

Entregable E5.2

Informe web

Proyecto: “Nuevas formulaciones flexibles sin plastificantes o con plastificantes de origen bio para rotomoldeo”

Acrónimo: FLEXIROT

Nº Expediente: IMDEEA/2017/70

Índice

1	Introducción.....	3
2	Objetivo	7
3	Tareas desarrolladas	7
4	Resultados alcanzados	7
5	Conclusiones	11

1 Introducción

En 1951, la IUPAC¹ (International Union of Pure and Applied Chemistry) estableció una definición universalmente aceptada para el término plastificante, definiéndolo como un material o aditivo que se incorporan a un material (en general a plásticos o elastómeros) para mejorar su procesabilidad, flexibilidad y elasticidad. De forma general, un plastificante debe reducir la viscosidad del material fundido, disminuir la temperatura de la transición de segundo orden o reducir el módulo elástico del producto.

Para que un plastificante sea capaz de modificar las propiedades del polímero, debe de mezclarse completamente e incorporarse dentro de la matriz polimérica. A continuación, la mezcla completa se obtiene mediante el calentamiento de la matriz polimérica junto con el plastificante en agitación hasta que la resina se disuelve en el plastificante o al revés. Seguidamente, al material se le da la forma deseada y se enfría. Por lo tanto, diferentes plastificantes mostrarán propiedades diferentes en el material plastificado.

Por otro lado, es de vital importancia que el plastificante no se una químicamente a la matriz plástica puesto que perdería sus propiedades como plastificante al impedir su “libre” movimiento dentro de la matriz plástica². La Figura 1 muestra como un plastificante interactúa con las cadenas de PVC de forma física, es decir, sin producirse una unión química entre el plastificante y las cadenas de PVC. Así, estos plastificantes en (A) o (B) producen separaciones de las cadenas y diferentes formas de unión PVC/plastificante³.

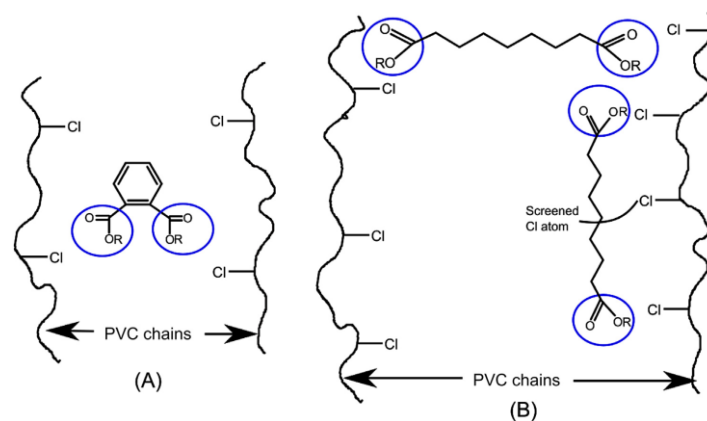


Figura 1. Esquema de la interacción de un plastificante con las cadenas de PVC.

Los plastificantes se pueden clasificar atendiendo a su peso molecular (monoméricos o poliméricos), a su propiedad primaria principal (baja volatilidad, baja temperatura, fusión

¹ L.G. Krauskopf, A. Godwin, Chapter 5: Plasticizer en C. Wilkes, J. Summers, C. Daniels, PVC handbook, , Ed. Hanser.

² A.D. Godwin, Chapter 24: Plasticizer en M. Kutz, Applied Plastics Engineering Handbook (2nd edition), Ed. Elsevier (2017)

³ M. Chanda, S. Roy, en Plastics Technology Handbook (4th edition), Ed. CRC Press (2006).



rápida, etc.), en función de su naturaleza química. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se puede observar que según la naturaleza química se clasifican del siguiente modo:

