando la temperatura de curado del plastisol es de 200 °C, en la matriz de color se observa el tono blanquecino correspondiente a un estado de no-curado cuando los tiempos de procesamiento son bajos (6-8 min). Para tiempos mayores, la tonalidad amarillenta se hace más visible, presentando además gran transparencia.

Con temperaturas de curado de 220 °C, los bajos tiempos de curado (6-8 min), ya presentan cierta transparencia con tonalidades amarillentas, indicativas de que el proceso de gelificación/curado ya se encuentra en un estado avanzado, y se optimiza con 10 min de procesamiento, adquiriendo tonalidades amarillas. Tiempos de curado superiores dan lugar a un oscurecimiento en la tonalidad de color del plastisol pasando

a colores amarillos intensos o rojizos, indicativos del estado de degradación térmica del material y ocasionados por las extremas condiciones del proceso de curado, que efectivamente producen una importante fragilización de su respuesta mecánica como se ha visto en el primer apartado.

2.4.4. Análisis del color mediante espectrofotometría en función de los parámetros de curado de los plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo I.

El objetivo que se persigue con la colorimetría es cuantificar por medio del espectrofotómetro lo que se analizó de manera visual mediante la observación de la matriz de color de la

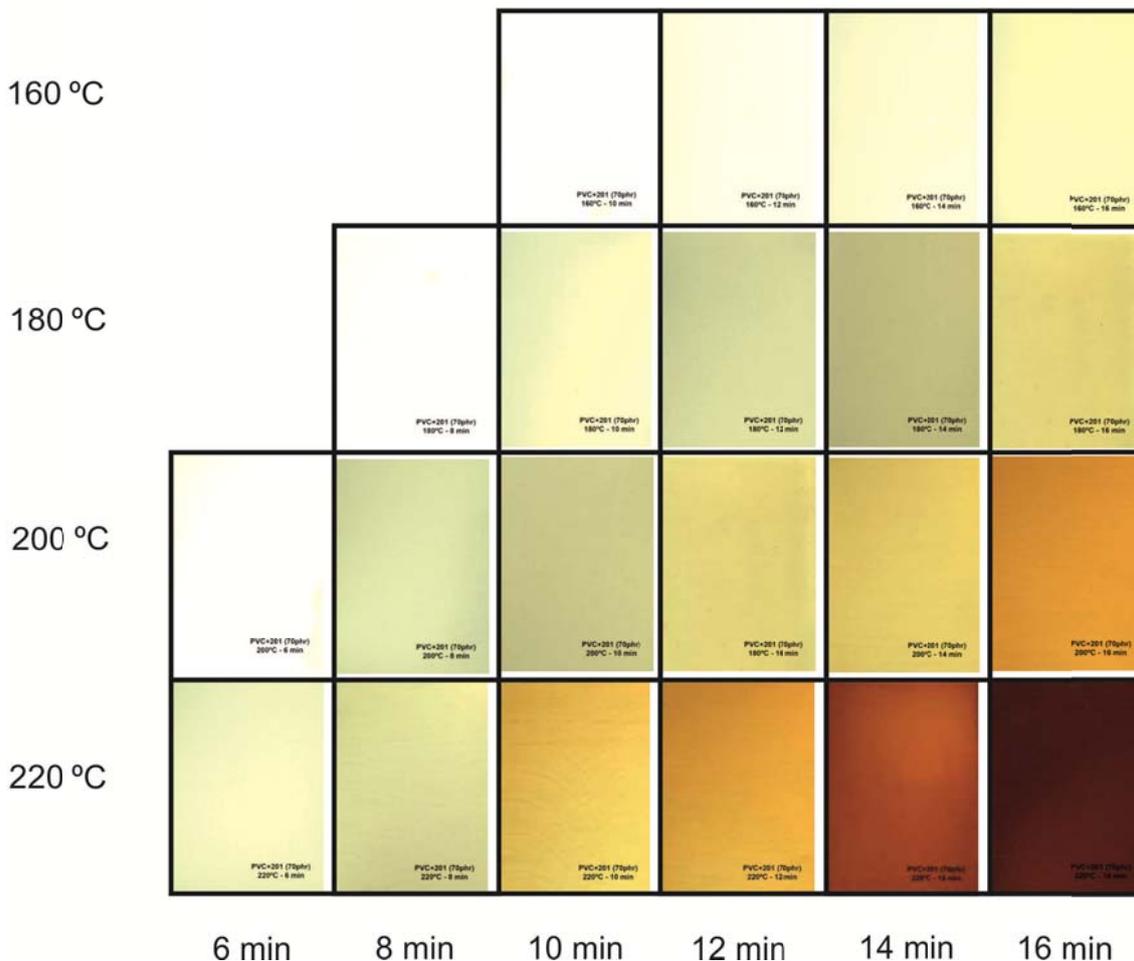


Figura IV.44. Ello nos permitirá eliminar la subjetividad que tiene el ser humano a la hora de percibir los colores, ofreciendo unas coordenadas de color que definirán de forma inequívoca un determinado color.

En la Tabla IV.17 podemos observar los valores de las mediciones de la luminosidad L^* para diferentes condiciones de curado. La evolución de la luminosidad en función de las condiciones de curado se muestra en la Figura IV.47.

Tabla IV.17.- Tabla de datos de la variación de la luminancia L^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.

Tiempo de curado (min)	L^*			
	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6			86,45	60,00
8		86,12	54,61	37,84
10	87,97	69,61	39,15	38,80
12	79,40	54,40	36,30	38,36
14	78,12	42,18	36,61	28,80
16	67,30	37,56	36,22	24,25

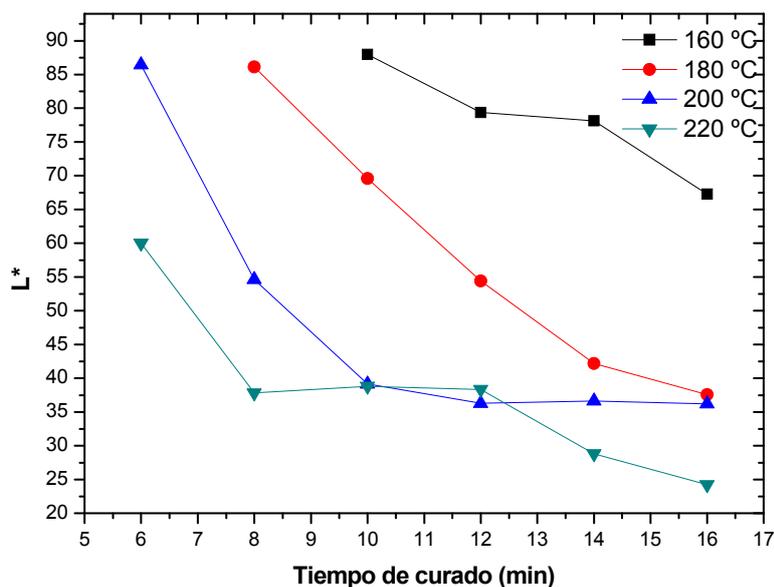


Figura IV.47.- Variación de la luminancia L^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.

Comparativamente a las caracterizaciones mecánicas y macroscópicas que se han analizado anteriormente es posible definir unos rangos de variabilidad de la luminancia que determinan el estado de curado del plastisol. Se puede apreciar claramente la variación de L^* en función del tiempo de curado en los diferentes procesos

isotérmicos; para las muestras curadas a 160 °C, la luminancia varía desde un 88% hasta 67 % para tiempos de curado de 10 y 16 min respectivamente, mientras que en los curados a 180 °C varía entre 86 % y 37 % para tiempos de 8 y 16 min respectivamente. Para las muestras curadas a 200 °C, la luminancia varía desde 86% hasta 36%. Para esta temperatura, a partir de 12-14 min se obtiene una buena respuesta mecánica del material, mientras que a partir de los 16 min, el material adquiere una coloración más oscura indicativa del estado de degradación. Para curados a 220 °C, L* varía desde 60 % hasta el 23 % para tiempos de curado de 6 y 16 min respectivamente. De este análisis se obtiene que valores de L* inferiores a 30 % corresponden a una alta coloración del material, por debajo de estos valores, el material está degradado. Por otro lado, valores de L* superiores a 40 % indican el límite por encima del cual el material no está curado; mientras que en la zona intermedia L* (30-40 %) se puede decir que corresponde a estados parcialmente curados y totalmente curados del plastisol.

Tabla IV.18.- Tabla de datos de la saturación a* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.

Tiempo de curado (min)	a*			
	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	-1,24	-1,47	-1,51	-1,9
8	-1,72	-2,08	-1,72	-0,21
10	-1,64	-1,58	-0,33	3,22
12	-1,39	-0,64	0,74	6,87
14	-1,24	0,94	2,28	15,38
16	-1,72	-1,47	8,68	9,14

El estudio colorimétrico permite obtener más cantidad de información mediante las coordenadas de color a* y b*. Estas coordenadas de color indican que a*>0 tiende hacia el color magenta mientras que a*<0 tiende hacia el verde. La coordenada b*>0 tiende hacia el amarillo mientras que b*<0 tiende hacia el azul. La Figura IV.48 y la Figura IV.49 muestran la variación de las coordenadas de color a* y b* para las muestras del plastisol curadas isotérmicamente con diferentes tiempos y temperaturas. Por su parte, la Tabla IV.18 y la Tabla IV.19 muestran los valores de a* y b* correspondientes. Como hemos indicado con anterioridad, los plastisoles no curados se caracterizan por presentar un color blanquecino, lo cual se corresponde con bajas temperaturas y/o cortos tiempos de curado. Para este estado del plastisol (curado a 160 °C con tiempos de 8 y 16 min), los valores de las coordenadas de color a* son muy bajos, todos ellos negativos, y los valores de b* están en torno al 6 %-7 %. Las muestras curadas a 180 °C con tiempos bajos de curado presentan el mismo efecto,

aunque para tiempos mayores de curado (14 y 16 min), los valores de b^* aumentan hasta el 10 % mientras que los de a^* siguen siendo negativos. Los valores de la primera zona se corresponden con los que muestran una apariencia blanquecina (zona no-curada en la Figura IV.50). Con mayores tiempos de curado para 180 °C, tiene lugar el proceso de curado y las placas de plastisol toman una coloración amarillenta debido al color intrínseco del plastificante I (Zona curada en Figura IV.50). El sistema curado a 200 °C se caracteriza por tener valores de a^* negativos y valores de b^* en torno al 5 % con tiempos de curado cortos. Para tiempos de curado mayores, las dos coordenadas se incrementan llegando hasta a^* 15,4 % y b^* 10,4 %.

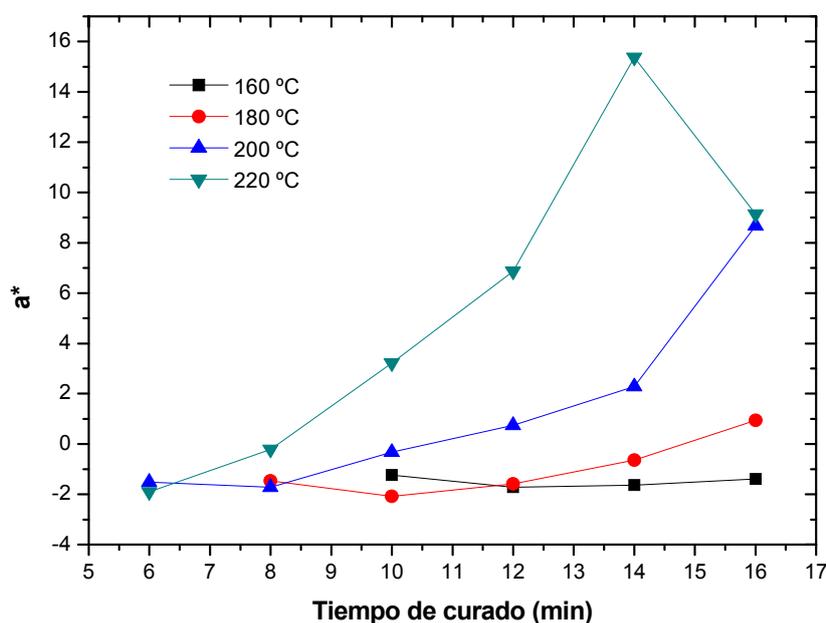


Figura IV.48.- Evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.

Tabla IV.19.- Tabla de datos del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.

Tiempo de curado (min)	b^*			
	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	6,96	5,75	5,58	4,22
8	7,89	6,63	3,69	5,35
10	7,95	4,42	5,71	16,18
12	7,42	5,78	8,96	20
14	6,96	10,5	13,34	10,42

16	7,89	5,75	19,02	3,05
----	------	------	-------	------

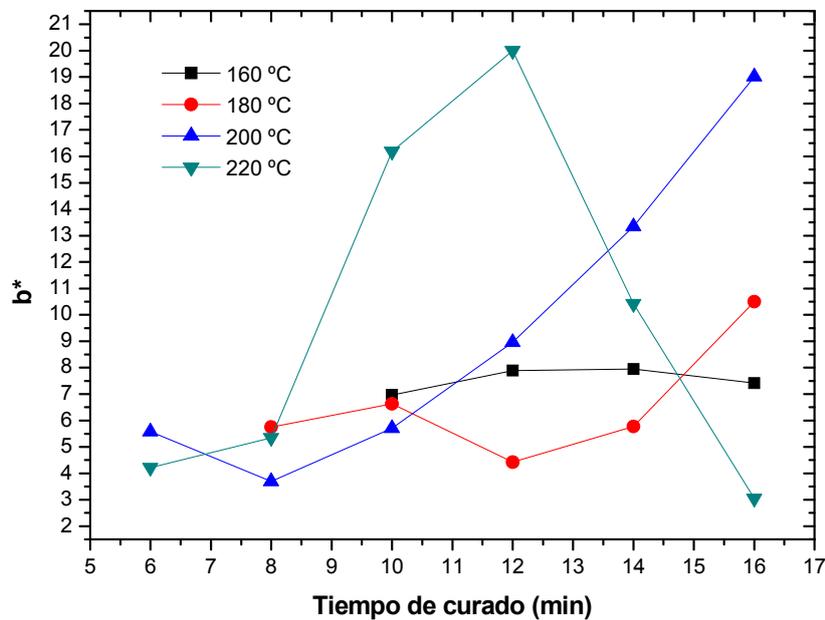


Figura IV.49.- Evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.

Esta variación transcurre desde la zona no-curada con coloración blanquecina, hacia la zona curada, con el plastisol parcialmente curado con coloración amarillenta, finalizando en la zona degradada (valores de b^* por encima del 15 % y valores de a^* por encima del 9 %) que se caracteriza porque la coloración amarilla se va haciendo cada vez más oscura. Con la temperatura de curado de 220 °C, las coordenadas de color pasan por las tres zonas, tendiendo finalmente hacia el magenta, con una apariencia marrón, que indica que el plastisol se encuentra en un estado degradado.

De esta manera, se podría realizar un control del curado del material en función de las coordenadas colorimétricas. En función de la zona donde se sitúen las coordenadas colorimétricas, se puede determinar el grado curado del material. Esto puede ser gran utilidad a la hora de implementar procesos de control de calidad del material en línea de producción, detectando materiales que no han alcanzado un óptimo grado de curado. Sería por tanto, un proceso susceptible de ser automatizado, situando unos valores límite de aceptación y rechazo que podrían eliminar toda subjetividad propia de las decisiones humanas de control en línea.

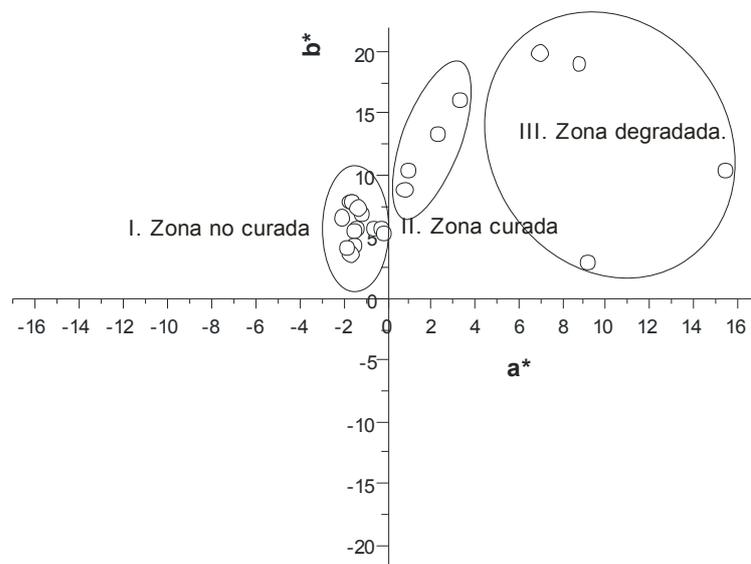


Figura IV.50.- Representación gráfica de las coordenadas a^* y b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.

2.4.5. Análisis del color mediante espectrofotometría en función de los parámetros de curado de los plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo II.

De forma idéntica, se han realizado mediciones espectrofotométricas de los plastisoles formulados con plastificante tipo II. Se puede apreciar claramente en la Tabla IV.20 y en la Figura IV.51, la variación de L^* en función del tiempo de curado en los diferentes procesos isotérmicos. Para las muestras curadas a 160 °C, la luminancia varía desde un 88 % hasta 55 % tiempos de curado de 8 y 16 min respectivamente.

Tabla IV.20.- Tabla de evolución de la luminancia L^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.

Tiempo de curado (min)	L^*			
	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	-	85,92	73,34	40,66
8	87,73	71,56	44,23	39,12
10	84,47	58,82	37,51	37,65
12	74,58	44,34	39,46	34,77
14	69,93	37,56	37,41	27,15
16	55,60	37,19	32,22	23,56

Al incrementar la temperatura de curado hasta los 180 °C, se observa que los valores evolucionan de una manera cuasi lineal desde 85 % para el material con un tiempo de curado de 6 min, hasta cerca del 37 %. Para las muestras curadas a 200 °C, la luminancia varía desde 73 % hasta 32 %. Para esta temperatura, a partir de 12-14 min se obtiene una buena respuesta mecánica del material, mientras que a partir de los 16 min, el material adquiere una coloración más oscura indicativa del estado de degradación. Para curados a 220 °C, L^* varía desde 40 % hasta el 23 % para tiempos de curado de 6 y 16 min respectivamente. De este análisis se obtiene que valores de L^* inferiores a 30 % corresponden a una alta coloración del material, por debajo de estos valores, el material está degradado. Por otro lado, valores de L^* superiores a 40 % indican el límite por encima del cual el material no está curado; mientras que en la zona intermedia de valores de L^* se puede decir que corresponde a estados parcialmente curados y totalmente curados del plastisol.

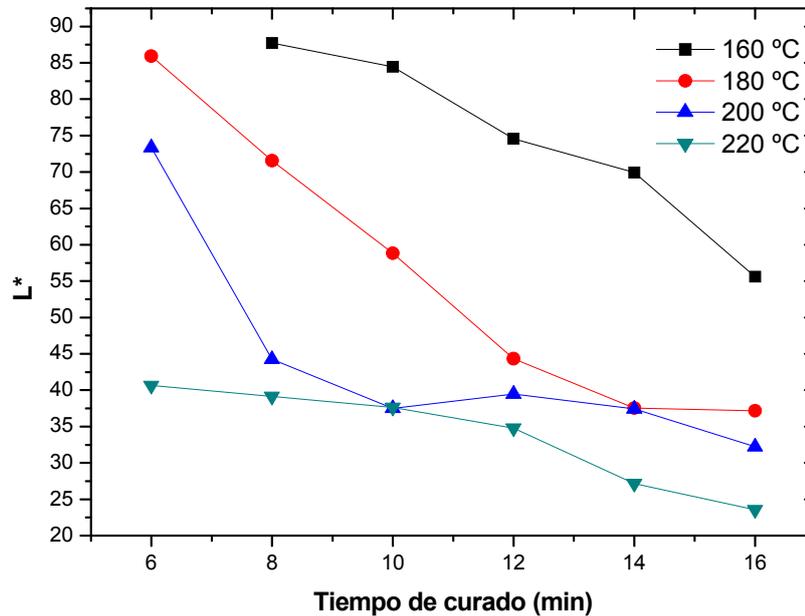


Figura IV.51.- Evolución de la luminancia L^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.

Tabla IV.21.- Tabla de la saturación a^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.

Tiempo de curado (min)	a^*			
	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	-	-1,32	-1,79	-0,36
8	-1,26	-1,72	-0,74	1,39
10	-1,36	-1,76	0,39	10,51
12	-1,48	-0,71	3,13	14,53
14	-1,49	0,83	9,63	12,81
16	-1,05	1,74	14,3	4,34

En cuanto a las mediciones de la coordenada de color a^* correspondiente a la saturación, tenemos que el plastisol (curado a 160 °C con tiempos entre 8 y 16 min), los valores de las coordenadas de color a^* son muy bajos, todos ellos negativos, y los valores de b^* están en torno al 5 %. Las muestras curadas a 180 °C con tiempos bajos de curado presentan el mismo efecto, aunque para tiempos mayores de curado (14 y 16 min), los valores de b^* aumentan hasta el 10 % mientras que los de a^* siguen

siendo cercanos a 0, algunos de ellos negativos (Tabla IV.22 y Figura IV.53). Los valores de la primera zona se corresponden con los que muestran una apariencia blanquecina (zona no-curada en la Figura IV.54),

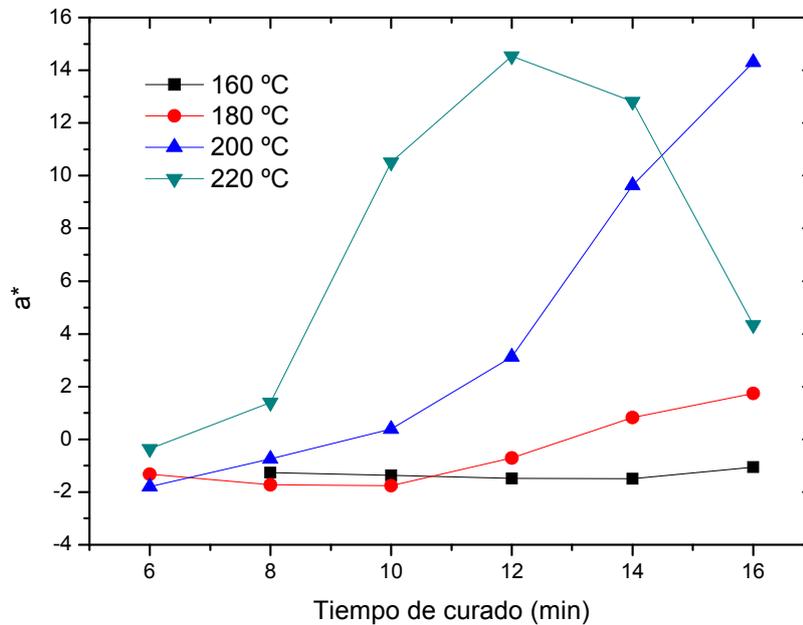


Figura IV.52.- Evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.

Tabla IV.22.- Tabla de datos del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.

Tiempo de curado	b^*			
	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6		5,33	4,63	4,97
8	5,02	5,30	3,96	12,42
10	5,65	7,01	6,43	20,82
12	5,69	5,85	15,83	17,95
14	5,97	8,67	19,56	6,42
16	6,70	11,29	14,95	0,67

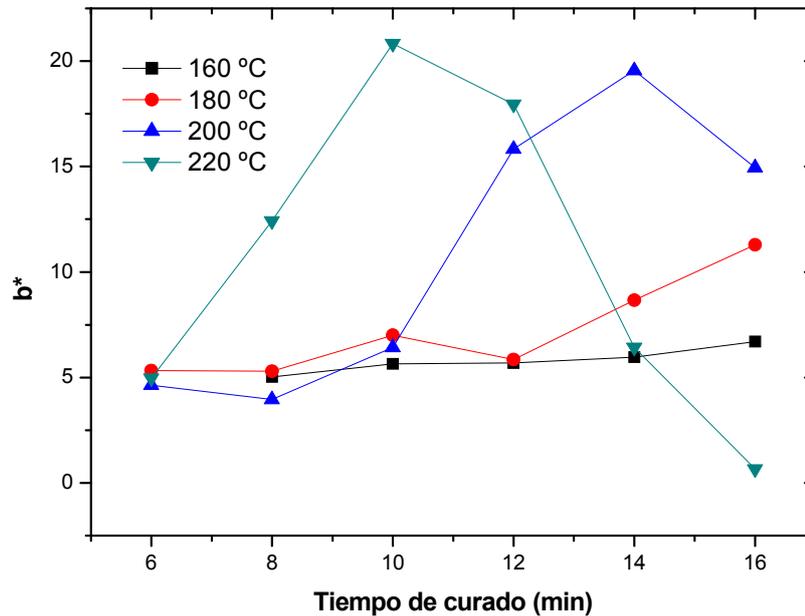


Figura IV.53.- Evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.

Con mayores tiempos de curado para 180 °C, tiene lugar el proceso de curado y las placas de plastisol toman una coloración amarillenta debido al color intrínseco del plastificante tipo II (zona curada en Figura IV.54). El sistema curado a 200 °C se caracteriza por tener valores de b^* en torno al 5 % con tiempos de curado cortos. Para tiempos de curado mayores, las dos coordenadas se incrementan llegando hasta a^* 14,5 % y b^* 20,8 %. Esta variación transcurre desde la zona no-curada con coloración blanquecina, hacia la zona curada, con el plastisol parcialmente curado con coloración amarillenta, finalizando en la zona Degradada (valores de b^* por encima del 15 % y valores de a^* por encima del 9 %) que se caracteriza porque la coloración amarilla se va haciendo cada vez más oscura. Con la temperatura de curado de 220 °C, las coordenadas de color pasan por las tres zonas, tendiendo finalmente hacia el magenta, con una apariencia rojiza, que indica que el plastisol se encuentra en un estado degradado, tal como observamos en la Figura IV.54.

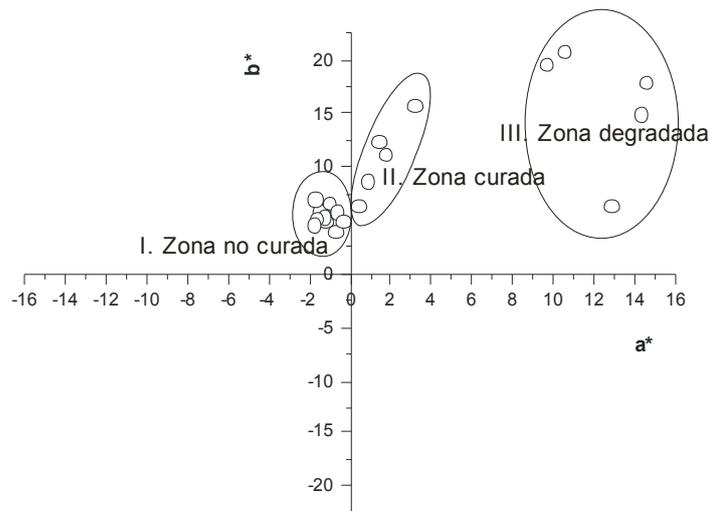


Figura IV.54.- Representación gráfica de las coordenadas a^* y b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.

2.4.6. Análisis del color mediante espectrofotometría en función de los parámetros de curado de los plastisoles de PVC formulados con plastificante ELO.

En el caso de los plastisoles con plastificante ELO, la evolución de la luminancia, L^* , es decreciente con el aumento del tiempo (Tabla IV.23 y Figura IV.55). Esta tendencia es debida a que la pasta está cada vez más curada y se vuelve más transparente con el curado.

Tabla IV.23.- Tabla de datos de la luminancia L^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.

Tiempo de curado (min)	L^*			
	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	70,4	51,1	47,0	42,7
8	61,8	42,3	39,9	42,2
10	53,0	39,1	40,8	36,6
12	42,6	39,7	40,4	32,1
14	40,6	39,6	36,0	29,5

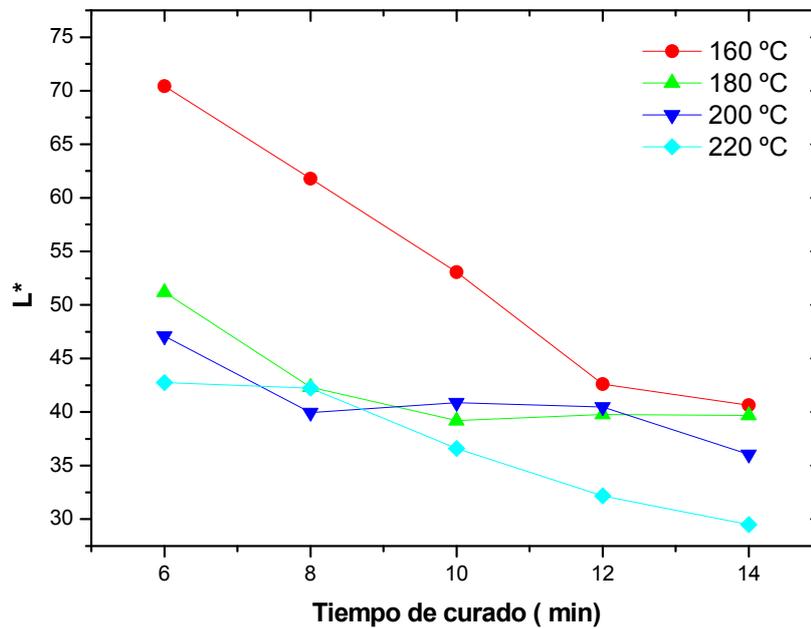


Figura IV.55.- Variación de la luminancia L^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.

Tabla IV.24.- Tabla de datos de la saturación a^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.

Tiempo de curado (min)	a^*			
	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	-2,08	-1,36	-1,32	-0,56
8	-1,96	-0,94	-0,35	4,68
10	-1,52	-0,17	0,59	8,84
12	-0,59	0,12	3,98	14,9
14	-0,38	0,71	14,20	16,7

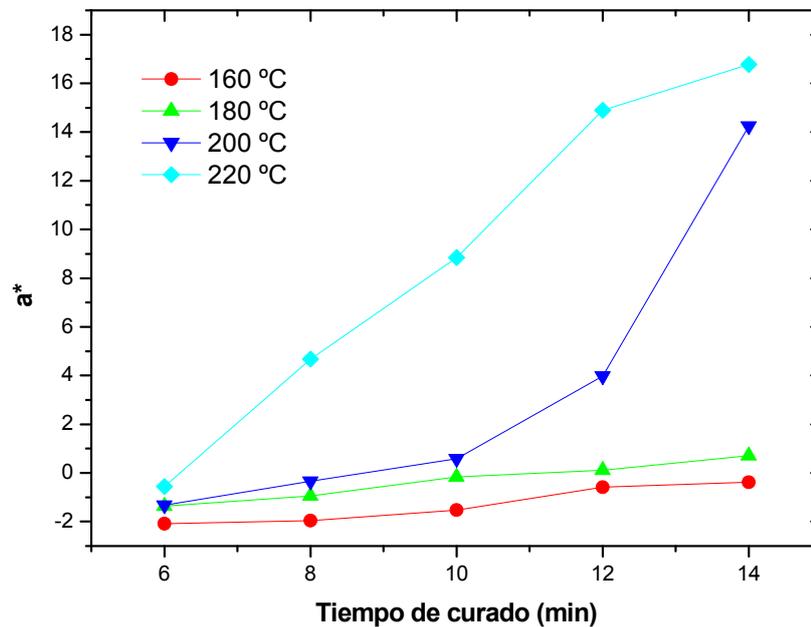


Figura IV.56.- Evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.

Para el caso de la saturación a^* (Tabla IV.24 y Figura IV.56), la evolución en temperaturas por debajo de 180 °C se mantiene prácticamente constante y con valores que en ningún caso $a^* > 0$. Para temperaturas mayores, 200 y 220 °C, la tendencia creciente es mucho más clara tal y como podemos observar en la Figura IV.56. Este aumento de a^* denota un acercamiento hacia el color rojo, lo cual da muestra de un inicio de degradación.

Tabla IV.25.- Evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.

Tiempo de curado (min)	b^*			
	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	5,73	6,4	6,19	10,25
8	6,49	6,38	9,89	24,18
10	6,63	8,39	15,61	19,55
12	7,09	11,86	20,94	13,84
14	7,50	14,5	20,10	10,25

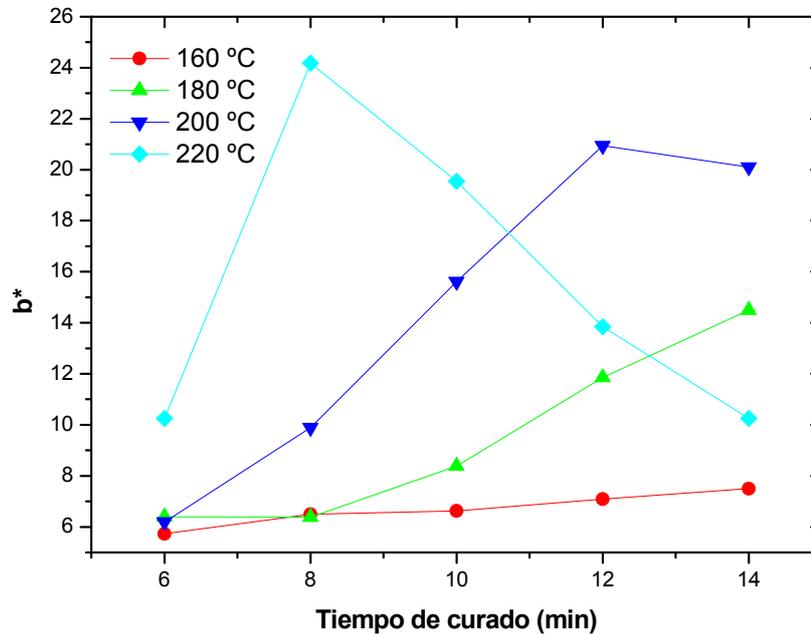


Figura IV.57.- Evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.

En cuanto al ángulo de tono b^* (Tabla IV.25 y Figura IV.57), tiene un comportamiento creciente con el tiempo de curado. Sin embargo, a partir de 12 minutos con temperaturas de curado de 200 °C, y a partir de 8 minutos a 220 °C, la tendencia es decreciente, acercándose nuevamente a valores próximos al rojo.

En la Figura IV.58 que representa a^* y b^* , podemos observar gráficamente y de una manera visible y clara los resultados obtenidos. Para zonas no curadas, los valores se sitúan en el primer cuadrante, una zona que correspondería a un color blanco. A medida que aumenta el curado del plastisol, las coordenadas colorimétricas se desplazan en la dirección que marca la línea discontinua, en primer lugar hacía tonos más amarillos hasta evolucionar a tonalidades rojizas.

De esta manera, se podría realizar un control del curado del material en función de las coordenadas colorimétricas. En función de la zona donde se sitúen las coordenadas colorimétricas, se puede determinar el curado del material.

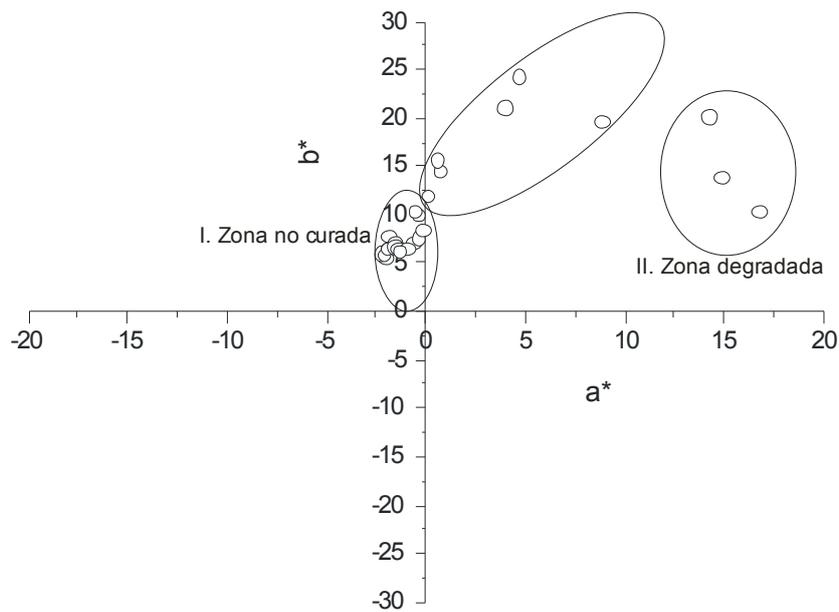


Figura IV.58.- Representación gráfica de las coordenadas a^* y b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.

2.5. Estudio del fenómeno de migración en los plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural en función de los parámetros de curado.

Un aspecto fundamental en lo que se refiere a la utilización de plastisoles vinílicos para una determinada aplicación es la posible migración de los plastificantes hacia el medio con el que están en contacto, bien por la posible toxicidad de los mismos, o simplemente, porque una migración del plastificante puede conllevar la pérdida de propiedades dúctiles en el material. En este sentido, en este apartado se va a llevar a cabo un estudio según norma de la migración de los plastificantes de origen natural y baja toxicidad utilizados en este trabajo bajo determinadas condiciones. Se determinará la migración de los distintos plastisoles preparados en este trabajo en función de sus condiciones de curado, con el objeto de evaluar la influencia que puede llegar a tener el grado de curado de un material con la migración que presenta cuando se somete a las condiciones especificadas en normas^[Bueno-Ferrer,2010].

El estudio de las condiciones de curado se ha realizado sobre plastisoles formulados con 70 phr, una de las formulaciones más utilizadas en la industria y el utilizado en los apartados previos.

2.5.1. Estudio de la migración del sistema PVC/plastificante tipo I en función de los parámetros de curado.

Al someter las probetas al ensayo de migración por medio del método del carbón activo, según la norma UNE-EN-ISO 176, vemos que tal y como era de esperar en todos los casos, a medida que aumenta tanto la temperatura como el tiempo de curado, la migración que se produce es menor. Cuando el curado es insuficiente, no hay una cohesión entre partículas, lo que facilita que el plastificante pueda volatilizarse y migrar a través de la superficie de las partículas de polímero aglomeradas. Conforme aumentamos el tiempo y temperatura de curado, el grado de curado es mayor, tendiendo a formar un sólido homogéneo y cohesionado que dificultará en gran medida que el plastificante pueda volatilizarse y ser absorbido por el carbón activo. Tal y como podemos ver en la Tabla IV.26 y en la Figura IV.59, el porcentaje de pérdida máxima alcanzado para las condiciones óptimas de curado es del 0,2 %, migración calificada como muy baja según la norma anteriormente citada.

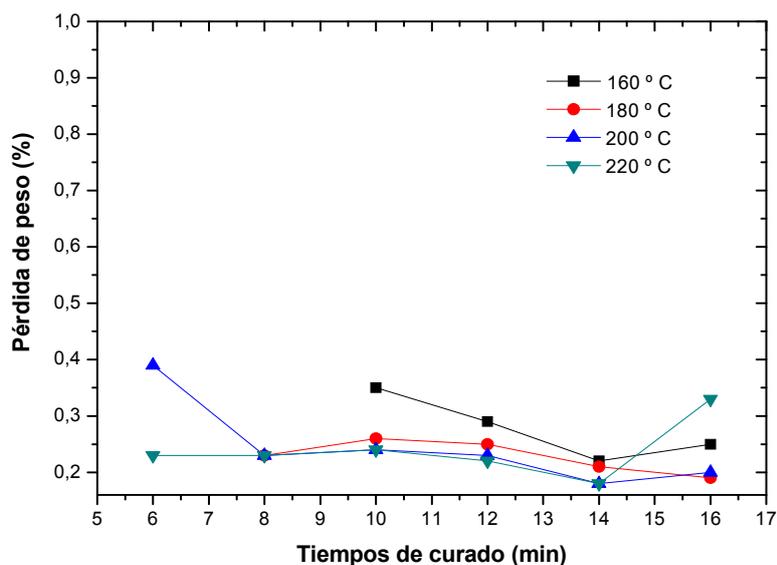


Figura IV.59.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (carbón activo).

Tabla IV.26.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I (70phr) para diferentes tiempos y temperaturas de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (carbón activo).

Tiempo de curado (min)	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6			0,39	0,23
8		0,23	0,23	0,23
10	0,35	0,26	0,24	0,24
12	0,29	0,25	0,23	0,22
14	0,22	0,21	0,18	0,18
16	0,25	0,19	0,20	0,33

Con la determinación de la migración de plastificantes en n-hexano según la norma ASTM D 5227-01, los resultados obtenidos son bien distintos a los obtenidos mediante el método del carbón activo (Tabla IV.27 y Figura IV.60). Lo que hacemos es introducir la muestra en un disolvente a una temperatura que acelere el proceso de disolución. El plastificante tipo I, muestra solubilidad en n-hexano, por lo que las magnitudes de pérdida de peso son significativamente mayores, alcanzando en los casos de un curado pobre magnitudes cercanas a un 35 % de pérdida de peso. En este caso, es el plastificante libre el que se llega a disolver en n-hexano. Por ello, cuando las condiciones de proceso hacen que se produzca un curado completo del material, la cantidad de plastificante libre se reduce de una manera significativa. Cuando el plastificante queda perfectamente absorbido dentro de las partículas de PVC, y una vez se ha producido la fusión de las cristalitas de PVC, el plastificante queda absorbido dentro de las cadenas del polímero, dificultando su migración hacia el exterior y evitando que el disolvente entre en contacto con el plastificante. Es por esta razón por la cual para el caso del plastisol curado a 200 °C, desde los 10 hasta los 16 minutos, los valores de migración sobrepasan muy ligeramente un 5 %, ya que las condiciones de curado han producido un curado completo del material, evitando en gran medida la disolución del plastificante en el n-hexano.

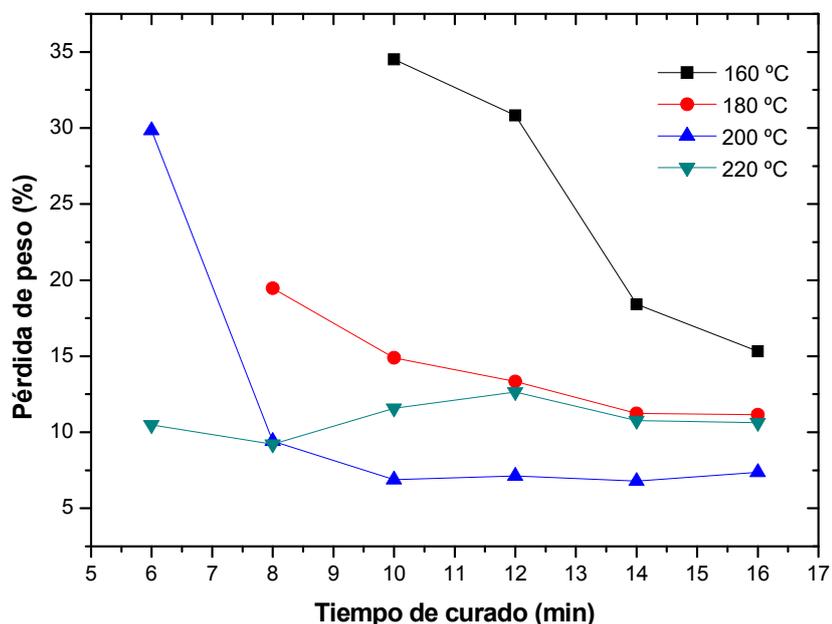


Figura IV.60.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma ASTM D 5227-01 (n-hexano).

Tabla IV.27.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I (70phr) para diferentes tiempos y temperaturas de curado por el método de migración según norma ASTM D 5227-01 (n-hexano).

Tiempo de curado (min)	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	--	--	29,84	10,49
8	--	19,47	9,42	9,22
10	34,50	14,89	6,89	11,58
12	30,82	13,33	7,13	12,65
14	18,41	11,23	6,79	10,76
16	15,31	11,16	7,38	10,63

En el caso de migración por contacto según la norma UNE-EN ISO 177 (Figura IV.61 y Tabla IV.28), los resultados son muy parecidos en cuanto a tendencias y en cuanto a magnitudes que los obtenidos mediante el estudio de la volatilidad por carbón activo. A medida que aumentan el tiempo y la temperatura de curado, (aumento del grado de curado del plastisol), disminuye la cantidad de plastificante que se pierde por contacto con los discos de polietileno.

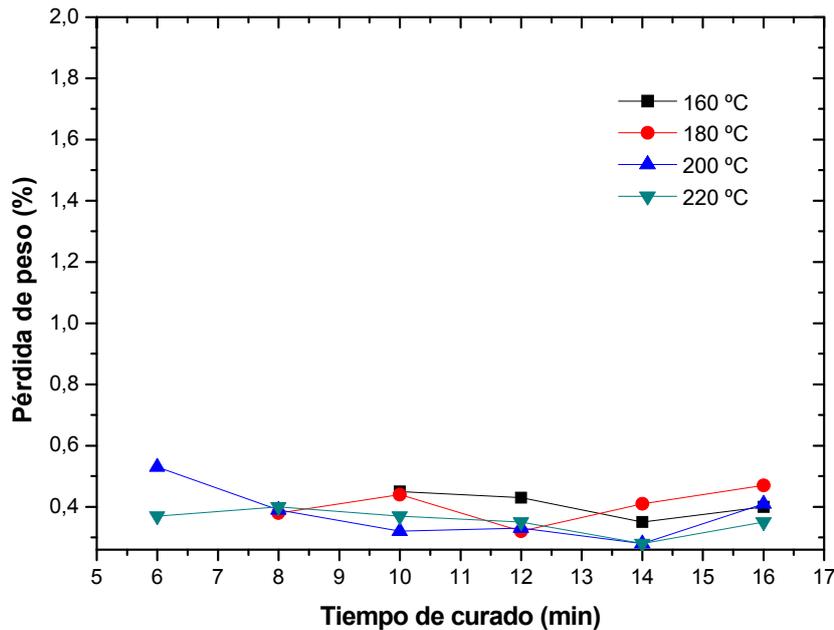


Figura IV.61.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN ISO 177 (contacto discos PE).

Tabla IV.28.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I para diferentes tiempos y temperaturas de curado por el método de migración según norma UNE-EN ISO 177 (contacto discos PE).

Tiempo de curado (min)	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	--	--	0,53	0,37
8	--	0,38	0,39	0,40
10	0,45	0,44	0,32	0,37
12	0,43	0,32	0,33	0,35
14	0,35	0,41	0,28	0,28
16	0,40	0,47	0,41	0,35

Cuando el material alcanza un mayor grado de curado, desaparecen las discontinuidades y porosidades del material, causantes del proceso por el cual el plastificante puede salir al exterior, produciéndose la exudación. El peso perdido por los discos de plastisol se corresponde de forma bastante exacta con el peso aumentado por los discos de polietileno.

En este caso, como podemos observar de forma clara en la Figura IV.61, la magnitud de pérdida de peso no sobrepasa un 0,5 %, una migración hacia la superficie de contacto muy poco significativa y dentro de los límites que marca la norma.

2.5.2. Estudio de la migración del sistema PVC/epoxiester tipo II en función de los parámetros de curado.

Para el caso del plastificante tipo II formulado con una cantidad de 70 phr, los resultados son similares a los obtenidos con el plastificante tipo I. En la Figura IV.62 y Tabla IV.28 se muestra la evolución y los datos de pérdida de peso del plastificante tipo II para diferentes tiempos y temperaturas de curado.

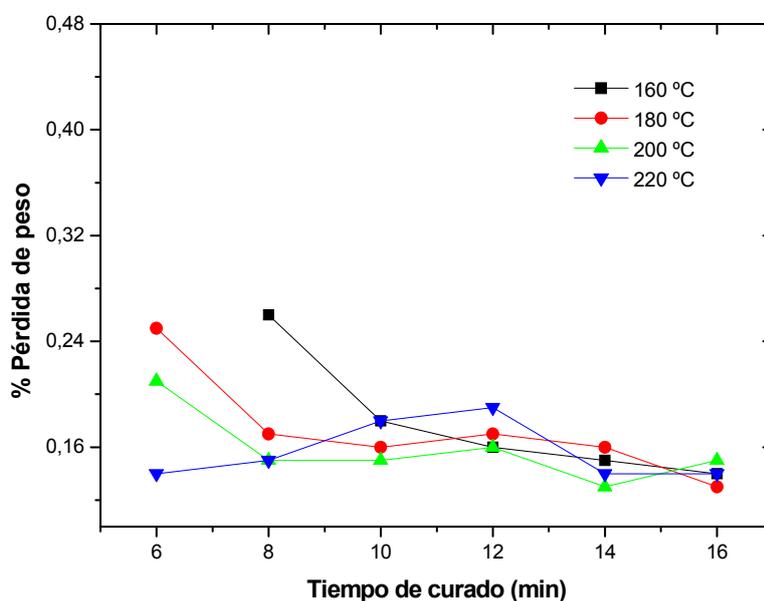


Figura IV.62.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo II (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (Carbon activo).

Para tiempos de curado cortos, la presencia de las dos fases diferenciadas, plastificante tipo II y PVC, provoca que el plastificante tenga menor dificultad para volatilizarse a través de la mezcla y ser absorbido por los granos de carbón activo.

Tabla IV.29.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo II (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (Carbón activo).

Tiempo de curado (min)	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6		0,25	0,21	0,14
8	0,26	0,17	0,15	0,15
10	0,18	0,16	0,15	0,18
12	0,16	0,17	0,16	0,19
14	0,15	0,16	0,13	0,14
16	0,14	0,13	0,15	0,14

Con temperaturas de curado de 160 °C, y para tiempos cortos, la pérdida de peso por el método del carbón activo de la muestra alcanza una magnitud de 0,26 %, ligeramente inferior a la obtenida con el plastificante tipo I que se situaba en torno al 0,36 %. A medida que aumenta el tiempo de curado, la homogeneización y cohesión de la masa provoca que disminuya la magnitud de la pérdida de peso, alcanzando un valor final a los 16 minutos de curado de cerca del 0,15 %. Para el resto de temperaturas el comportamiento es similar, siendo, para tiempos iguales, menor la pérdida de peso cuanto mayor es la temperatura de curado, situándose la magnitud final con el tiempo de curado de 16 min, para todos los casos cercanos a 0,13-0,15 %, menor a los 0,2 % del plastificante tipo I.

Con la determinación de la migración de plastificantes en n-hexano según la norma ASTM D 5227-01, los resultados obtenidos son bien distintos a los obtenidos mediante el método del carbón activo. (Figura IV.63 y Tabla IV.30). Lo que hacemos es introducir la muestra en un disolvente a una temperatura que acelere el proceso de disolución. El plastificante tipo II, muestra solubilidad en n-hexano, por lo que las magnitudes de pérdida de peso son significativamente mayores.

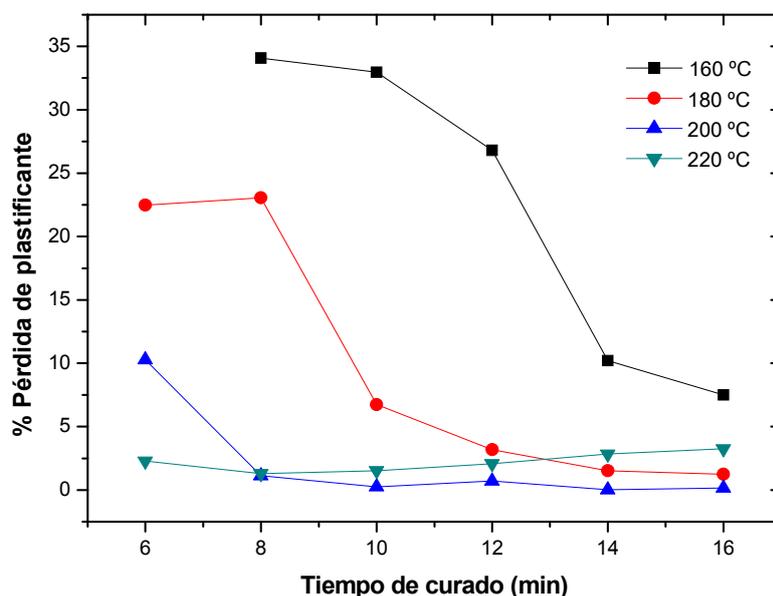


Figura IV.63.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo II (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma ASTM D 5227-01 (n-hexano).

Tabla IV.30.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo II (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma ASTM D 5227-01 (n-hexano).

Tiempo de curado (min)	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	-	22,49	10,28	2,28
8	34,09	23,05	1,12	1,28
10	32,96	6,75	0,24	1,51
12	26,81	3,18	0,71	2,08
14	10,20	1,51	0,01	2,83
16	7,50	1,25	0,15	3,26

A la vista de los resultados obtenidos con los plastisoles formulados con el plastificante tipo II, observamos cómo con tiempos de curado bajos y bajas temperaturas de curado, la pérdida de peso se sitúa en magnitudes superiores al 30 %. Con tiempos de curado mayores, la pérdida de peso se sitúa en torno al 10-15 %. Incrementando el grado de curado mediante temperatura de curado, tenemos que a 220 °C, con tiempos bajos, 8 min, la pérdida de peso se sitúa en torno el 2 %.

En el caso de migración por contacto según la norma UNE-EN ISO 177 (Figura IV.64 y Tabla IV.32), los resultados son muy parecidos en cuanto a tendencias y en cuanto a magnitudes que los obtenidos mediante el estudio de la volatilidad por carbón activo para el plastificante tipo II. A medida que aumentan el tiempo y la temperatura de curado, (aumento del grado de curado del plastisol), disminuye la cantidad de plastificante que se pierde por contacto con los discos de polietileno^[Papaspnyrides,1993].

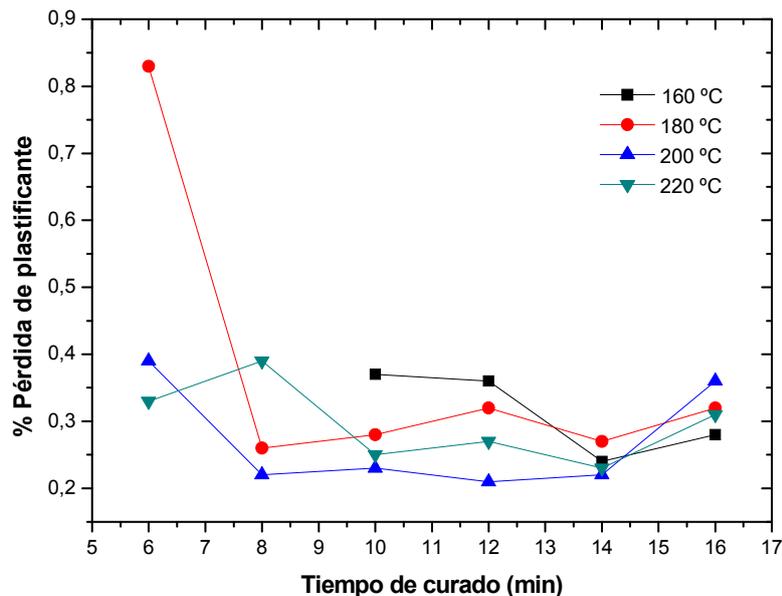


Figura IV.64.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo II (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN ISO 177 (Contacto discos PE).

Tabla IV.31.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo II (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN ISO 177 (Contacto discos PE).

Tiempo de curado (min)	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	--	0,83	0,39	0,33
8	--	0,26	0,22	0,39
10	0,37	0,28	0,23	0,25
12	0,36	0,32	0,21	0,27
14	0,24	0,27	0,22	0,23
16	0,28	0,32	0,36	0,31

Por tanto, podemos afirmar que el plastificante tipo II muestra una menor tendencia a la migración que el plastificante tipo I, debido a que la mayor longitud de sus cadenas

moleculares dificulta la volatilización y migración a través del plastisol^[Hildenbrand,2005;Lindstrom,2007;Petersen,1998].

2.5.3. Estudio de la migración del sistema PVC/ELO en función de los parámetros de curado.

Al someter las probetas al ensayo de migración por medio del método del carbón activo, según la Norma UNE-EN-ISO 176:2005, vemos que tal y como era de esperar en todos los casos, a medida que aumenta tanto la temperatura como el tiempo de curado, la migración que se produce es menor. Cuando el curado es insuficiente, no hay una cohesión entre partículas, lo que facilita que el plastificante pueda volatilizarse y migrar a través de la superficie de las partículas de polímero aglomeradas. Conforme aumentamos el tiempo y temperatura de curado, el grado de curado es mayor, tendiendo a formar un sólido homogéneo y cohesionado que dificultará en gran medida que el plastificante pueda volatilizarse y ser absorbido por el carbón activo. Tal y como podemos ver en la Figura IV.65 y numéricamente en la Tabla IV.32, el porcentaje de pérdida máxima alcanzado es del 0,2 %, migración calificada como muy baja.^[Gamage,2011;Goulas,2000]

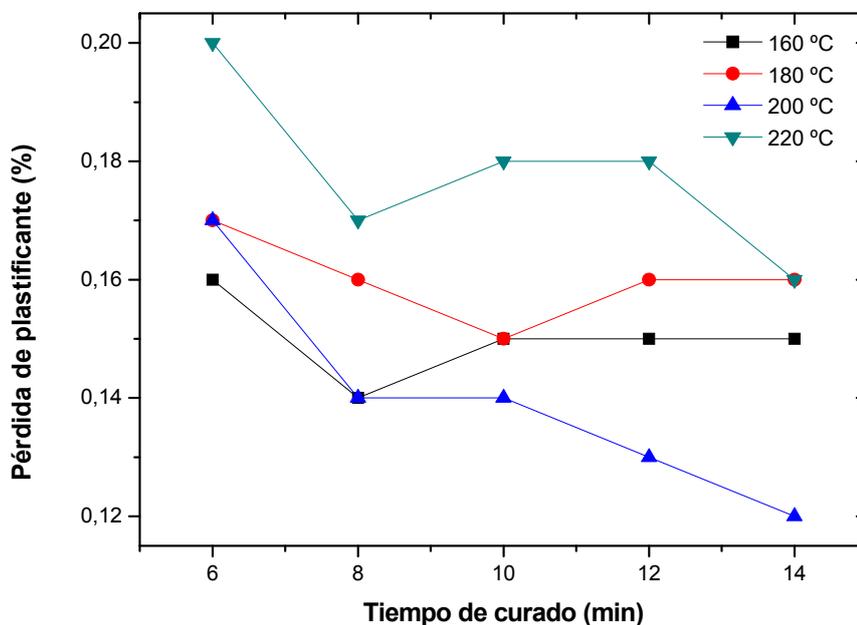


Figura IV.65.- Evolución de pérdida de peso (%) del plastificante ELO (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (Carbón activo)

.Tabla IV.32.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante ELO (70phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (Carbón activo).

Tiempo de curado (min)	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	0,16	0,17	0,17	0,20
8	0,14	0,16	0,14	0,17
10	0,15	0,15	0,14	0,18
12	0,15	0,16	0,13	0,18
14	0,15	0,16	0,12	0,16

Para los ensayos de migración realizados mediante disolución en n-hexano (Figura IV.66 y Tabla IV.33), los resultados obtenidos son bien distintos. En la totalidad de los casos, excepto en el caso menos curado, no se produce una pérdida de peso por migración, sino un incremento del mismo. Se produce en estos casos, una superposición de efectos, por un lado, una disolución-migración del plastificante en el n-hexano, algo que queda de manifiesto en el caso de la pasta no curada a 160 °C durante 6 min, y por otro lado, la absorción del disolvente por parte del polímero. La absorción de n-hexano por parte del polímero se da con una mayor intensidad, por lo que el efecto producido es el aumento de masa del plastisol. A medida que aumenta la temperatura y tiempo de curado, aumenta la cantidad de n-hexano que es absorbido por el polímero, hasta llegar a un punto en el que se alcanza un curado óptimo, punto a partir del cual, la absorción de n-hexano disminuye. Ello es debido a que cuando se alcanza el curado óptimo, el material es un sólido totalmente continuo y cohesionado en donde el n-hexano tendrá mayor dificultad para penetrar en su interior. En este caso, la magnitud de dicha absorción es muy baja, siendo menor a 0,8 % cuando se alcanza un curado completo del plastisol.

En el caso de migración por contacto según la norma UNE-EN ISO 177 (Figura IV.67 y Tabla IV.34), los resultados son muy parecidos en cuanto a tendencias y en cuanto a magnitudes que los obtenidos mediante el estudio de la volatilidad por carbón activo. A medida que aumentan el tiempo y la temperatura de curado, (aumento del grado de curado del plastisol), disminuye la cantidad de plastificante que se pierde por contacto con los discos de polietileno.

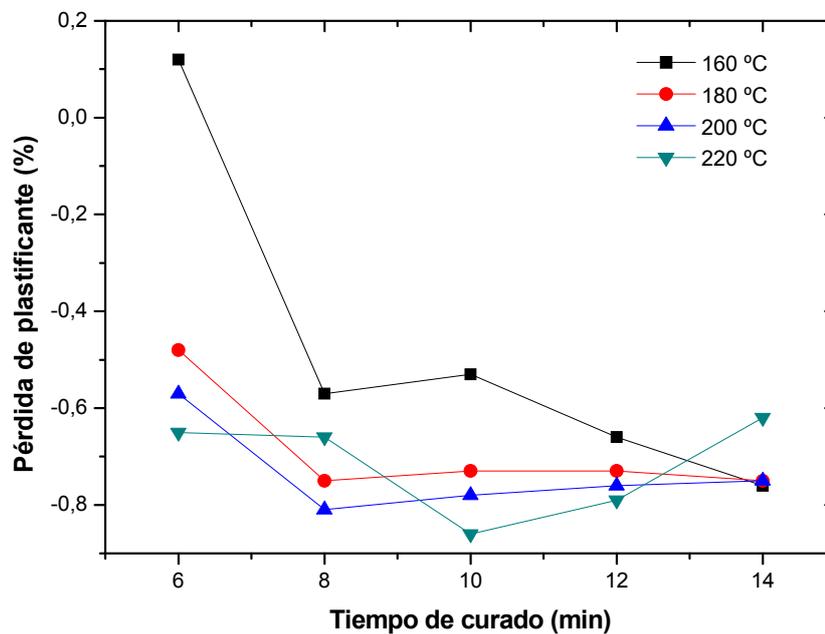


Figura IV.66.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante ELO (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma ASTM D 5227-01 (n-hexano).

Tabla IV.33.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante ELO (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma ASTM D 5227-01 (n-hexano).

Tiempo de curado (min)	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	0,12	-0,48	-0,57	-0,65
8	-0,57	-0,75	-0,81	-0,66
10	-0,53	-0,73	-0,78	-0,86
12	-0,66	-0,73	-0,76	-0,79
14	-0,76	-0,75	-0,75	-0,62

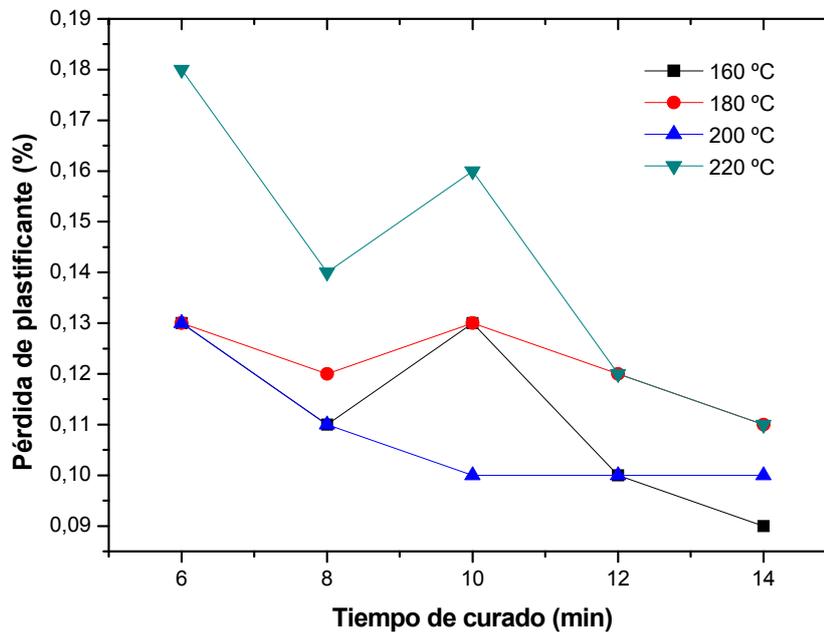


Figura IV.67.- Pérdida de peso (%) del plastificante ELO (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN ISO 177 (Contacto discos PE).

Tabla IV.34.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante ELO (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN ISO 177 (Contacto discos PE).

Tiempo de curado (min)	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C
6	0,13	0,13	0,13	0,18
8	0,11	0,12	0,11	0,14
10	0,13	0,13	0,10	0,16
12	0,10	0,12	0,10	0,12
14	0,09	0,11	0,10	0,11

Quando el material alcanza un mayor grado de curado, desaparecen las discontinuidades y porosidades del material, causantes del proceso por el cual el plastificante puede salir al exterior, produciéndose la exudación. El peso perdido por los discos de plastisol se corresponde de forma bastante exacta con el peso aumentado por los discos de polietileno.

2.5.4. Comparación acerca de la migración de los distintos plastificantes de origen natural en función de los parámetros de curado.

Como hemos podido observar, todos los valores en cuanto a los distintos test de migración para los plastisoles completamente curados obtenidos con los tres plastificantes utilizados en este trabajo, se encuentran por debajo de los límites que marcan las distintas normas utilizadas, por lo cual, desde el punto de vista de la migración, se trata de plastificantes que podrían ser utilizados en la industria sin derivar problemas de migración.

Sin embargo, y pese a presentar los plastificantes valores inferiores al límite máximo marcado por norma, sí existen diferencias significativas entre ellos en cuanto a valores de migración de plastisoles curados. En general, el plastificante tipo II presenta una mayor dificultad para migrar que el plastificante tipo I. La explicación a este fenómeno la podemos encontrar en el tamaño de su estructura molecular. Un mayor peso molecular significará una mayor longitud de las cadenas poliméricas, que llevará asociada una mayor dificultad para que el plastificante pueda “escapar” desde el interior del entramado de cadenas poliméricas de la estructura polimérica hacia el medio con el que esté en contacto (carbón activo, discos PE, aire). Por ello, la diferencia entre la migración entre los plastificantes tipo I y tipo II se justificará por la mayor longitud de cadenas del plastificante tipo II.

Si observamos la magnitud de las pérdidas de peso por migración que se dan en el caso de los plastisoles curados con ELO (aceite de linaza epoxidado), tenemos que son significativamente menores a los obtenidos con los dos plastificantes tipo I y tipo II. Atendiendo a la justificación dada en el caso anterior, el mayor peso molecular del plastificante ELO (mayor a 900), provoca que la longitud de las cadenas sea mayor dificultando en mayor medida que el plastificante pueda salir del entramado de cadenas poliméricas. Podemos afirmar por tanto que el peso molecular de un plastificante va a tener una clara incidencia en la posible migración que pueda presentar un plastificante. En general, mayores pesos moleculares llevarán asociados una menor tendencia a la migración del plastificante hacia las superficies con las que están en contacto.

2.6. Artículos publicados acerca de optimización de los parámetros de curado con plastificantes de origen natural.

Parte del trabajo realizado ha sido publicado en el European Polymer Journal (2009) con el título “Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use

of an epoxidized fatty acid ester plasticizer” y otra parte de los resultados obtenidos en cuanto a la optimización de los parámetros de curado de los plastificantes ha sido publicado en el Journal of Material Science (2009) con el título “The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty ester as natural-based plasticizer”.

2.6.1. "Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer".

European Polymer Journal 45 (2009) 2674–2684



Contents lists available at ScienceDirect

European Polymer Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/europolj

Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer

O. Fenollar, D. García, L. Sánchez, J. López, R. Balart*

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia (UPV), Plaza Ferrnández y Carbonell s/n, 03801, Alcoy, Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 March 2009
Received in revised form 6 May 2009
Accepted 25 May 2009
Available online 6 June 2009

Keywords:

Poly(vinyl chloride) (PVC)
Additives
Gelation
Mechanical properties
Electron microscopy

ABSTRACT

The use of an epoxidized fatty acid ester (EFAE) as a natural-based plasticizer for plasticized PVC (P-PVC) has been evaluated in this work. The effect of the curing conditions has been studied by following several test techniques such as mechanical properties, thermal behavior, color changes, solvent migration and microstructure. Different curing processes at isothermal conditions (ranging from 160 °C to 220 °C) have been carried at curing times in the 6–16 min range. The optimum mechanical response (tensile strength values in the 9–10 MPa range and elongation at break close to 250%) is obtained for plastisols cured at 200 and 220 °C for 12 and 8 min curing times, respectively. These curing conditions also offer the lowest migration in *n*-hexane (lower than 11%) which is indicative of plasticizer total absorption. Furthermore, the use of these curing conditions does not lead to thermal degradation as confirmed by color measurements.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Plasticized PVC (P-PVC) is widely used at industry for flexible applications. This is based on the combination of a PVC resin and a plasticizer agent to form a PVC paste or liquid plastisol which can be converted into a solid plastisol by controlled heating through a curing process. Traditionally, phthalates have been widely used as plasticizers for P-PVC due to easy processing, good overall properties and low cost. Despite this, due to the appearance of some problems related to phthalates migration [1–3], current regulation is more restrictive regarding their use as P-PVC plasticizers in some applications (food contact, toys, medical devices, etc.) [4–8]. So that, research has focused on the use of alternative plasticizers for P-PVC formulations. Some citrate, benzoate and carboxylate-based plasticizers, as well as polymeric plasticizers, have given interesting results. All these are suitable as substitutes of traditional phthalate-based plasticizers such as bis (2-ethylhexyl) phthalate [DEHP] or di-“isononyl” phthalate

[DINP], since they can be processed in a similar way to phthalates and the overall mechanical and thermal properties are similar [9,10]. Furthermore, important research on new plasticizer alternatives characterized by low toxicity and/or total or partial biodegradability is being done by modifying natural products. Among the wide variety of these, it is important to remark the use of epoxidized derivatives of soybean oil (ESBO), linseed oil (ELO), castor oil (ECO), sunflower oil (ESO) and fatty acid esters [11–16]. The features that these natural-based plasticizers offer from a plasticization point of view are really interesting; furthermore, many of them simultaneously provide an intrinsic thermal stabilization effect due to the presence of oxirane rings. For these reasons, many of these plasticizers are classified as secondary plasticizers since they not only provide flexibility due to an internal lubrication effect but also they act as secondary stabilizers. The stabilization effect is due to the presence of epoxide groups which are capable to scavenge acid groups through the catalytic degradation induced by them, and this has a positive effect on overall stabilization [17–22].

The final properties of a plasticized PVC or plastisol highly depend on the curing conditions in terms of

* Corresponding author. Tel.: +34 96 652 8421; fax: +34 96 652 84 33.
E-mail address: rbalart@mm.upv.es (R. Balart).

temperature and time. A plastisol is a liquid suspension of small and fine individual PVC particles and aggregates finely dispersed in a liquid plasticizer matrix. As this liquid plastisol is heated, plasticizer enters inside some voids in the aggregates and start solvation or swelling of some individual PVC particles to form a homogeneous structure [23–25]. If the heating process continues up to the PVC glass transition temperature, PVC particles absorb the plasticizer in a great extent and the plastisol becomes a solid paste [26–31]. Over the glass transition temperature of PVC resin the material acquires a gel structure which involves total plasticizer absorption. At this stage, the material possesses solid consistence but it has not enough particle cohesion and, consequently, mechanical properties are poor. It is necessary to reach temperatures above 190 °C to produce fusion of PVC microcrystallites to form, together with absorbed plasticizer, a homogeneous matrix [32,33]. Once this structure is cooled the plastisol is a solid material with very high particle cohesion and flexibility. At industrial level, the curing process is carried out at isothermal conditions so that, the critical variables to consider are temperature and curing time.

In this research, we have worked with a natural-based plasticizer consisting on an epoxidized fatty acid ester (EFAE); we have focused our study on the use of different test techniques to evaluate the effects of the curing conditions (isothermal temperature and time) on overall properties in order to establish the usefulness of such low toxicity plasticizer. To validate the optimum curing conditions, mechanical properties, microstructure changes, coloration measurements and migration tests have been studied in terms of the curing temperature and time.

2. Experimental

2.1. Materials and procedures

A commercial PVC resin Lacovyl PB 1172 H supplied by Atofina (Atofina UK, Ltd., Midlands, United Kingdom) was used in this study. This grade is characterized by a *k*wert (*k*) value of 67 obtained by ISO 1628-2, which is suitable for rotational moulding. As plasticizer, an epoxidized fatty acid ester, EFAE (CAS number 106-84-3) commercial grade 201 with an average molecular weight of 420 g mol⁻¹ supplied by Traquisa (Traquisa S.A. Madrid, Spain) was used. Table 1 shows a summary with the main characteristics of this plasticizer. This plasticizer has been selected as a

Table 1
Summary of the main characteristics of plasticizer 201 based on fatty acid epoxyester structure (EFAE).

Density at 20 °C, (g cm ⁻³)	0.81 ± 0.01
Viscosity at 20 °C (Pa s)	0.02–0.03
Acid index (mg KOH g ⁻¹)	<1
Refraction index at 16 °C	1.4575–1.4580
Iodine index	<3
Gardner color	<2
Flammability point (°C)	>200
Epoxide oxygen (%)	3.1–3.3
Melting temperature (°C)	–20
Water solubility (g L ⁻¹)	Non soluble
Aspect at room temperature	Oily liquid

consequence of its relatively low viscosity which enhances good mixing with PVC particles.

2.2. Plastisol preparation

All plastisols were prepared by mixing 70 phr (per hundred resin) of plasticizer with PVC particles in a rotative mixer KAPL mod. 5KPMS (KAPL, Michigan, USA) for 10 min at a rotating speed of 3 rpm. After the mixing process, the pastes were subjected to a vacuum process for 15 min in a MCP Group vacuum chamber model 00ILC (HEK-GmbH, Lubeck, Germany) with a maximum vacuum of 750.1 mmHg. Once all air bubbles were removed, plastisols were spread into an aluminum mold.

The curing process of the plastisols was performed in a ventilated oven Carbolite mod. 2416CG (Keison Products, Barcelona, Spain) with a maximum temperature of 300 °C. The curing process was carried out at different isothermal temperatures ranging from 160 °C to 220 °C and the curing time varied in the 6–16 min range. Sheets 190 × 125 × 5 mm in size were obtained after the curing process in an aluminum mold. These sheets were stamped using a die on a hydraulic press mod. MEGA KCK-15A (Melchor Gabilondo S.A., Vizcaya, Spain) to obtain standardized samples for characterization.

2.3. Mechanical characterization

Tensile tests were carried out using a universal tensile test machine ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) following ISO 527. A 20 mm min⁻¹ crosshead speed was used to obtain the tensile graph. All specimens were tested at room temperature and a minimum of five samples were analyzed and average values of tensile strength and elongation at break were calculated.

2.4. Microscopic characterization

Morphology analysis of fracture surface of plastisols (directly obtained from mechanical tests) was carried out by means of a scanning electron microscope Jeol JSM-6300 (Jeol USA Inc., Peabody, USA) using secondary electrons with an acceleration voltage of 15 kV. Samples were covered with a 5–7 nm Au layer in vacuum conditions prior to each measurement.

2.5. Color measurements

Color coordinates were measured with a Hunter spectrophotometer Mod. CFLX-DIFF-2 (Hunterlab, Murnau, Germany). This allows measurements with different color scales (CIE, XYZ, Hunterlab CIE L*a*b*) and also provides different color indices as well as spectral data from 400 nm to 700 nm at a step of 10 nm. This spectrophotometer is useful for both opaque and translucent materials such as PVC plastisols.

2.6. Thermal characterization

Thermal characterization was carried out by differential scanning calorimetry (DSC) with a Mettler-Toledo 821

2676

O. Fenollar et al. / European Polymer Journal 45 (2009) 2674–2684

equipment (Mettler-Toledo, Schwerzenbach, Switzerland). Samples ranging between 4 and 6 mg in weight were used. A first cooling from 25 °C to –55 °C at -5 °C min^{-1} was completed since the main thermal transitions are below room temperature; after this, a heating process from –55 °C to 25 °C at a heating rate of 5 °C min^{-1} was carried out. All thermal transitions were determined from the heating process. All thermal stages (cooling and subsequent heating) were performed in an air atmosphere since the effects of air in the temperature range tested is not relevant and allows to see the main transitions in a clear way.

2.7. Migration tests

Migration tests were carried out in *n*-hexane following the guidelines of the ASTM D 5227-01 standard. This is an extraction/gravimetric method for determination of the amount of hexane soluble low molecular weight material present in some plastic materials. In this method samples are immersed in *n*-hexane at a constant temperature of 50 °C and after 2 h the weight loss is measured. This method considers that the weight of the residue extract present in *n*-hexane is equal to the plasticizer extracted from the sample.

3. Results and discussion

3.1. Influence of temperature and time on mechanical properties

As we have described previously, it is important to know the optimum curing conditions in order to obtain fully cured and non-degraded plastisols with balanced properties. The gelation or curing process of a plastisol is a complex process in which PVC particles and aggregates are swollen to form a gel structure; this process highly depends on temperature and time since this process is governed by diffusion laws. As described by other authors, PVC possesses microcrystalline domains. [28,32,33] Once certain temperature range is reached it is possible to fuse some small PVC crystallites and this leads to formation of a homogeneous matrix together with absorbed plasticizer. This stage is characterized by high interactions between swollen plasticizer molecules and PVC polymer chains. Nevertheless it is necessary to cool this material to obtain the typical properties of a solid plastisol characterized by high cohesion and high deformation levels. So if we take into account all these processes it is possible to establish a relationship between curing conditions (mainly in terms of the curing time and temperature) and the overall properties of a solid plastisol at room temperature (once cooled).

Fig. 1 shows the effect of different curing times on the tensile properties of the material. Tensile strength, together with elongation at break, is one of the most sensitive properties to curing degree. If the paste does not cure in an appropriate form (low temperatures or times), the material does not reach the optimum particle cohesion thus promoting an early break; on the other hand when the material is perfectly cured, interactions between fully swollen particles are higher and, consequently, material

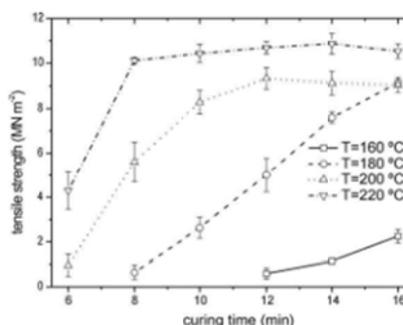


Fig. 1. Variation of tensile strength of vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer (EFAE) isothermally cured at different temperatures in terms of the curing time.

cohesion reach maximum values. The use of relatively low curing temperatures, close to 160 °C, provides poor mechanical properties. For low curing times (less than 12 min) the obtained material has not enough cohesion and this fact results in a non-consistent material which breaks in an easy way. For medium-long exposure times, in the 12–16 min range, the material has achieved some cohesion as a consequence of plasticizer absorption but the tensile strength values are still poor (2.1 MPa for 16 min). We could use longer curing times but as we have described previously it is necessary to reach temperatures above 190–200 °C to promote fusion of microcrystallites; so, even with longer curing times (higher than 16 min) the material remains uncured. Furthermore, from an industrial point of view, short exposure times are preferred since PVC is very sensitive to thermal degradation due to combination of high temperatures and long exposure times. If we use a curing temperature of 180 °C, the curing process is practically completed as we can observe in Fig. 1; tensile strength values change from 0.5 to 9.4 MPa for curing times of 8 and 16 min, respectively; samples cured for 14–16 min provide similar tendency as other PVC-plasticizer systems with similar plasticizer content, [10,34,35] thus indicating that the curing process has been completed in a great extent.

When the curing temperature is fixed to 200 °C we obtain tensile strength values close to 9 MPa at relatively low curing times (12 min); the tensile strength changes from values close to 1.0 MPa for curing times of 6 min up to 9 MPa for curing times in the 10–12 min range. For longer curing times the tensile strength remains almost constant with no significant increase but it is possible to degrade PVC due to its thermal degradation sensitiveness. If plastisols are isothermally cured at 220 °C, we can see that maximum tensile strength values are obtained for relatively low curing times (8 min); longer exposure times do not lead to a noticeable increase in material cohesion as observed in Fig. 1. It is important to note that a curing temperature of 220 °C produces complete curing/gelation at relatively short times (in the 8–10 min range) and this is a critical factor for industrial applications of PVC plastisol

as a consequence of thermal degradation of PVC which is highly favoured by combination of high temperatures and long times exposure.

In Fig. 2 we can observe a plot evolution of elongation at break in terms of the curing time for different isothermally cured plastisols at different temperatures. As the plastisol acquires major cohesion (due to total plasticizer absorption and PVC microcrystallites fusion), we observe a remarkable increase in the plasticization effect.

Elongation at break follows similar tendency as that observed for tensile strength. For low curing temperatures around 160 °C, elongation at break reaches values close to 47% for long exposure times (16 min). These values indicate incomplete curing: the plastisol has not reached the appropriate cohesion between swollen particles and this involves incomplete stress transmission which leads to poor ductile properties. If the plastisol is isothermally cured at 180 °C, elongation at break increases up to 250% for 16 min curing time. The use of a curing temperature of 200 °C offers good results regarding elongation at break which reaches values around 240% for lower curing times (around 12 min). When plastisols are isothermally cured at 220 °C maximum elongation at break values (close to 250%) are obtained for relative low curing times (in the 8–10 min range). Longer curing times lead to a slight decrease in elongation at break as a consequence of the plastisol degradation which reduces plasticization effects. As we will describe further on this paper, an intense brownish coloration is detected for these curing conditions (curing temperature = 220 °C, curing time > 12 min) and also, appearance of some microcracks is evident from SEM observation.

3.2. Influence of curing temperature and time on plastisol structure

The curing degree effects can also be observed using scanning electron microscopy (SEM) on fractured surfaces of the material as obtained from the mechanical tests (Figs. 3–5). As we have described previously, the gelation can be

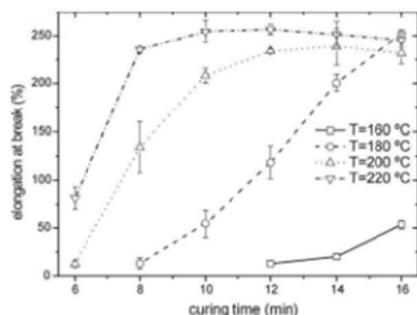


Fig. 2. Variation of elongation at break of vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer (EFAE) isothermally cured at different temperatures in terms of the curing time.

divided into various stages. In a first stage, at relatively low temperatures, plasticizer starts entering inside voids of PVC aggregates: in a second stage and once the PVC glass transition temperature has been reached, plasticizer is absorbed by individual PVC particles thus promoting formation of a gel structure [26,36,37]. The amount of absorbed plasticizer in these stages is directly related to PVC particle size, presence of aggregates and nature of PVC resin. After these stages, the material (which is partially cured) behaves as a solid paste due to swollen particles contact but the mechanical properties are still poor. In a third stage (above 190–200 °C) PVC microcrystallites fuse and form, together with absorbed plasticizer, a homogeneous matrix [27,28]. After this process, particle interactions are very intense and the overall cohesion of the structure is optimum thus enhancing a remarkable increase in mechanical properties.

Fig. 3 shows SEM microphotographs of fractured surfaces of PVC-EFAE system isothermally cured at 180 °C for different curing times. For short curing times, around 6 min (Fig. 3a) we can observe presence of PVC aggregates and some individual PVC particles (spherical forms) which have been swollen as a consequence of plasticizer absorption. In Fig. 3(b–d) we can clearly observe that even for long curing times the curing process has not been completed to form a homogeneous matrix with evident signs of plasticization. For these curing temperatures, only plasticizer absorption can be detected but the final stage (PVC microcrystallites fusion) is not reached. As we have described previously, mechanical properties of plastisols isothermally cured at these conditions are very poor. These results are in total agreement with those described before regarding mechanical characterization of PVC plastisols isothermally cured at 180 °C, characterized by poor cohesion and poor mechanical performance.

Fig. 4 shows SEM microphotographs of fractured surfaces of PVC-EFAE system isothermally cured at 200 °C for different curing times. Fig. 4(a) corresponds to a curing time of 6 min and we can clearly observe presence of particle aggregates on which, plasticizer has entered thus promoting partial swelling. In Fig. 4(b) we can observe a typical evidence of some plastic deformation since this wave structure is formed as a consequence of plasticization effects [38], so we can expect that some PVC microcrystallites have fused but we still observe many individual PVC particles and aggregates. This situation can also be observed in Fig. 4(c). For long exposure times (over 14 min) we can see a homogeneous matrix which indicates complete gelation or curing. Despite this, due to the effect of high curing times, surface is not very smooth and this could be related with PVC degradation [26,28,36].

If the curing process is carried out at an isothermal curing temperature of 220 °C we can clearly identify the different curing stages as described before. For relatively short curing times (Fig. 5a), we can see the typical granular structure due to some plasticizer absorption (individual PVC particles and aggregates). In Fig. 5(b) we can observe a homogeneous structure (which is indicative of PVC microcrystallites fusion) that is reached for curing times of about 10 min. Some small particles can also be observed but at these curing conditions we can corroborate the

2678

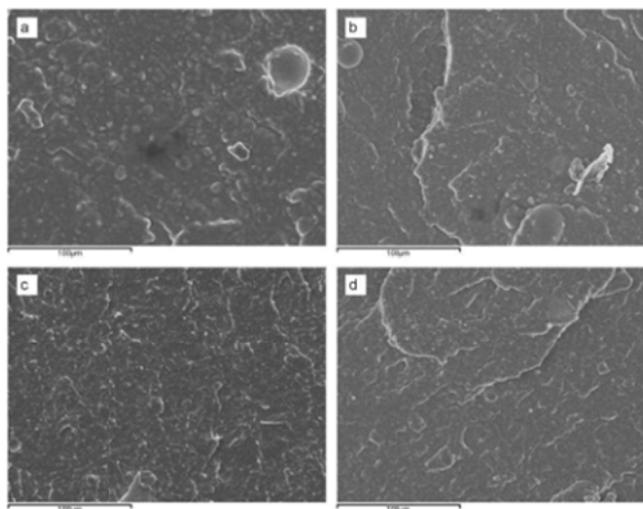
O. Fenollar et al. / *European Polymer Journal* 45 (2009) 2674–2684

Fig. 3. SEM microphotographs (500 \times) of fractured surfaces of vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester (EFAE) plasticizer isothermally cured at 180 °C for different curing times, (a) $t = 6$ min, (b) $t = 10$ min, (c) $t = 12$ min, (d) $t = 14$ min.

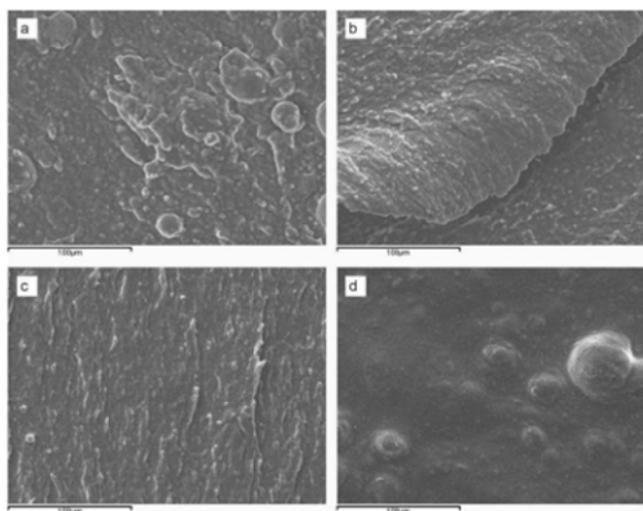


Fig. 4. SEM microphotographs (500 \times) of fractured surfaces of vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer (EFAE) isothermally cured at 200 °C for different curing times, (a) $t = 6$ min, (b) $t = 10$ min, (c) $t = 12$ min, (d) $t = 14$ min.

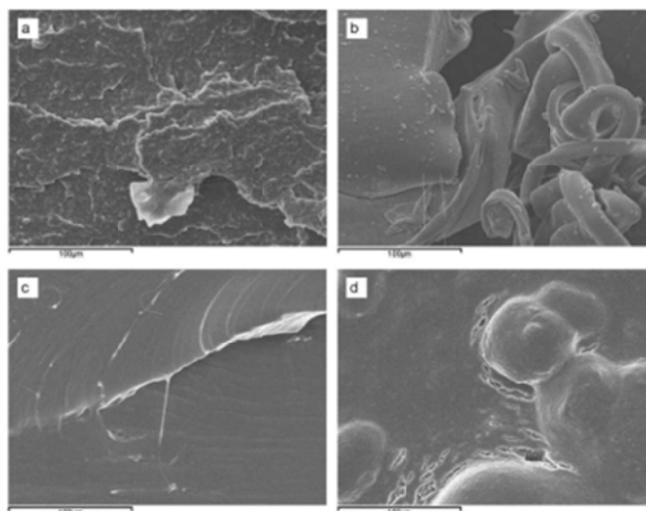


Fig. 5. SEM microphotographs (500 \times) of fractured surfaces of vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer (EFAE) isothermally cured at 220 °C for different curing times, (a) $t = 6$ min, (b) $t = 10$ min, (c) $t = 12$ min, (d) $t = 14$ min.

formation of a homogeneous matrix. Furthermore, the fractured surface microphotograph shows great evidences of plastic deformation (threads). On other hand, as it can be seen in Fig. 5(c), for longer curing times (close to 12 min), we can clearly observe some indicators of plastic deformation such as waves and threads which lead to overall balanced mechanical properties. For longer exposure times (over 14 min) thermal degradation of PVC occurs (Fig. 5d) and this promotes some crack formation which is responsible for a slight decrease in tensile strength and elongation at break as described before. As we will see further on this paper, these samples are characterized by highly intense brownish coloration which is representative of thermal degradation of PVC. [39].

In addition to the changes in structure described before, some evidences of the curing process can be detected by a calorimetric study. The glass transition of PVC is close to 85.0 °C whereas this particular plasticizer (EFAE) shows a melting point at about -10.4 °C as we can see in Fig. 6(a). Samples isothermally cured at 160 °C show an endothermic peak located between -15 and -7 °C (Fig. 6b). This peak is attributed to the presence of free plasticizer that has not still entered into individual PVC particles and aggregates; as a consequence, the plasticizer does not interact with PVC and remains as free plasticizer. If we take into account the heat of fusion of the plasticizer which is around 100 J g^{-1} as calculated by DSC analysis, it is possible to estimate in a simple way the amount of free plasticizer that has not been absorbed by PVC. Table 2 shows a summary of the thermal characterization of plastisols isothermally cured at different temperatures and

times (glass transition temperature of plastisol and presence of free plasticizer). As T_g values are similar for all samples (with the same plasticizer amount) as observed in Fig. 6(b), so that on Table 2 only free plasticizer content calculated values are showed. The normalized values of the peak integral for the series of plastisols isothermally cured at 160 °C gives percentages of free plasticizer of about 11.6, 9.7, 5.4 and 4.7% for curing times of 10, 12, 14 and 16 min, respectively. For samples isothermally cured at 180 °C we can clearly observe the presence of a small peak related to free plasticizer (representing 4.2% of free plasticizer) but only for short curing times (8 min) (Fig. 6b). For longer curing times the peak related to free plasticizer disappears and this is representative of total absorption of plasticizer by PVC particles. We can only observe the glass transition temperature of the plastisol which ranges from -13 to -15 °C; despite total absorption of plasticizer, the gelation has not completed as observed by SEM and mechanical properties study. Regarding samples isothermally cured at 200 and 220 °C, we do not see any peak related to presence of free plasticizer (even for short curing times) which is representative of total plasticizer absorption. We can observe the presence of the glass transition temperature of the plastisol which is located between -13 and -16 °C.

Another simple way to validate the optimum curing conditions is by a migration study in terms of the curing temperature and time. Fig. 7 shows a plot of the evolution of plasticizer migration in *n*-hexane in terms of the curing temperature and time. We can clearly observe that samples isothermally cured at 160 °C show high percentages

2680

O. Fenollar et al. / European Polymer Journal 45 (2009) 2674–2684

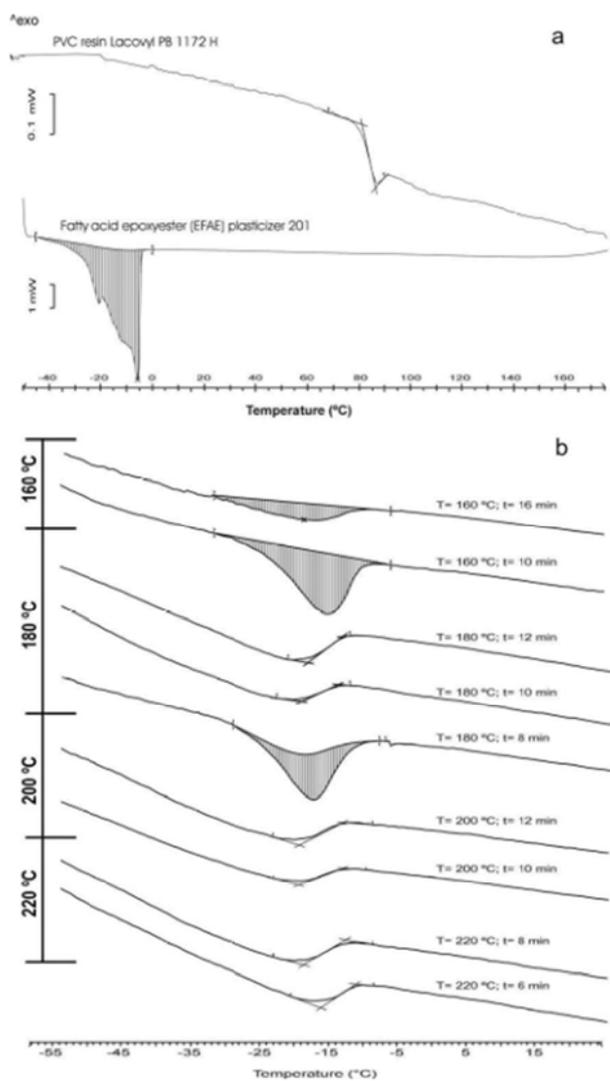


Fig. 6. DSC calorimetric curves of (a) PVC resin Lacovyl PB 1172 H and fatty acid epoxyester (EFAE) plasticizer 201 by Traquisa and (b) PVC + EFAE plasticizer with different curing conditions (temperature and times).

of migrated plasticizer which is around 34 and 15% for curing times of 10 and 16 min, respectively. We have to take into account that the low molecular weight favors plasti-

cizer migration, mainly while plastisol is not fully cured. Samples cured at 180 °C show lower migration levels since, as we have stated before, the amount of free plasticizer is

Table 2

Results of free plasticizer content obtained by DSC for plastisols with fatty acid epoxyester plasticizer (EFAE), isothermally cured at different temperatures for different curing times.