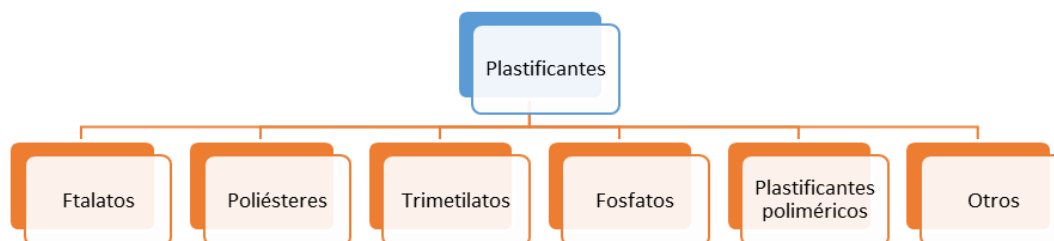


Figura 2. Clasificación de los plastificantes según su estructura química.

De forma general, los plastificante más empleados hasta la fecha han sido los plastificantes basados en ftalatos (ésteres de ácidos ftálicos) por las buenas propiedades conferidas al producto final y su bajo precio. Sin embargo, de acuerdo con la normativa Europea Nº 1907/2006⁴ (anexo CXVII punto 51 y 52) se encuentra restringido en el uso de juguetes plásticos y el reglamento europeo⁵ Nº1935/2004 regula el uso sobre materiales plásticos para contacto con alimentos de este tipo de sustancias. El principal motivo para su regulación es que los compuestos basados en ftalatos general problemas de salud causados por la exposición, uso directo o indirecto (como lixiviado o filtrado). Además, su uso se encuentra restringido para otros materiales plásticos.

Actualmente, el sector de plastificantes para uso en plásticos se encuentra con dos problemas: la restricción en el uso de compuestos tipo ftalatos por su toxicidad en el humanos y baja degradabilidad en el medio ambiente, junto con la presión a la que se encuentran sometidos los compuestos químicos de origen fósil. En este segundo lugar, las razones son obvias, la contaminación generado por la extracción de petróleo junto con el agotamiento de los recursos fósiles en un futuro. Por ello, el sector de plastificantes se está moviendo a la adopción de productos bio-basados y por ellos, se están dedicando actualmente muchos esfuerzos en el desarrollo de plastificante bio-basados que tengan un baja toxicidad y bajos niveles de migración⁶.

De esta forma, los plastificantes bio-basados, se encuentran formados por aceites y grasas vegetales forman parte de una gran familia de compuestos químicos denominados lípidos. Los aceites vegetales son triglicéridos que a temperatura ambiente están en estado líquido. Los triglicéridos son ésteres de que se componen de una molécula de glicerol y tres moléculas de

⁴ Reglamento CE Nº 1907/2006 del parlamento europeo y del consejo de 18 diciembre de 2016.

⁵ Normativa Europea Nº1935/2004 sobre materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.

⁶ Y. Yang, J. Huang, R. Zhang, J. Zhu, Materials & Design Accepted (2017), <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.005>

ácidos grasos, pueden ser de origen natural o sintético y son solubles en agua⁷. A modo de ejemplo, la Figura 3 muestra la estructura típica de un triglicérido.

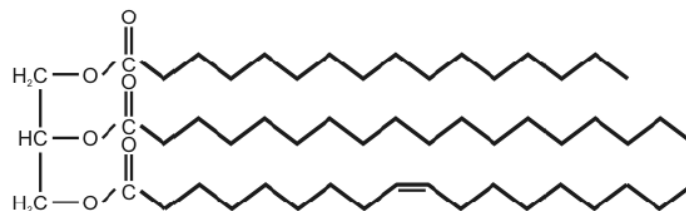


Figura 3. Estructura de una molécula de Triglicérido⁷.

Además del uso de aceites vegetales como plastificantes, la investigación y desarrollo de productos basados en aceites vegetales y ácidos grasos se ha direccionado a lo largo de los años en varias aplicaciones. A modo de ejemplo, se han empleado en la síntesis de polímeros o como polímeros con una larga tradición, no sólo por el creciente interés en encontrar alternativas al petróleo, sino también por sus especiales características químicas que los hacen adecuados en ciertos casos para sufrir procesos de polimerización. Por ello, se pueden diferenciar tres usos diferentes de los aceites vegetales en aplicaciones en polímeros:

- Como aditivos de polímeros (plastificantes)
- Como unidades generadoras de polímero (building blocks) en el caso de polímeros termoplásticos.
- Como base para la síntesis de resinas termoestables.