Temperature (°C)	Time (min)	Normalized integral (J g^{-1})	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)
160	16	-4.7	-30.5	-10.9	-18.6
	14	-5.4	-26.1	-11.5	-18.0
	12	-9.7	-25.6	-12.0	-17.3
	10	-11.6	-24.5	-10.3	-15.4
180	8	-4.2	-23.1	-12.2	-18.6

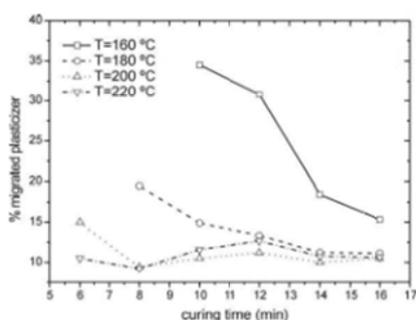


Fig. 7. Variation of percentage of migrated plasticizer for vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer (EFAE) isothermally cured at different temperatures in terms of the curing time.

very small, so that the amount of migrated plasticizer varies in the 19–11% range for curing times of 8 and 16 min, respectively. Regarding plasticizer migration for samples isothermally cured at 200 and 220 °C we obtain almost constant values of migrated plasticizer which are around 10–11% thus indicating good plasticizer absorption and high swollen particle interactions that restrict plasticizer mobility and migration.

3.3. Influence of curing temperature and time on coloration

The effects of the gelation process can also be studied by color observation (Fig. 8). The use of colorimetric techniques represents great interest from an industrial point of view since it is a simple method to perform a quality control of the curing process. If we take into account the particular nature of the fatty acid epoxyester plasticizer which is slight yellow, coloration will play an important role during the curing process; in fact, a slight yellow coloration together with material transparency are two clear evidences that the gelation process has completed.

So, by following the color coordinates (L^* , a^* and b^*) it is possible to establish the relationship between mechanical properties and microstructure thus allowing to use an easy and low cost tool to perform a simple quality control of the curing process. If the plastisol is not enough cured, we observe an opaque material with white coloration; as the cur-

ing process occurs we can observe that the cured plastisols progressively shows higher transparency and a slight yellow coloration as a consequence of the natural color of the fatty acid epoxyester plasticizer. If the optimum curing conditions are exceeded, the cured plastisols maintains some transparency but the coloration is highly brownish as a consequence of the thermal degradation of PVC resin (increase in the yellowness index as described by other authors) [40–42]. The evolution of the effects of the curing conditions on coloration can be clearly observed in Fig. 8 which shows a matrix representation of PVC coloration in terms of curing temperature and time.

Fig. 9 shows the evolution of the luminance (L^*) for plastisols isothermally cured at different temperatures and different curing times. Regarding the mechanical properties study described previously, it is possible to define several luminance ranges to ensure good curing processes and, subsequently, optimum mechanical properties. Samples isothermally cured at 160 °C are characterized by changes in luminance values ranging from 88% to 67% for curing times of 10 and 16 min, respectively whereas samples isothermally cured at 180 °C show varying luminance from 86% to 37% for curing times of about 8 and 16 min, respectively. For both series we can observe a decrease in the luminance values which is representative of certain coloration derived from the curing process. Regarding samples isothermally cured at 200 °C, the luminance varies from 80% to 36% for curing times of 6 and 16 min. As we have observed previously, for curing times longer than 12 min, we obtain appropriate mechanical properties which are indicative of good curing conditions. Longer curing times produce thermal degradation of PVC and the luminance decreases. Finally, for samples isothermally cured at 220 °C luminance ranges from 60% (non-cured material at 6 min) up to 23% (cured and degraded material after 16 min curing time).

Regarding information of luminance, it is possible to define different ranges for non-cured, cured and degraded plastisols. Luminance values lower than 30% are representative for degraded plastisols thus we can define this luminance as a threshold value for plastisols degradation (Z_4), so low luminance values are indicative of high degradation. On the other hand, luminance values over 40% are representative for poor curing conditions and the gelation process is not completed, so this value can be considered as the bottom limit of a zone (Z_1) characterized by presence of partially cured plastisols. For luminance values ranging from 30% to 40% we obtain an overlapped zone ($Z_2 + Z_3$) which is characterized by the presence of partially cured plastisols with good mechanical properties and completely cured plastisols; despite this, the luminance values are not enough to determine their difference so we need additional information provided by a^* ($a^* > 0$ tends to red and $a^* < 0$ tends to green) and b^* ($b^* > 0$ tends to yellow and $b^* < 0$ tends to blue) color coordinates (Fig. 10). A whitish coloration corresponds to low a^* and b^* coordinates and high L^* coordinates (L^* , a^* , b^* coordinates for pure white are 100, 0 and 0, respectively). As we have indicated previously, non-cured plastisols are characterized by opacity and whiteness so all non-cured plastisols (low temperatures and/or short curing times) define a zone (Z_1) in which

2682

O. Fenollar et al./European Polymer Journal 45 (2009) 2674–2684

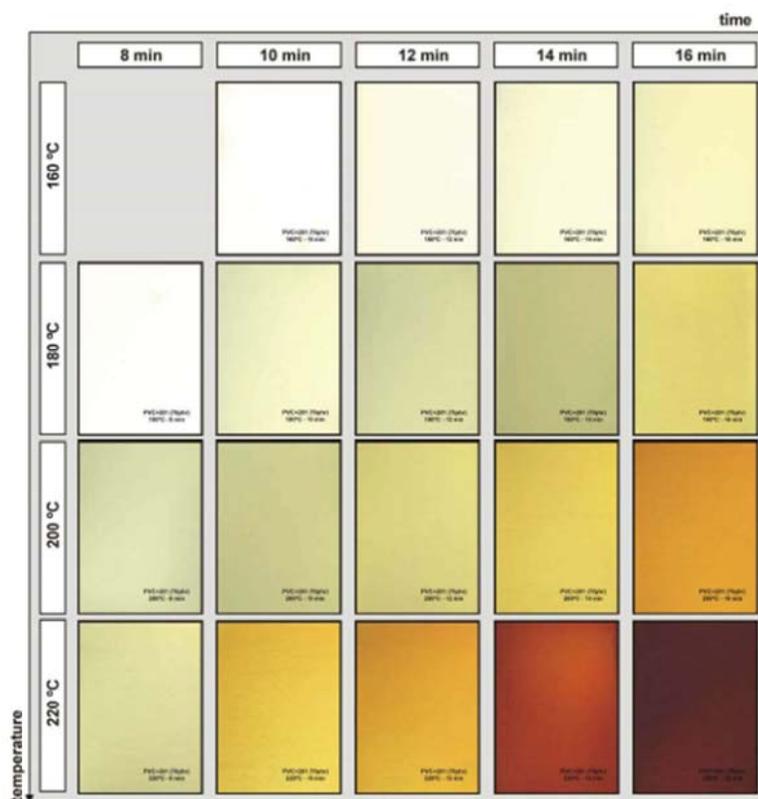


Fig. 8. Matrix representation of the effects of the curing conditions (temperature and time) on coloration of vinyl plastisols with epoxidized fatty acid esters (EFAE).

a^* and b^* values are very low ranging from 10 to 5 for b^* and -3 to 0 for a^* coordinate. All these values are close to $a^* = 0$ and $b^* = 0$ thus indicating a remarkable white appearance. As the curing process takes place, plastisols acquire a slight yellow coloration as a consequence of the intrinsic color of the fatty acid epoxyester plasticizer. In Fig. 10 we can find an area (Z_2) which is defined by higher b^* values (up to 15) and a^* values ranging from 0 to 3. This area corresponds to partially cured plastisols with good mechanical properties but the gelation process has not completed and plastisols are slightly yellow but still show high opacity. Plastisols fully cured are slightly yellow but totally translucent and this can be represented in Fig. 10 as an area (Z_3) characterized by high b^* values (up to 20) and a remarkable increase in a^* values up to 10 thus indicating an increase in the yellow intensity. Despite this, all these areas (Z_1 , Z_2 and Z_3)

appear in the yellow quadrant in Fig. 9. When plastisols begin to degrade, a^* and b^* coordinates change to the red quadrant (Z_4) in Fig. 10 thus indicating a progressive brownish coloration which is representative for PVC thermal degradation. So it is possible to use colorimetric characterization as an easy tool for quality control at industrial level regarding the optimum curing conditions by combining luminance and b^* vs. a^* graphs.

4. Conclusions

The use of low molecular weight fatty acid epoxyester plasticizers (EFAE) becomes as an interesting alternative to obtain natural-based PVC plastisols for uses at industrial level, also suitable for substitution of traditional plasticizers. The curing process can be carried out in an appropriate

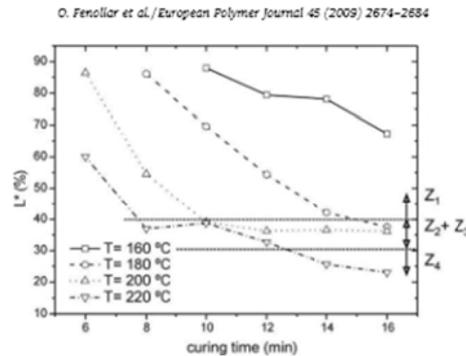


Fig. 9. Variation of luminance (L^*) for vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer (EFAE) isothermally cured at different temperatures in terms of the curing time.

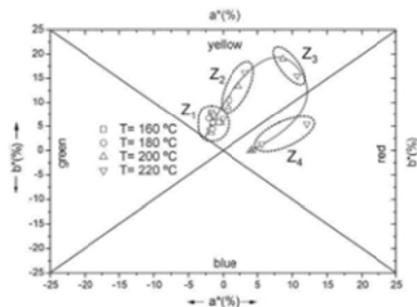


Fig. 10. Variation of a^* and b^* color coordinates for vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer (EFAE) isothermally cured at different temperatures for different curing times.

way at temperatures ranging from 200 °C to 220 °C and curing times of 12 and 8 min, respectively as the mechanical properties study has revealed. Despite this, at industrial level it is preferable to use the shortest curing times (of about 8–10 min at 220 °C) to minimize the negative effects of thermal degradation on PVC at long curing times. For these curing conditions, the plastisol microstructure is composed of a homogeneous matrix resulting from plasticizer total absorption and PVC microcrystallites fusion. On the other hand, from an industrial point of view, color characterization is a simple method to validate if the curing process has been carried out adequately. The use of colorimetric techniques which allow us determining color coordinates (L^* , a^* , b^*) is an interesting tool to establish the relationship between mechanical properties and surface coloration. As the original plasticizer possesses a slight yellow coloration, cured plastisols present a slight yellow coloration and transparency. Non-cured plastisols are white and opaque and thermally degraded plastisols show transparency but also an intense brownish coloration. Fi-

nally, a direct relationship between plasticizer migration in *n*-hexane and curing time and temperatures has been found. The minimum migration values are obtained for the same curing conditions as stated by mechanical properties and SEM study. Furthermore, the calorimetric study has allowed corroborating the presence of free plasticizer which has not been absorbed by PVC particles and aggregates, especially for short curing times (6–10 min) and low curing temperatures (160–180 °C).

Acknowledgements

Authors thank "Ministerio de Ciencia y Tecnología", Ref: DPI2007-66849-C02-02. Microscopy Services at UPV are gratefully acknowledged for their assistance in using SEM techniques.

References

- [1] Marcilla A, García S, García-Quesada JC. Migrability of PVC plasticizers. *Polym Test* 2008;27(2):221–33.
- [2] Wang Q, Storm BK. Separation and analysis of low molecular weight plasticizers in poly(vinyl chloride) tubes. *Polym Test* 2005;24(3):290–300.
- [3] Djilani SE, Bouchami T, Krid F, Boudiaf N, Messadi D. Comparison of chemical and mathematical simulations of DOP migration from plasticized PVC disks dipped into edible oils. *Eur Polym J* 2000;36(9):1981–7.
- [4] Shea KM. Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers. *Pediatrics* 2003;111(5):1467–74.
- [5] Pedersen GA, Jensen LK, Fankhauser A, Biedermann S, Petersen JH, Fabech B. Migration of epoxidized soybean oil (E580) and phthalates from twist closures into food and enforcement of the overall migration limit. *Food Addit Contam* 2008;25(4):503–10.
- [6] Kawamura Y, Kanno S, Muttuga M, Tanamoto K. Determination of epoxidized soybean oil in bottled foods. *J Food Hyg Soc Jpn* 2008;47(6):243–8.
- [7] Jiménez A, López J, Iannoni A, Kenny JM. Formulation and mechanical characterization of PVC plastisols based on low-toxicity additives. *J Appl Polym Sci* 2001;81(8):1881–90.
- [8] Biedermann-Brem S, Biedermann M, Fiselier K, Grob K. Compositional GC-FID analysis of the additives to PVC, focusing on the gaskets of lids for glass jars. *Food Addit Contam* 2005;22(12):1274–84.
- [9] Barz D, El-Aghoury A, Feldman D. Contributions to characterization of poly(vinyl chloride)-lignin blends. *J Appl Polym Sci* 2006;101(5):2732–48.

- [10] Crespo JE, Balart R, Sanchez L, Lopez J. Substitution of di(2-ethylhexyl) phthalate by di(isononyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate as a plasticizer for industrial vinyl plastisol formulations. *J Appl Polym Sci* 2007;104(2):1215–20.
- [11] Abdelbary EM, Badran EM, Khalifa WM, Yehia AA. Modified epoxidized linseed oil as a plasticizer-antioxidant in NR. *Elastomers* 1978;110(11):38–42.
- [12] Bouchareb B, Benaniba MT. Effects of epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly(vinyl chloride). *J Appl Polym Sci* 2008;107(6):3442–50.
- [13] Gibbons WS, Kusy RP. Effects of plasticization on the dielectric properties of poly(vinyl chloride) membranes. *Thermochim Acta* 1996;284(1):21–45.
- [14] Cili N, Saska M, Negulescu I. Evaluation of the effects of biobased plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(vinyl chloride). *J Appl Polym Sci* 2006;102(2):1366–73.
- [15] Nandanam V, Joseph R, Francis DJ. Linseed oil as a multipurpose ingredient in NBR vulcanizate. *J Elastomer Plast* 1996;28(4):326–34.
- [16] Yousef EAA, Hussain AE, Shoeb ZE. Modification of castor oil by isomerization, halogenation and application of some modified products as plasticizer in nitrile rubber formulations. *J Sci Ind Res* 2001;80(5):383–95.
- [17] Baizakoglu H, Balkose D. Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels. *J Appl Polym Sci* 1999;74(10):2488–98.
- [18] Benaniba MT, Belhaneche-Bensemra N, Gelbard C. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Polym Degrad Stab* 2001;74(3):501–5.
- [19] Benaniba MT, Belhaneche-Bensemra N, Gelbard C. Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates. *Polym Degrad Stab* 2003;82(2):245–9.
- [20] Ivan B. Thermal stability, degradation, and stabilization mechanisms of poly(vinyl chloride). Washington: Am Chemical Soc; 1996. p. 19–32.
- [21] Lee JH, Park CW, Noh I. Thermal stabilization of PVC in non-toxic stabilizer systems. 4. Thermal stabilization by PEG and epoxidized soybean oil system. *Polym-Korea* 1995;19(5):543–50.
- [22] Starnes WH, Du B, Kim S, Zalkov VG, Ge XL, Cuiyba EK. Thermal stabilization and plasticization of poly(vinyl chloride) by ester thiols: update and current status. *Thermochim Acta* 2006;442(1–2):78–80.
- [23] Wang GJ, Chen YT. Test methods for gelation of PVC plastisol. *Polym Test* 1991;10(4):315–24.
- [24] Semsaradeh MA, Mehrabzadeh M, Arabshahi SS. Dynamic mechanical behavior of the dioctyl phthalate plasticized poly(vinyl chloride)-epoxidized soya bean oil. *Eur Polym J* 2002;38(2):351–8.
- [25] Hong PD, Huang HT. Effect of polymer-solvent interaction on gelation of poly(vinyl chloride) solutions. *Eur Polym J* 1999;35(12):2155–64.
- [26] Boudhani H, Laine C, Fulchiron R, Cassagnau P. Rheology and gelation kinetics of PVC plastisols. *Rheol Acta* 2007;46(6):825–38.
- [27] Garcia JC, Marcilla A. Rheological study of the influence of the plasticizer concentration in the gelation and fusion processes of PVC plastisols. *Polymer* 1998;39(15):3507–14.
- [28] Kwak SY. Structural-changes of pvc plastisols in progress of gelation and fusion as investigated with temperature-dependent viscoelasticity, morphology, and light-scattering. *J Appl Polym Sci* 1998;55(12):1883–90.
- [29] Marcilla A, Garcia JC. Rheological study of PVC plastisols during gelation and fusion. *Eur Polym J* 1997;33(3):349–55.
- [30] Marcilla A, Garcia JC. Theoretical model for the gelation and fusion mechanisms of PVC plastisols based on rheological measurements. *Eur Polym J* 1997;33(3):357–63.
- [31] Marcilla A, Garcia JC. Qualitative model for viscoelastic measurement during gelation and fusion of PVC plastisols. *Eur Polym J* 1998;34(9):1341–8.
- [32] Kwak SY. In-situ, quantitative characterization of gelation and fusion mechanism in poly(vinyl chloride) plastisols by small-angle light-scattering (SALS). *Polym Eng Sci* 1995;35(13):1106–12.
- [33] Lopez J, Balart R, Jimenez A. Influence of crystallinity in the curing mechanism of PVC plastisols. *J Appl Polym Sci* 2004;91(1):538–44.
- [34] Balkose D, Egbuchunam TO, Okieimen FE. Formulation and properties evaluation of PVC(dioctyl phthalate)(epoxidized rubber seed oil) plastigels. *J Vinyl Addit Technol* 2008;14(2):68–72.
- [35] Pita V, Sampayo EEM, Montes EEC. Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing. *Polym Test* 2002;21(5):545–50.
- [36] Nakajima N, Harrell ER. Rheology of PVC plastisol: particle size distribution and viscoelastic properties. *J Colloid Interface Sci* 2001;238(1):105–15.
- [37] Nakajima N, Yavornitsky CM, Roche EJ, Harrell ER. The glass-transition and gelation of PVC resins in plastisol. *J Appl Polym Sci* 1986;32(2):3749–59.
- [38] Jourdan JS, Owen DP. Nanoscopic characterization of a plastisol gelation and fusion process utilizing scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *J Vinyl Addit Technol* 2008;14(3):99–104.
- [39] Ponce-Ibarra VH, Benavides R, Cadenas-Pliego G, Palos-Pizarro I, Huerta EM. Thermal degradation of poly(vinyl chloride) synthesized with a titanocene catalyst. *Polym Degrad Stab* 2006;91(3):499–503.
- [40] Wang M, Xu JY, Wu H, Guo SY. Effect of pentaerythritol and organic tin with calcium/zinc stearates on the stabilization of poly(vinyl chloride). *Polym Degrad Stab* 2006;91(9):2101–9.
- [41] Kalouskova R, Novotna M, Vymazal Z. Investigation of thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by lead stearate and its combination with synthetic hydrotalcite. *Polym Degrad Stab* 2004;85(2):903–9.
- [42] Benavides R, Castillo BM, Castaneda AO, Lopez GM, Arías G. Different thermo-oxidative degradation routes in poly(vinyl chloride). *Polym Degrad Stab* 2001;73(3):417–23.

2.6.2. "The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty ester as natural-based plasticizer".

J Mater Sci (2009) 44:3702–3711
DOI 10.1007/s10853-009-3495-7

The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty acid ester as natural-based plasticizer

O. Fenollar · L. Sanchez-Nacher · D. Garcia-Sanoguera · J. López · R. Balart

Received: 12 February 2009 / Accepted: 13 April 2009 / Published online: 6 May 2009
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

Abstract One of the most useful polymeric materials at industrial scale is plasticized polyvinyl chloride (P-PVC) or PVC plastisol. This is characterized by optimum balance among processing conditions, overall properties, cost, and versatility; however, it has some problems related to plasticizer migration (generally phthalates derivatives) with toxicity problems. As a consequence of the appearance of new regulations which restrict the use of phthalates, the study of new plasticizers with low toxicity and low migration has become a very interesting research field. In this study, the optimum curing conditions of vinyl plastisols with a natural-based epoxidized fatty acid ester as plasticizer have been investigated by the following mechanical properties: thermal behavior, color changes, solvent migration, and microstructure changes in terms of the curing conditions. This study was carried out with a plasticizer content of 70 phr (per hundred resin); different isothermal curing conditions ranging from 160 to 220 °C, and curing times in the 6–10 min range were used. The results revealed that the best curing conditions are 200 and 220 °C for curing times near to 14 and 10 min, respectively, which are similar to those used for other commonly used plasticizers.

Introduction

Flexible or plasticized polyvinyl chloride (P-PVC) is a widely used material in several industrial sectors such as

packaging, toys, biomedicine, building, and so on. This kind of flexible PVC is characterized by the use of plasticizers (low-molecular-weight compounds) to achieve flexibility. The most extended plasticizers at industrial scale are based on phthalates formulations, such as bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and especially di-“isononyl” phthalate (DINP). However, many of the traditional plasticizers show an important migration phenomenon toward contact elements and this could cause some toxicity problems [1, 2]. Therefore, the use of these plasticizers is being questioned by their possible toxicity problems related to phthalates' migration [3–5]. This fact has promoted some countries to develop new and restrictive regulations about phthalates uses in flexible PVC products. The European Parliament and the Council developed a new directive (2005/84/EC) in 2005 regarding to restrictions on the marketing and use of several phthalates in toys and childcare articles. These restrictions affected six phthalates derivatives: DEHP, dibutyl phthalate, benzyl butyl phthalate, DINP, di-“isodecyl” phthalate, and di-*n*-octyl phthalate [6]. In a similar way, other countries have developed similar normative regarding the use of phthalates for applications with possible contact with children. In the case of the United States of America, on February 2009, a new regulation (public law 110–314—August 14, 2008) which limits the use of the abovementioned phthalates in children's products has gone into effect. Both European and American regulations define the maximum amount of these phthalates at concentrations lower than 0.1 wt% [7]. To solve this real problem, alternative plasticizers and mixtures, with low migration levels and low toxicity have been widely used in the last decades. These alternative plasticizers could be very useful for applications which are especially sensitive to this phenomenon [8, 9]. For all these reasons, other plasticizers such as citrates, benzoates, carboxylates, and so on have

O. Fenollar · L. Sanchez-Nacher · D. Garcia-Sanoguera (✉) · J. López · R. Balart
Materials Technology Institute (ITM), Polytechnic University of Valencia, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy 03801, Alicante, Spain
e-mail: dagarsa@dimmm.upv.es

been proposed as alternative materials for PVC plasticization. This plasticizer group offers interesting possibilities for real industrial applications because they can be processed in a similar way to phthalate-based PVC formulations and also offer similar overall properties [10, 11]. Nowadays, there is an increasing interest on the use of natural-based plasticizers which are characterized by low toxicity and low migration. This group includes epoxidized triglyceride vegetable oils coming from soybean oil, linseed oil, castor-oil, sunflower oil, and fatty acid esters (FAEs) [12–15]. Although research on these epoxidized compounds has been reported since the 1960s decade, the interest on the use of these compounds as alternative plasticizer has increased in a remarkable way as a consequence of current regulation on phthalates and derivatives [16]. Epoxidized oils show excellent heat and light stability as a consequence of the presence of oxyrane groups. Nevertheless some problems related to compatibility of epoxidized oils with PVC resins have been reported, so important efforts have been focused on oil esterification and subsequent epoxidation in order to increase interactions [17, 18]. Fatty epoxides are highly compatible with PVC resins and can increase thermal stability of the plasticized compounds [19]. These plasticizers are classified as secondary plasticizers because they can exert two effects. They act as internal lubricant and thermal stabilizers due to the presence of epoxide groups that are capable to scavenge acid groups through catalytic degradation, thus having a positive effect on overall stabilization [20–23].

To evaluate the possibilities of replacing traditional plasticizers with natural-based plasticizers, it is important to perform a complete study of the curing process in order to optimize the final properties which are directly related to the curing conditions.

A PVC plastisol is a mixture of fine particles and aggregates of a PVC resin in a liquid dispersion of a plasticizer. As the plastisol is heated, the plasticizer enters inside the aggregate voids and forms a homogeneous paste. Above the PVC glass transition temperature, some PVC particles begin to absorb plasticizer and then the plastisol becomes a solid paste (this process is named gelation); nevertheless, it has not still reached enough particle cohesion, so that mechanical properties are poor [24, 25]. It is necessary to reach temperatures more than 190 °C to achieve the melting of PVC microcrystallites to form a homogeneous and uniform matrix. After a cooling process, the internal structure is like a rubbery solid with optimum mechanical strength [26]. Usually, the industrial curing process of these polymeric materials is carried out at isothermal conditions. The main parameters to determine this process are curing temperature and curing time.

In this research, we have worked with plasticized PVC formulations based on the use of a natural-based plasticizer

derived from an epoxidized fatty acid ester (EFAE) octyl epoxyoleate. The plasticizer content was fixed to 70 phr (per hundred resin) which is similar to other industrial formulations. We have studied the optimum curing conditions in terms of temperature and time to determine the possibilities of replacing traditional plasticizers. In this study, we have analyzed the variation of mechanical properties, microstructure, coloration, and migration levels of PVC plastisol with this natural-based plasticizer. The obtained results show similar curing conditions to many industrial plasticizers as well as balanced overall properties.

Experimental

Materials and procedures

The PVC resin Lacovyl PB 1172 H was supplied by Atofina UK Ltd., Midlands, UK, with a *K* value of 67 obtained by ISO 1628-2. As natural-based plasticizer, an epoxyester fatty acid (EFAE, octyl epoxyoleate C₂₅H₅₀O₃, CAS number 106-84-3) commercial grade 401 with an average molecular weight of 546 g mol⁻¹ supplied by Traquisa S.A., Madrid, Spain, was used. Table 1 shows a summary with the main characteristics of this plasticizer.

Plastisol preparation

All plastisols were prepared by mixing 70 phr of plasticizer with PVC resin in a rotative mixer KAPL mod. 5KPMS (KAPL, MI, USA) for 10 min at a rotating speed of 3 rpm. After the mixing process, the pastes were subjected to a vacuum process for 15 min in an MCP Group vacuum chamber model 00ILC (HEK-GmbH, Lubeck, Germany) with a maximum vacuum of -1 bar. Once all air bubbles were removed, plastisols were spread into an aluminum mold.

Table 1 Main characteristics of plasticizer 401 based on fatty acid epoxyester structure (EFAE)

Density at 20 °C (g cm ⁻³)	0.92 ± 0.01
Viscosity at 20 °C (cp)	45–55
Acid index (mg KOH g ⁻¹)	≤1
Refraction index at 16 °C	1.4605–1.4610
Iode index	≤3
Gardner color	≤2
Inflammation point (°C)	>200
Epoxide oxygen (%)	4.5–5
Freeze temperature (°C)	-18
Water solubility (g L ⁻¹)	Non-soluble
Aspect at room temperature	Oleous liquid

The curing process of the plastisol was performed in a ventilated oven Carbolite mod. 2416CG (Keison Products, Barcelona, Spain) with a maximum temperature of 300 °C. The curing process was carried out at several isothermal temperatures ranging from 160 to 220 °C and the curing time varied in the 6–16 min range.

Sheets 190 × 125 × 5 mm³ in size were obtained after the curing process in an aluminum mold. These sheets were stamped in a die on a hydraulic press mod. MEGA KCK-15A (Melchor Gabilondo S.A., Vizcaya, Spain) to obtain standardized samples for mechanical characterization.

Mechanical characterization

Mechanical characterization was carried out using a universal tensile test machine ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) following ISO 527. A 20 mm min⁻¹ crosshead speed was used to obtain the tensile graph with a load cell of 5 kN. All specimens were tested at room temperature; a minimum of five samples were analyzed and average values of tensile strength and elongation at break were calculated.

Microscopic characterization

Morphology analysis of tensile fractured surfaces of plastisols was carried out by means of a scanning electron microscope JEOL JSM-6300 (Jeol USA, Peabody) using secondary electrons with an acceleration voltage of 15 kV. Samples were covered with Au layer (5–7 nm) by sputtering in vacuum conditions prior to each measurement.

Color measurements

Color coordinates were measured with a Hunter spectrophotometer Mod. CFLX-DIFF-2 (Hunterlab, Mumau, Germany). This allows measurements with different color scales (CIE, XYZ, Hunterlab CIE L*a*b*) and also provides different color indexes as well as spectral data from 400 to 700 nm at a step of 10 nm. This spectrophotometer is useful for both opaque and translucent materials such as PVC plastisols.

Thermal characterization

The calorimetric analysis was carried out using a DSC Mettler-Toledo 821 equipment (Mettler-Toledo, Schwerzenbach, Switzerland). Samples ranging between 4 and 6 mg in weight were used. A first cooling from 25 to -55 °C at a cooling rate of -5 °C min⁻¹ was completed since the main thermal transitions are below room temperature; after this, a heating process from -55 up to 25 °C at 5 °C min⁻¹ was carried out. All thermal transitions were

determined from the second heating process. Tests were performed in an air atmosphere.

Migration tests

Migration tests were carried in *n*-hexane. This is an extraction/gravimetric method in which samples are immersed in *n*-hexane at a constant temperature of 50 °C, and after 2 h the weight loss is measured. This method considers that the weight of the residue extract presented in *n*-hexane is equal to the plasticizer extracted from the sample.

Results and discussion

Influence of curing temperature and time on mechanical properties

In this study, we followed a typical methodology of industrial processing, and we focused on the curing conditions commonly used at industrial scale. The optimum curing conditions of vinyl plastisols require a balance between two main parameters: temperature and curing time; it is absolutely necessary to select an appropriate temperature and curing time to ensure a complete curing process because it is the key factor to obtain good mechanical properties with industrially advantageous conditions.

Figure 1 shows the plot evolution of the tensile strength as a function of curing time for PVC/EFAE plasticizer system cured at different isothermal temperatures. As it can be observed, the tensile strength exhibits a marked upward tendency with curing time and temperature. The effects of the curing process can easily be observed by following the

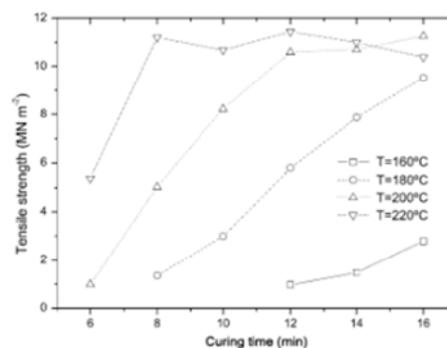


Fig. 1 Variation of tensile strength of vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer isothermally cured at different temperatures in terms of the curing time

tensile strength analysis. This is because tensile strength is very sensitive to the degree of curing. If the material is not fully cured, it has not enough consistency and this leads to early breakage. However when the plastisol is completely cured, its tensile strength increases up to maximum values due to the high cohesion level reached between PVC particles and absorbed plasticizer. At low curing temperatures, 160 °C, we can see that tensile strength values are very low. For times less than 12 min, the material breaks easily. Higher curing times lead to a slight increase in tensile strength, from 0.9 to 2.8 MPa for curing times of 12 and 16 min, respectively. This indicates that the curing process has not been completed and then plastisol remains as a solid paste mechanical properties are still poor. As we have described before, to completely cure a plastisol, it is necessary to reach temperatures over 180–190 °C to promote fusion of microcrystallites. If the plastisol is isothermally cured at 180 °C, the curing process is rapidly completed as it can be observed in Fig. 1. Tensile strength value varies from 1.3 to 9.5 MPa for curing times of 8 and 16 min, respectively.

When plastisol is cured at an isothermal temperature of 200 °C, we also observe a remarkable increase in tensile strength values from 1.0 MPa for short curing times (around 6 min), up to 10.7 and 11.26 MPa for curing times of 10 and 12 min, respectively. An increase in the curing time does not promote significant changes in tensile strength; however, it is important to take into account that an excessive exposure of the plastisol to high temperatures may induce degradation processes since PVC is especially sensitive to thermal degradation [27]. When PVC plastisol is isothermally cured at 220 °C, the process is fully completed with relatively short times; although the temperature is high we need some times to ensure optimum PVC particles swelling in order to achieve maximum particle cohesion (interaction); for this reason with curing times more than 12 min this plastisol reaches tensile strength values of about 11.4 MPa. Moreover, for these times and temperatures, degradation process becomes at the same time that curing process and this could have a negative effect on material performance due to thermal degradation [28]. It is important to consider that DEHP-based plastisols with a plasticizer content of 70 phr show a tensile strength of about 12 MPa (isothermally cured at 200 °C and 9 min) which is similar to the values obtained for PVC/EFAE system. Another PVC–plasticizer system which is widely used at industrial scale is based on the use of DINP. This system shows a tensile slightly higher (about 14 MPa) for the same curing conditions and composition as described before [29]. Thus, we can observe that the use of similar processing conditions lead to similar tensile strength values.

Other parameter, highly sensitive to curing degree, is the elongation at break as a ductile property. Figure 2 shows

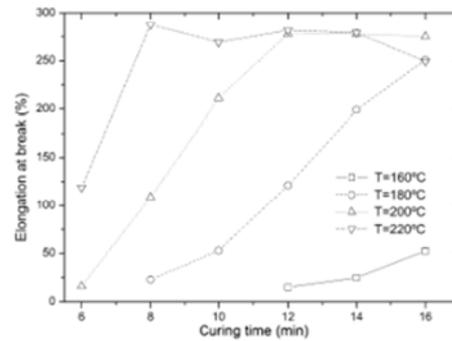


Fig. 2 Variation of elongation at break of vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer isothermally cured at different temperatures in terms of the curing time

the variation of elongation at break in terms of the curing time for several isothermal curing temperatures. As the curing process occurs, particle cohesion increases and, consequently, elongation at break is better because the plasticization effect is optimum.

For low curing temperatures, around 160 °C, elongation at break reaches values around 52% for a curing time of 16 min. This value is representative for incomplete curing process; it has not reached enough particle cohesion between swollen particles to transfer the stresses in an appropriate way and, because of this, the material shows poor ductile properties. If plastisols are isothermally cured at 180 °C, elongation at break is good for long curing times (16 min), but this is too long for industrial processing. The use of temperatures around 200 °C allows reaching the best elongation at break values, 277%, for curing times of 12 min. If we use longer curing times, there are no important changes in elongation at break (it is probably because plastisol has become more fragile as a consequence of thermal degradation). When the plastisol is isothermally cured at 220 °C, the maximum values for elongation at break (287%) for 8 min is obtained; if the curing time is increased, we observe a decrease in elongation at break due to thermal degradation. PVC plastisols based on the use of DEHP or DINP reach elongation at break values in the 400–420% range for a plasticizer amount of 70 phr (cured at 200 °C and 9 min). This is related to plasticizer structure and molecular weight. DEHP and DINP have an average molecular weight of 390.54 and 420.6 g mol⁻¹, respectively, whereas EFAE molecular weight is 546 g mol⁻¹. Molecular weight is directly related to chain mobility, so that high-molecular-weight results in lower mobility and this could lead to low elongation at break values in the PVC/EFAE system. Despite this, elongation at break of the PVC/EFAE system is high enough to obtain flexible materials.

Influence of curing temperature and time on plastisol structure

The effects of the curing temperature and time as the main processing parameters in PVC/EFAE system can be observed through surface analysis of fractured materials since fracture is directly related to particle cohesion. Figures 3, 4 and 5 show fractured surfaces (magnification 1000 \times) corresponding to samples isothermally cured at different conditions. It is important to remark that the gelation/curing process takes place through different stages [30]. In the first stage, plasticizer enters inside cavities of some PVC aggregates thus leading to particle swelling. The spherical particles grow and stay together; at this stage the material seems a solid, but it has not enough mechanical strength (it has a solid paste consistency) [31, 32]. This stage is microstructurally characterized by swollen spherical particles and aggregates. In a second stage, the swelling process continues as temperature increases. In these conditions, the vinyl plastisol reaches some mechanical properties, but it is necessary to increase temperature and curing time to achieve complete curing. Over 180–190 °C, microcrystalline regions of PVC fuse and form a homogeneous structure. After this stage the curing process has been completed and subsequent cooling will lead to the optimum mechanical properties. Figure 3 shows SEM microphotographs of fractured surfaces of the PVC-EFAE system isothermally cured at 180 °C for different times. For short curing times (6 min) it can be observed the presence of aggregates and individual PVC spherical particles (Fig. 3a). Figure 3b, c shows a heterogeneous morphology (even for longer curing times) because the gelation process does not take place within these curing conditions; only some plasticizer absorption can be detected [33]. These materials have very poor mechanical properties as a consequence of low particle cohesion as described before.

Figure 4 shows SEM microphotographs of fractured samples isothermally cured at 200 °C for different times. Figure 4a (curing time of 6 min) shows the presence of PVC swollen particles and aggregates as a consequence of plasticizer absorption. In Fig. 4b, with a curing time of 10 min, it can be observed a similar morphology, which is characterized by the presence of spherical particles and aggregates with apparently more strong fracture conditions. This phenomenon indicates that the melting process has started; because of this, mechanical strength is higher, although gelation process has not been completed yet. This situation can also be seen in Fig. 4c; for a long curing time (14 min), the morphology formed shows a regular and homogeneous appearance, with some dispersed and localized individual particles. This fact indicates an almost completed curing process which is responsible for higher mechanical properties.

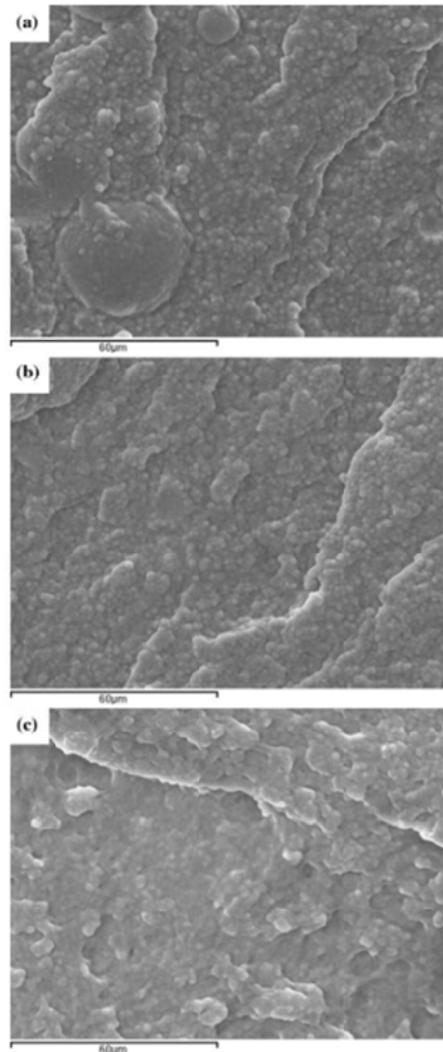


Fig. 3 SEM microphotographs (1000 \times) of fractured surfaces of vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer isothermally cured at 180 °C for different curing times: **a** $t = 6$ min, **b** $t = 10$ min, **c** $t = 14$ min

SEM microphotograph analysis for plastisols isothermally cured at 220 °C at different times allows the observation of the different stages during the gelation and curing

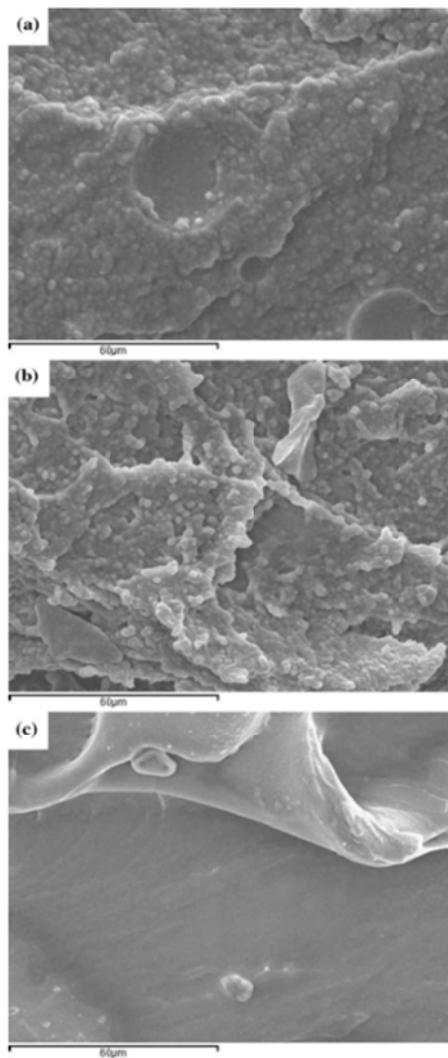


Fig. 4 SEM microphotographs (1000 \times) of fractured surfaces of vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer isothermally cured at 200 °C for different curing times: **a** $t = 6$ min, **b** $t = 10$ min, **c** $t = 14$ min

processes as described before. For low curing time (Fig. 5a), an internal structure with spherical PVC particles

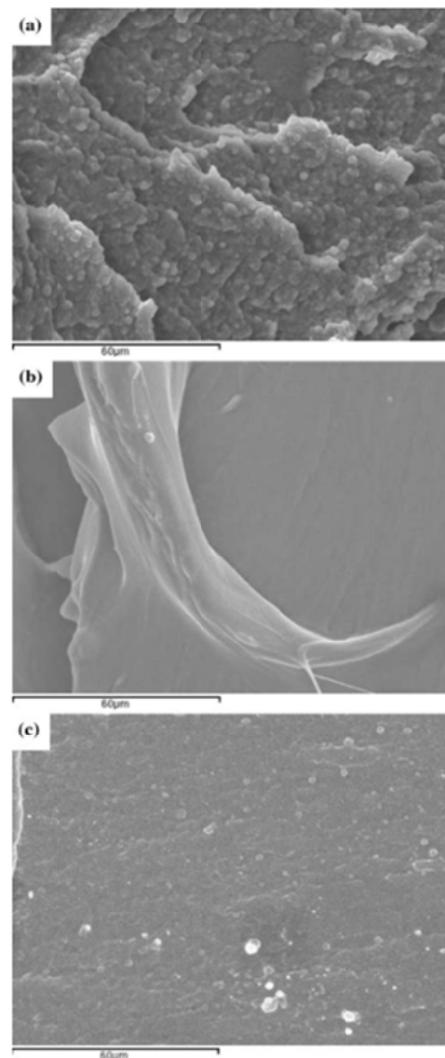


Fig. 5 SEM microphotographs (1000 \times) of fractured surfaces of vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer isothermally cured at 220 °C for different curing times: **a** $t = 6$ min, **b** $t = 10$ min, **c** $t = 14$ min

indicating that the plasticizer has entered some voids and cavities. In Fig. 5b it can be observed that for longer times (10 min), a homogeneous structure is obtained thus

indicating that the crystalline phase has fused. This surface morphology shows evidences of elastic and plastic deformation such as waves and threads formed during the deformation-fracture process. Also, with these curing conditions, mechanical properties are increase in a remarkable way as a consequence of particle cohesion. Figure 5c shows the fractured surface of a PVC/EFAE system isothermally cured at 220 °C and 14 min curing time. As it can be observed, it shows a different morphology than the previous one, because this belongs to degraded plastisol. The material behavior is brittle, becomes rigid and some microcracks and little discontinuities appear on the surface due to thermal degradation.

Influence of curing temperature and time on plastisol color

The effects of the curing conditions can also be studied by color measurements. In a qualitative way, we can observe white and opaque surfaces on samples cured at low temperatures and short curing times; this is representative for partial plasticizer absorption. As the gelation-curing process takes place, samples acquire yellowish coloration and simultaneously, transparency is achieved. This yellowish appearance is representative for good plasticizer absorption as a consequence of the natural color of the fatty acid epoxyester plasticizer (slightly yellow). If the plastisol is subjected to high temperatures and long curing times, surface color changes to a dark brown coloration with some transparency. Thus we can establish a direct relationship between color changes of a plastisol and the curing degree.

For this reason, the colorimetric study is a complementary technique that permits quantify the color variations on vinyl plastisols to define the optimum curing times and temperatures; furthermore, due to its simplicity and low cost of the equipment, it is an interesting method to perform a quality control of the curing process at industrial scale.

Colorimetric study allows obtaining more quantitative information about the curing process by following the evolution of several color coordinates: a^* , b^* ($a^* > 0$ tends to magenta and $a^* < 0$ tends to green; $b^* > 0$ tends to yellow and $b^* < 0$ tends to blue). Figure 6 shows variation of color coordinates a^* and b^* for PVC/EFAE system isothermally cured at different temperatures and different curing times. As we have indicated previously, non-cured (or partially cured) plastisols are characterized by whiteness coloring and opacity. Plastisols isothermally cured at 160 °C and different times in 8–16 min range, show very low a^* coordinate values (all of them negatives), and b^* values around 5%. Samples isothermally cured at 180 °C and short times show the same effect, but as the curing time increases (14 and 16 min), b^* values increase up to values around 10% while a^* is negative yet. All these values

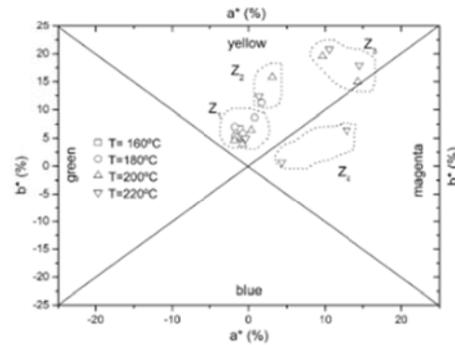


Fig. 6 Variation of a^* and b^* color coordinates for vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer isothermally cured at different temperatures in terms of the curing time

correspond to white and opaque appearance (see zone Z_1 in Fig. 6). If plastisols are isothermally cured at 180 °C the curing process takes place in a great extent, and plastisol samples acquire a slight yellow color and some transparency as a consequence of the intrinsic color of the fatty acid epoxyester plasticizer (see zone Z_2 in Fig. 6). The use of a curing temperature of 200 °C is characterized by negative a^* values and b^* values around 5%, with short curing time. For longer curing times, both a^* and b^* color coordinates increase (a^* up to 14.3% and b^* up to 19.5%). This variation goes through zone Z_1 (non-cured plastisol with whiteness appearance), zone Z_2 (partially cured plastisol with yellow appearance), and zone Z_3 (b^* values upper than 15% and a^* values upper than 9%) characterized by an increase in the yellow color toward darkness ones. If plastisols are isothermally cured at 220 °C the color coordinates rapidly evolve through Z_1 , Z_2 , and Z_3 zones and a new zone Z_4 is detected which is characterized by a combination of a^* values (ranged from 12 to 4%) with b^* values (ranged from 6 to 0%) that tend to magenta with a brownish appearance; this is representative for plastisol thermal degradation state.

On the other hand, Fig. 7 shows the evolution of the luminance (L^*) for plastisols isothermally cured at different temperatures and different curing times. We have to take into account that L^* is the amount of reflected light. For low curing temperatures (160 °C), we can see that luminance values decrease from 88 to 55% for curing times between 8 and 16 min, respectively. At higher curing temperatures (180 °C), L^* values vary from 86 to 37% for curing times of 6 and 16 min, respectively; for both series the main characteristic is the white and opaque appearance that indicates that curing process is not complete (like zone Z_1 observed previously in Fig. 6).

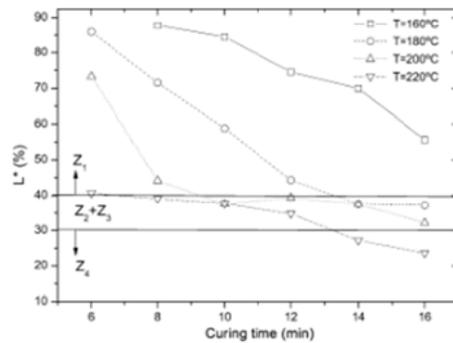


Fig. 7 Variation of luminance L^* for vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer isothermally cured at different temperatures in terms of the curing time

If plastisols are isothermally cured at 200 °C we also observe a decrease in luminance, from 73% for short curing times around 6 min up to 32% for curing times of about 16 min. When vinyl plastisol are isothermally cured at 220 °C, L^* values are in the 40–23% range for the same curing times. For these higher temperatures, L^* values around 40% indicate good curing conditions with typical yellowish coloration and transparency; luminance values over 40% are representative for poor cured conditions so gelation process is not completed (zone Z_2 and Z_3); for long curing times, luminance decreases and reaches values <35% and this corresponds to brownish coloration (zone Z_4). For these curing conditions, degradation processes take place. It is important to remark that the excessive exposure of the plastisol to high temperatures and curing times may induce degradation processes because PVC is especially sensitive to thermal degradation. Similar evolution can be observed in PVC/DEHP and PVC/DINP systems so color measurement is a simple method to perform a quality control of the curing process in order to obtain the optimum overall properties which are accomplished with the optimum balance between curing time and temperature [34].

Influence of curing temperature on plastisol thermal characterization

Thermal characterization was carried out in order to complete the study of gelation and curing processes because the calorimetric analysis evidences important differences in vinyl plastisol samples cured at different conditions. Figure 8 shows the calorimetric curves of individual PVC resin and EFAE plasticizer; the glass transition of PVC is located at 85.0 °C, and the plasticizer shows a melting point at about -16.9 °C. PVC/EFAE plastisols isothermally cured at

160 °C show a characteristic DSC curve; we observe an endothermic peak located in the -17.4 to -18.4 °C range, corresponding to short curing time (8–10 min range). This peak indicates the presence of free plasticizer that has not been absorbed yet by PVC particles and aggregates. If we take into account the heat of fusion of the plasticizer which is around 92 J g⁻¹ (obtained by DSC analysis) it is possible to estimate in a simple way the amount of free plasticizer that has not been absorbed by PVC particles. A thermal characterization summary of the PVC/EFAE system isothermally cured at different temperatures and times is showed in Table 2.

The normalized values of the peak integral for samples isothermally cured at 160 °C give percentages of free plasticizer close to 11.7 and 7.2% for curing times of 8 and 10 min, respectively. For curing temperatures of 180 °C we can observe only one peak that corresponds to short curing time (8 min) and this one represents 8% of free plasticizer. For long curing times at this temperature we do not observe any endothermic peak corresponding to free plasticizer and this indicates total absorption of plasticizer by PVC particles and aggregates. For samples isothermally cured at 200 and 220 °C, no endothermic peak related to the presence of free plasticizer is observed, even for short curing times. Despite total plasticizer absorption is detected by DSC analysis, a minimum curing time is needed in order to ensure good mechanical properties.

Influence of curing temperature and time on plasticizer migration

Finally we have used a migration study to validate the optimum curing conditions obtained in previous experiences. Figure 9 shows a plot evolution of plasticizer migration in *n*-hexane as a function of curing parameters. It is interesting to remark that for 160 °C the plasticizer migration values are the highest, between 34 and 7.5%. As it has been described previously, with these curing conditions curing degree of the plastisol is very poor and not all plasticizer has been absorbed by PVC particles; so the plasticizer (with low-molecular-weight than PVC resin) migrates easily through a microstructure characterized for its non-cohesion stage. Samples cured at 180 °C show low migration levels since the amount of free plasticizer is lower (maximum migration is about 23% for low curing times and 1.25% migrated plasticizer is obtained for a curing time of 16 min). Migration characterization of plastisols isothermally cured at 200 °C shows the minimum values of migrated plasticizer: 0.7–0.15% range for curing times of 10 and 16 min, respectively. This is due to high cohesion state as a consequence of PVC–plasticizer interactions which prevent the plasticizer migration. For the PVC/EFAE system isothermally cured at 220 °C, the

Fig. 8 DSC calorimetric curves of **a** PVC resin Lacovyl PB 1172 H-, **b** fatty epoxyester acid plasticizer 401 by Traquisa

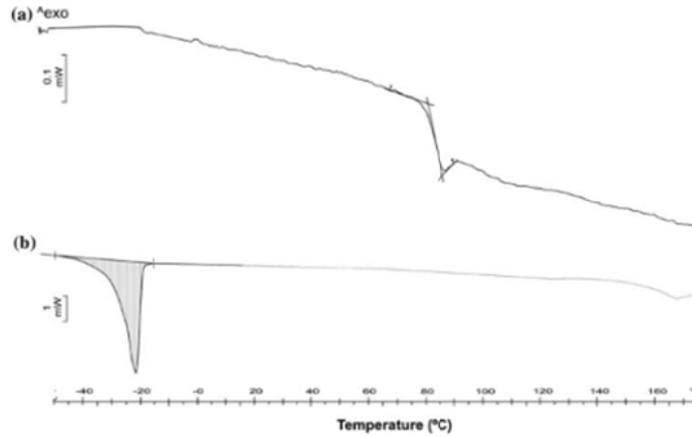


Table 2 Results of thermal analysis obtained by DSC for plastisols with fatty acid epoxyester (EFAE) plasticizer, isothermally cured at different temperatures for different curing times

Temperature (°C)	Plastisol T_g characterization				Free plasticizer characterization			
	Time (min)	Onset (°C)	Endset (°C)	Inflection point (°C)	Normalized integral ($J g^{-1}$)	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)
160	8	-	-	-	-11.7	-25.1	-13.3	-17.4
	10	-	-	-	-7.2	-24.5	-13.3	-18.4
	12	-15.7	-8.8	-12.7	-	-	-	-
	14	-15.6	-8.4	-11.4	-	-	-	-
	16	-15.6	-8.5	-12.3	-	-	-	-
180	8	-	-	-	-8.0	-24.2	-13.4	-18.1
	10	-16.6	-9.6	-12.4	-	-	-	-
	12	-18.4	-9.6	-12.2	-	-	-	-
	14	-16.7	-10.7	-12.8	-	-	-	-
	16	-19.5	-10.6	-13.9	-	-	-	-
200	8	-18.8	-10.7	-13.1	-	-	-	-
	10	-19.0	-10.7	-13.3	-	-	-	-
	12	-18.5	-9.9	-12.4	-	-	-	-
	14	-17.6	-10.5	-12.5	-	-	-	-
	16	-16.2	-11.38	-12.4	-	-	-	-
220	8	-17.0	-11.5	-13.4	-	-	-	-
	10	-16.9	-12.2	-13.6	-	-	-	-
	12	-17.0	-11.7	-13.8	-	-	-	-
	14	-18.2	-10.8	-12.6	-	-	-	-
	16	-18.0	-10.2	-12.2	-	-	-	-

migration index is also low, decreasing from 2.2 to 1.5% for curing times of 6 and 10 min, respectively, but for longer times we can observed an increase in the amount of migrated plasticizer until 3.26% for 16 min of curing time due to thermal degradation.

Conclusions

The use of natural-based plasticizers derived from EFAE rises as an interesting alternative for obtaining plastisols with low toxicity. The curing process may be carried out in

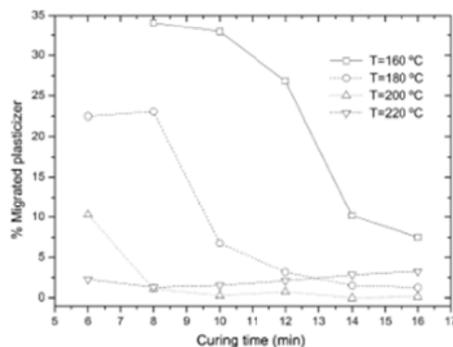


Fig. 9 Variation of percentage of migrated plasticizer for vinyl plastisols with a fatty acid epoxyester plasticizer isothermally cured at different temperatures in terms of the curing time

a suitable way at isothermal temperatures of 200 or 220 °C with curing times of about 10 and 14 min, respectively, according to the study of mechanical properties. For these curing conditions, plastisol microstructure is formed by a completely homogenous matrix due to melt of microcrystallites and the plasticizer absorption. Optimum mechanical properties are obtained for these curing conditions (tensile strength values of about 12 MPa, elongation at break close to 290%) and these are similar to PVC/DEHP and PVC/DINP systems thus showing interesting possibilities of substitution. From an industrial point of view, it is preferable the use of temperatures of 200 °C and curing times of 10 min since PVC is very sensitive to thermal degradation and long curing times lead to thermal degradation (even at lower curing temperatures).

On the other hand, from a quality control point of view, the study of the color coordinates (a^* , b^* , and L^*) is an easy method to determine the curing degree. These colorimetric parameters play an important role with the aim of defining a simple system of quality control, with low cost and fast. In addition a direct relationship between plasticizer migration as a function of temperature and curing time is detected. Regarding to this, minimum values of migration are obtained for the same curing conditions of the samples with the best mechanical properties.

Finally the calorimetric analysis allows corroborating the presence of free plasticizer not absorbed for the PVC at low temperatures and curing times.

Acknowledgement Authors thank microscopy services at UPV for their assistance in using SEM technique.

References

- Biedermann-Brem S, Biedermann M, Fiselier K, Grob K (2005) *Food Addit Contam* 22:1274
- Jimenez A, Lopez J, Iannoni A, Kenny JM (2001) *J Appl Polym Sci* 81:1881
- Marcilla A, Garcia S, Garcia-Quesada JC (2008) *Polym Test* 27:221
- Shea KM (2003) *Pediatrics* 111:1467
- Wang Q, Storm BK (2005) *Polym Test* 24:290
- Directive (2005) 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council of 14 December 2005; Published 27.12.2005 in the Official Journal of the European Union; L 344/40–L 344/43
- Public Law (2008) 110-314—August 14, 2008 enacted by the Senate and House of Representatives of the United States of America, 3016–3077
- Kawamura Y, Kanno S, Mutsuga M, Tanamoto K (2006) *J Food Hyg Soc Jpn* 47:243
- Pedersen GA, Jensen LK, Fankhauser A, Biedermann S, Petersen JH, Faboch B (2008) *Food Addit Contam* 25:503
- Banu D, El-Aghoury A, Feldman D (2006) *J Appl Polym Sci* 101:2732
- Gil N, Saska M, Negulescu I (2006) *J Appl Polym Sci* 102:1366
- Baltacioglu H, Balkose D (1999) *J Appl Polym Sci* 74:2488
- Benaniba MT, Belhaneche-Bensemra N, Gelbard G (2003) *Polym Degrad Stab* 82:245
- Lee JH, Park CW, Noh I (1995) *Polymer (Korea)* 19:543
- Yousef EAA, Hussain AE, Shoeb ZE (2001) *J Sci Ind Res* 60:383
- Rusling JF, Riser GR, Snook ME, Scott WE (1968) *J Am Oil Chem Soc* 45:760
- Gan LH, Ooi KS, Goh SH, Gan LM, Leong YC (1995) *Eur Polym J* 31:719
- Zhu J, Chandrashekhara K, Flanigan V, Kapila S (2004) *J Appl Polym Sci* 91:3513
- Bouchareb B, Benaniba MT (2008) *J Appl Polym Sci* 107:3442
- Starnes WH, Du B, Kim S, Zaikov VG, Ge XL, Culyba EK (2006) *Thermochim Acta* 442:78
- Wang GQ, Chen YT (1991) *Polym Test* 10:315
- Boussoum MO, Atek D, Belhaneche-Bensemra N (2006) *Polym Degrad Stab* 91:579
- Goto H, Saeiki A, Nishikino H, Higaki Y, Iida T (1994) *Kobunshi Ronbunshu* 51:511
- Lopez J, Balart R, Jimenez A (2004) *J Appl Polym Sci* 91:538
- Nakajima N, Yavornitzky CM, Roche EJ, Harrell ER (1986) *J Appl Polym Sci* 32:3749
- Kwak SY (1995) *J Appl Polym Sci* 55:1683
- Garcia D, Balart R, Parres F, Lopez J (2007) *J Mater Sci* 42:10143. doi:10.1007/s10853-007-2067-y
- Hashimoto K, Suga S, Wakayama Y, Funazukuri T (2008) *J Mater Sci* 43:2457. doi:10.1007/s10853-007-2015-x
- Crespo JE, Balart R, Sanchez L, Lopez J (2007) *J Appl Polym Sci* 104:1215
- Garcia JC, Marcilla A (1998) *Polymer* 39:3507
- Marcilla A, Garcia JC (1997) *Eur Polym J* 33:349
- Marcilla A, Garcia JC (1997) *Eur Polym J* 33:357
- Jourdan JS, Owen DP (2008) *J Vinyl Addit Technol* 14:99
- JE Crespo JE (2005) PhD Thesis, Alcoy, Polytechnic University of Valencia, p 612

3. Estudio del comportamiento de plastisoles vinílicos en función de la cantidad de plastificante.

Una vez optimizadas las condiciones de curado, el siguiente objetivo planteado en el trabajo es la evaluación de la influencia de la cantidad de plastificante en las propiedades de los plastisoles. De esta manera, utilizaremos las condiciones óptimas de curado en cuanto al tiempo y la temperatura según las conclusiones del apartado anterior para los distintos plastificantes. Sin embargo, nos enfrentamos a que las condiciones de curado óptimas obtenidas en el capítulo anterior, lo son para plastisoles formulados con 70 phr de plastificante. En el resto de formulaciones, la mayor o menor cantidad de plastificante puede influir ligeramente en el curado del material. En este caso, se va a proceder tomando como tiempo y temperatura de curado de referencia, los óptimos obtenidos para 70 phr.

A modo de resumen tenemos que las condiciones de curado que establecíamos como óptimas, correspondientes con la mejor respuesta mecánica del material, son para el plastificante tipo I, 220 °C durante 10 min, para el plastificante tipo II 220 °C durante 10 min, y finalmente, para el aceite de linaza, se alcanzan los mayores grados de curado con 8 min a 220 °C (Tabla IV.35). El criterio establecido ha sido el de la minimización del tiempo de proceso, puesto que a nivel industrial, reducir los tiempos de ciclo significa aumentar la productividad. Sin embargo, ello llevaría asociado un consumo energético mayor, que supondría lógicamente un mayor coste, por lo que, en principio, se debería realizar un estudio de costes para cada caso concreto. Pero en adelante, el criterio de optimización basado en el tiempo es el escogido en este trabajo.

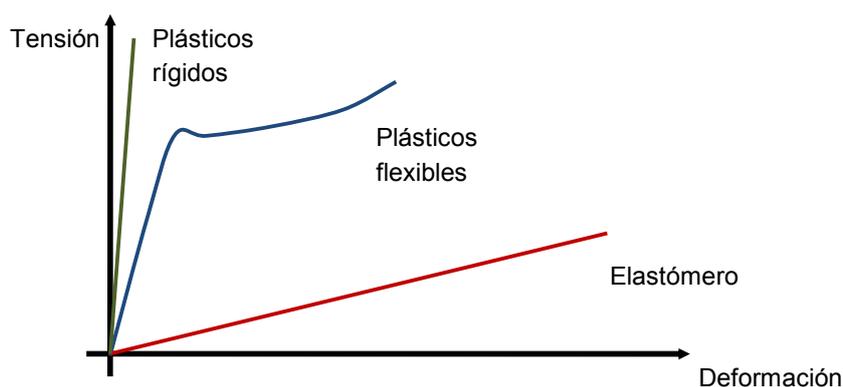


Figura IV.68.- Diagramas de tracción de materiales con distinto comportamiento elástico.

La incorporación de plastificante al PVC provoca que el PVC pase de un comportamiento de plástico rígido (PVC rígido), tal como observamos en la Figura

IV.68, a un comportamiento como plástico dúctil (Figura IV.68). Con la adición de cantidades importantes de plastificante este comportamiento llega a ser el característico de los elastómeros, con alta ductilidad y capacidad de deformación.

Tabla IV.35.- Optimización de las condiciones de curado, temperatura y tiempo, de los distintos plastisoles formulados.

Plastificante	Temperatura (°C)	Tiempo de curado (min)
Plastificante tipo I	220	10
Plastificante tipo II	220	10
Aceite de linaza epoxidado	220	8

Un aumento de la cantidad de plastificante debe llevar asociado un aumento en la ductilidad del material. A mayor cantidad de plastificante, mayor será la cantidad de moléculas de plastificante que entran en la cadena del polímero PVC, y por tanto, mayor será la distancia entre moléculas del mismo. Como consecuencia será menor la dificultad que presenten para que se dé un movimiento relativo entre ellas que es precisamente el que da lugar al fenómeno de la plastificación.

Con el objeto de determinar la influencia de la cantidad de plastificante (tipo I, tipo II y ELO) en las propiedades mecánicas de los plastisoles obtenidos, se han llevado a cabo ensayos mecánicos de tracción y dureza, cuyos resultados se van a comentar en los apartados que se presentan a continuación.

3.1.1. Influencia de la cantidad de plastificante sobre la respuesta mecánica a tracción del sistema PVC/plastificante tipo I.

En primer lugar se han llevado a cabo ensayos de tracción sobre los plastisoles preparados con PVC y distintas cantidades del plastificante tipo I. Los resultados obtenidos en cuanto a la tensión de rotura quedan reflejados en la Tabla IV.36

Tabla IV.36.- Tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.

Cantidad de plastificante (phr)	Tensión de rotura (MPa)	Desviación estándar
30	20,5	0,7
50	15,4	0,3
60	13,6	0,4
70	10,4	0,4
80	9,3	0,4
90	8,6	0,4
100	6,8	0,2

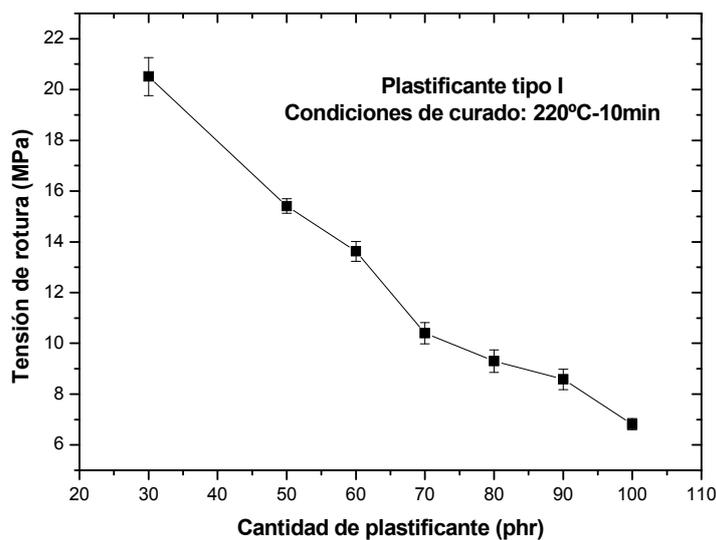


Figura IV.69.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.

Como podemos observar en la Figura IV.69, correspondiente a la representación gráfica de los datos obtenidos, la tensión de rotura desciende de una manera prácticamente lineal a medida que se incrementa el phr (per hundred resin) de plastificante. La variación observada va desde los 21 MPa en el caso de 30 phr, hasta cerca de 6 MPa en el caso de 100 phr. Este descenso en las propiedades mecánicas resistentes se debe a que con la adición de plastificante, los grupos alifáticos no-polares de la estructura del plastificante separarán los dipolos del PVC, pero sin introducir nuevos puntos de interacción entre las cadenas. Al quedar separados estos dipolos, el polímero será más dúctil, tanto mayor cuanto mayor sea la cantidad de

plastificante. Sin embargo, al no ser introducidos nuevos puntos de interacción entre las cadenas, la resistencia a la tracción va a disminuir a medida que se aumente la cantidad de plastificante

Tabla IV.37.- Alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.

Cantidad de plastificante (phr)	Alargamiento a la rotura (%)	Desviación estándar
30	175	16,2
50	239	6,9
60	239	4,4
70	254	9,6
80	254	20,8
90	256	18,1
100	269	13,2

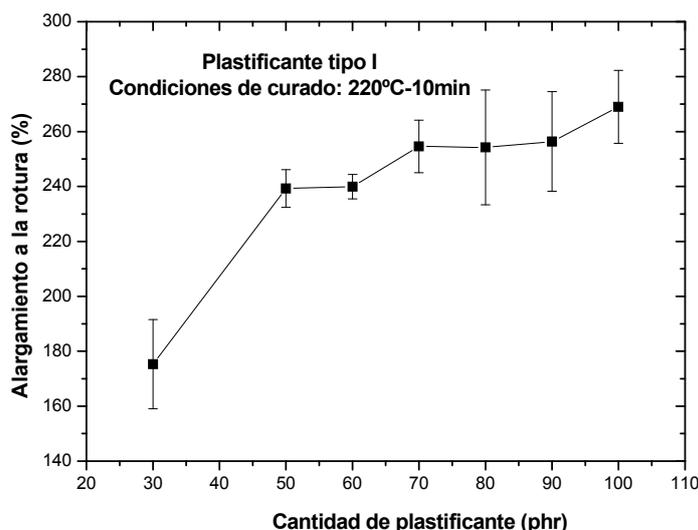


Figura IV.70.- Evolución del alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.

En la Tabla IV.37 y en la Figura IV.70 se muestran los valores y evolución respectivamente del alargamiento a la rotura en función de la cantidad de plastificante de los plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I. Tal y como era previsible, el efecto de plastificación sobre el PVC hace que la deformación que admite el material antes de llegar a su rotura sea significativamente más elevada. En este caso, el crecimiento se produce de una manera lineal, pasando de un alargamiento cercano al 170 % para 30 phr hasta valores de 270 % de alargamiento para la cantidad máxima

estudiada de 100 phr. El efecto del plastificante provoca que al someter el material a un esfuerzo de tracción, las partículas de PVC sean capaces de deslizar unas sobre otras debido a la acción de plastificante, de manera que se produce un movimiento de las partículas en el sentido del esfuerzo que es el causante del alargamiento y la consecuente deformación.

Tabla IV.38.- Módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.

Cantidad de plastificante (phr)	Módulo de elasticidad (MPa)	Desviación estándar
30	11,7	0,8
50	6,4	0,1
60	5,7	0,1
70	4,4	0,3
80	3,7	0,2
90	3,4	0,1
100	2,5	0,1

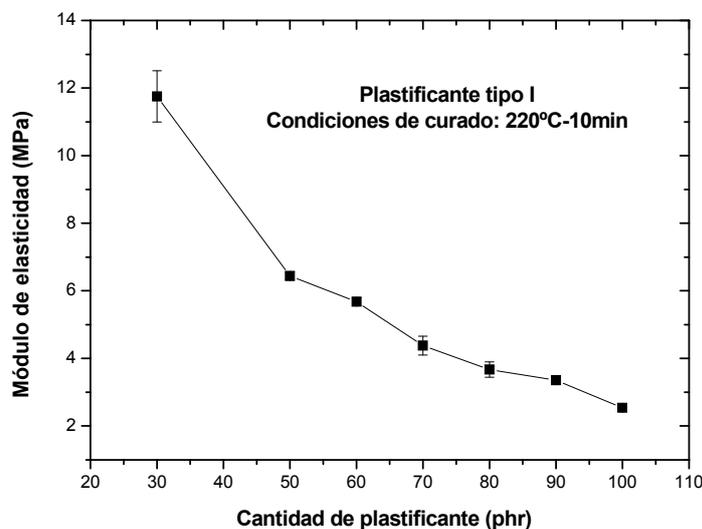


Figura IV.71.- Evolución del módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.

En la Tabla IV.38 y en la Figura IV.73 se pueden observar los resultados obtenidos referentes al módulo de elasticidad en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo I. Como podíamos prever, el aumento de la cantidad de plastificante y su consiguiente aumento de deformación unitaria, lleva

asociado un descenso lineal del módulo de elasticidad, desde cerca de 12 MPa en el caso del plastisol más rígido (30 phr), hasta poco menos de 3 MPa para el plastisol más plastificado (100 phr). Con la adición de plastificante tipo I el material ha pasado de un comportamiento más bien rígido en el caso de una cantidad de plastificante de 30 phr, hasta un comportamiento propio de un elastómero, con una cantidad de plastificante de 100 phr.

3.1.2. Influencia de la cantidad de plastificante sobre la respuesta mecánica a tracción del sistema PVC/plastificante tipo II.

Para el caso del plastificante tipo II, los resultados en cuanto a la tensión de rotura (Tabla IV.39 y Figura IV.72) son similares a los obtenidos utilizando como agente plastificante el plastificante tipo I, descendiendo de forma lineal desde los 21 MPa con 30 phr, hasta 7,7 MPa en el caso de 100 phr. Valores, como vemos, ligeramente superiores a los obtenidos con el tipo I, siguiendo con la tendencia que se repite en todo el trabajo de propiedades mecánicas ligeramente superiores del plastificante tipo II frente al plastificante tipo I.

Tabla IV.39.- Tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

Cantidad de plastificante (phr)	Tensión de rotura (MPa)	Desviación estándar
30	21,0	2,8
50	16,6	0,8
60	13,3	0,4
70	10,6	0,4
80	9,7	0,1
90	8,4	0,3
100	7,7	1,2

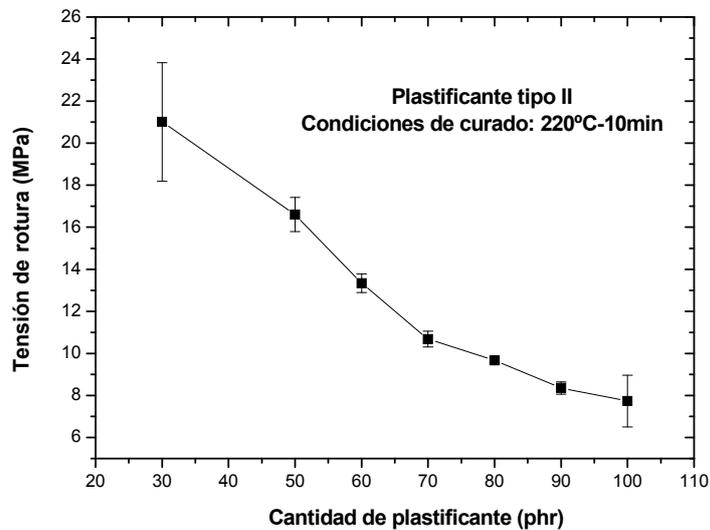


Figura IV.72.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

Siguiendo con el comentario de las propiedades mecánicas, se puede observar en la Tabla IV.40 y Figura IV.73 que el alargamiento a rotura se incrementa en gran medida conforme aumenta la cantidad de plastificante, conforme cabía esperar, ya que lo que se busca con la adición de plastificante es precisamente que el material pueda alcanzar una mayor deformación. Los valores de alargamiento a la rotura crecen desde un valor de cerca de 158 % para una cantidad de plastificante de 30 phr hasta alcanzar valores del 275 % con un 90 phr. Para valores mayores, 100 phr, se observa un pequeño decremento en el valor del alargamiento a rotura.

Tabla IV.40.- Alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

Cantidad de plastificante (phr)	Alargamiento a la rotura (%)	Desviación estándar
30	158	29,8
50	239	16,1
60	258	10,7
70	269	10,4
80	269	7,1
90	275	9,5
100	269	10,8

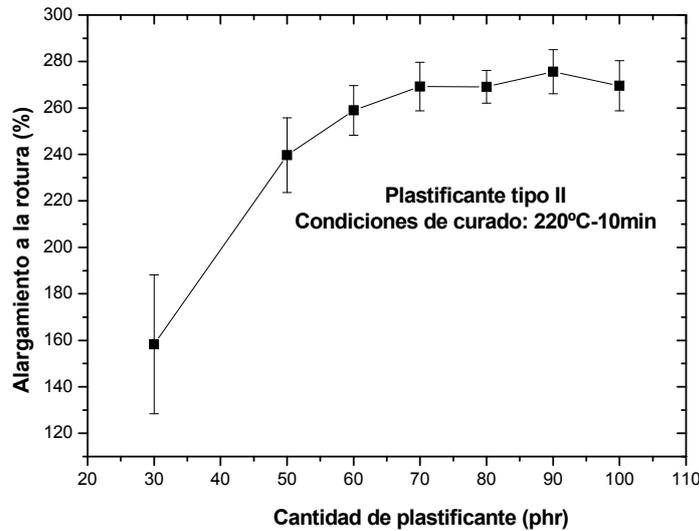


Figura IV.73.- Evolución del alargamiento a rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con el plastificante tipo II.

Con respecto al módulo de elasticidad (Tabla IV.41 y Figura IV.74), observamos que la evolución del módulo de elasticidad sigue la misma tendencia que la observada en la tensión de rotura, esto es, una mayor cantidad de plastificante lleva asociado un descenso de la rigidez del material, descendiendo de una manera casi lineal de unos valores cercanos a 13,4 MPa cuando la cantidad de plastificante es de 30 phr, hasta valores menores a 3 MPa cuando se alcanza la cantidad de 100 phr. El material en estos casos presenta un comportamiento similar a los elastómeros.

Tabla IV.41.- Módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

Cantidad de plastificante (phr)	Módulo de elasticidad (MPa)	Desviación estándar
30	13,4	0,9
50	6,9	0,2
60	5,2	0,2
70	4,0	0,0
80	3,6	0,1
90	3,0	0,0
100	2,9	0,4

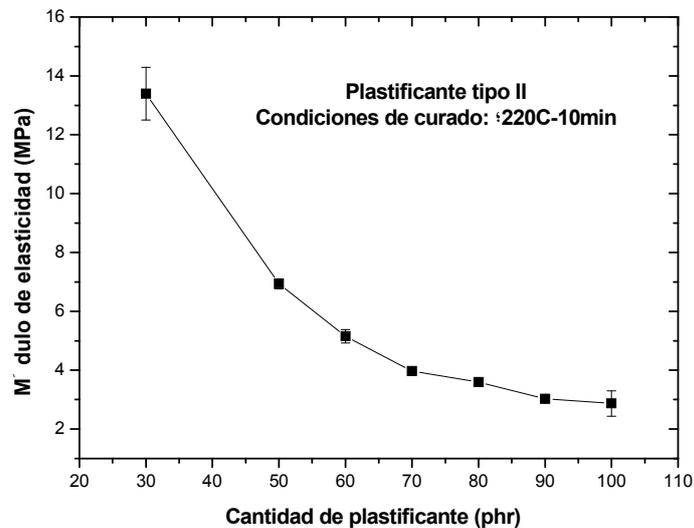


Figura IV.74.- Evolución del módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.

3.1.3. Influencia de la cantidad de plastificante sobre la respuesta mecánica a tracción del sistema PVC/ELO.

Cuando el plastificante utilizado en la formulación de los distintos plastisoles es el aceite de linaza epoxidado (ELO), las propiedades mecánicas en función de la cantidad de plastificante adicionado mantienen las mismas tendencias a las estudiadas en los dos casos anteriores, con el plastificante tipo I y el plastificante tipo II. Hay que tener en cuenta que no ha sido posible obtener plastisoles con una cantidad de plastificante menor a 50 phr. Debido a su elevado peso molecular con respecto a los ésteres de ácidos grasos, plastificante tipo I y tipo II, el plastificante ELO presenta un mayor comportamiento viscoso, lo cual va en detrimento de su procesabilidad. No es posible por tanto, para cantidades menores a 50 phr, conseguir un buen mezclado entre el plastificante y el PVC, con lo que se descartó en este trabajo utilizar cantidades de plastificante menores a 50 phr.

En este caso, podemos observar cómo en lo referente a la tensión de rotura (Tabla IV.42 y Figura IV.75), los valores experimentan nuevamente un decrecimiento lineal. El aumento de la cantidad de plastificante provoca que sea requerida una tensión menor para alcanzar unos mismos alargamientos. El plastificante lubrica la zona de contacto entre las distintas cadenas poliméricas, por lo que al ser sometidas a un esfuerzo de tracción, esta lubricación facilitará en gran medida el desplazamiento relativo de las

cadenas poliméricas. A mayor cantidad de plastificante, más marcado será este efecto.

Tabla IV.42.- Tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante ELO.

Cantidad de plastificante (phr)	Tensión de rotura (MPa)	Desviación estándar
50	14,7	0,6
60	12,3	1,6
70	10,6	0,1
80	9,7	0,9
90	7,8	0,8
100	6,6	0,4

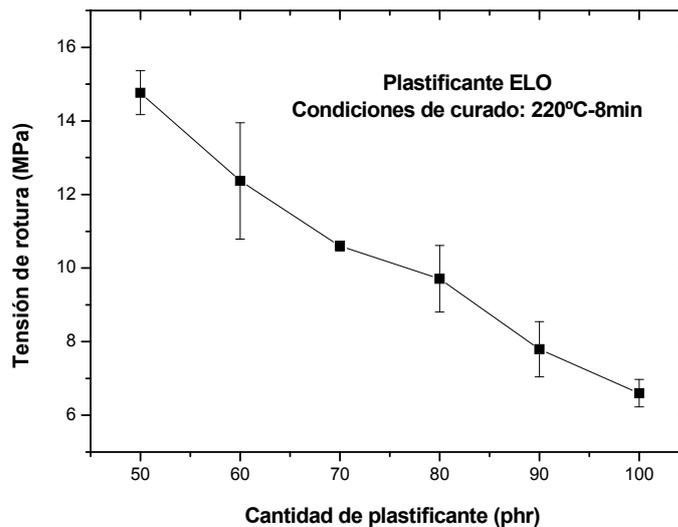


Figura IV.75.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante ELO.

En lo referente al alargamiento a la rotura (Tabla IV.43 y Figura IV.76), la lubricación de las cadenas poliméricas con las distintas cantidades de plastificante permite alcanzar mayores niveles de deformación máxima antes de llegar a la rotura cuando se somete a un esfuerzo de tracción. Si bien la deformación máxima alcanzada es mayor a medida que se aumenta la cantidad de plastificante, la tensión de rotura

decrece ya que la plastificación provoca que sean necesarios menores niveles de esfuerzo para alcanzar el alargamiento máximo.

Tabla IV.43.- Alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante ELO.

Cantidad de plastificante (phr)	Alargamiento a la rotura (%)	Desviación estándar
50	166	6,3
60	185	24,4
70	207	13,5
80	227	21,3
90	221	8,6
100	197	13,5

La tendencia en el alargamiento, sin embargo, se rompe en este caso para cantidades de plastificante mayores a 80 phr. Una vez las cadenas poliméricas han sido de alguna manera recubiertas en su superficie por el plastificante se alcanzaría una plastificación máxima. Un exceso de plastificante en este momento no provocaría una mayor plastificación, únicamente se formaría una interfase mayor de plastificante entre las cadenas poliméricas, lo cual irá en detrimento de las propiedades mecánicas. Ello se hace evidente en una bajada significativa de alargamiento a la rotura, desde un valor máximo de 227 % con un 80 % de plastificante hasta un 197 % cuando se aumenta la cantidad de plastificante hasta los 100 phr.

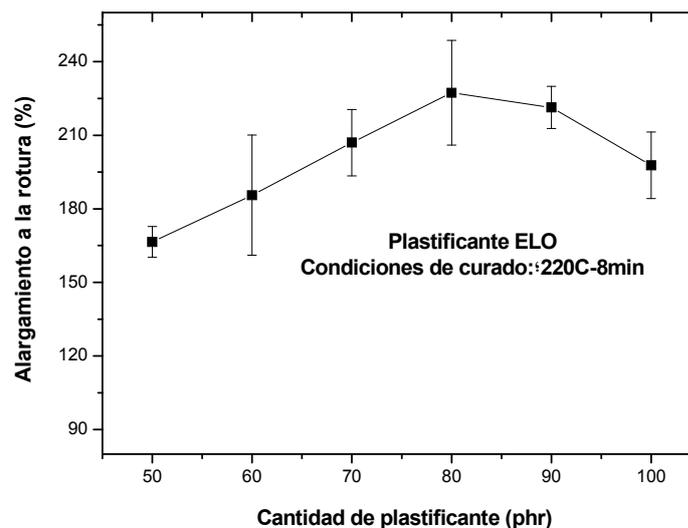


Figura IV.76.- Evolución del alargamiento a rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante ELO.

Tabla IV.44.- Módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante ELO.

Cantidad de plastificante (phr)	Módulo de elasticidad (MPa)	Desviación estándar
50	8,9	0,2
60	6,7	0,0
70	5,0	0,1
80	4,3	0,2
90	3,5	0,2
100	3,3	0,1

En cuanto al módulo de elasticidad, (Tabla IV.44 y Figura IV.77) volvemos a observar la misma tendencia que en los casos anteriores. Como cabe esperar, el aumento de plastificante disminuye la rigidez del material, lo cual se ve reflejado claramente con el valor del módulo de elasticidad.

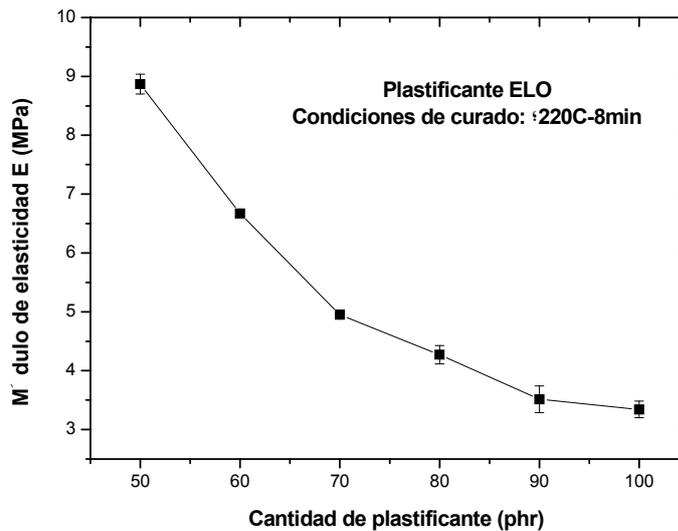


Figura IV.77.- Evolución del módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante ELO.

3.1.4. Variación de la dureza del sistema PVC/plastificante en función de la cantidad de plastificante.

Siguiendo la caracterización de otras propiedades mecánicas, pasamos a comentar los resultados obtenidos después de medir la dureza de los distintos materiales obtenidos variando la cantidad de plastificante formulado en su composición.

En primer lugar la Figura IV.78, representa la variación de la dureza Shore A en función de la cantidad de plastificante tipo I. Se produce una disminución de la dureza desde valores cercanos a los 90 Shore A con plastisoles rígidos (30 phr), hasta valores de alrededor de 55 Shore A para plastisoles muy plastificados y dúctiles (100 phr).

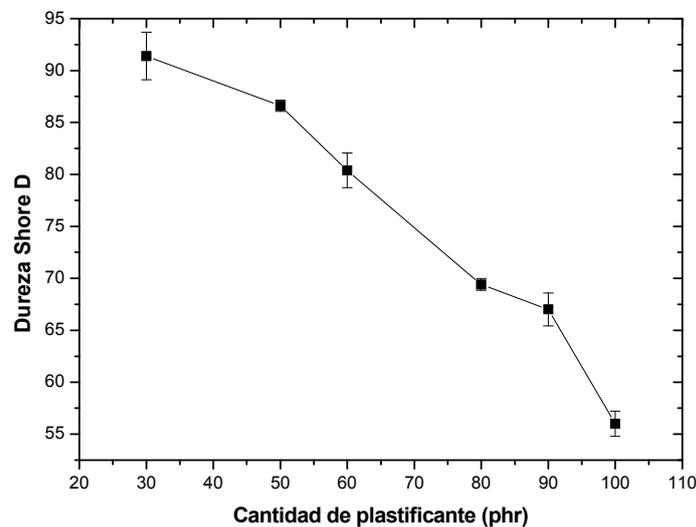


Figura IV.78.- Evolución de dureza (Shore A) en función de la cantidad de plastificante para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I, curados a 220 °C durante 10 min.

La tendencia observada con el plastificante tipo II (Figura IV.79) es análoga al caso anterior. Los valores de la dureza decrecen de forma casi lineal desde 95 Shore A hasta 55 Shore A cuando se varía la formulación del plastisol desde 30 hasta 100 phr respectivamente.

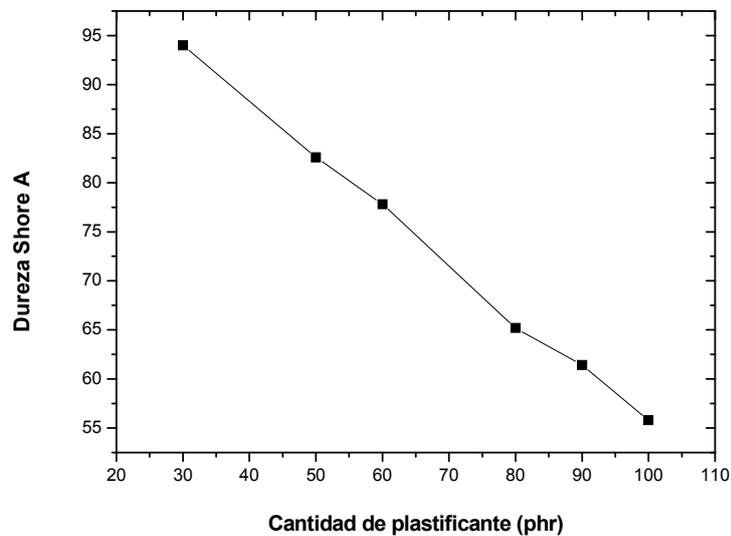


Figura IV.79.- Evolución de dureza (Shore A) en función de la cantidad de plastificante para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo II, curados a 220 °C durante 10 min.

Para el caso en el que se ha utilizado como plastificante el aceite de linaza epoxidado (ELO) (Figura IV.80), volvemos a observar una tendencia decreciente de la dureza en función de la cantidad de plastificante. Los valores obtenidos varían desde los 79 Shore A para una cantidad de 50 phr hasta los 57 Shore A con 100 phr.

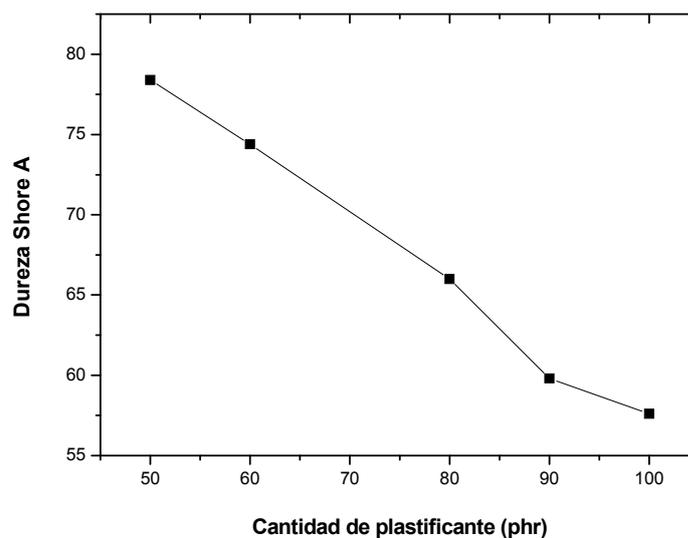


Figura IV.80.- Evolución de dureza (Shore A) en función de la cantidad de plastificante para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO), curados a 220 °C durante 8 min.

Si llevamos a cabo una comparación entre los distintos materiales, obtenemos tendencias, e incluso valores obtenidos muy similares en los tres casos, tal como se observa en la Figura IV.81. Tenemos que existe una clara correlación entre la dureza y la cantidad de plastificante. Siguiendo el razonamiento descrito en el punto anterior, se puede decir que la plastificación facilita el movimiento relativo entre las cadenas poliméricas, lo cual provoca el incremento en el alargamiento cuando el material es sometido a esfuerzos de tracción. Asimismo, cuando el esfuerzo al que es sometido el material es una penetración de otro material, como es el caso de la dureza, una mayor plastificación facilitará el movimiento de las cadenas del polímero por lo que presenta una menor dificultad a ser penetrado por el indentador del durómetro. Por el contrario, con una menor plastificación, un material más rígido provocará que las cadenas poliméricas ofrezcan mayor dificultad para sufrir una deformación superficial, lo cual llevará asociado un incremento de la dureza.

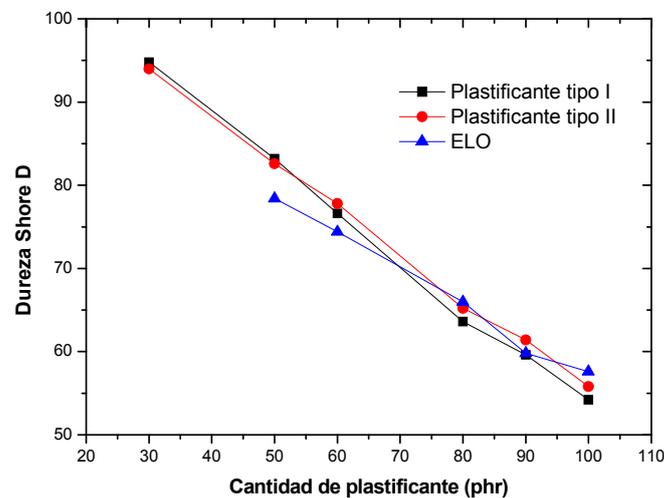


Figura IV.81.- Comparativa de la dureza (Shore A) en función de la cantidad de plastificante para plastisoles obtenidos los plastificantes tipo I, plastificante tipo II, y aceite de linaza epoxidado (ELO).

3.1.5. Influencia de la cantidad de plastificante sobre la tenacidad del material.

Vistos los resultados obtenidos, podemos decir que existe una cantidad límite de plastificante que provoca que a partir de dicha cantidad, parte del plastificante no podrá ser absorbido y este exceso de plastificante puede causar un descenso en las propiedades mecánicas del plastisol. Por ello, será importante establecer de alguna manera una cantidad óptima de plastificante, que presente las mejores propiedades mecánicas globales, presentando una mejor relación tensión-alargamiento. Para ello

se realizará una evaluación de la tenacidad del material, expresada como área encerrada por el ensayo de tracción, siendo proporcional a la energía total que absorbe un material antes de alcanzar la rotura, llamada energía de rotura E_{0m} . En este caso se va a realizar una aproximación del área que queda encerrada en un diagrama de tracción tensión-alargamiento calculando el área del triángulo que aproxima dicha área. Maximizar ese valor será maximizar la tenacidad del material. El área encerrada por el ensayo de tracción es un indicador directo de la tenacidad en condiciones de cargas cuasiestáticas.