Sin embargo, el uso más extendido de los aceites vegetales como plastificantes de polímeros es como aditivo. Los aceites vegetales empleados se pueden emplear sin modificar, como por ejemplo el aceite de ricino, que por su alto contenido en ácido ricinoleico (87.5 % en peso del aceite) o modificados químicamente.

En este sentido, la presencia de dobles (ver Figura 3) enlace en las cadenas de los aceites vegetales produce un efecto negativo en la compatibilidad entre la matriz polimérica (p.e. PVC) y el aceite, generando que el bio-plastificante pueda migrar con facilidad. Por ello, es interesante disponer de los aceites vegetales en forma epoxidada, es decir, eliminando los dobles enlaces presentes en la cadena mediante la oxidación del doble enlace. A pesar de esta transformación, el plastificante continúa siendo un material bio-basado, que proviene de fuentes naturales, biodegradables y no perjudiciales para el medio ambiente. A modo de ejemplo, se enumeran a continuación algunos aceites biodegradables epoxidados⁶.

- Aceite de soja epoxidado
- Aceite de neem epoxidado
- Aceite de girasol epoxidado

⁷ Carmen Bueno Ferrer, Universidad de Alicante, Tesis 2012.



- Aceite de linaza epoxidado
- Ésteres de ácidos grasos de arroz
- Esteres de glicerol de bajo peso molecular,
- Aceite de recino based plasticizers
- Aceite de cardanol y derivados

Relacionado con la presencia de insaturaciones o dobles enlaces, J. Chen y colaboradores⁸ han expuesto que los aceites vegetales y sus derivados basados en Cardanol son candidatos potenciales para el reemplazo de los compuestos basados ftalatos como consecuencia de su estructura química. Sin embargo, contienen un número elevado de dobles enlaces o insaturaciones en sus cadenas alquílicas que una epoxidación adicional es necesaria, pero que incrementa notablemente el coste final del aceite vegetal.

Junto con la búsqueda de nuevos plastificantes basados en aceites vegetales y aceites vegetales epoxidados para la sustitución de plastificantes de tipo ftalato y plastificantes derivados del petróleo, la industria del sector de polímeros basados en PVC ha buscado obtener nuevos materiales basados en PVC que se encuentren autoplastificados, es decir, que contengan dentro de la formulación de las cadenas de PVC los plastificantes sin perder propiedades y sin necesidad de la adición de plastificantes. Así, la empresa ERCROS⁹, ha desarrollado nuevos compuestos de PVC autoplastificados para el sector del plástico en formato lámina, es decir, para el sector del packaging. Según ERCROSS estos materiales se pueden emplear para la generación de láminas flexibles de diferente dureza. La flexibilidad la han conseguido copolimerizando el PVC con oro monómero que le confiere dichas propiedades, evitando así el empleo de aditivos plastificantes. Además, estos materiales presentan otras ventajas como es un perfil de baja temperatura de proceso, lo que se traduce en ahorros de energía significativos, así como mayor resistencia química, mejor rendimiento a bajas temperaturas y una mayor vida útil, ya que mantienen sus propiedades originales debido a la falta de migración de los plastificantes externos.

Uno de los principales sectores donde se emplea materiales plastificados en el sector del rotomoldeo, que se define como el proceso de transformación de plásticos para la fabricación de piezas huecas con un amplio abanico de tamaños, desde piezas pequeñas en el sector del juguete como muñecas o maniqués (cabezas, cuerpos, extremidades) hasta piezas de medianas dimensiones (boyas marinas, mobiliario de diseño) hasta piezas de elevadas dimensiones como embarcaciones, depósitos, mobiliario urbano, etc. Estos materiales se preparan fundamentalmente de PVC o PE en los que es necesaria la adición de plastificantes.