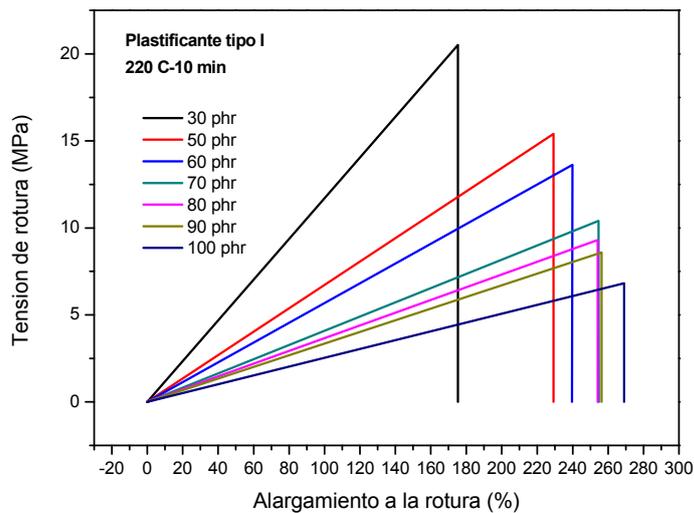


Figura IV.82.- Gráfico comparativo de los diagramas tensión deformación para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min.

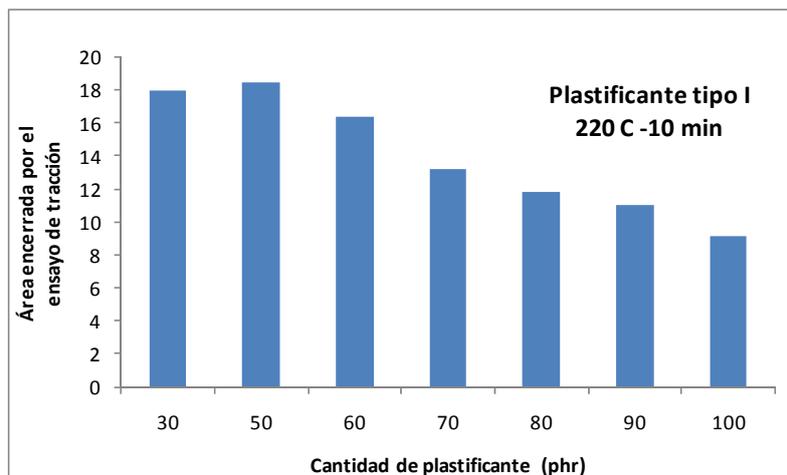


Figura IV.83.- Gráfico comparativo de las áreas encerradas por el ensayo de tracción para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min.

Para el caso de los plastisoles formulados con plastificante tipo I, (Figura IV.82 y Figura IV.83), el valor máximo de área encerrada bajo el ensayo de tracción, y por tanto de tenacidad del material se da para la formulación que contiene 50 phr de plastificante. Por tanto para los plastisoles plastificados con plastificante tipo I y curados a 220 °C y durante 10 min, el mejor balance de propiedades mecánicas resistentes se da para la cantidad de 50 phr.

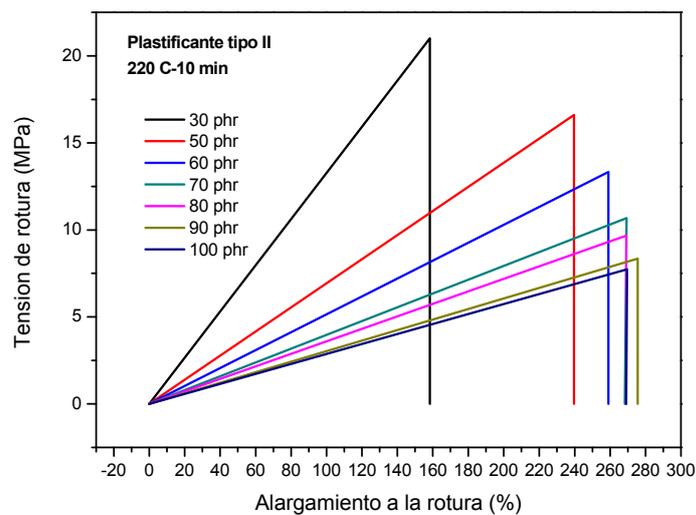


Figura IV.84.- Gráfico comparativo de los diagramas tensión deformación para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante tipo II curados a 220 °C durante 10 min.

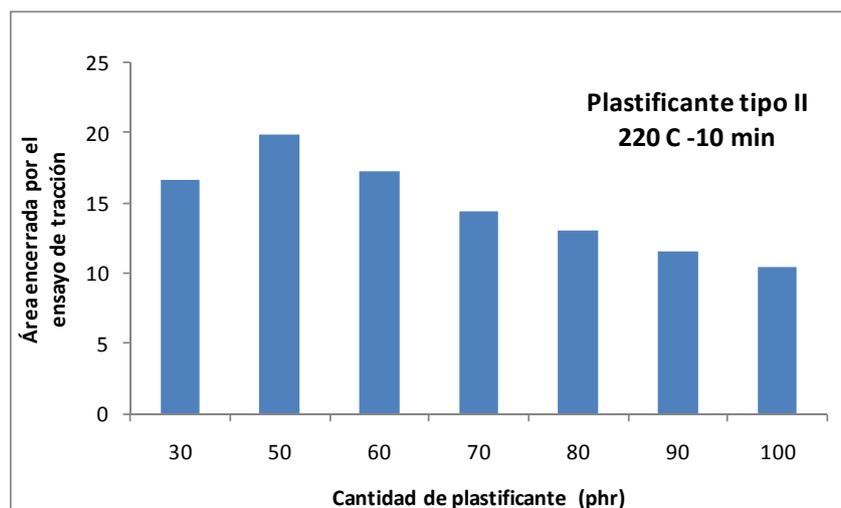


Figura IV.85.- Gráfico comparativo de las áreas encerradas por el ensayo de tracción para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante tipo II curados a 220 °C durante 10 min.

En cuanto a los plastisoles preparados con plastificante tipo II, se vuelve a dar el caso que los mayores valores de energía de rotura se dan para la formulación de 50 phr (Figura IV.84 y Figura IV.85). A partir de esta cantidad de plastificante los valores del área encerrada bajo en ensayo de tracción descienden de manera significativa.

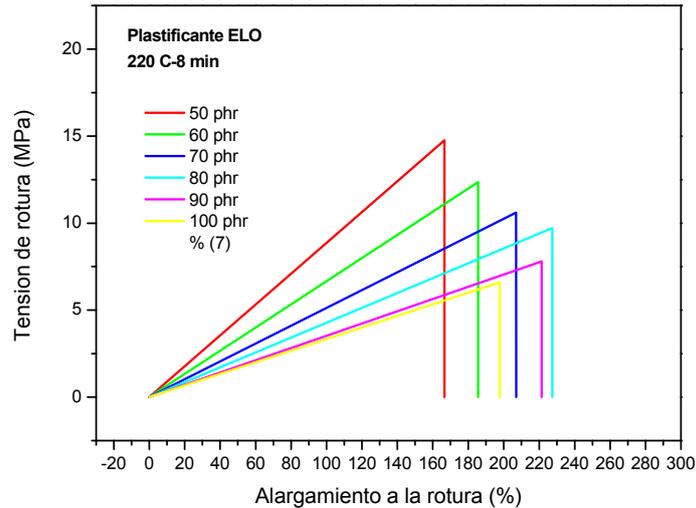


Figura IV.86.- Gráfico comparativo de los diagramas tensión deformación para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante tipo II curados a 220 °C durante 8 min.

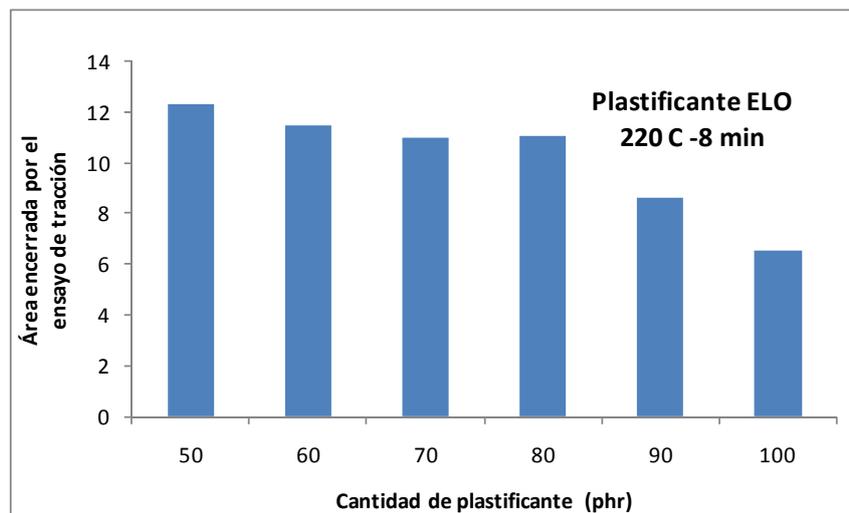


Figura IV.87.- Gráfico comparativo de las áreas encerradas por el ensayo de tracción para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante ELO curados a 220 °C durante 8 min.

En cuanto a los plastisoles formulados con aceite de linaza epoxidado (ELO), (Figura IV.86 y Figura IV.87) no existe un valor óptimo tan definido como en los casos anteriores. Si bien los valores bajos de plastificante confieren mayores áreas encerradas, se puede decir que para las formulaciones de entre 50-80 phr presentan valores bastante similares. El descenso en la tenacidad del material se da en las formulaciones con máxima cantidad de plastificante, 90 y 100 phr.

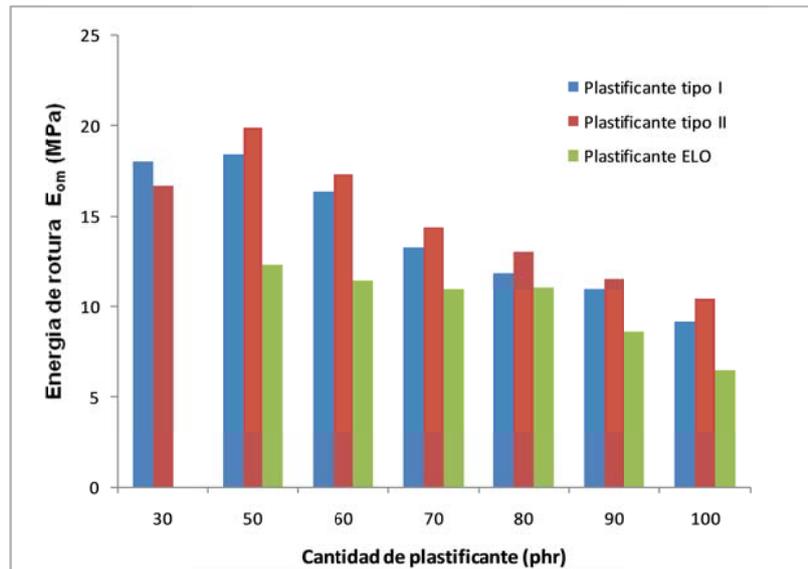


Figura IV.88.- Gráfico comparativo de los cálculos de las áreas encerradas por el ensayo de tracción para cada uno de los plastificantes en sus distintas formulaciones.

En la Figura IV.88 se muestra un gráfico comparativo de las energías de rotura para cada uno de los plastificantes con distintas concentraciones. Resulta interesante una comparación de áreas encerradas para los tres plastificantes con las distintas cantidades de plastificante presentes en su formulación. Ello nos da una idea de cuál sería el material óptimo por su balance de propiedades mecánicas (alargamiento y tensión de rotura). Atendiendo a este criterio, el plastificante tipo II en su formulación con 50 phr sería el que presentaría un comportamiento mecánico resistente óptimo.

3.1.6. Comparativa de resultados del comportamiento mecánico de los plastisoles formulados con los distintos plastificantes en función de la cantidad de plastificante.

Para establecer conclusiones acerca del comportamiento mecánico de los plastisoles formulados con los tres plastificantes de baja toxicidad utilizados en este trabajo,

resulta de gran utilidad presentar gráficas comparativas con los valores obtenidos de la caracterización mecánica realizada sobre los distintos plastisoles preparados.

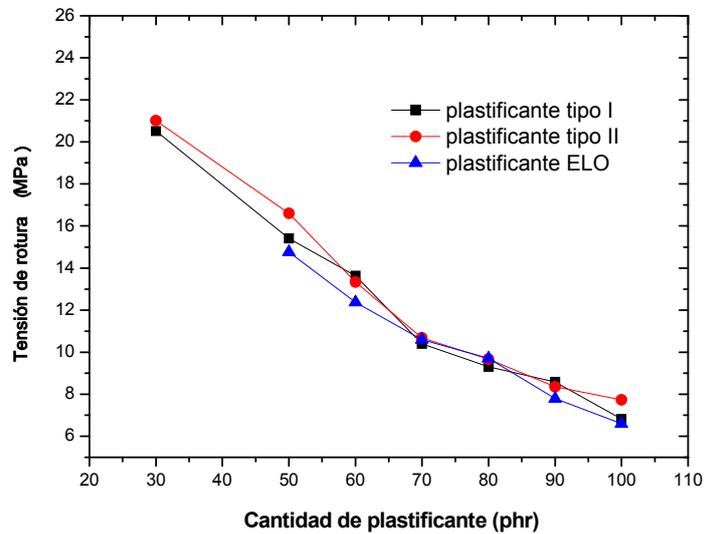


Figura IV.89.- Gráfico comparativo de la tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con los tres plastificantes utilizados, plastificante tipo I, plastificante tipo II y aceite de linaza epoxidado (ELO).

Así podremos establecer que las diferencias que observamos en cuanto a tensión de rotura (Figura IV.89) son de baja significación, presentando unos valores muy similares y una tendencia lineal decreciente clara en todos los casos.

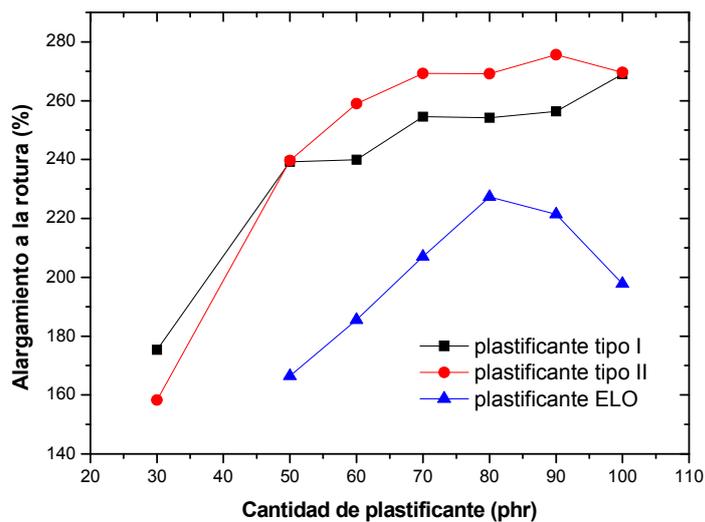


Figura IV.90.- Gráfico comparativo del alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con los tres plastificantes utilizados, plastificante tipo I, plastificante tipo II y aceite de linaza epoxidado (ELO).

Por el contrario, en el apartado correspondiente al alargamiento a rotura, (Figura IV.90) las diferencias que se observan resultan más evidentes. Los plastisoles formulados con los plastificantes tipo I y tipo II presentan valores que resultan similares, aunque con un ligeramente mayor alargamiento en todos los casos de los plastisoles formulados con plastificante tipo II. Sin embargo, los plastisoles formulados con ELO como plastificante presentan un alargamiento a la rotura significativamente menor en todos los casos. Además también hay ligeros cambios en la tendencia de la curva. Para los plastificantes tipo I y tipo II la tendencia es creciente hasta llegar a la cantidad de 70 phr. Para cantidades mayores los valores de alargamiento a rotura tienden a estabilizarse. Sin embargo, para los plastisoles formulados con ELO la tendencia es diferente.

El valor del alargamiento a rotura es máximo para el caso en el que la cantidad de plastificante es de 80 phr. Para valores mayores, como hemos comentado anteriormente, el alargamiento decrece de forma notable. Como se ha razonado en el capítulo anterior en el que se estudiaban los parámetros de curado, el mayor número de puntos de anclaje entre plastificante y PVC que se tiene cuando se utiliza el plastificante ELO debido a su estructura molecular y su mayor número de grupos epoxi, es el causante de que el material presente mayor dificultad para alcanzar grandes niveles de alargamiento.

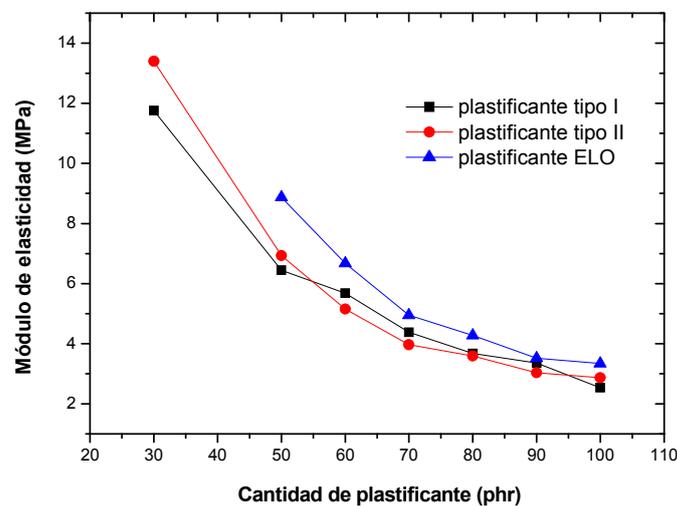


Figura IV.91.- Gráfico comparativo del módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con los tres plastificantes utilizados, plastificante tipo I, epoxiester tipo II y aceite de linaza epoxidado (ELO).

Por lo que se refiere al módulo de elasticidad, (Figura IV.91) no hay diferencias que sean claras y muestren comportamientos muy diferentes en los tres materiales. Como era de esperar, a mayor cantidad de plastificante, menor será la rigidez del material, es decir, menor módulo de elasticidad. Sin embargo, pese a que la tendencia en todos los casos es decreciente, no lo hace de forma lineal. Si bien para valores de hasta 70-80 phr, el descenso se produce de forma lineal, a partir de esas cantidades el descenso es más sostenido, Ello se corresponde a que el efecto de la plastificación a partir de cantidades de 70-80 no es lineal con la cantidad de plastificante, con lo que se está produciendo un exceso de plastificante.

3.2. Caracterización térmica en función de la cantidad de plastificante de plastisoles con plastificantes de origen natural, mediante calorimetría diferencial de barrido.

La caracterización térmica de los plastisoles formulados con distintas cantidades de plastificante se llevó a cabo con el fin de realizar un estudio completo de la gelificación y el proceso de curado. Por otra parte se estudia la influencia que tiene la cantidad de plastificante en el plastisol, al actuar como plastificante secundario y terciario, es decir, actuando también como agente estabilizante^[Bueno-Ferrer,2010].

3.2.1. Comportamiento térmico DSC de los plastisoles obtenidos con plastificante tipo I en función de la cantidad de plastificante.

Con el objeto de evaluar la influencia que la cantidad de plastificante tipo I ejerce sobre el comportamiento térmico del material se han efectuado ensayos de calorimetría diferencial de barrido. Se han efectuado dos programas térmicos, uno de calentamiento y otro de enfriamiento con el fin de estudiar distintos parámetros y propiedades que permitan caracterizar térmicamente de forma completa el material. La curva calorimétrica del PVC sin plastificar presenta un transición vítrea alrededor de los 85 °C, mientras que como hemos visto en el apartado correspondiente, el plastificante tipo I presenta un pico de fusión cercano a los -16,7 °C.

En el primer ciclo térmico, se lleva a cabo un enfriamiento desde temperatura ambiente hasta -60°C. Este enfriamiento permite ver de una manera clara la evolución de la transición vítrea del material en función de la cantidad de plastificante con la que ha sido formulado. Hay que tener en cuenta que la transición vítrea de un polímero no

es un valor fijo, ya que dependerá del método utilizado para evidenciar los cambios en el comportamiento vítreo del material. Es por ello que los valores obtenidos de la T_g mediante un ciclo de enfriamiento y durante un ciclo de calentamiento pueden presentar algunas divergencias.

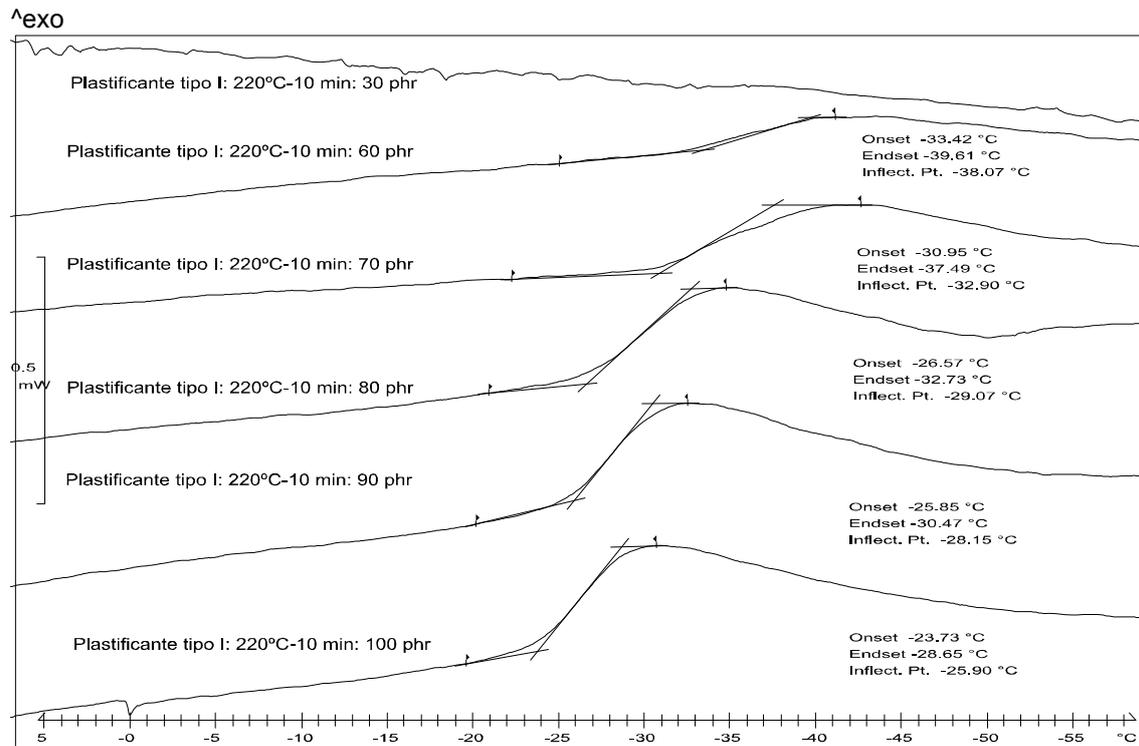


Figura IV.92.- Gráficos DSC de enfriamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación.

Para el plastificante tipo I, (Figura IV.92) observamos como para el plastisol formulado 30 phr, no se llega a apreciar ningún punto característico en el rango abarcado en la curva calorimétrica. Cuando se incrementa la cantidad de plastificante hasta 60 phr aparece una transición vítrea alrededor de -38°C. A medida que se aumenta la cantidad de plastificante presente en la composición del material, tal como se puede observar en la Figura IV.92, la transición vítrea del material experimenta algunas variaciones, pero de poca significación.

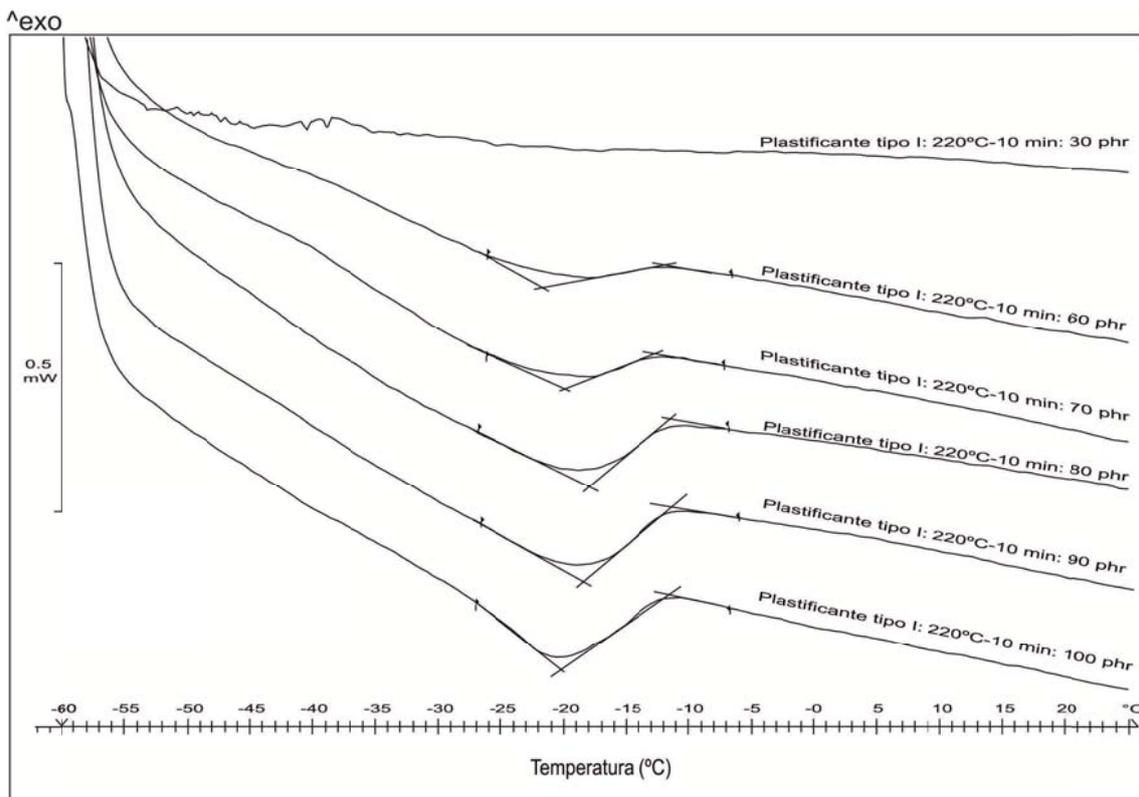


Figura IV.93.- Gráficos DSC de calentamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación.

En el segundo ciclo térmico se realiza un calentamiento, (Figura IV.93) desde -60°C hasta temperatura ambiente determinando las transiciones térmicas del material con la aparición de unos saltos en la línea base correspondientes a la transición vítrea del material T_g . La transición observada presenta un cambio en la capacidad calorífica del material, que además es mayor cuanto mayor es la cantidad de plastificante. En cuanto a la posición de la temperatura de transición vítrea observamos nuevamente cómo no existen variaciones que se deban tener en consideración ^[Beltran,1997;Beltran,1999].

Tabla IV.45.- Propiedades térmicas de los plastisoles formulados con el plastificante tipo I curados a 220°C durante 10 min obtenidas mediante DSC.

Caracterización de la Tg del plastisol					Caracterización de la Tg del plastisol		
Ciclo enfriamiento					Ciclo de calentamiento		
Temperatura (°C)	phr	Onset (°C)	Endset (°C)	Tg (°C)	Onset (°C)	Endset (°C)	Tg (°C)
	30	-	-	-			
	60	-33.42	-39.61	-38.07	-23,12	-12,05	-15,21
220 °C	70	-30.95	-37.49	-32.90	-22,14	-12,51	-15,87
10min	80	-26.57	-32.73	-29.07	-19,23	-12,47	-16,42
	90	-25.85	-30.47	-28.15	-21,78	-11,57	-16,45
	100	-23.73	-28.65	-25.90	-20,10	-11,70	-16,89

Como podemos observar en la Tabla IV.45Tabla IV.46, en el apartado correspondiente al ciclo de enfriamiento, vemos una tendencia muy clara en lo que se refiere a un aumento en la transición vítrea del material a medida que se aumenta la cantidad de plastificante.

3.2.2. Comportamiento térmico DSC de los plastisoles obtenidos con Plastificante tipo II en función de la cantidad de plastificante.

El comportamiento térmico del plastificante tipo II presenta importantes similitudes con el observado con el plastisol formulado con el plastificante tipo I para en ciclo de enfriamiento. Para la formulación con 30 phr, no se llega a apreciar ningún punto característico en el rango abarcado en la curva calorimétrica. Cuando se incrementa la cantidad de plastificante hasta 60 phr aparece una transición vítrea alrededor de -30,4°C. A medida que se aumenta la cantidad de plastificante presente en la composición del material, tal como se puede observar en la Figura IV.94, la transición vítrea del material varía ligeramente, pero nuevamente se trata de variaciones de muy poca magnitud.

Análogamente a lo que sucede con el plastificante tipo I, cuando efectuamos el ciclo de calentamiento a las formulaciones con cantidades variables de plastificante tipo II,

desde los -60°C hasta temperatura ambiente aparecen las transiciones térmicas del material con la aparición una transición vítrea.

La transición observada presenta un cambio en la capacidad calorífica del material, que resulta mayor cuanto mayor es la cantidad de plastificante formulado (Tabla IV.46). Sin embargo, y de forma idéntica a lo observado en el caso del plastificante tipo I, no existen cambios importantes en cuanto a la posición de la temperatura de transición vítrea, por lo que se trata de un análisis que no aporta información que permita conocer la estructura y el grado de cohesión interna y curado del material.

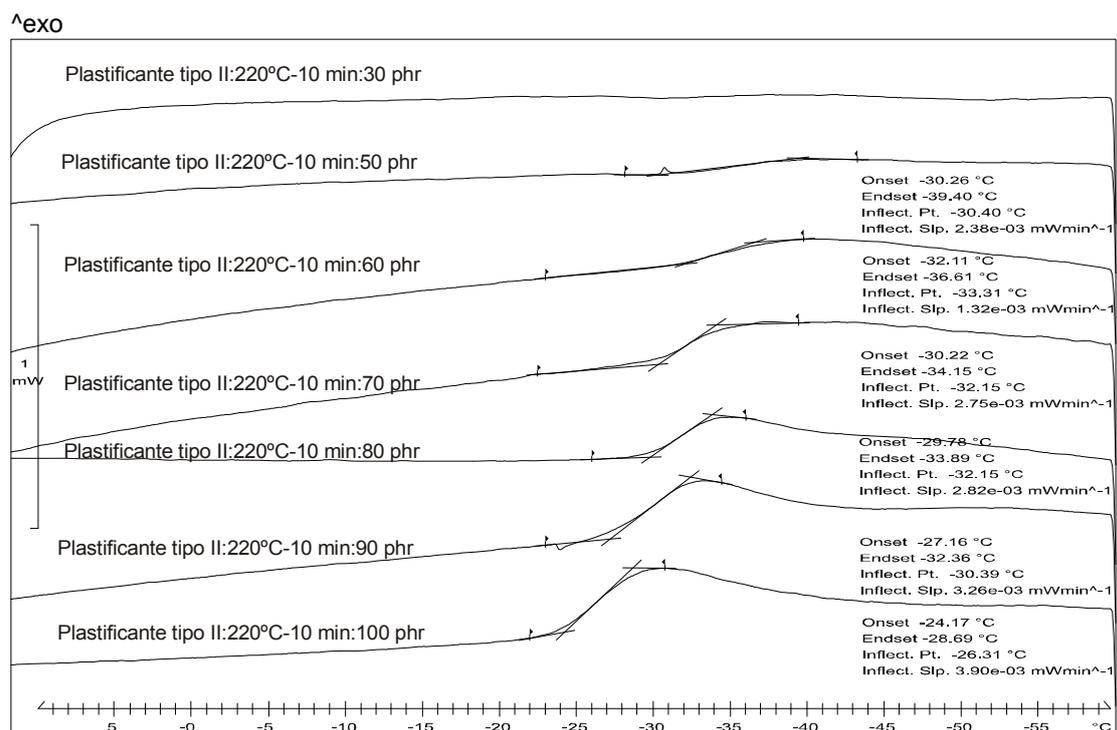


Figura IV.94.- Gráficos DSC de enfriamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 220°C , durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación.

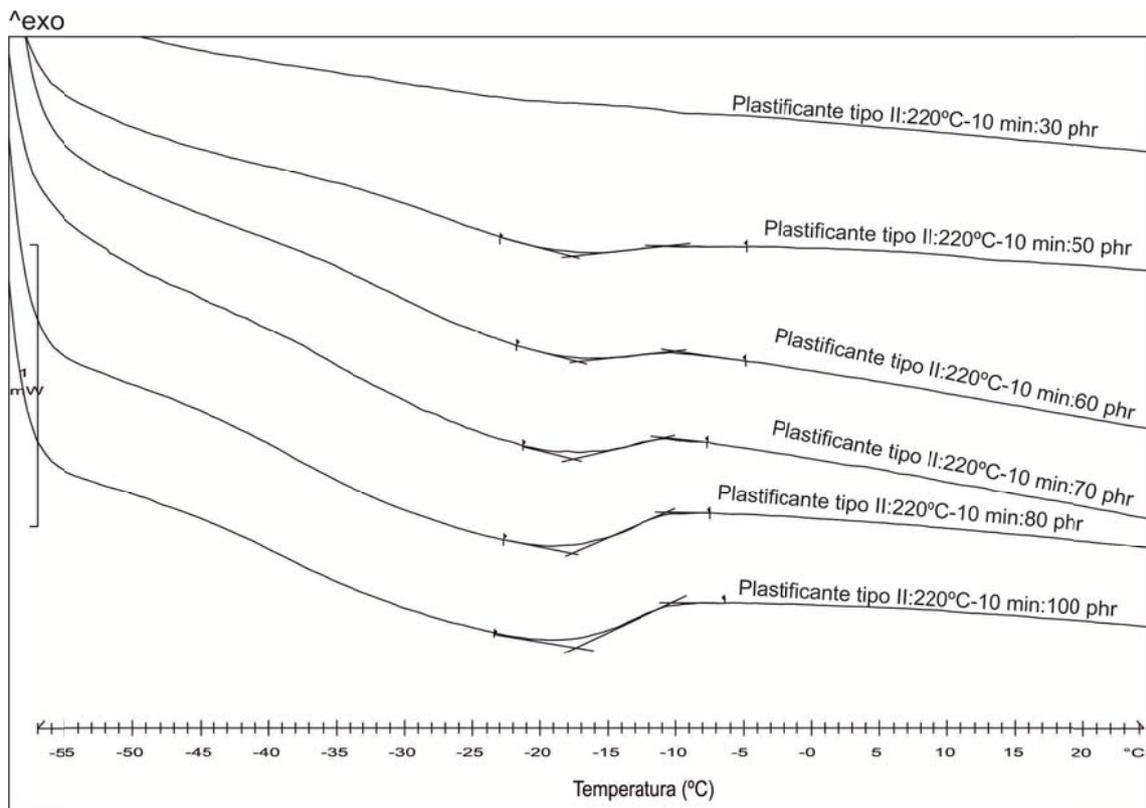


Figura IV.95.- Gráficos DSC de calentamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación.

Tabla IV.46.- Propiedades térmicas de los plastisoles formulados con el plastificante tipo II curados a 220°C durante 10 min obtenidas mediante DSC.

Caracterización de la Tg del plastisol					Caracterización de la Tg del plastisol		
Ciclo enfriamiento					Ciclo de calentamiento		
Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Onset (°C)	Endset (°C)	Punto de inflexión (°C)	Onset (°C)	Endset (°C)	Pico (°C)
	30	-	-	-	-	-	-
	50	30.26	39.40	30.40	-23,45	-12,25	-15,47
	60	32.11	36.61	33.31	-22,57	-12,59	-15,10
220°-10min	70	30.22	34.15	32.15	-19,38	-13,05	-16,56
	80	29.78	33.89	32.15	-22,05	-11,74	-16,98
	90	27.16	32.36	30.30	-20,85	-12,01	-17,15
	100	24.17	28.69	26.31	-20,18	-11,79	-16,89

3.2.3. Comportamiento térmico DSC de los plastisoles obtenidos con Plastificante ELO en función de la cantidad de plastificante.

Con el aceite de linaza epoxidado tenemos que no observamos transiciones térmicas significativas, dado que se produce una superposición de efectos que hace que no se aprecie con nitidez las temperaturas en las que aparece una transición térmica.

3.2.4. Análisis termogravimétrico TGA de los plastisoles formulados con Plastificante tipo I en función de la cantidad de plastificante.

Con el objetivo de evaluar la estabilidad térmica a altas temperaturas de los plastisoles obtenidos con distintas cantidades de los plastificantes utilizados en este trabajo (tipo I, tipo II y ELO), se ha procedido a realizar un análisis termogravimétrico de los mismos con un programa térmico desde 30°C hasta 800°C con una rampa de calentamiento de 20 °C·min⁻¹, en una atmosfera de aire^[Yue,2011].

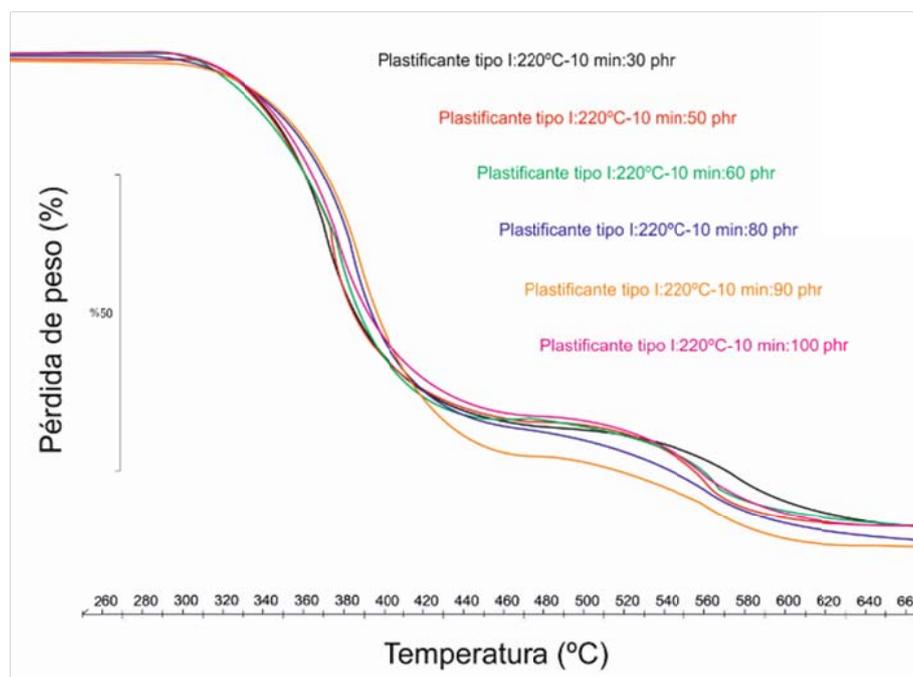


Figura IV.96.- Curvas TGA de calentamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación.

Tabla IV.47.- Propiedades térmicas de los plastisoles formulados con el plastificante tipo I curados a 220°C durante 10 min obtenidas mediante TGA.

Plastificante tipo I	1° Salto				2° Salto	
	Onset °C	Endset °C	Tm °C	Salto %	Tm °C	Salto %
30	290	333	310	64,2	457	22,3
50	295	342	310	65,1	455	22,1
60	293	342	321	65,5	449	21,9
80	299	348	325	68,3	463	23,2
90	304	353	331	63,4	467	27,4
100	291	345	323	63,9	458	24,2

Tal y como se puede observar en la Figura IV.96, el primer salto en cuanto a pérdida de peso observado en el diagrama ha concluido a una temperatura que se sitúa en torno a los 345°C. Esta primera pérdida de peso corresponde a entre un 21-27% de pérdida de peso total. Conforme indican algunos autores^[Andrady,1999;Endo,2002;Kim,2001], este primer salto corresponde al proceso de eliminación de HCl, con la formación simultánea de bloques de dobles enlaces conjugados, aunque también se desprenden otros compuestos, como algunos hidrocarburos aromáticos. Algunas hipótesis indican que el primer paso, la fase de desclorinación, actúa como catalizador de la segunda reacción^[Karmalm,2009].

El segundo de los saltos de pérdida de peso corresponde a un segundo proceso de degradación. En esta fase se degradan los compuestos carbonosos que han formado en la fase de dechlorinación. Este salto en lo que a pérdida de masa se refiere concluye a una temperatura de unos 460°C. Como hemos comentado, el segundo salto en la curva TGA representada en la Figura IV.96 corresponde al proceso de degradación de las cadenas de carbono con bloques de dobles enlaces conjugados formadas en el primer paso. Este segundo paso es cuantitativamente menor que el anterior, aunque se forman una mayor cantidad de especies.

Uno de los puntos característicos que dan información significativa en lo que se refiere a los procesos de degradación es punto de inflexión del primer salto que se produce en la curva. Este punto se conoce como punto de máxima pérdida de peso Tm. Tal como podemos observar en la

Tabla IV.47, se produce en general un ligero desplazamiento de los puntos de máxima pérdida de peso hacia temperaturas mayores con un aumento en la cantidad de plastificante tipo I. Este valor aumenta desde los 310°C para la formulación con 30 phr de plastificante hasta 331°C cuando la cantidad de plastificante se aumenta hasta los 90 phr. Se trata de un aumento de 20°C en el retraso del inicio de los procesos de degradación, lo cual indica la función estabilizante que ejerce el plastificante tipo I, por

lo que es considerado plastificante de tipo secundario por su doble función de plastificante y estabilizante. Sin embargo, para el valor de 100 phr se produce un ligero retroceso. En este caso es posible que la cantidad libre de plastificante (exceso de plastificante) que no ha sido absorbido por el PVC tengan el efecto contrario, haciendo disminuir de forma ligera el valor de la temperatura de máxima pérdida de peso.

Existe una ligera variabilidad en cuanto a la tendencia de los resultados. Esta variación puede atribuirse a la sensibilidad de la técnica y a la transmisión del calor del horno al crisol y a la muestra. El tamaño de la muestra puede hacer que varíe en cierta manera la curva, ya que la conductividad térmica en función de la cantidad de muestra puede variar. Además, no colocar de forma suficientemente homogénea la muestra en el crisol hace que se pueda dar un pequeño gradiente de temperaturas en la muestra desde el centro del crisol hasta la periferia, lo cual puede provocar algunas variaciones en la curva TGA.

3.2.5. Análisis termogravimétrico TGA de los plastisoles formulados con Plastificante tipo II en función de la cantidad de plastificante.

En cuanto a las curvas termogravimétricas obtenidas para el plastificante tipo II (Figura IV.97) tenemos que los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos con el plastificante tipo I en su rango de composiciones.

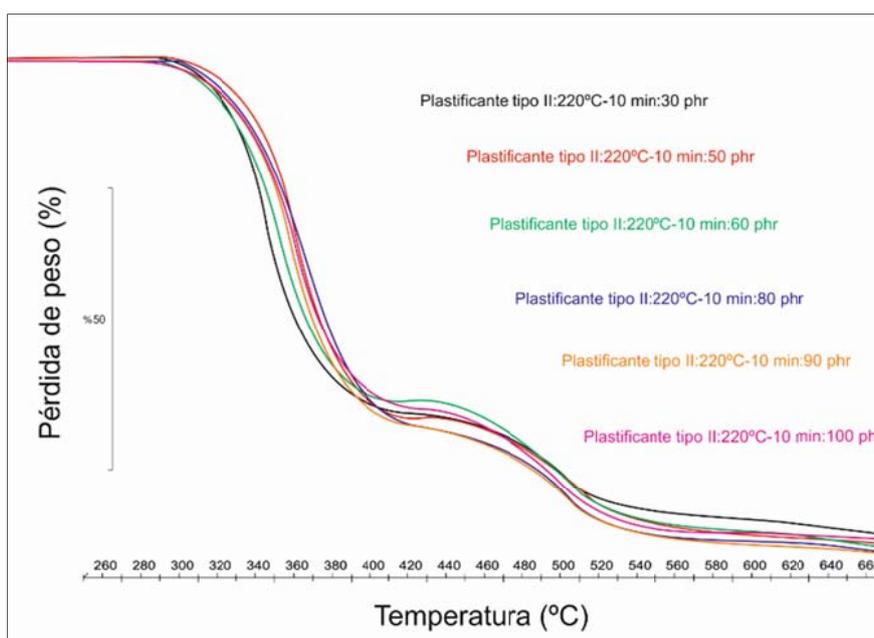


Figura IV.97.- Curvas TGA de calentamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación.

Tabla IV.48.- Propiedades térmicas de los plastisoles formulados con el plastificante tipo II curados a 220°C durante 10 min obtenidas mediante TGA.

Plastificante tipo II	1º Salto				2º Salto	
	Onset °C	Endset °C	Tm °C	Salto %	Tm °C	Salto %
30	286	330	304	62,4	450	27,1
50	290	339	313	62,8	445	27,3
60	289	341	316	60,6	455	32,2
80	296	350	326	63,1	450	29,2
90	293	347	323	63,1	452	29,3
100	292	346	324	60,8	455	26,9

Observamos en la Tabla IV.48, cómo el valor de la temperatura de máxima pérdida de peso, Tm aumenta desde los 304 °C para la formulación con 30 phr hasta los 326°C cuando el plastisol contiene hasta 80 phr de plastificante. Con formulaciones con mayor cantidad de plastificante podemos observar que existe una pequeña fluctuación en cuanto a las medidas, debidas con toda seguridad, a los efectos que ejerce un exceso de plastificante sobre el comportamiento térmico del material a altas temperaturas. Con ello, establecemos la relación directa entre la cantidad de plastificante y la mejora en la estabilidad térmica del material, corroborando efectivamente el efecto estabilizante que proporciona el plastificante tipo II.

3.2.6. Análisis termogravimétrico TGA de los plastisoles formulados con Plastificante ELO en función de la cantidad de plastificante.

En cuanto a las curvas obtenidas utilizando como plastificante aceite de linaza epoxidado ELO, (Figura IV.98 y Tabla IV.49) el aspecto y en general los valores obtenidos, no varían en gran medida con respecto a los dos plastificantes anteriores, tipo I y tipo II. Para la composición mínima de 50 phr tenemos una Tm de 316 °C. Para valores superiores de cantidad de plastificante, el valor de la Tm asciende ligeramente hasta 320°C para el caso de 60 phr. Sin embargo para valores mayores vuelve a descender. Este fenómeno puede ser debido, como se ha comentado anteriormente, a la propia sensibilidad del equipo y a defectos en cuanto a preparación (tamaño) y disposición de la muestra en el crisol. Sin embargo, la tendencia observable es que la estabilidad térmica aumenta con valores crecientes de la cantidad de plastificante ELO en el material^[Jimenez,1999].

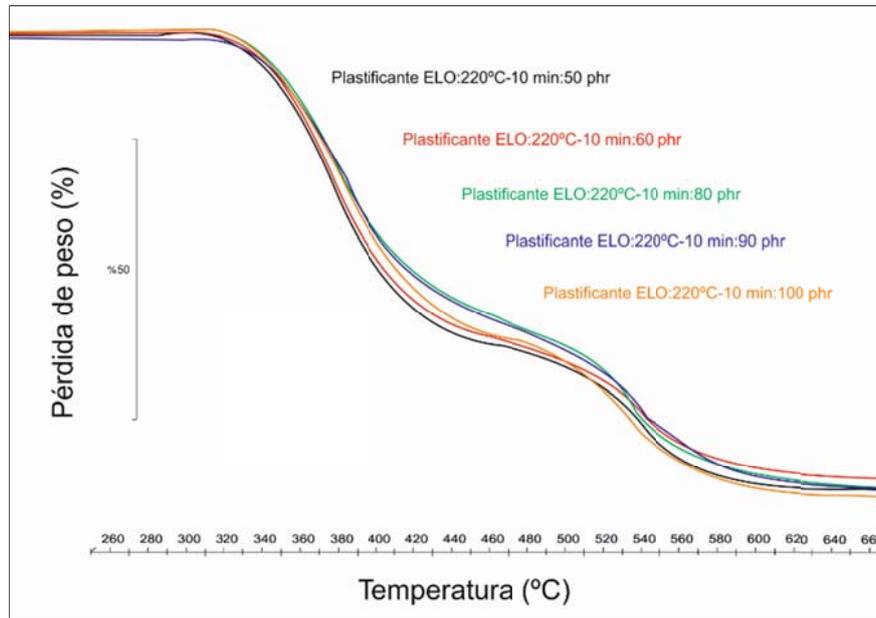


Figura IV.98.- Gráficos DSC de calentamiento de plastisoles de PVC con plastificante ELO curados a 220°C, durante 8 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación.

Tabla IV.49.- Propiedades térmicas de los plastisoles formulados con el plastificante ELO curados a 220°C durante 8 min obtenidas mediante TGA.

Plastificante ELO	1º Salto				2º Salto	
	Onset °C	Endset °C	Tm °C	Salto %	Tm °C	Salto %
50	283	346	316	438	452	488
60	284	348	320	444	449	489
80	285	349	310	444	451	483
90	285	349	314	442	470	503
100	288	349	324	435	455	489

Si procedemos a la comparación entre los valores de la Tm de los tres plastificantes, Figura IV.99, en general, se produce un aumento de la temperatura de máxima pérdida de peso para los plastisoles obtenidos con los tres plastificantes a medida que se aumenta su concentración^[Kicheva,2004]. Sin embargo se producen algunas fluctuaciones, pero que no rompen la tendencia.

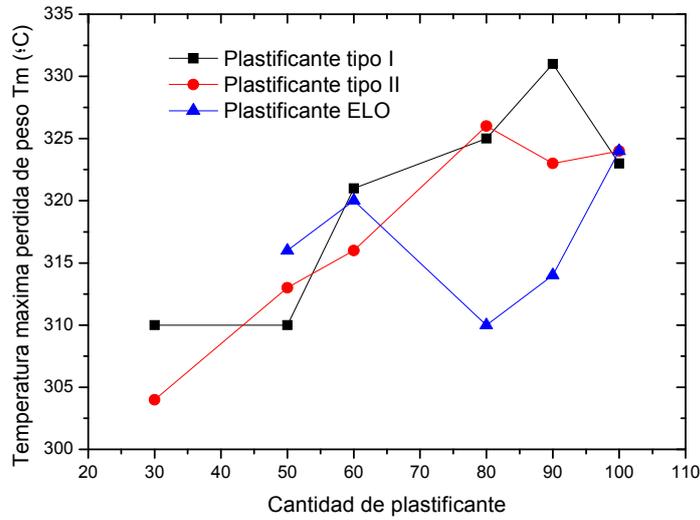


Figura IV.99.- Comparación de la variación la temperatura de máxima pérdida de peso Tm para los distintos plastificantes en sus distintas concentraciones.

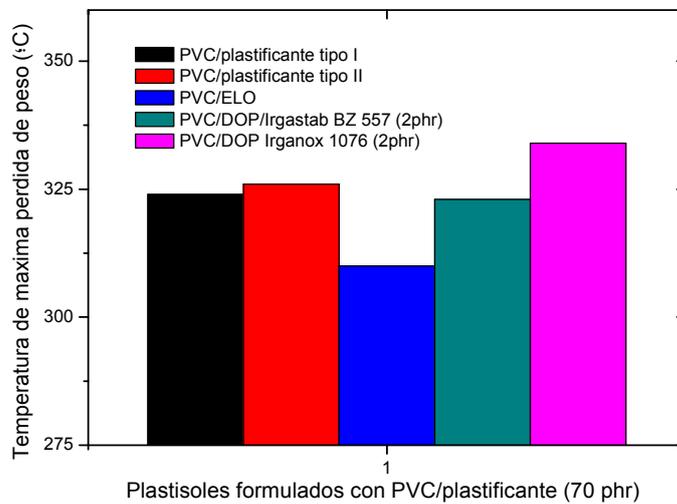


Figura IV.100.- Comparación de la variación la temperatura de máxima pérdida de peso Tm para los plastisoles formulados con plastificantes de baja toxicidad utilizados en este trabajo y con plastificantes tradicionales utilizados en la industria.

El objeto de realizar el estudio termogravimétrico de los plastisoles ha sido el evaluar la influencia que los distintos plastificantes (en distintas concentraciones) tienen sobre la estabilidad térmica a altas temperaturas del material. Se ha podido observar cómo

en general, se produce una mejora en la estabilidad térmica del material con la adición de plastificante. De esta manera se justifica la ausencia de la necesidad de añadir estabilizantes de proceso tal como se suelen hacer cuando se formulan plastisoles con otro tipo de plastificantes, como el DOP o DEHP^[Crespo,2007;Gonzalez-Ortiz,2005;Karmalm,2009]. Realizando la comparación de la temperatura de máxima pérdida de peso T_m para los plastisoles formulados con los plastificantes utilizados en este trabajo, con otras formulaciones con plastificantes de otra naturaleza con estabilizantes (Figura IV.100), tenemos que se obtienen mejoras similares en cuando estabilidad térmica en todos los casos, por lo que desde el punto de vista de la estabilidad térmica a altas temperaturas, los plastificantes de baja toxicidad y origen natural utilizados en este trabajo son perfectamente comparables a los que se utilizan habitualmente en la industria^[Mahajan,1986].

3.3. Morfología de las superficies de fractura de plastisoles vinílicos con plastificantes de origen natural en función de la cantidad de plastificante.

Los efectos de la cantidad de plastificante en los plastisoles formulados con distintas cantidades de plastificantes de origen natural se pueden observar por medio del análisis de la morfología de fractura del material, obtenida por tracción. La morfología de la rotura nos puede dar información acerca de la estructura interna del material y del estado de cohesión de las partículas de PVC del plastisol.

3.3.1. Estudio de las morfologías de las superficies de fractura para plastisoles en función de la cantidad de plastificante tipo I.

Las micrografías obtenidas a distintos aumentos de los sistemas PVC/plastificante tipo I con distintas cantidades de plastificante muestran estructuras que varían de unas composiciones a otras, como se observa en la Figura IV.101. Para el caso de los plastisoles obtenidos con una cantidad de plastificante de 30 phr, se muestra una superficie más o menos homogénea, con zonas planas, sin relieves, con las características más propias de una rotura frágil. Cuando se aumenta la cantidad de plastificante hasta 50 phr, el aspecto es similar al visto anteriormente, sin embargo ya se pueden observar algunas zonas más onduladas sobre la homogeneidad de la superficie, indicando una rotura un tanto más dúctil.

Con los plastisoles formulados con una cantidad de 70 phr, el comportamiento del material presenta diferencias bien marcadas respecto a los casos anteriores. Se observa una cantidad importante de hilos como enrollados, formados en el momento de la rotura, al alcanzar grandes alargamientos por deformación plástica. Esta característica se atribuye a un comportamiento altamente dúctil del material. Al aumentar la cantidad de plastificante hasta 80 phr, se continúan observando estas formaciones como de hilos, aunque no se manifiestan de forma tan clara como en el caso anterior. La rotura presenta un aspecto muy homogéneo, lo cual indica que las cristalitas de PVC están perfectamente fundidas.

En cambio, para el caso de una cantidad de plastificante mayor (90 phr) se empieza a observar una falta de homogeneidad en la superficie. Se puede observar una cierta rugosidad. En este caso el curado no se ha producido de una forma completa, aunque las cristalitas de PVC han empezado a fundir, y no es posible diferenciarlas de forma individual, sí que observamos pequeños agregados de partículas, que si bien están unidas, confieren a la superficie del material un aspecto un tanto rugoso. Este efecto es mucho más evidente cuando la cantidad de plastificante llega hasta los 100 phr. En este caso es incluso posible observar las partículas individuales de PVC, que han absorbido el plastificante y se han hinchado, pero no han llegado a fundir de forma completa. Este tipo de estructura no es la más deseada, puesto que el material pierde parte importante de sus propiedades mecánicas, ya que hay una falta de cohesión importante entre sus partículas. Como hemos visto en el apartado correspondiente, este efecto produce un descenso de las propiedades mecánicas resistentes e incluso su capacidad de elongación^[Zhang,2010].

Se hace evidente a la vista de las imágenes que con altas cantidades de plastificante se alcanzan menores grados de curado. Ello indica que la cantidad de plastificante tiene una clara influencia en el curado del material. Si atendemos a los resultados que se obtenían en los ensayos calorimétricos realizados mediante DSC en función de la cantidad de plastificante, en general, mayores cantidades de plastificante presentaban un pico endotérmico de fusión mayor, correspondiente con mayor cantidad de plastificante libre. Ello significa que para alcanzar el curado completo del material, será necesario un mayor aporte de calor cuanto mayor sea la cantidad de plastificante presente en la formulación, o bien mayor tiempo de curado para la misma temperatura.

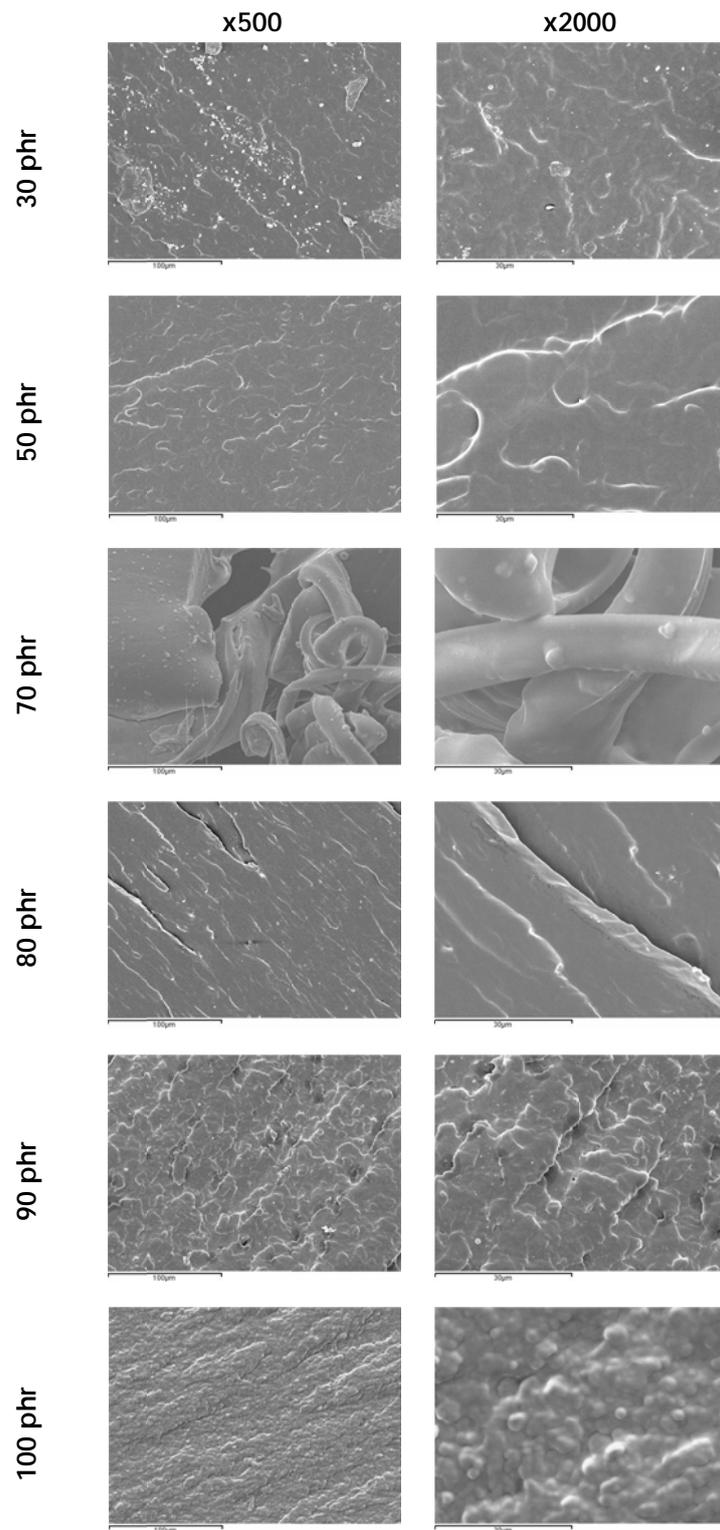


Figura IV.101.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles PVC/plastificante tipo I en función de la cantidad de plastificante.

3.3.2. Estudio de las morfologías de las superficies de fractura para plastisoles en función de la cantidad de plastificante tipo II.

Realizando el mismo análisis morfológico a los distintos plastisoles formulados con el plastificante tipo II tenemos, en general, unos resultados similares. En la Figura IV.102 se observan las microfotografías obtenidas, correspondientes a las superficies de rotura de plastisoles con cantidades variables de plastificante tipo II a bajos aumentos (x500) y a altos aumentos (x2000).

Para el caso de 30 phr, observamos que la estructura presenta cierta rugosidad, contrastando con una estructura perfectamente homogénea que sería la deseable. Esta rugosidad se puede atribuir a los efectos de degradación del PVC y/o la pérdida de plastificante. Al aumentar la cantidad de phr hasta 50 phr observamos ya un aspecto más homogéneo, y con las estructuras filamentosas propias de una rotura dúctil del material, indicativo de una mayor elongación producida durante los ensayos mecánicos de tracción^[Wan,2003].

Con la formulación en la que se han utilizado 70 phr de plastificante tipo II observamos una estructura mucho más homogénea, prácticamente plana en toda la imagen. En este caso no aparecen pequeñas estructuras filamentosas, sino que aparecen filamentos de un mayor tamaño pero en menor cantidad, evidenciando que el alargamiento que se produce es mayor, ya que la longitud de estos filamentos así lo confirma, teniendo por tanto, que el curado del material se ha producido de una manera completa. Para el caso del sistema compuesto por PVC y plastificante tipo II en la cantidad de 80 phr, la variación en la morfología con respecto al caso anterior es muy poco significativa, si bien en la imagen no se observan de una manera lo suficientemente clara estos filamentos propios del alargamiento. Cuando se aumenta la cantidad hasta los 90 phr tenemos que la superficie puede parecer un tanto más rugosa con respecto a la formulación con 80 phr, aunque, los pequeños filamentos observados nos indican que el curado ha tenido lugar. Se encuentra en un punto en el que la estructura sí es más o menos homogénea, pero existe alguna pequeña irregularidad que indica que las cristalitas de PVC no han llegado a fundir de manera completa. Un comportamiento prácticamente análogo al anterior es el que observamos en la formulación con una mayor cantidad de plastificante 100 phr, evidenciando una situación límite en lo que se refiere al cumplimiento total de la fase de gelificación/curado del material.

Inciendo en los comentarios realizados en el caso del plastificante tipo I, tenemos que una mayor cantidad de plastificante hace que se requiera mayor cantidad de calor para llegar a un curado completo. Por tanto, con el mismo calor aplicado, a mayor cantidad de plastificante será necesario incrementar el tiempo de curado. Al mantener el tiempo constante optimizado para una formulación intermedia (70 phr), se producen

dos fenómenos bien distintos para los casos extremos (30 phr y 100 phr). La formulación de 30 phr, al tener menor cantidad de plastificante necesita menor cantidad de calor, esto es, menor tiempo de curado para el material. Al aplicarle el mismo calor que para la formulación optimizada de 70 phr, se ha producido un exceso de exposición a altas temperaturas. Si bien el curado se ha llegado a producir de una manera completa, al seguir calentando se ha podido producir una degradación en el PVC y/o una volatilización del plastificante. En el extremo contrario se sitúa la formulación de 100 phr. Requerir mayor cantidad de calor (mayor tiempo de curado), provoca que para las condiciones que se han utilizado en este trabajo, no se haya llegado a efectuar un curado completo, como se observa en las microfotografías y con los resultados de tracción.

La necesidad de un mayor aporte de calor para completar el proceso de curado queda manifestada claramente en los ensayos DSC realizados y comentados en el apartado correspondiente al comportamiento térmico del material. La aparición de salto en la línea base, tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de plastificante, justifica que para que tenga lugar de una manera completa el proceso de curado será necesario un mayor aporte de calor.

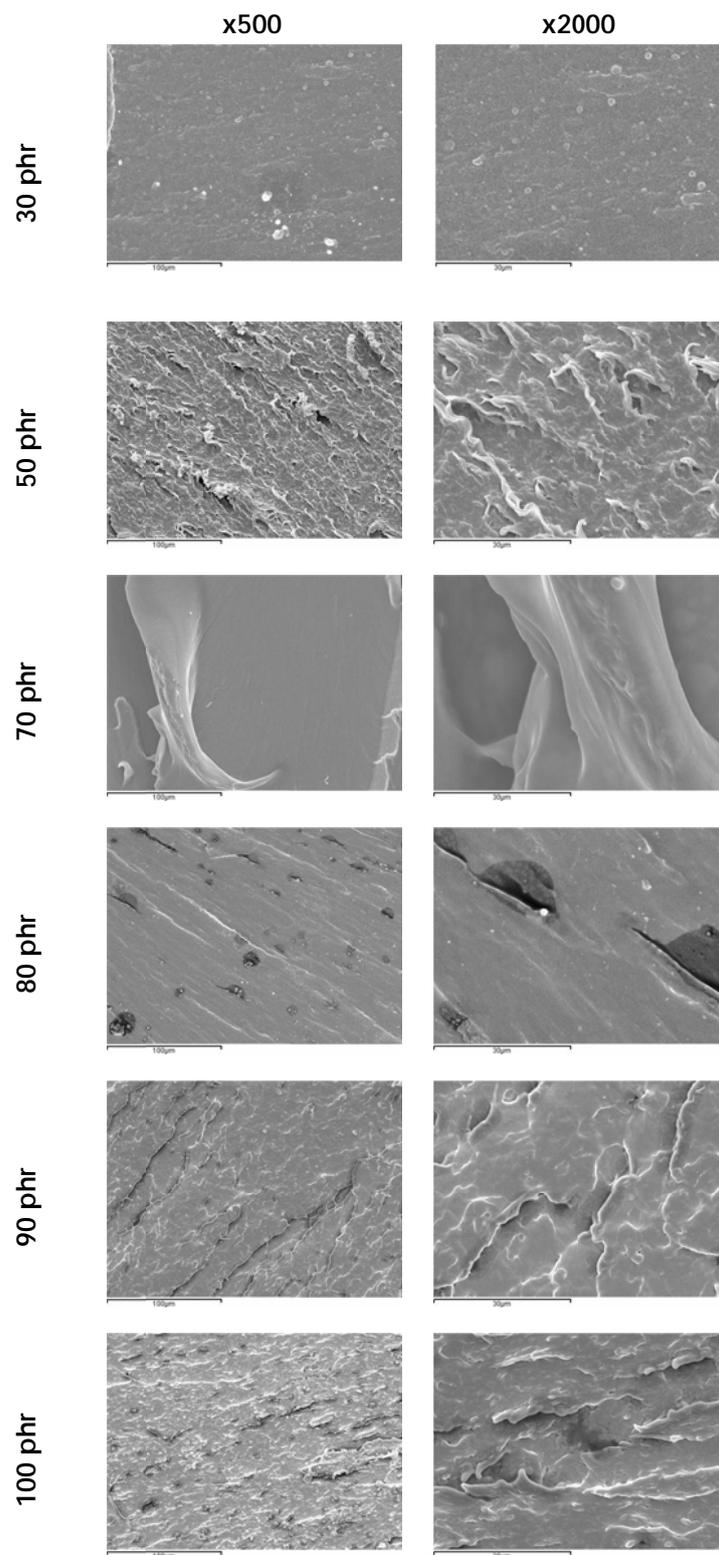


Figura IV.102.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles PVC/plastificante tipo II en función de la cantidad de plastificante.

3.3.3. Estudio de las morfologías de las superficies de fractura para plastisoles con aceite de linaza epoxidado (ELO) como plastificante.

A partir del análisis de la morfología de las superficies de fractura, se puede determinar la influencia de la cantidad de plastificante en la estructura del PVC/ELO. La Figura IV.103 muestra las micrografías de las superficies de fractura de las muestras sometidas a los ensayos de tracción de los plastisoles PVC/ELO a medida que aumentamos la cantidad de plastificante del sistema. A partir de este análisis, se podrá observar la evolución en el tipo de morfologías obtenidas. Partiendo de la base de unas condiciones optimizadas de parámetros de proceso (220 °C y 8 min), en ninguna micrografía es posible observar ninguna partícula de PVC individual así como tampoco ninguna presencia de agregados, lo cual es indicativo de que no existe falta de curado. Tenemos una matriz totalmente homogénea, y esta homogeneidad ofrecerá mejor comportamiento mecánico y mayor resistencia a la migración del plastificante, parámetros todos ellos indicativos de un buen curado.

Para las muestras con la menor carga de plastificante, (50 phr), observamos una superficie de fractura que se caracteriza por la presencia algunos escalonamientos en la superficie y formas rugosas, propias de un inicio de degradación por rotura de cadenas. Con mayores contenidos de plastificante, (60 phr), el aspecto de las micrografías es sustancialmente diferente. La superficie de fractura aparece mucho más homogénea, con una rugosidad mucho menor que en el caso anterior y la presencia de estructuras filamentosas formadas por la deformación dúctil que sufre el material al ser sometido a un esfuerzo de tracción antes de que se produzca la rotura del mismo. El mismo efecto prácticamente se puede observar en el caso de las muestras con un contenido de un 70 phr de ELO. Se aprecia, sin embargo, una densidad mayor de formaciones de este tipo con formas más bien redondeadas, con lo que diremos que observamos el mismo comportamiento que en el caso anterior, si bien los efectos de la deformación dúctil son marcadamente más pronunciados.

Llegados a este punto cabe remarcar que para el caso de 50 phr observábamos un alargamiento a la rotura de cerca del 166 %, mientras que aumentando solamente hasta 70 phr, el valor de alargamiento supera el 207 %. El incremento de la respuesta plástica del material justifica de una manera clara los cambios observados en lo que se refiere a morfología. Por tanto, podremos decir que una respuesta más dúctil favorece la aparición de las formaciones redondeadas. La adición de plastificante actúa como lubricante y facilita el desplazamiento de las cadenas del polímero antes de la rotura.

Cuando el contenido de plastificante alcanza los 80 phr, la apariencia de la superficie no presenta diferencias con respecto al caso anterior, indicando nuevamente altos niveles de deformación plástica del plastisol.

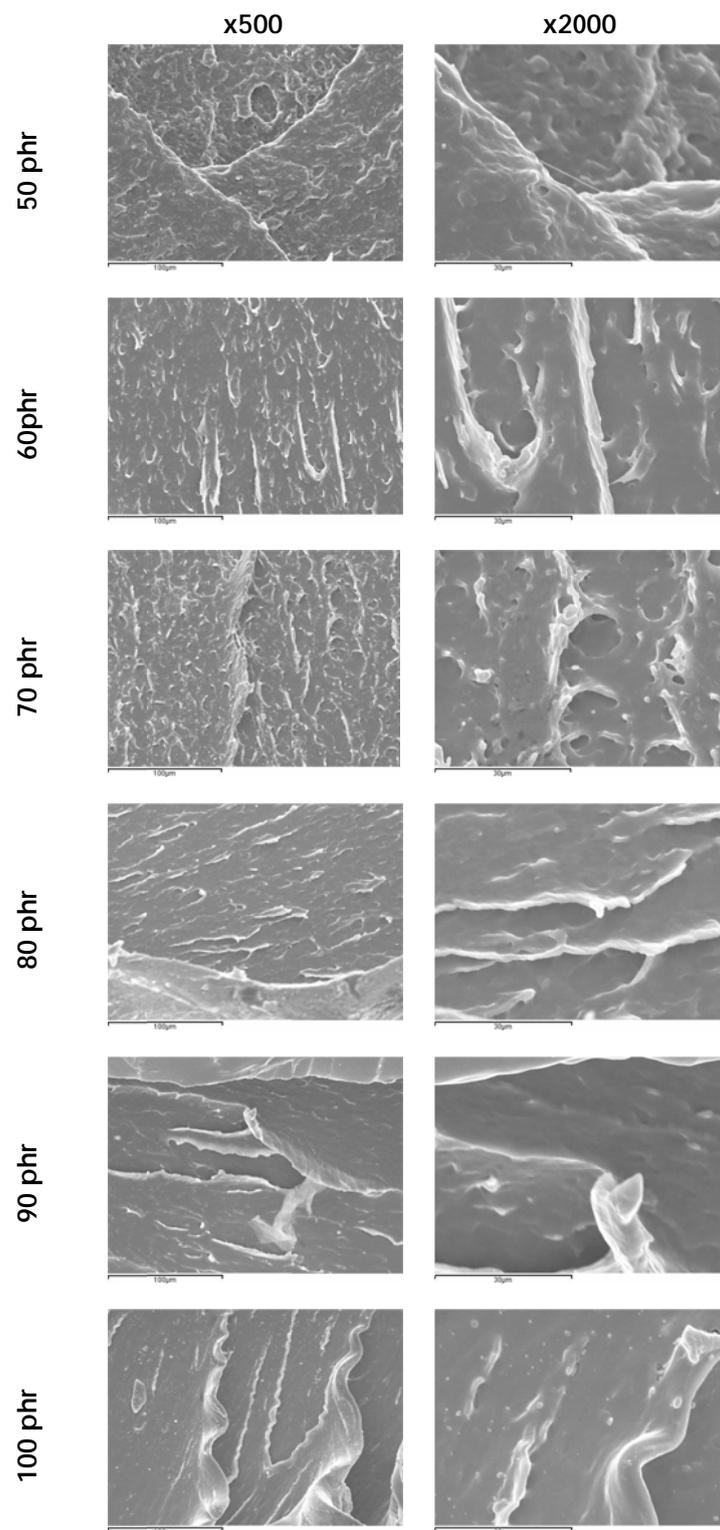


Figura IV.103.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles PVC/plastificante ELO en función de la cantidad de plastificante.

Sin embargo, para mayores cantidades de plastificante, la morfología de la fractura empieza a ser sensiblemente diferente. Para una cantidad de plastificante de 90 phr, se aprecian las formaciones de una apariencia más pronunciada. La superficie de fractura para el caso de 100 phr de ELO muestra la formación de ondulaciones en el material, redondeadas y homogéneas. El plastisol con altas cantidades de plastificante fluye de una manera acusada cuando se le aplican cargas de tracción bajas. En este caso, tenemos que el material tiene un módulo elástico muy bajo, 3,34 MPa, que es un valor menor de la mitad que en el caso del 50 phr. Además a partir de 100 phr, un exceso de plastificante no aumenta su capacidad para alcanzar mayores deformaciones plásticas, ya que como hemos visto en el apartado correspondiente, para valores mayores de 80 phr, los valores de alargamiento permanecen alrededor de un 200 %.

3.4. Variación del color de las placas de plastisoles vinílicos con distintos plastificantes de origen natural en función de la cantidad de plastificante formulado.

Los efectos que sobre el color del plastisol tendrán las distintas cantidades de plastificante se estudiarán mediante la observación y el uso de técnicas colorimétricas. El uso de técnicas colorimétricas, como hemos comentado en el apartado correspondiente, resulta de un gran interés desde un punto de vista industrial, ya que se trata de un parámetro fácilmente medible y verificable en un proceso de producción. Partiendo de la base de que el plastificante es de un color amarillento, tendremos que un material ligeramente amarillento y transparente será indicativo de que el proceso de gelificación/curado ha tenido lugar correctamente.

3.4.1. Análisis macroscópico en función de la cantidad de plastificante de los plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo I.

Para el caso de los plastisoles formulados con plastificante tipo I, curados a 220 °C durante 10 min, (Figura IV.104) observamos que para cantidades bajas de plastificante, 30 phr, la coloración que se obtiene es de un tono rojizo. El material, sin embargo, muestra cierta transparencia. A medida que se aumenta la cantidad de plastificante tipo I en el sistema (50 y 60 phr), el tono de color tiende a pasar a un amarillo intenso



Figura IV.104.- Gráfico de evolución de color de los plastisoles obtenidos con diferentes concentraciones del plastificante tipo I, curados a 220 °C durante 10 min.

Para las cantidades de 70 y 80 phr el tono amarillento adquiere matices más suaves de amarillo, más cercanos al color que en sí tiene el plastificante. Para cantidades mayores, 90 y sobre todo 100 phr, el color evoluciona hacia tonalidades más blanquecinas.

Teniendo en cuenta que se han utilizado unas condiciones de curado optimizadas para 70 phr, podemos decir que para cantidades bajas de plastificante, el tiempo necesario para que el plastificante alcance la temperatura programada y favorecer los fenómenos de absorción del mismo por parte del PVC, y a la vez, transmitir la temperatura a las partículas y agregados del PVC, será menor cuanto menor sea la cantidad de plastificante. En consecuencia, el sistema alcanzará en menor tiempo la temperatura programada, con lo que se iniciará antes la gelificación/curado del material, y para el tiempo de 8 min, ya se habrán iniciado fenómenos de volatilización de plastificante y/o degradación, fenómenos que quedan evidenciados por el tono claramente rojizo.

A medida que se aumenta la cantidad de plastificante presente en el sistema, el material presentará mayor dificultad para ser calentado, por lo que tardará más en alcanzar la temperatura programada de curado. Si a esto unimos que, tal como veíamos en el apartado de ensayos calorimétricos, la cantidad de plastificante libre aumenta a medida que se aumenta la cantidad de plastificante en el sistema, tenemos que se retrasará el inicio del curado. Por tanto, si a medida que aumentamos la cantidad de plastificante, se retrasa el inicio del curado del material, y dado que el tiempo se ha mantenido fijo (condiciones óptimas para 70 phr), el tiempo efectivo de curado será menor, y por tanto, en algunos casos, como para 90 y 100 phr, el grado de curado puede no ser completo.

3.4.2. Análisis macroscópico en función de la cantidad de plastificante de los plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo II.

Para el caso de las imágenes tomadas sobre muestras curadas a 220 °C durante 10 min, (Figura IV.105 de los distintos plastisoles formulados con plastificante tipo II, tenemos un comportamiento muy parecido al que obteníamos con el plastificante tipo I.

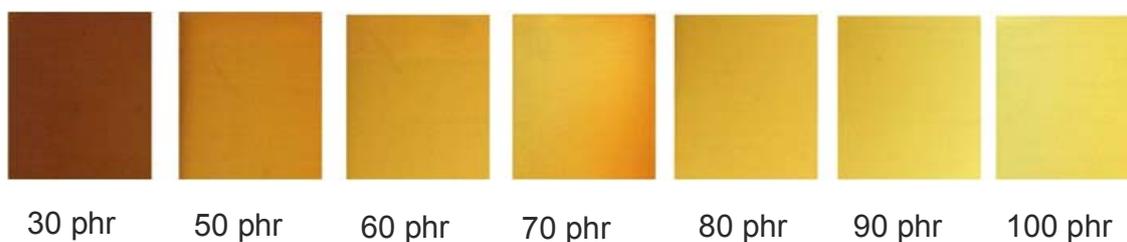


Figura IV.105.- Gráfico de evolución de color de los plastisoles obtenidos con diferentes concentraciones del plastificante tipo II, curados a 220° C durante 10 min.

Para cantidades de plastificantes bajas (30 phr), el material presenta un tono rojizo, como hemos comentado, a causa de un sobrecalentamiento en el material que marca que se ha producido el inicio de los procesos de degradación y posible pérdida de plastificante por volatilización. A medida que aumentamos la cantidad de plastificante el material pasa de unos tonos rojizos a unos tonos claramente amarillentos. Recordar una vez más, que el color que a priori se debería obtener es un tono amarillento, propio del plastificante, ya que las cristalitas de PVC, una vez curadas y fundidas, presentan un comportamiento óptico transparente, con lo que el material que deberíamos obtener debería presentar ese tono amarillento y transparente. Ese es precisamente el tono que se consigue con formulaciones intermedias (70 phr), cuyas condiciones de proceso se han optimizado en el capítulo anterior y se han utilizado en éste. Para cantidades de plastificante mayores tenemos que el material empieza a adquirir un tono amarillo más claro, como blanquecino, y pierde parte de su transparencia. Este fenómeno se observa de una forma más evidente en la formulación extrema de 100 phr. Esa pérdida de transparencia unida a la aparición de tonos blanquecinos indica que las cristalitas de PVC no se han fundido y homogeneizado de forma completa, con lo que algunas de estas partículas tienen el tono blanquecino que presenta el PVC en polvo que se ha utilizado.

3.4.3. Análisis macroscópico en función de la cantidad de plastificante de los plastisoles de PVC formulados con plastificante ELO.

Por último, para el caso de los plastisoles obtenidos con distintas cantidades de plastificante ELO curados a 220 °C durante 8 min (Figura IV.106), tenemos en términos generales un aspecto de todos ellos similar, sin las diferencias tan evidentes que presentaban los plastificantes tipo I y tipo II.

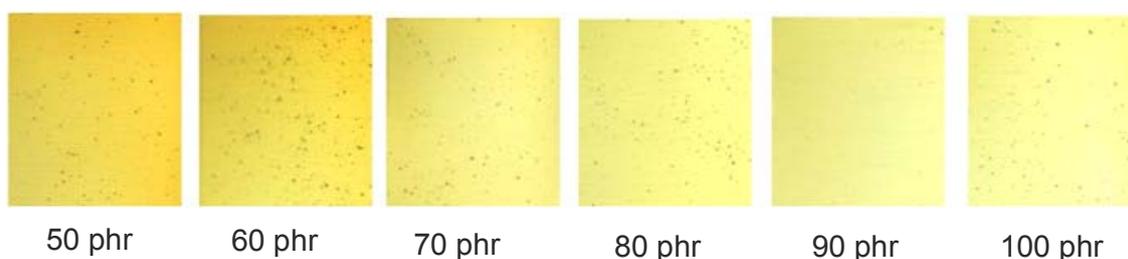


Figura IV.106.- Gráfico de evolución de color de los plastisoles obtenidos con diferentes concentraciones del plastificante ELOI, curados s 220 °C durante 8 min.

Para el sistema formulado con 50 phr de plastificante, el aspecto del material presenta una coloración amarilla intensa. Con las cantidades de 60 y 70 phr, el aspecto es muy similar, con diferencias prácticamente imperceptibles. En estos casos, el aspecto amarillento (debido al color del plastificante), junto con su total transparencia, son un claro indicativo de un curado completo. Para cantidades mayores, 80, 90 y 100 phr, el aspecto visual de los plastisoles obtenidos adquiere un ligero tono blanquecino, pero sin perder la transparencia de los mismos. Ello indica que en estos últimos casos hay una ligera carencia de curado, con lo que sería necesario un incremento en el tiempo de curado o un aumento de la temperatura de curado.

3.4.4. Análisis del color mediante espectrofotometría en función de la cantidad de plastificante de los plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo I.

Debido a que como hemos establecido en el apartado anterior, el color tiene una clara correlación con el grado de curado del material, resulta de gran utilidad el disponer de unos valores cuantitativos en lo que se refiere a la determinación colorimétrica. Para ello se van a medir las coordenadas colorimétricas L, a*,b* de los plastisoles formulados con cantidades variables de los tres plastificantes objetos de estudio en este trabajo.

En cuanto a la medida de la coordenada L^* correspondiente a la luminancia de los distintos plastisoles obtenidos con plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min (Figura IV.6 y Tabla IV.50), se aprecia una clara tendencia creciente en los valores a medida que se aumenta la cantidad de plastificante. Para la cantidad de plastificante de 30 phr tenemos un valor de luminancia de un 29 %. Se corresponde con una coloración rojiza y oscura del plastisol, indicativa de un inicio de degradación por sobrecalentamiento, tal como hemos observado en la Figura IV.104. A medida que se aumenta la cantidad de plastificante, la luminancia aumenta de una forma lineal alcanzando valores de un 40% para el caso del plastisol formulado con 100 phr de plastificante tipo I. Se trata de una expresión cuantitativa de lo observado en las fotografías, donde se observaba claramente cómo a medida que se aumenta la cantidad de plastificante aumenta de alguna manera la claridad de los materiales obtenidos, pasando como hemos comentado de unos tonos rojizos oscuros hasta un tono blanquecino y claro.

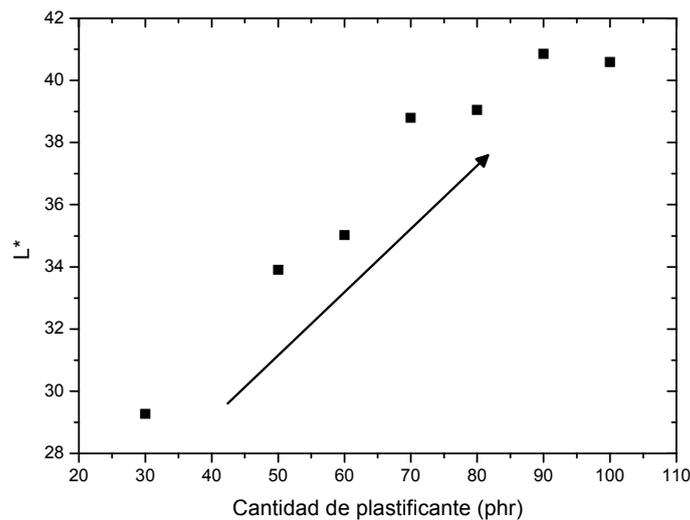


Figura IV.107.- Evolución de la Luminancia L^* de los plastisoles curados a 220 °C y 10 min con distintas concentraciones de plastificante tipo I.

El estudio colorimétrico permite obtener más cantidad de información mediante las coordenadas de color a^* y b^* . En la Figura IV.108 y

Tabla IV.51 se recogen los resultados obtenidos para a^* . Estos resultados indican que $a^* > 0$ tiende al color magenta, mientras que $a^* < 0$ tiende hacia el verde.

Tabla IV.50.- Variación de la luminancia L^* de los plastisoles curados con distinta *concentración de plastificante tipo I, curados a 220 °C durante 10 min.

Cantidad de plastificante (phr)	Luminancia L^*
30	29,27
50	33,91
60	35,02
70	38,80
80	39,05
90	40,85
100	40,59

Efectivamente podemos ver cómo para valores de concentración baja de plastificante, 30 phr, el tono rojizo obtenido se corresponde con valores altos de la coordenada de saturación a^* , tendiendo al color magenta. A medida que se aumenta la cantidad de plastificante en la formulación de los distintos plastisoles tenemos que disminuye el valor de la saturación a^* , alejándose de los valores tendentes al magenta. Esta disminución en los valores de la coordenada de saturación a^* tienen lugar de una manera lineal y progresiva, desde valores de 9 % para el caso de 30 phr hasta valores negativos (-0,35 %) para el caso del plastisol con un contenido de plastificante tipo de 100 phr.

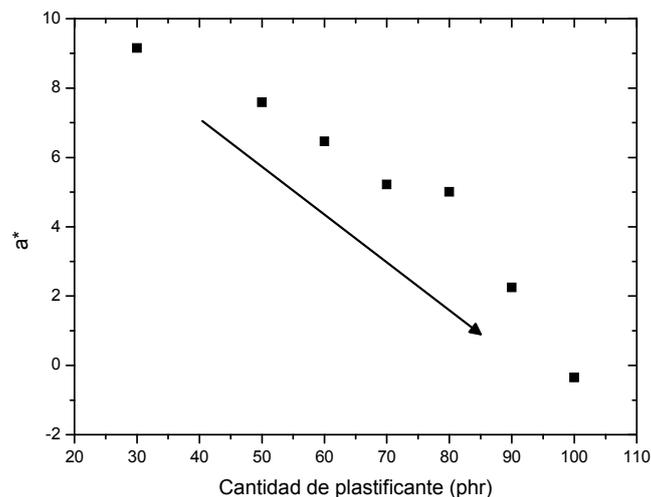


Figura IV.108.- Evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados distintas concentraciones de plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min.

Tabla IV.51.- Variación de saturación a^* de los plastisoles curados con distinta concentración de plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min.

Cantidad de plastificante (phr)	Saturación a^*
30	9,16
50	7,59
60	6,46
70	3,22
80	5,01
90	2,25
100	-0,35

En lo referente a la coordenada (Tabla IV.52 y Figura IV.109), $b^*>0$ tiende hacia el amarillo mientras que $b^*<0$ tiende hacia el azul. Así tenemos, como se puede observar, una evolución de los valores. Para valores de cantidad de plastificante 30 phr, tenemos unos valores bajos de la coordenada de ángulo de tono b^* . Ello significa que el color obtenido está lejos del amarillo, correspondiente a valores altos de esta coordenada. A medida que se aumenta la cantidad de plastificante la coordenada de ángulo de tono aumenta. Como hemos visto anteriormente, con el aumento de la cantidad de plastificante, disminuía la coordenada a^* , correspondiente a la intensidad de magenta, y a la vez se produce un aumento en la coordenada b^* , es decir, aumenta el nivel de amarillo, desde valores cercanos al 7 % para la cantidad de 30 phr, hasta valores máximos de 20 % para el caso de 80 phr.

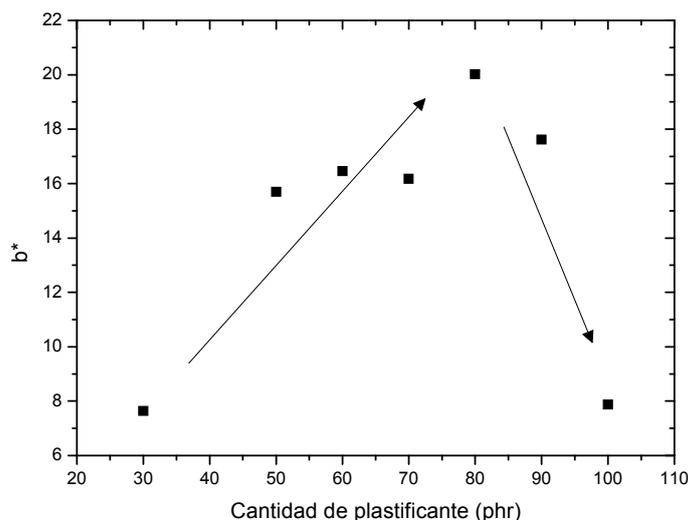


Figura IV.109.- Evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas concentraciones de plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min.

Tabla IV.52.- Variación del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distinta concentración de plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min.

Cantidad de plastificante (phr)	Ángulo de tono b^*
30	7,64
50	15,70
60	16,46
70	16,18
80	20,02
90	17,62
100	7,87

En este caso que se corresponde totalmente con la observación de las fotografías de los plastisoles, como evolución desde un color rojizo hasta un amarillo intenso. Sin embargo, a partir de la formulación correspondiente a 80 phr de plastificante tipo I, tenemos que se produce un descenso en los valores de las mediciones de la coordenada b^* , tendiendo entonces a pasar hacia colores azulados, blanquecinos en este caso, que se corresponden, como hemos indicado en apartados anteriores con un deficiente curado del material. Por tanto se presenta un importante descenso en los valores de la coordenada, desde cerca del 20 % para la concentración de plastificante de 80 phr hasta poco más de 7 % para el caso de la formulación con 100 phr.

3.4.5. Análisis del color mediante espectrofotometría en función de la cantidad de plastificante de los plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo II.

En cuanto a la medida de la coordenada L^* correspondiente a la luminancia de los distintos plastisoles obtenidos con plastificante tipo II, curados a 220 °C durante 10 min (Figura IV.110 y Tabla IV.53), se aprecia una clara tendencia creciente en los valores a medida que se aumenta la cantidad de plastificante. Para la cantidad de plastificante de 30 phr tenemos un valor de luminancia de un 27 %. Se corresponde con una coloración rojiza y oscura del plastisol, indicativa de un inicio de degradación por sobrecalentamiento. A medida que se aumenta la cantidad de plastificante, la luminancia aumenta de una forma lineal alcanzando valores de un 42 % para el caso del plastisol formulado con 100 phr de plastificante tipo II. Se trata de una información cuantitativa y objetiva de lo observado en las fotografías, donde se observaba claramente cómo a medida que se aumenta la cantidad de plastificante aumenta de

alguna manera la claridad de los materiales obtenidos, pasando como hemos comentado de unos tonos rojizos oscuros hasta un tono blanquecino y claro.

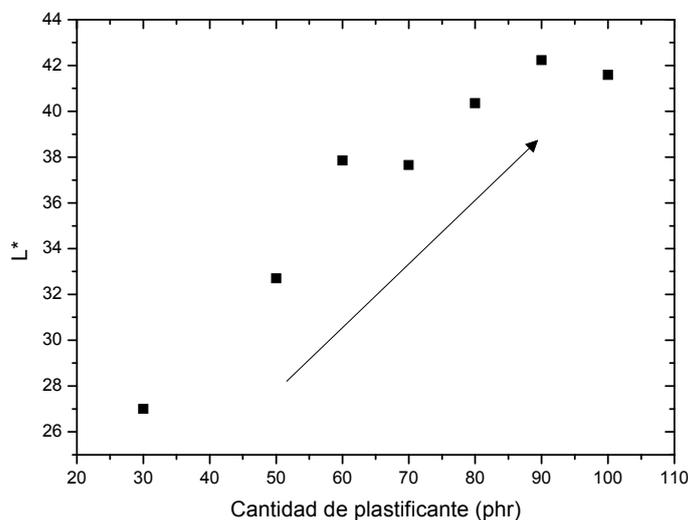


Figura IV.110.- Evolución de la Luminancia L* de los plastisoles curados con distintas concentraciones de plastificante tipo II., curados a 220 °C durante 10 min.

Tabla IV.53.- Variación de la luminancia L* de los plastisoles curados con distinta concentración de plastificante tipo II, curados a 220 °C durante 10 min.

Cantidad de plastificante (phr)	Luminancia L*
30	27,0
50	32,7
60	37,8
70	37,6
80	40,3
90	42,2
100	41,5

Se puede obtener más cantidad de información mediante las coordenadas de color a* y b*. En lo que se refiere a la coordenada a* (Figura IV.111 y Tabla IV.54), los resultados indican que a*<0 tiende hacia el color magenta mientras que a*>0 tiende hacia el verde. Podemos ver cómo para valores de concentración baja de plastificante, 30 phr, el tono rojizo obtenido se corresponde con valores altos de la coordenada de saturación a*, tendiendo hacia el color magenta. A medida que se aumenta la cantidad de plastificante en la formulación de los distintos plastisoles tenemos que disminuye el

valor de la saturación a^* , alejándose de los valores tendentes al magenta. Esta disminución en los valores de la coordenada de saturación a^* tienen lugar de una manera lineal y progresiva, desde valores de 10 % para el caso de 30 phr hasta de 4,47 % para el caso del plastisol con un contenido de plastificante tipo II de 100 phr.