Por ello, es fundamental encontrar nuevos plastificantes de origen natural para la mejora de los procesos productivos, es decir, estos nuevos plastificantes no solo cumplan con los requisitos establecidos por la normativa (saludo y medioambiental), sino que, además, sean

⁸ J. Chen, Z.S. Liu, J.C. Jiang, X.A. Nie, Y.H. Zhou, R.E. Murray, RSC Adv., 5 (2015) 56171-56180

⁹ <http://www.smartquimic.com/index.php/sostenibilidad/796-ercrosflex-nuevos-compuestos-de-pvc-para-un-futuro-mas-sostenible>



capaces de mejorar procesos productivos (disminución de tiempos de ciclo, temperaturas de transformación, etc.). Por último, es importante evaluar el comportamiento químico de este tipo de compuestos, en este sentido, es importante, estudiar la migración de estos compuestos para evaluar los mejores plastificantes de origen natural óptimos para su empleo en procesos de rotomoldeo.

2 Objetivo

Por todo lo expuesto anteriormente, el presente proyecto tiene como objetivo desarrollar y validar formulaciones flexibles para rotomoldeo mediante la incorporación de plastificantes con un alto potencial ecológico, como son los aceites naturales.

3 Tareas desarrolladas

El proyecto tiene una duración de 24 meses y se estructura en seis paquetes de trabajo (PT), los cuales se describen a continuación:

- PT1. Gestión y coordinación
- PT2. Desarrollo de formulaciones flexibles (PVC y PE) mediante plastificantes de origen bio.
- PT3. Desarrollo de formulaciones flexibles de PVC autoplastificado
- PT4. Validación a escala industrial de las formulaciones.
- PT5. Difusión del proyecto
- PT6. Transferencia y promoción de los resultados

4 Resultados alcanzados

Durante esta primera anualidad se han seleccionado dos aceites naturales: aceite de linaza epoxidado (ELO) y aceite de soja epoxidado (ESBO). También se ha empleado un plastificante derivado del ácido adíptico y glicoles (Adilen 200) y plastificante monomérico, O-Acetil citrato de tributilo (ATBC). A continuación, se incluyen las principales características de cada uno de ellos.



Aceite de linaza epoxidado (ELO)

- Nula volatilidad
- Migración muy baja
- Buena estabilidad a la luz y al calor

Aceite de soja epoxidado (ESBO)

- Actúa como plastificante y estabilizante en formulaciones de PVC
- Nula volatilidad
- Buena estabilidad a la luz y al calor

Plastificante derivado del ácido adíptico y glicoles (Adilen200)

- Resistencia a la volatilidad
- Resistencia a la migración
- Alta resistencia al envejecimiento
- Buena flexibilidad a bajas temperaturas
- Su biodegradabilidad es de un 88% en 35 días

Plastificante monomérico O-Acetil citrato de tributilo (ATBC)

- Alta resistencia a la luz y el calor
- Buena resistencia a la migración debido a la baja volatilidad
- Aporta resistencia a los rayos ultravioleta en los polímeros en los que se usa

Figura 4. Principales características de los plastificantes empleados

Las pruebas de rotomoldeo se han realizado en una máquina a escala laboratorio empleando un molde de geometría cuadrada y otro esférico (Figura 5).