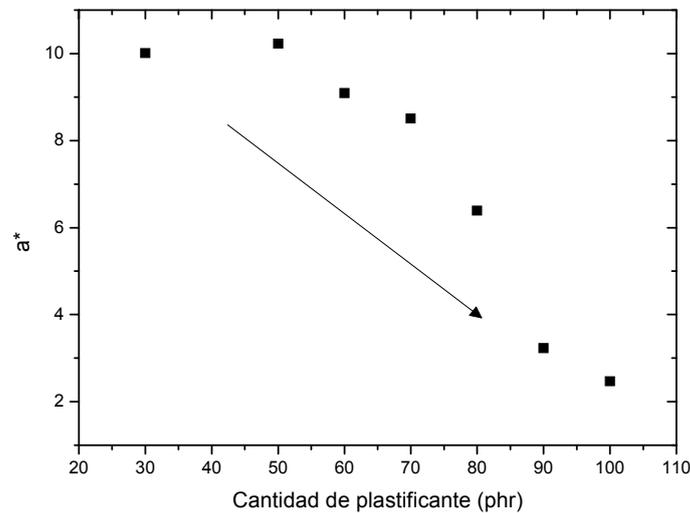


Figura IV.111.- Evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados a 220 °C durante 10 min con distintas concentraciones de plastificante tipo II.

Tabla IV.54 Variación de saturación a^* de los plastisoles curados a 220 °C durante 10 min con distinta concentración de plastificante tipo II.

Cantidad de plastificante (phr)	Saturación a^*
30	10,01
50	10,23
60	9,09
70	10,51
80	6,39
90	3,23
100	4,47

De forma análoga en lo referente a b^* (Figura IV.112 y Tabla IV.55), los resultados muestran como la coordenada $b^*>0$ tiende hacia el amarillo mientras que $b^*<0$ tiende hacia el azul. Para valores bajos de cantidad de plastificante, 30 phr, tenemos unos valores bajos de la coordenada de ángulo de tono b^* . Ello significa que el color obtenido está lejos del amarillo, correspondiente a valores altos de esta coordenada. A medida que se aumenta la cantidad de plastificante la coordenada de ángulo de tono aumenta. Como hemos visto anteriormente, con el aumento de la cantidad de

plastificante, disminuía la coordenada a^* , correspondiente a la intensidad de magenta, y a la vez se produce un aumento en la coordenada b^* , es decir, aumenta el nivel de amarillo, desde valores cercanos al 5,7% para la cantidad de 30 phr, hasta valores máximos cercanos a 21% para el caso de 80 phr. Tenemos en este caso que se corresponde totalmente con la observación de las fotografías de los plastisoles, como evolución desde un color rojizo hasta un amarillo intenso.

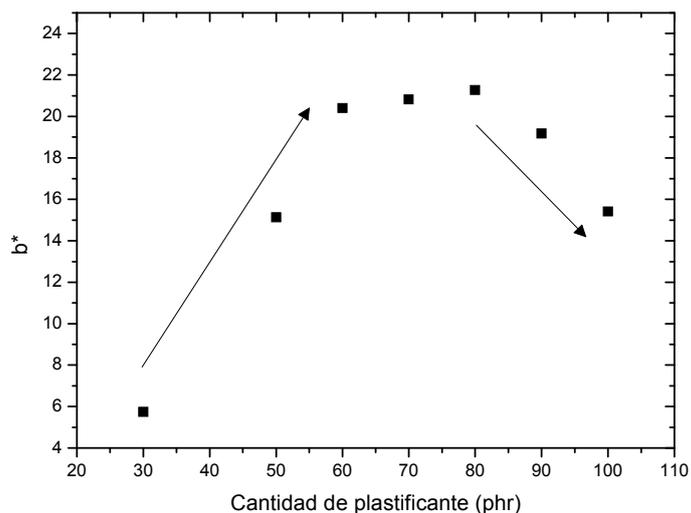


Figura IV.112.- Evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados a 220 °C durante 10 min con distintas concentraciones de plastificante tipo II.

Tabla IV.55.- Variación del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados a 220 °C durante 10 min con distinta concentración de plastificante tipo II.

Cantidad de plastificante (phr)	Ángulo de tono b^*
30	5,74
50	15,13
60	20,40
70	20,82
80	21,28
90	19,17
100	15,41

Sin embargo, y de forma muy parecida a lo que sucede con el plastificante tipo I, a partir de la formulación correspondiente a 80 phr de plastificante tipo II, se produce un descenso en los valores de las mediciones de la coordenada b^* , tendiendo entonces hacia colores azulados, blanquecinos en este caso, que se corresponden, como hemos indicado en apartados anteriores con un deficiente curado del material. Tenemos por tanto que se presenta un importante descenso en los valores de la coordenada, desde cerca del 21% para la concentración de plastificante de 80phr hasta poco más de 15% para el caso de la formulación con 100 phr.

3.4.6. Análisis del color mediante espectrofotometría en función de la cantidad de plastificante de los plastisoles de PVC formulados con plastificante ELO.

En cuanto a las mediciones colorimétricas llevadas a cabo mediante la técnica de espectroscopía de los plastisoles vinílicos formulados con plastificante ELO curados a 220 °C durante 8 min, tenemos en primer lugar una tendencia ligeramente creciente en función de la cantidad de plastificante en los valores medidos de la Luminancia L^* (Figura IV.113 y Tabla IV.56). Sin embargo, se trata de un aumento muy ligero, desde valores de 41 % para el caso de 50 phr, hasta valores de 46 % para el caso de los plastisoles formulados con 100 phr. Resultan diferencias que son incluso difíciles de observar a simple vista y requieren de técnicas espectroscópicas para poder ser evaluadas de una manera cuantitativa. Observamos en todos los casos unos valores altos de luminancia, lo que nos indica que se trata de tonos claros, y con diferencias no demasiado sustanciales.

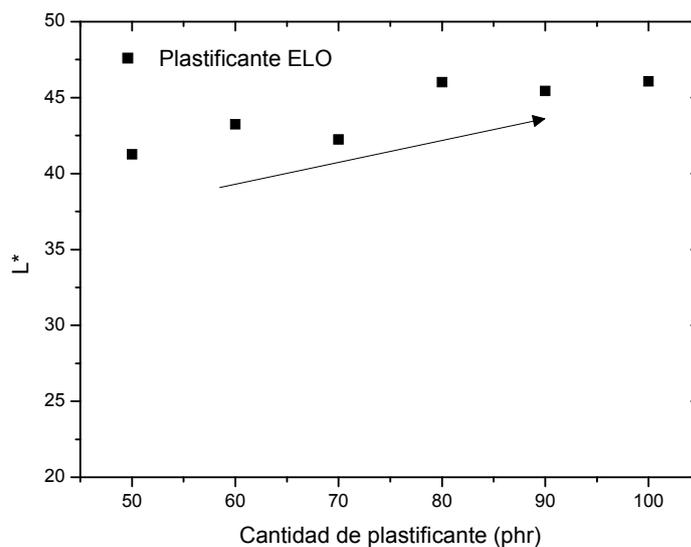


Figura IV.113.- Evolución de la Luminancia L^* de los plastisoles curados a 220 °C durante 8 min con distintas concentraciones de plastificante ELO.

Tabla IV.56.- Variación de la luminancia L^* de los plastisoles curados a 220 °C durante 8 min con distinta concentración de plastificante ELO.

Cantidad de plastificante (phr)	Luminancia L^*
50	41,26
60	43,24
70	42,24
80	46,01
90	45,44
100	46,06

En cuanto a las mediciones de la coordenada a^* correspondiente a la saturación, (Figura IV.114 y Tabla IV.57), observamos cómo se presenta un ligero descenso en los valores de la misma a medida que se aumenta la cantidad de plastificante. Esto significa que va perdiendo parte de la tonalidad rojiza que pueda tener. Sin embargo, el valor de partida en el caso de 50 phr es de 4,41, lejos de los valores obtenidos para los plastificantes tipo I y tipo II con tonos claramente rojizos. Asimismo, el descenso de valores se produce de una forma muy poco acusada, con diferencias que no son demasiado grandes.

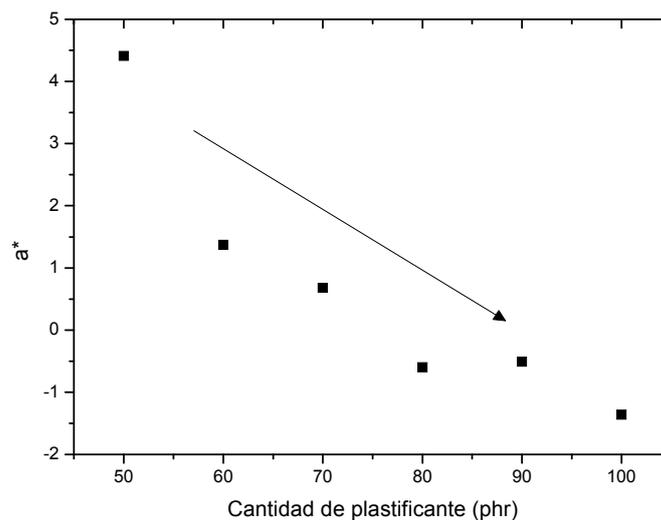


Figura IV.114.- Evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados a 220 °C durante 8 min con distintas concentraciones de plastificante ELO.

Tabla IV.57 Variación de saturación a^* de los plastisoles curados a 220 °C durante 8 min con distinta concentración de plastificante ELO.

Cantidad de plastificante (phr)	Saturación a^*
50	4,41
60	1,37
70	0,68
80	-0,60
90	-0,51
100	-1,36

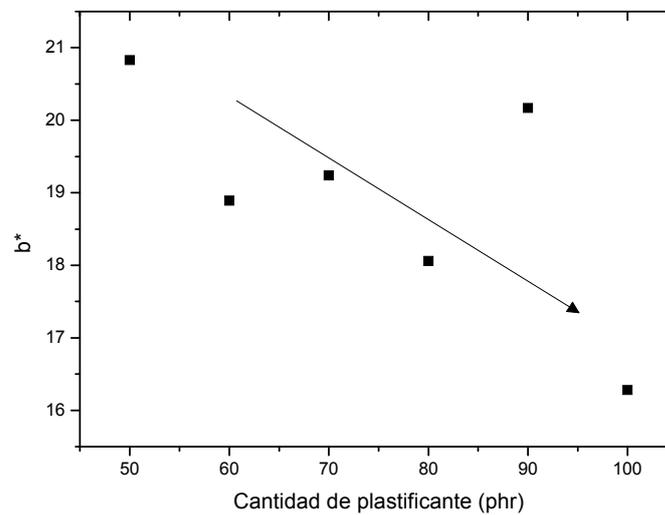


Figura IV.115.- Evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados a 220 °C durante 8 min con distintas concentraciones de plastificante ELO.

Tabla IV.58.- Variación del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados a 220 °C durante 8 min con distinta concentración de plastificante ELO.

Cantidad de plastificante (phr)	Ángulo de tono b^*
50	20,83
60	18,89
70	24,18
80	18,06
90	20,17
100	16,28

Por último, para la medición de la coordenada correspondiente al ángulo de tono b^* (Figura IV.115 y Tabla IV.58), se aprecia un ligero descenso en el valor de la coordenada en función de la cantidad creciente de plastificante ELO. Sin embargo se trata de variaciones de no demasiada consideración, puesto que para todo el rango de composiciones de plastificante, el valor de la coordenada varía de 24 a 16.

3.4.7. Comparativa de los resultados colorimétricos obtenidos de los plastisoles formulados con plastificantes de origen natural en función de la cantidad de plastificante.

Para realizar una comparación de los tres plastificantes basta con superponer las gráficas obtenidas para cada uno de ellos. En cuanto a la luminancia L^* , tal y como podemos observar en la Figura IV.116, en general, el plastificante tipo I y el plastificante tipo II tienen un comportamiento muy parecido, con un aumento el valor de la coordenada L^* muy semejante en ambos casos, adquiriendo claridad y perdiendo oscuridad a medida que se aumenta la cantidad de plastificante. En cambio, los plastisoles formulados con ELO muestran unos valores altos de claridad en todo el rango de composiciones, contrastando de una manera importante con los resultados obtenidos para los otros dos plastificantes.

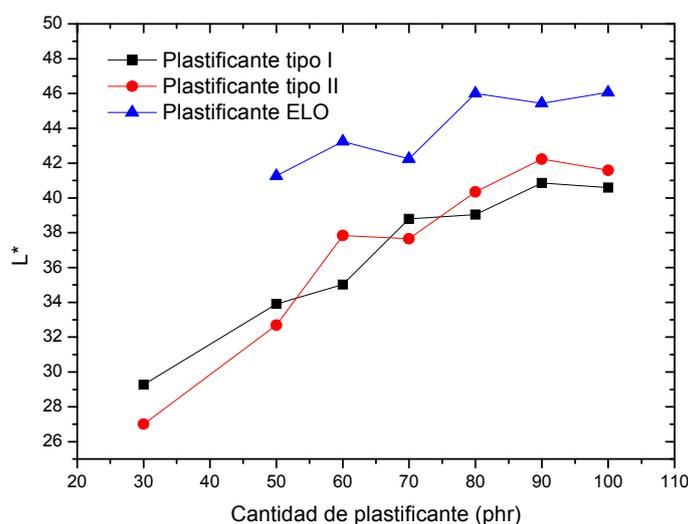


Figura IV.116.- Comparación de la evolución la luminancia L^* de los plastisoles curados con distintas concentraciones de los plastificantes tipo I, tipo II y ELO.

En lo referente a la coordenada de saturación a^* , observamos en la Figura IV.117 ligeras diferencias en el comportamiento de los plastisoles formulados con plastificante tipo I y los formulados con el plastificante tipo II. Los plastisoles formulados con el plastificante tipo II en sus concentraciones más bajas 30 phr alcanzan una coloración rojiza más intensa con respecto a los plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I. La evolución de la curva es similar, siempre con tendencia descendente.

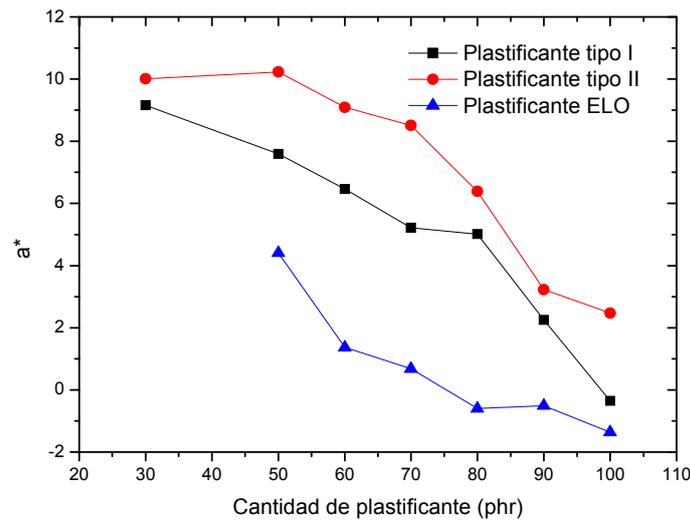


Figura IV.117.- Comparación de la evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados con distintas concentraciones de los plastificantes tipo I, tipo II y ELO.

En la gráfica de comparación de las coordenadas de ángulo de tono b^* para los tres plastificantes estudiados en este trabajo (Figura IV.118), podemos encontrar ligeras diferencias en el comportamiento de los plastisoles formulados con plastificante tipo I y los formulados con el plastificante tipo II. Tanto los plastisoles formulados con el plastificante tipo I como los formulados con el plastificante tipo II muestran una tendencia creciente en lo referente al ángulo de tono hasta concentraciones de 80 phr. Sin embargo, los valores del plastificante tipo II están por encima del plastificante tipo I, indicativo nuevamente de que alcanza que una coloración amarilla más intensa con menor cantidad de plastificante. En cambio los valores de ángulo de tono b^* para los plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado, ELO, muestran una tendencia decreciente pero mucho más sostenida.

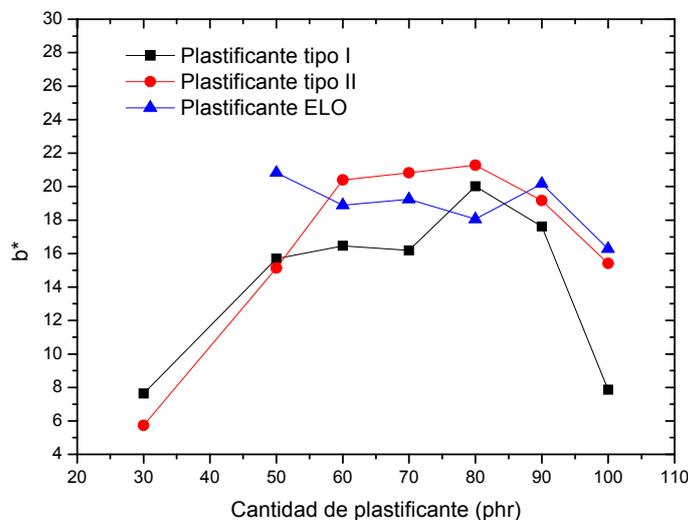


Figura IV.118.- Comparación de la evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas concentraciones de los plastificantes tipo I, tipo II y ELO.

A la vista de los resultados obtenidos del estudio colorimétrico, la primera conclusión que podemos remarcar es que la coloración de un plastisol no depende directamente de la cantidad de plastificante con el que se han formulado. La dependencia es indirecta, ya que como hemos visto en el estudio calorimétrico y morfológico, la cantidad de plastificante tiene una clara incidencia en la cantidad de calor necesaria para alcanzar un curado completo del plastisol. Por ello, mayores cantidades de plastificante significarán mayor calor necesario para el curado completo. Al haber utilizado para cada serie las condiciones de curado optimizadas para una formulación concreta, tendremos que para grandes concentraciones de plastificante, el aporte de calor no ha sido suficiente para curar totalmente el material, con lo que el material adquiere un aspecto blanquecino propio de un curado insuficiente.

El efecto contrario se obtiene con cantidades bajas de plastificante. En ese caso, el aporte de calor suministrado es mayor del requerido para que se produzca el curado completo del material. Es entonces cuando se produce un sobrecalentamiento en el material, que pierde parte del plastificante por volatilidad e inicia un proceso de degradación del PVC que torna el material de un color rojizo.

En vista de los resultados comparativos de los tres tipos de plastificante se puede concluir que los plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado ELO, muestran una menor variabilidad en cuanto a tono de color en función de la cantidad de plastificante (relacionado con el grado de curado) con respecto a los obtenidos con los plastificantes tipo I y tipo II. Si bien la coloración con un curado completo es similar en los tres casos, con un tono claramente amarillento, el rango de composiciones en el

que mantiene el color amarillento propio de un curado completo es más amplio en el caso de los plastisoles formulados con ELO que con los formulados con los plastificantes tipo I y tipo II. Desde el punto de vista industrial resulta de gran interés, ya que pequeñas variaciones en las condiciones de curado, motivadas por errores humanos o de ajuste de proceso en máquina, harán que los plastisoles formulados con los plastificantes tipo I y tipo II varíen de forma importante su coloración, hecho nunca deseado en cualquier tipo de producción, ya que la falta de homegeneidad en el color puede suponer en la mayoría de los casos un defecto importante de calidad (además de tener un material defectuoso por falta de curado o degradado).

En cambio, los plastificantes formulados con ELO muestran la coloración muy parecida en todos los casos, lo cual es reflejo de que se obtienen las condiciones óptimas de curado en un rango más amplio de tiempos y temperaturas. Esta flexibilidad en las condiciones de curado del material hará que desde el punto de vista industrial, las pequeñas variaciones de proceso (normales según la naturaleza de algunos procesos de producción), no tengan una influencia demasiado grande en la consecución de un curado adecuado del material y obtención del color deseado.

3.5. Artículos publicados acerca de la influencia de la cantidad de plastificante de origen natural en plastisoles vinílicos.

Parte del trabajo realizado en relación al estudio de la influencia de la cantidad de plastificante ELO en las propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas y visuales de los plastisoles formulados ha sido publicado en el Journal of Material Science (2010) con el título "Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols".

3.5.1. "Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols".

J Mater Sci (2010) 45:4406–4413
DOI 10.1007/s10853-010-4520-6

Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols

O. Fenollar · D. Garcia-Sanoguera ·
L. Sanchez-Nacher · J. Lopez · R. Balart

Received: 19 November 2009 / Accepted: 12 April 2010 / Published online: 22 April 2010
© Springer Science+Business Media, LLC 2010

Abstract The use of natural-based additives as plasticizers for plasticized Polyvinyl Chloride (p-PVC) has been evaluated in this study. PVC traditional plasticizers based in phthalate have been substituted by epoxidized linseed oil (ELO). From the industrial point of view, this substitution presents an interesting alternative because ELO is a natural product, harmless, and biodegradable. The effects on the characteristics of plasticized PVC in the migration phenomenon have been analyzed. This analysis has been done from the point of view of optimizing the curing process parameters: the amount of plasticizer, temperature, and curing time. The use of these new plasticizers with low toxicity and low migration reduce significantly the toxic risks of the management of this kind of polymers. The curing process has been optimized through the study of the migration characteristics in accordance with the isothermal curing process from 140 to 220 °C in curing periods ranging from 6 to 14 min. The obtained results present a weak tendency toward the migration of the plasticizer with a curing temperature of 220 °C during 8 min. The determination of mechanical and micro-structural properties with Scanning Electron Microscope (SEM) techniques has allowed us to conclude that the optimal addition of ELO as plasticizer is in the range of 70–80 phr, under the optimal curing conditions.

Introduction

The Polyvinyl Chloride (PVC) is one of the most widely used polymers in several important industrial sectors with high technological level; this is due to its balance between properties, versatility, and price. PVC is the second highest polymer in terms of world volume consumption with 23 millions of tons [1]. Nowadays, by way of an example, average consumption per capita per year is around 21 kg in the USA, 16 kg in Japan, and 15 kg in Europe [2]. In general, PVC is a thermoplastic polymer which is characterized by virtue of its many applications in various sectors, due to its great versatility, such as construction, packaging, automotives, electrical and electronics, agriculture, toys, furniture, stationery, household, etc. The ability of this polymer to adapt to the demands of so many different sectors, is precisely the versatility to be acquired when PVC resin is added leading to the finished product [3]. Therefore, rigid or flexible, transparent or opaque, solid or foam, and so on, PVC can be used depending on the service benefits that are required in the final product. Within these options enhance that the so-called flexible PVC is about 50% of the production of this type of thermoplastic [4]. In order to allow obtaining an optimal material for applications such as films for packaging of medicines or drugs, plasma, serum, blood, and films for food packaging or other kind of products, such as cosmetics, chemicals, household utensils, toys, baby care, some additives called plasticizers are employed with the aim of adding flexibility [5, 6]. PVC plasticizers most widely used by the plastic processing industry are derived from phthalates [7, 8]. At present, its use is being challenged by the phenomenon of migration which transfers part of the plasticizer to the material with which it is in contact, and that in the worst cases can lead to toxicity

O. Fenollar · D. Garcia-Sanoguera (✉) · L. Sanchez-Nacher ·
J. Lopez · R. Balart
Materials Technology Institute (ITM), Polytechnic University
of Valencia (UPV), Plaza Ferrandiz y Carbonell s/n,
02801 Alcoy, Alicante, Spain
e-mail: dagarsa@dimmm.upv.es

problems [9, 10]. This has led to the development of specific regulations regarding the use of phthalates as plasticizers of PVC, as approved in the European Parliament (Directive 76/769/EEC, 2007/19/EC, March 2007) which limit the use of additives in these items coming in direct contact with food, toys, baby care, medical devices, etc. to improve health protection and consumer safety. This regulation specifically limits the use of di (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP, dibutyl phthalate DBP, BBP butylbenzyl, diisononilfthalate DINP, DIDP, and dinocitilfthalate DNOP diisodecylfthalate.

In order to solve this problem, alternative plasticizers and mixtures are currently being developed. These new plasticizers are characterized by presenting low levels of migration and low toxicity in applications sensitive to this phenomenon [11]. Plasticizers from natural products represent an interesting alternative as a replacement for traditionally used phthalates in the plastic industry which are characterized by its high toxicity [12–15]. Previous studies about using epoxidized fatty acid esters as plasticizer in PVC offers good results in terms of both migration level and mechanical performance. The lowest migration levels of plasticizer are obtained with optimum curing conditions, and it offers the maximum mechanical performance [16, 17]. Within the range of new plasticizers, acquiring some significance is the use of epoxidized linseed oil (ELO) as natural plasticizer. This type of oil is characterized by a double-acting stabilizer and plasticizer of PVC and other thermoplastic chlorinated materials; that is why it is called secondary type [18, 19].

Epoxidized linseed oil presents interesting properties of zero volatility, extraction resistance to many agents in water or oil, and the trend of migration being almost nil. In the formulation of flexible PVC, ELO acts as collector of acid groups through the catalytic degradation caused by the same, favoring the stabilization of the final product. This reduces the need of use of primary stabilizers, and, therefore, the cost of the final product [20, 21].

Furthermore, it must be remembered that the ELO is a product of natural origin classified as innocuous, which is derived from the seed of the flax plant, *Linum usitatissimum*, L. (Linaceae) by pressure or by extraction, followed by an epoxidation process.

For the use of ELO as plasticizer, flexible PVC conditions of processing parameters, curing formulations, and mechanical characterization, have to be assessed, to optimize the use of new mixtures with non-toxic plasticizers in industrial applications. In this study, flexible PVC pastes have been used; these PVC pastes have been obtained using different amounts of linseed oil and epoxidized natural plasticizer for optimum curing conditions of 220 °C and 8 min. With this new material, a very interesting behavior of the migration phenomenon has been obtained.

The optimal quantities of natural plasticizer to be added have been determined. The mechanical response of materials, the internal structure, and migration have been analyzed to determine the optimal quantity. The result of this study determines the validity of linseed oil as a plasticizer, for real industrial applications.

Experimental

Materials and procedures

The PVC resin Lacovyl PB 1172 H was supplied by Atofina (Atofina UK Ltd., Midlands, UK) with a *k*wert (*k*) value of 67 obtained by ISO 1628-2, was used as polymer matrix.

As plasticiser, we used ELO, CAS number 8016-11-3 with an average molecular weight of 930 g mol⁻¹ supplied by Traquisa (Traquisa S.L., Barcelona, Spain). This plasticiser has a fatty acid with 4.5% stearic acid, 6.5% palmitic acid, 15.5% linoleic acid, 19.5% oleic acid, and 53% linolenic acid. Table 1 shows a summary with the main characteristics of the plasticizer. This plasticizer has been selected in view of its effect on the thermal stabilization of the polymer.

Plastisol preparation

Plastisol were prepared by mixing 50, 60, 70, 80, 90, and 100 phr (per hundred resin) of plasticizer with PVC in a rotative mixer KAPL mod. 5KPMS (KAPL, Michigan, USA) for 10 min at a rotating speed of 3 rpm. After the mixing process, the pastes were subjected to a vacuum process for 15 min in a MCP Group vacuum chamber model 00ILC (HEK-GmbH, Lubeck, Germany) with a maximum vacuum of -1 bar. Once all the air bubbles were removed, plastisols were spread into an aluminum mold.

The curing process of the plastisol was performed in a ventilated oven Carbolite mod. 2416CG (Keison Products,

Table 1 Summary of major characteristics of epoxidized linseed oil (ELO)

Density at 20 °C (g cm ⁻³)	1.05 ± 0.01
Viscosity at 20 °C (ρ)	12–16
Acid index (mg KOH g ⁻¹)	≤1
Iode index	≤5
Gardner color	≤3
Inflammation point (°C)	287
Epoxide oxygen (%)	>8
Freeze temperature (°C)	-
Water solubility	Non soluble
Aspect at room temperature	Oleous liquid

Barcelona, Spain) with a maximum temperature of 300 °C. The curing process was carried at different isothermal temperatures in the 140–220 °C range, and the curing time varied from 6 to 14 min. Sheets of 190 × 125 × 5 mm size were obtained after the curing process in an aluminum mold. These sheets were stamped in a die on a hydraulic press mod. MEGA KCK-15A (Melchor Gabilondo S.A., Vizcaya, Spain) to obtain standardized samples for mechanical characterization.

Mechanical characterization

The tensile tests were carried out using a universal tensile test machine ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) following ISO 527. A 20-mm min⁻¹ crosshead speed was used to obtain the tensile graph with a load cell of 5 kN. All the specimens were tested at room temperature, and a minimum of five samples were analyzed and average values of tensile strength and elongation at break were calculated. Shore A hardness was measured with a Shore J.B.A.S.A. durometer mod. 673-D (Instruments J. Bot S.A., Barcelona, Spain) with samples 3 mm thick as per ISO 2039. At least five measurements were carried out, and average values were calculated.

Microscopic characterization

Morphology analysis of tensile fractures surface of plastisols was carried out by means of a scanning electron microscope JEOL JSM-6300 (Jeol USA, Peabody) using secondary electrons with an acceleration voltage of 15 kV. Samples were covered with a 5–7 nm Au layer in vacuum conditions prior to each measurement.

Migration test

Migration tests were carried, in a first step, in *n*-hexane as per ASTM D 5227-01. This is an extraction/gravimetric method in which, samples are immersed in *n*-hexane at a constant temperature of 50 °C, and after 2 h, the weight loss is measured. This method considers that the weight of the residue extract present in *n*-hexane is equal to the plasticizer extracted from the sample.

The second migration tests employed follows UNE-EN ISO 177. This is a test method that quantifies the mass loss of a piece of plastic that is placed between two sheets of other absorbent material. Tests were carried out using a circular cylinder of PVC plasticized with linseed oil, 1 mm thick, between two disks of low density polyethylene (LDPE) 3 mm thick, on which is placed a weight of 5 kg at 70 °C for 24 h. The difference in weight of the test before and after the test is indicative of the amount of plasticizer migrated.

Third migration tests were carried using activated carbon as per ASTM D 1203-94 test method B, which prescribes the use of a wire cage which prevents direct contact between the plastized PVC and the carbon, and the migration of the volatile components is more specifically measured. The circular cylinder tests used in this third migration tests present the same dimensions as the previous method, with temperatures of 100° for 24 h.

Results and discussion

Migration

In order to assess the phenomenon of migration in vinyl plastisol of PVC/ELO, tests were performed for the samples cured under different conditions and 70 phr of plasticizer content. These tests establish the relationship between the effect of migration and the state of curing of the internal structure of the plastisol. The results obtained in determining the tendency to migrate from volatile components of the system PVC/ELO are shown in Fig. 1 by weight loss of plastisol at different temperatures and curing times. From these results, it is remarkable that the plastisol migration response is very interesting, since the amounts of plasticizer that have migrated are minimal, varying only within the range [0.2–0.12%].

The study of migration is completed by studying the mass loss of a sheet of plastisol in direct contact with two sheets of absorbent LDPE, as shown in Fig. 2 for the same curing conditions as in the previous figure. Under these test conditions, the trend of migration of ELO is very low with maximum values of 0.18% of plasticizer migrated and

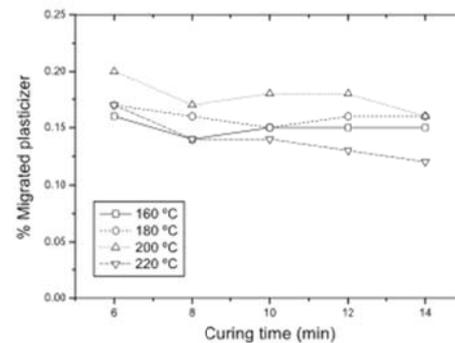


Fig. 1 Variation of percentage of plasticizer migrated with active carbon, for different temperatures and times for curing plastisol with 70 phr of ELO as a plasticizer

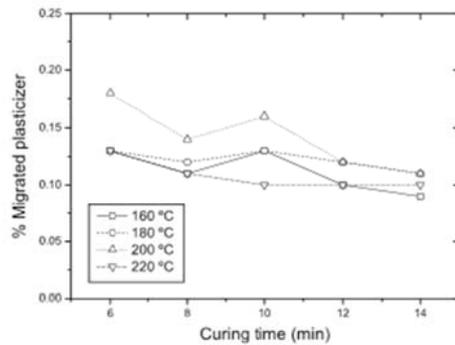


Fig. 2 Variation of percentage of plasticizer migrated by contact, for different temperatures and curing times of plastisol with 70 phr of ELO as a plasticizer

minimum of 0.09%. Graphically, Fig. 2 shows that the increase of the processing time at different curing temperatures, decreases slightly the weight loss of plastisol samples.

In addition, the system PVC/ELO shows high resistance to extraction by hydrocarbons, the trend of migration is virtually zero because it is the plastisol solvent that absorbs the dissolvent obtaining negative values after the migration test (Fig. 3). A small migration of plasticizer is produced only in very low conditions of temperature and curing time: 160 °C and 6 min.

In general, the behavior of the plastisol studied in the phenomenon of migration is very interesting for applications where no plasticizer is required to transfer to other materials, it will be in contact with. It should be remembered that

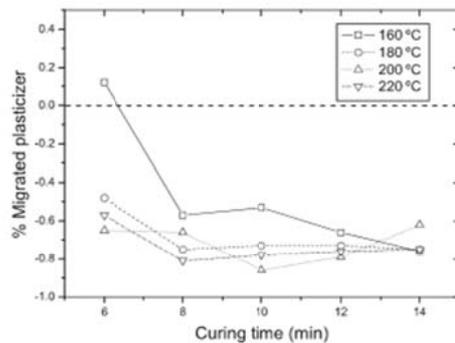


Fig. 3 Variation of percentage of plasticizer migrated with *n*-hexane to different temperatures and curing times of plastisol with 70 phr of ELO as a plasticizer

the plastisol curing process is very complex from its internal structure point of view. The plastisol is a suspension of particles in a liquid matrix: plasticizer after which the process of gelling and curing leads to a homogeneous structure, so that the employed parameters influence highly on the migration phenomenon [22, 23]. A direct relationship between migration and the state of curing plastisol can be established: uniform structures with all the plasticizer absorbed by PVC particles have the minimum values of migration of plasticizer. Structures without complete curing, i.e., those with the plasticizer without solvate, present migration values. As a result, the migration behavior is optimized for curing conditions of 220 °C temperature for 8–10 min.

Influence of temperature and time on mechanical properties

One of the most important aspects in the use of vinyl plastisol in industrial environment is the optimization of the quantities of additives in its formulation. Specifically, the amount of plasticizer has to be optimized to obtain the material with best performance in optimal conditions of service and reduce the migration phenomenon. The mechanical response of the polymer against external stresses is one of the most sensitive to its own formulation. Figure 4 shows the variation of the response quantifier resistant polymer parameters: stress fracture, elastic modulus, and hardness, depending on the amount of plasticizer used in the blend system of PVC–ELO, in conditions of curing temperature of 220 °C and duration of 8 min, as recommended previously.

Figure 4 shows a decrease of the parameters with increasing amounts of plasticizer used. For low contents of ELO plasticizer, the values obtained for the tensile strength vary from 14.7 to 12.3 MPa for 50 and 60 phr of plasticizer. Due to the polar nature of polyvinyl chloride, the

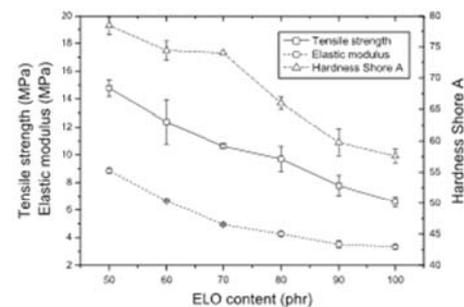


Fig. 4 Variation of tensile strength, elastic modulus, and hardness Shore A of vinyl plastisols in terms of ELO content

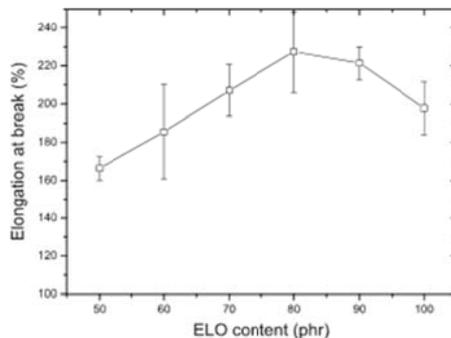


Fig. 5 Variation of elongation at break of vinyl plastisols in terms of ELO content

linking forces of the polymer chains are still high for this quantity of plasticizer. The linking forces also are opposed to the sliding mechanism between the polymer chains, so the mechanical behavior of this kind of Plastisol is not totally flexible and allows less plastic deformation before fracture, as shown in Fig. 5. The elongation at break is low, with values between 166 and 185% for the same plasticizer content mentioned above.

When ELO content increases then the resistance of the material decreases. For 70 and 80 phr of plasticizer, the elastic modulus reaches values between 4.9 and 4.3 MPa respectively, and between 9.7 and 10.6 MPa for the stress fracture. The values of the elongation at break for these amounts of plasticizer increase by about 227%, which shows a remarkable growth of ductile behavior with increasing plasticizer content. From a structural point of view, the increase in the quantity of added plasticizer to the vinyl resin acts as an internal lubricant which facilitates the sliding of the polymer chains. That is because there are lower secondary linking forces between the polymer chains. The plasticizer fills the space between the polymer chains increasing the separation between them which causes a decrease in the polar forces of attraction. This structural change justifies the change in mechanical behavior observed when increasing the amount of ELO added to PVC, which provides a more versatile behavior.

The same effect will be increased for higher amounts of plasticizer, leading to a low-resistant response of plastisol. For contents between 90 and 100 phr of additivated linseed oil, the tensile strength decreases to nearly half the initial value with values of 7.2 and 3.3 MPa for elastic modulus due to high flexibility. On the other hand, the elongation at break presents a saturation effect since it remains around 220% for high levels of linseed oil, which is responsible for the state of plasticization of PVC. From a structural point of

view, the sliding of polymer chains is facilitated by inserting between them plasticizer which acts as a lubricant.

These analyzed results reveal the complexity of plasticization process. It is necessary to consider that a plastisol is a suspension of particles in a liquid matrix plasticizer, and so the quantities of plastisol used present a considerable influence over the material characteristics. It can be established that a direct relationship exists between the final mechanical properties of the plastisol and the amounts of ELO used as plasticizer, and according to the results of this study, the optimum content is determined to be between 70 and 80 phr at curing temperature of 220 °C for duration of 8 min.

Influence of plasticizer amount on plastisol structure

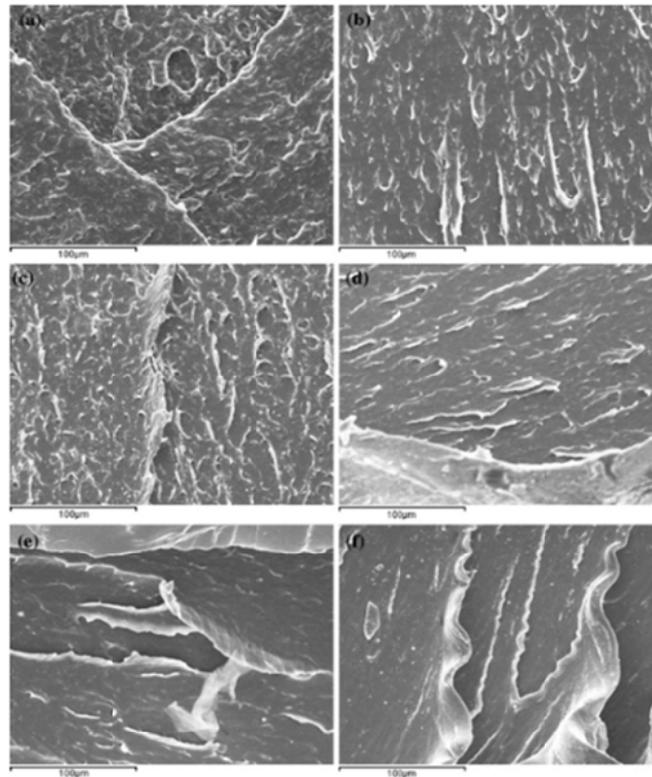
From the analysis of the morphology of the fracture surfaces, the influence of the amount of plasticizer on the internal structure of PVC/ELO can be determined.

Figure 6 shows the micrographs of the morphologies of the tensile fracture obtained at 500 magnifications for vinyl plastisol with increasing amounts of ELO as plasticizer. From this analysis, is very important to note the evolution in the kind of morphologies obtained. On the basis of optimized parameters of the curing process (220 °C and 8 min), in any micrography, either individual PVC particles or aggregates cannot be observed which indicate lack of cure in the internal structure of the material; so, there is a homogeneous matrix, and optimal structure for mechanical response and migration of the plastisol, all parameters are indicative of a properly curing.

For the sample with low plasticizer content (50 phr), a fracture surface characterized by the presence of cracks with steps or steep and rough shapes is observed on a surface with a strong and homogenous roughness caused in the process of breaking down.

With higher plasticizer content, 60 phr, the appearance of the micrographics is very different. The homogeneity of the fracture surface, with less roughness and the presence of certain formations or even small ridge height characterized by a strong sense of direction in the plastic deformation of the plastisol before the break is observed. The same effect, somewhat more pronounced, is observed in the sample to 70 phr of ELO. There are more density peaks with rounded shapes than those in the previous sample. Furthermore, it must be remembered that, for 50 phr, the elongation at break obtained is about 166%, and for 70 phr, it has increased up to 207%; this increase in the plastic response of plastisol justifies the observed changes in morphology. In this way, a more ductile response favors the formation of rounded ridges, ridges without significant formation of cracks or breakage, by the action of the plasticizer when it acts as a lubricant and facilitates the

Fig. 6 SEM microphotographs (500 \times) of the fractured surfaces of cured plastisol at 220 °C for 6 min with different amounts of ELO: **a** 50 phr; **b** 60 phr; **c** 70 phr; **d** 80 phr; **e** 90 phr; and **f** 100 phr



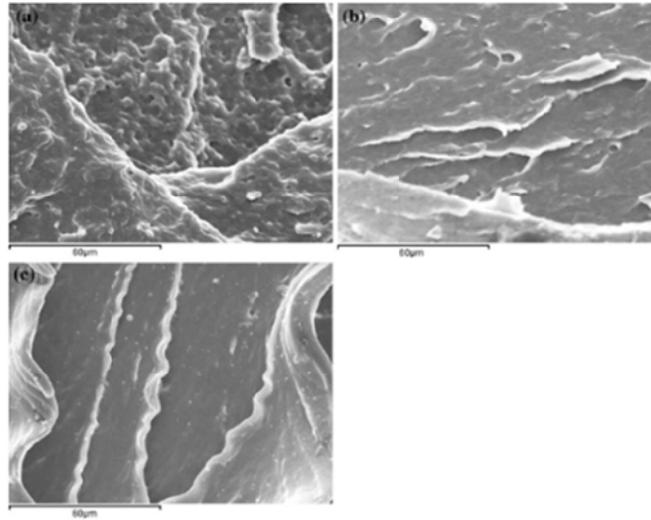
sliding of the polymer chains before the break. When the contents of plasticizer reach 80 phr, the surface appearance is similar to the previous round with formations on the surface of fracture indicative of high levels of plastic deformation prior to fracture of plastisol.

With higher content of plasticizer, the morphology of the fracture is different. For plasticizer content of 90 phr, a smoother morphology than in the previous cases with the formation of some directed and rounded ridges is shown. The tensile surface of these samples with amounts of 100 phr of ELO highlights the formation of undulating ridges, rounded, and a little deep on bottom with very smooth and homogeneous features. The plastisol with high plasticizer content flows under the action of small loads. In this state, it has a low elastic modulus of 3.34 MPa, which is less than half that in the case of 50 phr, it loses its solid consistency on introducing little stiff, and it gets easily deformed. However, it must be remembered that in this

state, excess of plasticizer material does not increase its capacity of plastic deformation, since it does not increase in the values of the elongation at break as seen previously, with values remaining below 200%.

Figure 7 summarizes in a comparative manner and in more detail (1000 \times) the microstructural changes undergone by the plasticized PVC with various ELO contents as plasticizer, curing at 220 °C for 8 min. With low plasticizer contents, 50 phr, a strong roughness and cracking, responsible for the maximum hardness and strength of the analyzed series, and the lowest value of elongation at break, 166% are observed. The morphologic appearance is totally different for intermediate contents of ELO within the range analyzed in this study (80 phr). The fracture surface presents a smooth and homogeneous with the formation of shallow ridges, rounded and oriented, indicative of high plastic deformation sustained by the plastisol before break. The parameters of the mechanical response

Fig. 7 SEM micrographs (1000 \times) of fractured surfaces of plastisol cured at 220 °C for 6 min with different amounts of ELO: a 50 phr, b 80 phr, and c 100 phr



quantifier resistant material decrease, but the elongation at break reaches the maximum value, 227%. Increasing the ELO content results in an oversupply of plasticizer in the internal structure of the material, thereby losing the balance between its characteristics of strength–deformation. Under these conditions, the plastisol “flows” under the action of small stresses, 3.3 MPa, without any tensile strength which occurs with lower elongation values than those obtained with less amounts of plasticizer. For this reason, in the corresponding micrographs, undulating ridges are seen on a uniform background; these ridges are typical in the fluidization of plasticized PVC.

Conclusions

The use of natural plasticizers, such as ELO, has emerged as an interesting alternative for obtaining plastisols with low toxicity and low environmental impact. The curing process can be carried out properly at temperatures around 220 °C with curing times about 8 min and with contents of 70 phr of ELO as a plasticizer, as shown by the study of the mechanical properties and behavior toward migration from PVC/ELO. For these conditions, the microstructure of the plastisol is formed by a completely homogeneous matrix due to optimum absorption of plasticizer by the PVC particles. The optimum conditions of the curing process parameters of PVC can establish the validity of ELO as a natural plasticizer and innocuous. ELO improves the

migration transfer problems encountered by PVC plasticized with traditional additives based in phthalates that are challenged by toxicity problems.

Acknowledgements The authors thank “Ministerio de Ciencia y Tecnología”, Ref: DPI2007-66849-C02-02 for financial support. Microscopy Services at UPV are gratefully acknowledged for their assistance in using SEM techniques.

References

- Braun D (2001) *J Vinyl Addit Technol* 7:168
- Summers JW (1997) *J Vinyl Addit Technol* 3:130
- García D, Balart R, Parres F, López J (2007) *J Mater Sci* 42:10143. doi:10.1007/s10853-007-2067-y
- Wang Q, Storm BK (2005) *Polym Test* 24:290
- Gil N, Saska M, Negulescu I (2006) *J Appl Polym Sci* 102:1366
- Pita V, Sampaio EEM, Monteiro EEC (2002) *Polym Test* 21:545
- Hashimoto K, Suga S, Wakayama Y, Funazukuni T (2008) *J Mater Sci* 43:2457. doi:10.1007/s10853-007-2015-x
- Crespo JE, Balart R, Sanchez L, Lopez J (2007) *J Appl Polym Sci* 104:1215
- Jimenez A, Lopez J, Iannoni A, Kenny JM (2001) *J Appl Polym Sci* 81:1881
- Shea KM (2003) *Pediatrics* 111:1467
- Marcilla A, Garcia S, Garcia-Quesada JC (2008) *Polym Test* 27:221
- Benaniba MT, Belhaneche-Bensemra N, Gelbard G (2001) *Polym Degrad Stab* 74:501
- Benaniba MT, Belhaneche-Bensemra N, Gelbard G (2003) *Polym Degrad Stab* 82:245
- Pedersen GA, Jensen LK, Fankhauser A, Biedermann S, Petersen JH, Fabech B (2008) *Food Addit Contam* 25:503

15. Semsarzadeh MA, Mehrabzadeh M, Arabshahi SS (2005) Iran Polym J 14:769
16. Fenollar O, García D, Sánchez L, López J, Balart R (2009) Eur Polym J 45:2674
17. Fenollar O, Sanchez-Nacher L, Garcia-Sanoguera D, López J, Balart R (2009) J Mater Sci 44:3702. doi:10.1007/s10853-009-3495-7
18. Abdelbary EM, Badran BM, Khalifa WM, Yehia AA (1978) Elastomerics 110:38
19. Nandan V, Joseph R, Francis DJ (1996) J Elastomer Plast 28:326
20. Ashraf SM, Ahmad S, Riaz U, Alam M, Sharma HO (2007) J Appl Polym Sci 103:1367
21. Kanno S, Kawamura Y, Mutsuga M, Tanamoto K (2006) J Food Hyg Soc Jpn 47:89
22. Audic JL, Reyx D, Brosse JC (2005) J Appl Polym Sci 89:1291
23. Hakkarainen M (2008) Adv Polym Sci 211:159

V. Conclusions.

WITH REGARD TO THE INFLUENCE OF CURING PARAMETERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF VINYL PLASTISOLS WITH FATTY ACIDS PLASTICIZERS

- Regarding to mechanical tests, it has been observed that for plasticizer type I (fatty acid epoxy ester; molecular weight= 410), the use of curing times of about 12 minutes with isothermal curing at around 220 °C, leads to complete curing and we obtain optimal mechanical behavior.
- For plastisols formulated with plasticizer type II (fatty acid epoxy ester; molecular weight: 566) optimal curing times are located at same temperatures and times.
- With regard to the third plasticizer used in this study (epoxidized linseed oil), we have established that the optimum time and temperature to achieve maximum mechanical properties are 8 min at 220 °C.
- If we use longer times and/or higher curing temperatures we can observe a small decrease in mechanical properties. High temperatures and high residence times are responsible for thermal degradation and a potential plasticizer removal. This situation can be observed by a brownish coloration.
- The criterion we used to choose optimal curing times and temperatures has been the minimization of the curing time because at industrial scale, minimizing working time means an increase in productivity.
- With regard to hardness (Shore A hardness tests), with increasing time and curing temperature, we observe an increase in Shore A hardness values as expected. The surface hardness increases, reaching again optimal performance with curing times of 12 min and 220 °C for plasticizer type I, 12 min and 220 °C for plasticizer type II, and 8 min and 220 °C when we used ELO as plasticizer.

WITH REGARD TO THE INFLUENCE OF CURING PARAMETERS ON THERMAL CHARACTERIZATION OF PLASTISOLS WITH NATURAL BASED PLASTICIZERS THROUGH DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY.

- Calorimetric studies do not offer much information. In general, with low curing times and temperatures, we observe the appearance of melting peaks. These peaks correspond to melting of the free plasticizer which has not been absorbed by PVC particles and this leads to partially cured plastisols.

- On other hand, for fully cured materials, the calorimetric curves don't show the clear and defined peak related to free plasticizer and we can only detect the glass transition temperature (T_g) located at around $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

WITH REGARD TO THE MORPHOLOGY OF FRACTURED SURFACES OF VINYL PLASTISOL WITH NATURAL BASED PLASTICIZERS IN TERMS OF CURING PARAMETERS.

- Scanning electron microscopy (SEM) provides additional and complementary information to the previous analysis. We found three types of observed phenomena, which again are in total agreement with the mechanical results.
- The first phenomenon is plasticizer absorption by individual PVC particles and aggregates. This phenomenon is observed by SEM as the appearance of swollen grains of PVC with plasticizer. This typical morphology is representative for a partial curing process thus leading to poor mechanical properties.
- Morphology of fully cured plastisols is clearly observable by SEM analysis. A homogeneous surface with plastic filaments typical of elastic fracture can be detected. The homogeneous matrix is obtained when all plasticizer is absorbed by PVC particles and PVC crystallites melt to form a homogeneous structure. Presence of plastic filaments is representative for plastic deformation.
- Finally, degradation phenomena related to long curing times and/or high temperatures is detected by SEM analysis as the presence of a rough surface, thus indicating that thermal degradation has occurred with subsequent crack formation.
- There is a full correlation between morphology of fractured surfaces and the curing degree of vinyl plastisols with natural based plasticizers, so that this is a useful tool from a qualitative point of view to determine whether a plastisol is fully cured or not.

WITH REGARD TO THE INFLUENCE OF CURING PARAMETERS IN THE COLOR OF THE VINYL PLASTISOL PREPARED WITH NATURAL BASED PLASTICIZERS.

- Optical observation of cured samples gives some interesting qualitative information that somehow complements mechanical testing. In cases in which mechanical tests give us evidences of poor curing, plastisols obtained show a whitish and opaque aspect, which corresponds to color of PVC powder. For optimum performance in terms of mechanical behavior, the appearance is clear, yellowish (color that presents the plasticizer itself), and finally, those with excessive curing (degraded), have a reddish color.

- Therefore, a visual analysis of the material may give a fairly accurate idea of the degree of cure of the plastisol. The results are repeated clearly in the three plasticizers. We can observe a clear correlation between mechanical results and the analysis of color to the corresponding plasticizers. One way to measure these differences objectively according to the color analysis is performed with spectrophotometer. The results are in agreement with those offered by the simple visual analysis.
- We can observe again three areas in terms of colorimetric coordinates of each of the materials cured at different temperatures and times. A colorimetric area with predominantly white tones (uncured or partially cured area); a colorimetric area in which the evolution is toward yellow (fully cured zone), and a final area where changes to red are remarkable (thermally degraded area), that corresponds to the higher curing times and temperatures.
- This simple colorimetric analysis is a useful tool that can be used as a quality control process to determine whether a plastisol has cured in an appropriate way or not. Also, this process can be automated thus giving a simple procedure for quality control at industrial level.

WITH REGARD TO THE INFLUENCE OF CURING PARAMETERS FOR PLASTICIZER MIGRATION IN VINYL PLASTISOLS WITH NATURAL BASED PLASTICIZERS

- The optimal curing conditions are those that lead to a homogeneous structure characterized by absence of free plasticizer; so that, optimum curing conditions lead to minimum plasticizer migration. Good interaction/cohesion between PVC chains on a fully cured PVC plastisol difficults plasticizer exudation and/or volatilization.
- Regarding fatty acid epoxy esters, plasticizer type II (molecular weight= 566) has less tendency to migrate than the type I (molecular weight= 410), due to the fact that its higher molecular weight represents an added difficulty for chain mobility and migration.
- Epoxidized linseed oil (ELO) is the plasticizer with the lowest tendency to migrate, and also it has the highest molecular weight of the three plasticizers (about 961).
- In general, migration values obtained with the optimal curing conditions in terms of time and temperature are classified as low migration values according to standard test for the three plasticizers used in this work.

WITH REGARD TO THE INFLUENCE OF THE AMOUNT OF PLASTICIZER ON MECHANICAL BEHAVIOR OF VINYL PLASTISOLS WITH NATURAL BASED PLASTICIZERS.

- We can say that an increase in the amount of plasticizer causes an increase in elongation at break, but there is a decrease in tensile strength and elastic modulus. However, there is a limit in the amount of plasticizer that supports the plastisol. An excess of plasticizer causes a decrease of mechanical properties.
- We can establish that the maximum amount of plasticizer is 70 phr for plastisols formulated with fatty acid epoxy esters (type I and type II). The maximum amount of plasticizer that supports plastisol formulated with epoxidized linseed oil is about 80 phr.
- The optimum amount of each plasticizer that maximizes the global mechanical response of materials is different depending on the plasticizer type. So that, for plastisols formulated with plasticizer type I and type II optimal results are obtained with 50 phr plasticizer, while with epoxidized linseed oil this range changes from 50 to 70 phr.

WITH REGARD TO THE INFLUENCE OF THE AMOUNT OF PLASCTICIZER ON THERMAL CHARACTERIZATION OF PLASTISOLS WITH NATURAL BASED PLASTICIZERS.

- The amount of plasticizer is also an important parameter to set optimum curing conditions. The use of the standard curing conditions optimized in terms of mechanical performance at a fixed plasticizer content is interesting to set the range of temperature and curing times but small adjusts should be done in order to obtain optimum curd plastisols with different plasticizer content.
- Plastisols with low plasticizer content require less energy/heat for fully curing; so that, shorter times or lower temperatures can be used. On other hand, plastisols with high amount of plasticizer require longer curing times to achieve fully cured materials.
- An increase in the amount of plasticizer causes a decrease in the glass transition of the material. When adding a plasticizer for PVC, PVC T_g decreases from near 80 °C for PVC to below 0 °C. This is the reason why this material will show a flexible behavior at room temperature. The T_g obtained in all cases is below -20 °C. In this sense, material properties remain perfectly flexible for temperatures above -20 °C. As a product capable of being used in the food packaging industry, plastisols obtained with natural plasticizers remain with flexible properties when they are stored in a freezer.

- Regarding thermal stability at high temperatures, with higher amount of plasticizer the start of degradation is delayed up to 20 °C. Therefore, we can confirm that both type I type II plasticizers (fatty acid epoxyesters) as well as epoxidized linseed oil act as plasticizers and thermal stabilizers at the same time. This is a significant advantage over the traditional plasticizers based on phthalate, because additional thermal stabilizers are not required.

GENERAL CONCLUSIONS

- The mechanical behavior is slightly lower than that obtained with traditional phthalate plasticizers, but perfectly valid for almost all traditional uses of flexible PVC.
- In addition to this, as a consequence of its dual action as a plasticizer and thermal stabilizer it is not necessary to add other thermal stabilizers. This is an interesting advantage for using this type of natural based plasticizers.
- Optimal curing parameters for the three plasticizers are similar to the typical parameters used for plastisols with traditional plasticizers. For this reason, the transfer of these plasticizers directly to the industry can be carried out without modifying machinery or process.
- We conclude therefore that the use of natural based plasticizers is a real alternative to phthalate plasticizers.

LÍNEAS FUTURAS

Una vez finalizado el trabajo realizado en esta tesis doctoral, se plantean algunas líneas de trabajo a seguir, con el objetivo de continuar con un campo interesante cómo es el del PVC flexible, y la búsqueda de la minimización de su posible impacto mediambiental. Por ello, las líneas de futuro planteadas van a ir fundamentalmente en dos direcciones:

- Reducción de la migración de plastificante mediante el tratamiento superficial del plastisol con técnicas de plasma atmosférico y con tratamientos de fotopolimerización de injerto. Mediante la modificación superficial del plastisol se persigue crear una estructura superficial que dificulte la migración desde el interior del plastisol hacia su superficie. Con ello también se resolvería el problema que la migración de plastificante causa a la hora de ejecutar uniones adhesivas, puesto que la presencia de plastificante en la superficie va en detrimento de la unión adhesiva.
- Sustitución del sistema resina PVC/plastificante por proteínas de origen natural (aislado de proteína de soja, caseína, ovalbúmina...) plastificadas con plastificantes de origen natural (glicerol, propilenglicol alimentario, etc.) En este campo se han empezado a realizar algunos trabajos, abriendo una línea interesante, pues el material obtenido presenta unas propiedades similares a las del plastisol, siendo además su origen totalmente de fuentes renovables.

VI. Bibliografía

Abdelbary, E.M., et al., *MODIFIED EPOXIDIZED LINSEED OIL AS A PLASTICIZER-ANTIOXIDANT IN NR*. *Elastomerics*, 1978. **110**(11): p. 38-42.

Abe, Y., et al., *Material labeling of soft plastic toys and plasticizers in polyvinyl chloride products*. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 2003. **44**(3): p. 168-174.

ANAIP, *Los plásticos en España. Hechos y cifras 2010*, Madrid: Ed. ANAIP.

Andrady, A.L., *Poly(vinyl chloride)*, in *Polymer Data Handbook 1999*, Ed. Oxford University: Oxford.

Balart, R., et al., *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros 2003*, Valencia: Ed. U.P.V.

Balart, R., et al., *Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros 2001*, Alcoy.

Beltran, M. and A. Marcilla, *Kinetic models for the thermal decomposition of PVC plastisols*. *Polymer Degradation and Stability*, 1997. **55**(1): p. 73-87.

Beltran, M.I., et al., *Thermal decomposition behaviour of crosslinked plasticized PVC*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999. **65**(1): p. 65-73.

Benaniba, M.T., N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, *Epoxidation of sunflower oil with peroxyacetic acid in presence of ion exchange resin by various processes*. *Energy Education Science and Technology*, 2008. **21**(1-2): p. 71-82.

Benaniba, M.T., N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, *Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **82**(2): p. 245-249.

Biedermann-Brem, S., et al., *Determination of epoxidized soy bean oil (ESBO) in oily foods by GC-FID or GC-MS analysis of the methyl diepoxy linoleate*. *European Food Research and Technology*, 2007. **224**(3): p. 309-314.

Borek, J. and W. Osoba, *Influence of the plasticization on free volume in polyvinyl chloride*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1998. **36**(11): p. 1839-1845.

Boshkova, T., et al., *INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF POLYVINYL CHLORIDE - PLASTISOLS - COMPONENTS ON THE PROPERTIES OF STRUCTURED WALLPAPERS*. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2009. **43**(1-3): p. 81-87.

Braun, D., *Recycling of PVC*. *Progress in Polymer Science*, 2002. **27**(10): p. 2171-2195.

Bruins, P.F., ed. *Plasticizer Technology*. Vol. 1. 1965, Reinhold Publishing Corporation: London. 248.

Buchta, C., et al., *Donor exposure to the plasticizer di(2-ethylhexyl)phthalate during plateletpheresis*. *Transfusion*, 2003. **43**(8): p. 1115-1120.

Bueno-Ferrer, C., M.C. Garrigos, and A. Jimenez, *Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(11): p. 2207-2212.

Bueno-Ferrer, C., A. Jimenez, and M.C. Garrigos, *Migration analysis of epoxidized soybean oil and other plasticizers in commercial lids for food packaging by gas chromatography-mass spectrometry*. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2010. **27**(10): p. 1469-1477.

Butters, G., *Particulate nature of PVC*, 1982, Applied Science: London. p. 296.

Cano E., Cerezo L., and Urbina M., *Alternativas a los ftalatos en adhesivos y tintas*. Informe de Vigilancia Tecnológica CIMTAN, 2008.

Corea-Tellez, K.S., et al., *Estimated risks of water and saliva contamination by phthalate diffusion from plasticized polyvinyl chloride*. *Journal of Environmental Health*, 2008. **71**(3): p. 34-39.

Crespo, J.E., et al., *Substitution of di(2-ethylhexyl) phthalate by di(isononyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate as a plasticizer for industrial vinyl plastisol formulations*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **104**(2): p. 1215-1220.

Crespo, J.E., et al., *Study of the mechanical and morphological properties of plasticized PVC composites containing rice husk fillers*. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2008. **27**(3): p. 229-243.

Crespo, J.E., et al., *Mechanical and morphological characterization of PVC plastisol composites with almond husk fillers*. *Polymer Composites*, 2007. **28**(1): p. 71-77.

Charsley, E.L. and S.B. Warrington, *Thermal analysis, techniques and applications* 1992, Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Directiva-Europea, *Directiva 67/548/CEE*, in *Relativa a la clasificación del CVM como carcinógeno en la categoría 1, el dicloruro de etileno como carcinógeno en la categoría 2 y el HCl como corrosivo e irritante para el sistema respiratorio* 2003.

Djilani, S.E., et al., *Comparison of chemical and mathematical simulations of DOP migration from plasticized PVC disks dipped into edible oils*. *European Polymer Journal*, 2000. **36**(9): p. 1981-1987.

Djilani, S.E., A.A. Toubal, and D. Messadi, *Theoretical and experimental study of dioctyl phthalate transfer from a plasticized PVC disc dipped into an edible oil*. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*, 1998. **95**(9): p. 1951-1963.

Domininghaus, H., *Plastics for Engineers: Materials, properties, applications*. Vol. cap. 7. 1993, Munich: Ed. Hanser.

Donempudi, S. and M. Yaseen. *Controlled release PVC membranes: Influence of phthalate plasticizers on their tensile properties and performance*. in *5th*

International Conference on Polymer Characterization (POLYCHAR-5). 1997. Denton, Texas: Soc Plastics Eng Inc.

Ducruet, V.J., A. Rasse, and A.E. Feigenbaum, *Food and packaging interactions: Use of methyl red as a probe for PVC swelling by fatty acid esters*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **62**(10): p. 1745-1752.

Endo, K., *Synthesis and structure of poly(vinyl chloride)*. Progress in Polymer Science, 2002. **27**(10): p. 2021.

Fenollar, O., et al., *The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty acid ester as natural-based plasticizer*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(14): p. 3702-3711.

Gamage, P.K. and A.S. Farid, *Migration of Novel Epoxidized Neem Oil as Plasticizer from PVC: Experimental Design Approach*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **121**(2): p. 823-838.

Garcia, D., et al., *Mechanical properties of recycled PVC blends with styrenic polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **101**(4): p. 2464-2471.

Goizueta, G., T. Chiba, and T. Inoue, *Phase Morphology of Polymer Blends .2. Sem Observation by Secondary and Backscattered Electrons from Microtomed and Stained Surface*. Polymer, 1993. **34**(2): p. 253-256.

Gonzalez-Ortiz, L.J., et al., *Thermal stability of plasticized poly(vinyl chloride) compounds stabilized with pre-heated mixtures of calcium and/or zinc stearates*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **90**(1): p. 154-161.

Gotardo, M.A. and M. Monteiro, *Migration of diethylhexyl phthalate from PVC bags into intravenous cyclosporine solutions*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2005. **38**(4): p. 709-713.

Goulas, A.E., et al., *Migration of di-(2-ethylhexylexyl)adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride film into hard and soft cheeses*. Journal of Dairy Science, 2000. **83**(8): p. 1712-1718.

Goulas, A.E. and M.G. Kontominas, *Migration of dioctyladipate plasticizer from food-grade WC film into chicken meat products: Effect of gamma-radiation*. Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung, 1996. **202**(3): p. 250-255.

Hammarling, L., et al., *Migration of epoxidized soya bean oil from plasticized PVC gaskets into baby food*. Food Additives and Contaminants, 1998. **15**(2): p. 203-208.

Hellerich, W., G.H. Harsch, and S. Haenle, *Guía de materiales plásticos: Propiedades, ensayos parámetros*1989, Munich: Ed. Hanser.

Hildenbrand, S.L., et al., *PVC-plasticizer DEHP in medical products: do thin coatings really reduce DEHP leaching into blood?* Perfusion-Uk, 2005. **20**(6): p. 351-357.

Hobbs, S.Y. and V.H. Watkins, *Morphology characterization by microscopy techniques*. Polymer Blends, ed. Willey-Interscience. Vol. Vol. 1, cap. 9. 1990, New York: Ed. Willey-Interscience.

Hu, H.Y., et al., *Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/organoclay nanocomposites by in situ intercalation*. Polymer International, 2004. **53**(2): p. 225.

Jarosova, A., *Phthalic acid esters (PAEs) in the food chain*. Czech Journal of Food Sciences, 2006. **24**(5): p. 223-231.

Jimenez, A., et al., *Formulation and mechanical characterization of PVC plastisols based on low-toxicity additives*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **81**(8): p. 1881-1890.

Jimenez, A., et al., *Kinetic analysis of the thermal degradation of PVC plastisols*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **73**(6): p. 1069-1079.

Karmalm, P., et al., *Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(12): p. 2275-2281.

Kicheva, Y.I., H. Richter, and E. Popova, *Evaluation of the effect of the concentration of plasticizer di(2-ethylhexyl) phthalate on the quantity of residual monomer vinyl chloride in PVC chest drainage tubes*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2004. **15**(8): p. 909-914.

Kim, J.H., et al., *DEHP migration behavior from excessively plasticized PVC sheets*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2003. **24**(3): p. 345-349.

Kim, S., *Pyrolysis kinetics of waste PVC pipe*. Waste Management, 2001. **21**(7): p. 609-616.

Kissinger, H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Analytical Chemistry, 1957. **29**(11): p. 1702-1706.

Koch, H.M., H. Drexler, and J. Angerer, *Internal exposure of nursery-school children and their parents and teachers to di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2004. **207**(1): p. 15-22.

Kondyli, E., et al. *MIGRATION OF DIOCTYL PHTHALATE AND DIOCTYL ADIPATE PLASTICIZERS FROM FOOD GRADE PVC FILMS INTO FRESH MEAT-PRODUCTS*. in *5th European Conf on Food Chemistry : Agriculture, Food Chemistry and the Consumer (Euro Food Chem V)*. 1989. Versailles, France: Inst Natl Recherche Agronomique.

Kozlowski, R.R. and U. Storzum, *Di(2-propylheptyl) phthalate: A new plasticizer choice for PVC compounders*. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2005. **11**(4): p. 155-159.

Krauskopf, L.G., *How about alternatives to phthalate plasticizers?* Journal of Vinyl & Additive Technology, 2003. **9**(4): p. 159-171.

- Latini, G., *Monitoring phthalate exposure in humans*. Clinica Chimica Acta, 2005. **361**(1-2): p. 20-29.
- Lindstrom, A. and M. Hakkarainen, *Migration resistant polymeric plasticizer for poly(vinyl chloride)*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**(4): p. 2458-2467.
- Lusinchi, J.M., et al., *Recycling of PET and PVC wastes*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **69**(4): p. 657-665.
- Magliozzi, R., et al., *Effects of the plasticiser DEHP on lung of newborn rats: catalase immunocytochemistry and morphometric analysis*. Histochemistry and Cell Biology, 2003. **120**(1): p. 41-49.
- Mahajan, S.S., S.V. Vaidya, and N.D. Ghatge, *SECONDARY STABILIZERS FOR POLYVINYL-CHLORIDE EPOXIDIZED FATTY-ACID ESTERS*. Indian Journal of Technology, 1986. **24**(4): p. 195-197.
- Marcilla, A., et al., *Rotational moulding of PVC plastisol*. International Polymer Processing, 2005. **20**(1): p. 47-54.
- Mathot, V., *Calorimetry and thermal analysis of polymers*1994, Munich: Ed. Hanser.
- Mirci, L.E. and S. Boran, *Plasticizers and lubricants of adipic ester type with complex structure*. Materiale Plastice, 2007. **44**(4): p. 383-392.
- Nakajima, N. and E.R. Harrell. *Rheology of PVC plastisol - VIII: Mechanism of non-linear viscoelastic behavior*. in *Meeting of the Rubber-Division-of-the-American-Chemical-Society*. 2002. Pittsburgh, Pennsylvania: Amer Chemical Soc Inc.
- Nakajima, N. and D.W. Ward, *GELATION AND FUSION CHARACTERISTICS OF PVC RESINS IN PLASTISOL BY DETERMINATION OF THEIR VISCOELASTICITY*. Journal of Rheology, 1981. **25**(4): p. 468-468.
- Nakajima, N., et al., *THE GLASS-TRANSITION AND GELATION OF PVC RESINS IN PLASTISOL*. Journal of Applied Polymer Science, 1986. **32**(2): p. 3749-3759.
- Papaspyrides, C.D. and V. Papakonstantinou. *Migration of plasticizers to solid environments: The case of plasticized PVC di-octyl phthalate rigid PVC*. in *International Symposium on Safety and Quality of Food and Drugs with Plastic Packagings*. 1993. Paris, France: Freund Publishing House.
- Petersen, J.H. and E.T. Naamansen, *DEHA-plasticized PVC for retail packaging of fresh meat*. Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung a-Food Research and Technology, 1998. **206**(3): p. 156-160.
- Poppe, A.C., *MIGRATION RATE OF PHTHALATE PLASTICIZERS IN PLASTICIZED PVC AT ROOM-TEMPERATURE*. Kunststoffe-German Plastics, 1986. **76**(7): p. 583-585.

Rauter, W., *Di(2-ethylhexyl)adipate (DEHA) in cheese wrapped with PVC cling film*. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 2000. **96**(9): p. 324-326.

Shoff, H.W., M. Rahman, and C.S. Brazel. *Leaching and migration resistance of phosphonium-based ionic liquids as PVC plasticizers: Comparative study of traditional phthalate and citrate plasticizers with ionic liquids*. in *227th ACS National Meeting*. 2004. Anaheim, CA: Amer Chemical Soc.

Summers, J.W., *A review of vinyl technology*. Journal of Vinyl & Additive Technology, 1997. **3**(2): p. 130-139.

Sunny, M.C., P. Ramesh, and K.E. George, *Use of polymeric plasticizers in polyvinyl chloride to reduce conventional plasticizer migration for critical applications*. Journal of Elastomers and Plastics, 2004. **36**(1): p. 19-31.

Takatori, S., et al., *Simulated neonatal exposure to DEHP and MEHP from PVC enteral nutrition products*. International Journal of Pharmaceutics, 2008. **352**(1-2): p. 139-145.

Thaumaturgo, C. and E.C. Monteiro, *Thermal stability and miscibility in PVC/EVA blends*. Journal of Thermal Analysis, 1997. **49**(1): p. 247.

Tickner, J.A., et al., *Health risks posed by use of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC medical devices: A critical review*. American Journal of Industrial Medicine, 2001. **39**(1): p. 100-111.

Titow, W., *PVC plastics: Properties, processing and applications*1990, London: Ed. Elsevier applied science.

Titow, W., *PVC technology*2001, London: Ed. Elsevier applied science.

Tsumura, Y., et al., *Di(2-ethylhexyl) phthalate contamination of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods*. Food Additives and Contaminants, 2001. **18**(6): p. 569-579.

Tullo, A.H., *Plastic additives steady evolution*. Chemical & Engineering News, 2000. **78**(49): p. 21-+.

Ulutan, S., *Influence of additional thermal stabilizers on the reprocessing of postconsumer poly(vinyl chloride) bottles*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **90**(14): p. 3994-3999.

Ulutan, S., *A recycling assessment of PVC bottles by means of heat impact evaluation on its reprocessing*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **69**(5): p. 865-869.

Wagner, M. and J. Oehlmann, *Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles*. Environmental Science and Pollution Research, 2009. **16**(3): p. 278-286.

Wan, C.Y., et al., *Effect of epoxy resin on morphology and physical properties of PVC/organophilic montmorillonite nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **89**(8): p. 2184-2191.

Wang, G.Q. and Y.T. Chen, *TEST METHODS FOR GELATION OF PVC PLASTISOL*. Polymer Testing, 1991. **10**(4): p. 315-324.

Wang, J.L., et al., *Biodegradable antistatic plasticizer based on citrate electrolyte doped with alkali metal salt and its poly(vinyl chloride) composites*. Polymer International, 2011. **60**(3): p. 344-352.

Wardzinska, E. and P. Penczek, *Polyester plasticizers for PVC*. Przemysl Chemiczny, 2002. **81**(12): p. 792-797.

Wehlmann, J., *Use of esterified rapeseed oil as plasticizer in plastics processing*. Fett-Lipid, 1999. **101**(7): p. 249-256.

Yoon, K.H., et al., *Film Preparation by Melt- or Compression-Process Using Poly(Vinyl Chloride) Powder Swollen with Dimethylformamide*. Fibers and Polymers, 2011. **12**(1): p. 29-34.

Yue, X.Q., et al., *Curing reaction and kinetic parameters of diallyl orthophthalate resin with initiator dicumyl peroxide*. Materials Science and Engineering Applications, Pts 1-3, 2011. **160-162**: p. 1366-1371.

Zhang, Y.H. and P.X. He, *Properties and Morphology of Poly(vinyl chloride) Blends with Solid-State-Chlorinated Polyethylene*. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2010. **16**(2): p. 120-126.

VII. Apéndice.

Índice de figuras

Figura I.1.- Evolución de la producción y consumo mundial del PVC.	13
Figura I.2.- Esquema de la molécula de PVC.....	15
Figura I.3.- Representación de macromolécula de PVC.	15
Figura I.4.- Esquema de la síntesis de PVC ^[Titow,2001]	17
Figura I.5.- Representación esquemática del efecto del plastificante en el PVC.	25
Figura I.6.- Estructura general de los ftalatos.....	32
Figura I.7.- Representación tridimensional del plastificante ftalato de dioctilo (DOP). .	32
Figura I.8.- Estructura general de los plastificantes de fosfatos.	34
Figura I.9.- Estructura general tridimensional de un anillo epoxi.....	35
Figura I.10.- Efecto sobre el volumen libre de a) los grupos terminales, b) ramificaciones, c) vibraciones consecuencia del aumento de la temperatura y d) la adición de plastificantes.....	40
Figura I.11.- Sentencias de búsqueda generales sobre los plastificantes y acotadas a su utilización en el campo del PVC.	47
Figura I.12.- Publicaciones relacionadas con materiales libres de ftalatos en contacto con alimentos.....	49
Figura I.13.- Publicaciones por año relacionadas con tecnologías alternativas a los ftalatos.	50
Figura I.14.- Publicaciones por año relacionadas con plastificantes biodegradables. .	50
Figura II.1.- Planificación de las técnicas experimentales a emplear para cumplir con los objetivos planteados.	62
Figura III.1.- Estructura química del plastificante tipo I (octil éster del ácido 3-octil oxirano octanoico)	66
Figura III.2.- Estructura química del plastificante tipo II.....	68
Figura III.3.- Estructura química del aceite de linaza epoxidado.	69
Figura III.4.- Mezcladora rotativa planetaria mod. 5KPMS.....	72

Figura III.5.- Esquema de deformación de las probetas.....	76
Figura IV.1.- Estructura química del plastificante tipo I.	90
Figura IV.2.- Estructura química del plastificante tipo II.	91
Figura IV.3.- Estructura química del plastificante ELO.	93
Figura IV.4.- Secuencia del proceso de curado de plastisoles vinílicos.	97
Figura IV.5.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I.	99
Figura IV.6.- Evolución de la tensión de rotura del PVC/plastificante tipo I en función de la temperatura y tiempo de curado.	100
Figura IV.7.- Evolución del alargamiento a la rotura A (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.	101
Figura IV.8.- Gráfico de evolución del Módulo de Elasticidad E (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I.	103
Figura IV.9.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.	105
Figura IV.10.- Evolución de la tensión de rotura del PVC/plastificante tipo II en función de la temperatura y tiempo de curado.	105
Figura IV.11.- Evolución del alargamiento a la rotura A (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.	106
Figura IV.12.-Evolución del Módulo de Elasticidad E (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.	108
Figura IV.13.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).	110
Figura IV.14.- Evolución de la tensión de rotura del PVC/ELO en función de la temperatura y tiempo de curado.....	110
Figura IV.15.- Evolución del alargamiento a la rotura (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).	112

Figura IV.16.- Evolución del módulo de elasticidad (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).....	114
Figura IV.17.- Gráfico de evolución de dureza (Shore A) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I.	115
Figura IV.18.- Evolución de dureza (Shore A) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.....	116
Figura IV.19.- Evolución de dureza (Shore A) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).	117
Figura IV.20.- Diferencias en el comportamiento mecánico a rotura de los plastisoles PVC con los tipos de plastificante (I y II) con aceite de linaza epoxidado (ELO) y con dos de los plastificantes utilizados habitualmente en la industria (DINCH y DEHP). ^[Crespo,2007]	118
Figura IV.21.- Estructura química y representación esquemática de a) PVC,	119
Figura IV.22.- Esquemización de las interacciones entre el PVC y los distintos plastificantes. a) Plastificante tipo I; b) Plastificante tipo II; c) Plastificante ELO.....	120
Figura IV.23.- Diferencias en el alargamiento a rotura máximo de plastisoles PVC con los plastificantes (I y II) , ELO, DINCH y DEHP ^[Crespo,2007]	120
Figura IV.24.- Gráfico DSC del PVC Lacovyl y el plastificante tipo I.	123
Figura IV.25.- Gráficos DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 160 °C.....	123
Figura IV.26.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 180 °C.....	124
Figura IV.27.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 200 °C.....	125
Figura IV.28. - Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 220°C.....	125
Figura IV.29.-Gráficos DSC del PVC Lacovyl y el plastificante tipo II.	127
Figura IV.30.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 160 °C.....	127
Figura IV.31.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 180 °C.....	128

Figura IV.32.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 200 °C.....	129
Figura IV.33.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 220° C.....	129
Figura IV.34.- Gráfico DSC de plastisoles de PVC con plastificante ELO con distintos tiempos y temperaturas de curado.....	131
Figura IV.35.- Imágenes SEM de las superficies de fractura de plastisoles PVC formulados con plastificante tipo I curados a 160 °C.....	133
Figura IV.36.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles plastisoles PVC formulados con plastificante tipo I curados a 180 °C.....	134
Figura IV.37.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo I curados a 220 °C.....	136
Figura IV.38.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo II curados a 160 °C.....	137
Figura IV.39.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo II curados a 180 °C.....	138
Figura IV.40.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante tipo II curados a 220 °C.....	140
Figura IV.41.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante ELO curados a 160 °C.....	142
Figura IV.42.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante ELO curados a 200 °C.....	143
Figura IV.43.-Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles de PVC formulados con plastificante ELO curados a 220 °C.....	144
Figura IV.44.- Gráfico de evolución de color de las imágenes de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.....	146
Figura IV.45.- Gráfico de evolución de color de las imágenes de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.....	148
Figura IV.46.- Gráfico de evolución de color de las imágenes de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.....	150
Figura IV.47.- Variación de la luminancia L* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.....	152

Figura IV.48.- Evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.....	154
Figura IV.49.- Evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.....	155
Figura IV.50.- Representación gráfica de las coordenadas a^* y b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.....	156
Figura IV.51.- Evolución de la luminancia L^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.....	158
Figura IV.52.- Evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.....	159
Figura IV.53.- Evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.....	160
Figura IV.54.- Representación gráfica de las coordenadas a^* y b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.....	161
Figura IV.55.- Variación de la luminancia L^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.....	162
Figura IV.56.- Evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.....	163
Figura IV.57.- Evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.....	164
Figura IV.58.- Representación gráfica de las coordenadas a^* y b^* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.....	165
Figura IV.59.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (carbón activo).....	166
Figura IV.60.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma ASTM D 5227-01 (n-hexano).....	168
Figura IV.61.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN ISO 177 (contacto discos PE).....	169
Figura IV.62.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo II (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (Carbon activo).....	170

Figura IV.63.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo II (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma ASTM D 5227-01 (n-hexano).....	172
Figura IV.64.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo II (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN ISO 177 (Contacto discos PE).....	173
Figura IV.65.- Evolución de pérdida de peso (%) del plastificante ELO (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (Carbón activo).....	174
Figura IV.66.- Evolución de la pérdida de peso (%) del plastificante ELO (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma ASTM D 5227-01 (n-hexano).....	176
Figura IV.67.- Pérdida de peso (%) del plastificante ELO (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN ISO 177 (Contacto discos PE).....	177
Figura IV.68.- Diagramas de tracción de materiales con distinto comportamiento elástico.....	203
Figura IV.69.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.....	205
Figura IV.70.- Evolución del alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.....	206
Figura IV.71.- Evolución del módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.....	207
Figura IV.72.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.....	209
Figura IV.73.- Evolución del alargamiento a rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con el plastificante tipo II.....	210
Figura IV.74.- Evolución del módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.....	211
Figura IV.75.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante ELO.....	212
Figura IV.76.- Evolución del alargamiento a rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante ELO.....	213

Figura IV.77.- Evolución del módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con plastificante ELO.	214
Figura IV.78.- Evolución de dureza (Shore A) en función de la cantidad de plastificante para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I, curados a 220 °C durante 10 min.	215
Figura IV.79.- Evolución de dureza (Shore A) en función de la cantidad de plastificante para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo II, curados a 220 °C durante 10 min.	216
Figura IV.80.- Evolución de dureza (Shore A) en función de la cantidad de plastificante para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO), curados a 220 °C durante 8 min.	216
Figura IV.81.- Comparativa de la dureza (Shore A) en función de la cantidad de plastificante para plastisoles obtenidos los plastificantes tipo I, plastificante tipo II, y aceite de linaza epoxidado (ELO).	217
Figura IV.82.- Gráfico comparativo de los diagramas tensión deformación para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min.	218
Figura IV.83.- Gráfico comparativo de las áreas encerradas por el ensayo de tracción para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min.	218
Figura IV.84.- Gráfico comparativo de los diagramas tensión deformación para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante tipo II curados a 220 °C durante 10 min.	219
Figura IV.85.- Gráfico comparativo de las áreas encerradas por el ensayo de tracción para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante tipo II curados a 220 °C durante 10 min.	219
Figura IV.86.- Gráfico comparativo de los diagramas tensión deformación para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante tipo II curados a 220 °C durante 8 min.	220
Figura IV.87.- Gráfico comparativo de las áreas encerradas por el ensayo de tracción para cada una de las formulaciones de PVC con cantidades de plastificante ELO curados a 220 °C durante 8 min.	220
Figura IV.88.- Gráfico comparativo de los cálculos de las áreas encerradas por el ensayo de tracción para cada uno de los plastificantes en sus distintas formulaciones.	221

- Figura IV.89.- Gráfico comparativo de la tensión de rotura (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con los tres plastificantes utilizados, plastificante tipo I, plastificante tipo II y aceite de linaza epoxidado (ELO). 222
- Figura IV.90.- Gráfico comparativo del alargamiento a la rotura (%) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con los tres plastificantes utilizados, plastificante tipo I, plastificante tipo II y aceite de linaza epoxidado (ELO). 222
- Figura IV.91.- Gráfico comparativo del módulo de elasticidad (MPa) en función de la cantidad de plastificante de plastisoles obtenidos con los tres plastificantes utilizados, plastificante tipo I, epoxiester tipo II y aceite de linaza epoxidado (ELO)..... 223
- Figura IV.92.- Gráficos DSC de enfriamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación. 225
- Figura IV.93.- Gráficos DSC de calentamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación. 226
- Figura IV.94.- Gráficos DSC de enfriamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación. 228
- Figura IV.95.- Gráficos DSC de calentamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación. 229
- Figura IV.96.- Curvas TGA de calentamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo I curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación. 230
- Figura IV.97.- Curvas TGA de calentamiento de plastisoles de PVC con plastificante tipo II curados a 220°C, durante 10 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación. 233
- Figura IV.98.- Gráficos DSC de calentamiento de plastisoles de PVC con plastificante ELO curados a 220°C, durante 8 min, con distintas cantidades de plastificante en su formulación. 234
- Figura IV.99.- Comparación de la variación la temperatura de máxima pérdida de peso T_m para los distintos plastificantes en sus distintas concentraciones. 235
- Figura IV.100.- Comparación de la variación la temperatura de máxima pérdida de peso T_m para los plastisoles formulados con plastificantes de baja toxicidad utilizados en este trabajo y con plastificantes tradicionales utilizados en la industria. 235

- Figura IV.101.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles PVC/plastificante tipo I en función de la cantidad de plastificante..... 238
- Figura IV.102.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles PVC/plastificante tipo II en función de la cantidad de plastificante..... 241
- Figura IV.103.- Imágenes SEM de las superficie de fractura de plastisoles PVC/plastificante ELO en función de la cantidad de plastificante. 243
- Figura IV.104.- Gráfico de evolución de color de los plastisoles obtenidos con diferentes concentraciones del plastificante tipo I, curados s 220 °C durante 10 min. 245
- Figura IV.105.- Gráfico de evolución de color de los plastisoles obtenidos con diferentes concentraciones del plastificante tipo II, curados s 220° C durante 10 min. 246
- Figura IV.106.- Gráfico de evolución de color de los plastisoles obtenidos con diferentes concentraciones del plastificante ELOI, curados s 220 °C durante 8 min. 247
- Figura IV.107.- Evolución de la Luminancia L* de los plastisoles curados a 220 °C y 10 min con distintas concentraciones de plastificante tipo I. 248
- Figura IV.108.- Evolución de la saturación a* de los plastisoles curados distintas concentraciones de plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min. 249
- Figura IV.109.- Evolución del ángulo de tono b* de los plastisoles curados con distintas concentraciones de plastificante tipo I curados a 220 °C durante 10 min. 250
- Figura IV.110.- Evolución de la Luminancia L* de los plastisoles curados con distintas concentraciones de plastificante tipo II., curados a 220 °C durante 10 min. 252
- Figura IV.111.- Evolución de la saturación a* de los plastisoles curados a 220 °C durante 10 min con distintas concentraciones de plastificante tipo II. 253
- Figura IV.112.- Evolución del ángulo de tono b* de los plastisoles curados a 220 °C durante 10 min con distintas concentraciones de plastificante tipo II. 254
- Figura IV.113.- Evolución de la Luminancia L* de los plastisoles curados a 220 °C durante 8 min con distintas concentraciones de plastificante ELO. 256
- Figura IV.114.- Evolución de la saturación a* de los plastisoles curados a 220 °C durante 8 min con distintas concentraciones de plastificante ELO. 256
- Figura IV.115.- Evolución del ángulo de tono b* de los plastisoles curados a 220 °C durante 8 min con distintas concentraciones de plastificante ELO. 257

Figura IV.116.- Comparación de la evolución la luminancia L^* de los plastisoles curados con distintas concentraciones de los plastificantes tipo I, tipo II y ELO..... 258

Figura IV.117.- Comparación de la evolución de la saturación a^* de los plastisoles curados con distintas concentraciones de los plastificantes tipo I, tipo II y ELO..... 259

Figura IV.118.- Comparación de la evolución del ángulo de tono b^* de los plastisoles curados con distintas concentraciones de los plastificantes tipo I, tipo II y ELO..... 260

Índice de Tablas

Tabla I.1.- Principales productores de PVC en España.	14
Tabla I.2.- Principales diferencias entre PVC-E, PVC-S y PVC-M.	18
Tabla I.3.- Comparativa de algunas propiedades de los diferentes plásticos en base PVC.	18
Tabla I.4.- Plásticos de policloruro de vinilo.	19
Tabla I.5.- Producción en Europa de PVC rígido y flexible.	20
Tabla I.6.- Principales propiedades del PVC.	23
Tabla I.7.- Propiedades de los principales grupos de plastificantes.	30
Tabla I.8.- Clasificación de plastificantes.	31
Tabla I.9.- Estructura de los plastificantes más frecuentes.	41
Tabla I.10.- Cantidad de resultados obtenidos para las diferentes sentencias de búsqueda.	47
Tabla I.11.- Resultados para diferentes sentencias de búsqueda.	47
Tabla I.12.- Factor de impacto de las principales revistas en el campo de los plastificantes para PVC.	51
Tabla III.1.- Características generales de la resina de PVC Lacovyl PB 1172H.	65
Tabla III.2.-Tabla de propiedades del plastificante tipo I.	67
Tabla III.3.- Tabla de propiedades del plastificante tipo II.	68
Tabla III.4.- Tabla de propiedades del plastificante ELO.	70
Tabla III.5.- Ejemplo de formulación utilizada a nivel industrial para procesos de moldeo rotacional con plastisoles vinílicos.	71
Tabla III.6.- Temperaturas y tiempos empleados en el curado de la pasta de PVC.	73
Tabla III.7.- Características del equipo DSC Mettler-Toledo 821.	82
Tabla III.8.- Condiciones de ensayo utilizadas en la Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC) en los ensayos dinámicos.	83

Tabla III.9.- Características técnicas del equipo de TGA Mettler-Toledo TGA/SDTA 851.....	84
Tabla III.10.- Condiciones de ensayo utilizadas en la caracterización termo gravimétrica (TGA)	85
Tabla IV.1.- Pesos moleculares de los distintos plastificantes utilizados en este trabajo.	89
Tabla IV.2 .Constantes de atracción molar G para el plastificante tipo I a 25°C.	90
Tabla IV.3 -.Constantes de atracción molar G para el plastificante tipo II a 25°C.....	92
Tabla IV.4 .Constantes de atracción molar G para el plastificante ELO a 25 °C.....	93
Tabla IV.5 .Parámetros solubilidad obtenidos a partir del método Small ^[Bruins,1965]	95
Tabla IV.6.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I.	99
Tabla IV.7.- Evolución del alargamiento a la rotura A (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo I.	101
Tabla IV.8.- Evolución del módulo de elasticidad E (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo I.	102
Tabla IV.9.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con el plastificante tipo II.	104
Tabla IV.10.- Evolución del alargamiento a la rotura A (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.	106
Tabla IV.11.- Evolución del módulo de elasticidad E (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con plastificante tipo II.	107
Tabla IV.12.- Evolución de la tensión de rotura (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).	109
Tabla IV.13.- Evolución del alargamiento a la rotura A (%) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).	111
Tabla IV.14.- Evolución del módulo de elasticidad E (MPa) en función del tiempo y la temperatura de curado para plastisoles obtenidos con aceite de linaza epoxidado (ELO).	113

Tabla IV.15.- Propiedades térmicas de los plastisoles formulados con el plastificante tipo I obtenidas mediante DSC.....	126
Tabla IV.16.- Propiedades térmicas de los plastisoles formulados con el plastificante tipo II obtenidas mediante DSC.....	130
Tabla IV.17.- Tabla de datos de la variación de la luminancia L* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.....	152
Tabla IV.18.- Tabla de datos de la saturación a* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.....	153
Tabla IV.19.- Tabla de datos del ángulo de tono b* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo I.....	154
Tabla IV.20.- Tabla de evolución de la luminancia L* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.....	157
Tabla IV.21.- Tabla de la saturación a* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.....	158
Tabla IV.22.- Tabla de datos del ángulo de tono b * de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante tipo II.....	159
Tabla IV.23.- Tabla de datos de la luminancia L* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.....	161
Tabla IV.24.- Tabla de datos de la saturación a* de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.....	162
Tabla IV.25.- Evolución del ángulo de tono b * de los plastisoles curados con distintas temperaturas y tiempos con el plastificante ELO.....	163
Tabla IV.26.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I (70phr) para diferentes tiempos y temperaturas de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (carbón activo).....	167
Tabla IV.27.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I (70phr) para diferentes tiempos y temperaturas de curado por el método de migración según norma ASTM D 5227-01 (n-hexano).	168
Tabla IV.28.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo I para diferentes tiempos y temperaturas de curado por el método de migración según norma UNE-EN ISO 177 (contacto discos PE).....	169
Tabla IV.29.- Tabla de datos de la pérdida de peso (%) del plastificante tipo II (70 phr) en función del tiempo y temperatura de curado por el método de migración según norma UNE-EN-ISO 176:2005 (Carbón activo).....	171