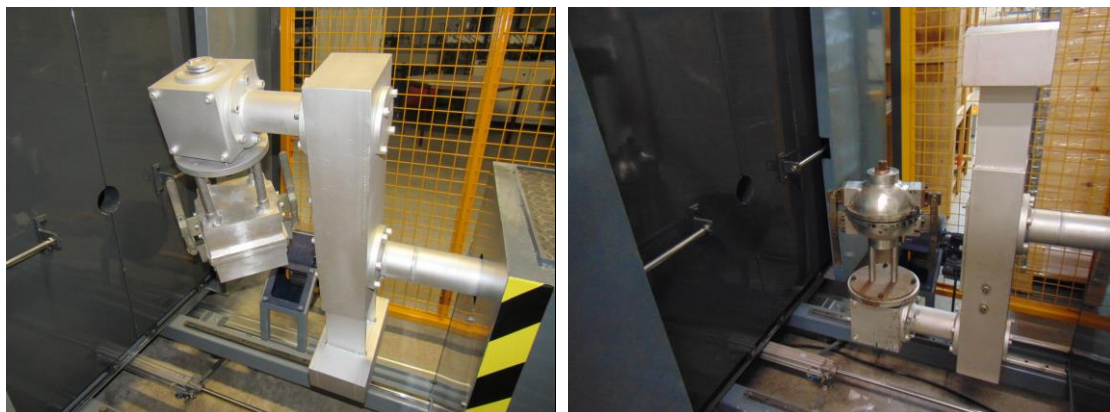


Figura 5. Máquina de rotomoldeo

Se han realizado pruebas:

- Variando parámetros de rotomoldeo: velocidad de giro, temperaturas, tiempo de ciclo, con los diferentes materiales y aditivos.
- Para la preparación de las mezclas se empleó un mezclador de palas (formulaciones en base a PE y PVC) y una extrusora de doble husillo (mezclas de PE) para la incorporación de diferentes porcentajes de plastificante (10-40%).

En la Figura 6-Figura 9, se incluyen fotografías de piezas obtenidas.



Figura 6. Piezas de PVC con diferentes porcentajes de ATBC (10, 20, 30, 40%) obtenidas empleando el molde de rotomoldeo



Figura 7. PVC + ELO + Estabilizante. De izquierda a derecha, 10% - 20% - 30% - 40% de ELO



Figura 8. PVC + ESBO + Estabilizante. De izquierda a derecha, 10% - 20% - 30% - 40% de ESBO



Figura 9. PVC + ADILEN200 + Estabilizante. De izquierda a derecha, 10% - 20% - 30% - 40% de ADILEN200

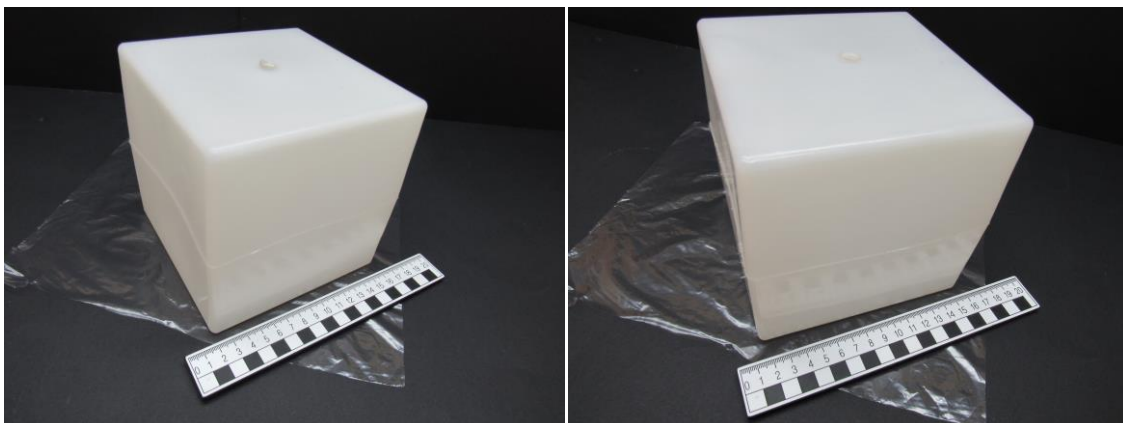


Figura 10. PE+ATBC a diferente porcentaje.



5 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, se concluye:

- Las formulaciones en base a polietileno preparadas mediante mezclado manual no absorben el plastificante incorporado, aun trabajando a muy bajo porcentaje. Sin embargo, las formulaciones en las que el plastificante se incorpora mediante extrusión, parece que el plastificante queda embebido en la matriz polimérica, exudando finalmente a la superficie con el paso del tiempo. No obstante, algunas pruebas realizadas incorporando fibras naturales, minimiza este problema.
- Las formulaciones preparadas en base a PVC, absorben sin problemas el PVC el plastificante, independientemente del porcentaje incorporado.
- La incorporación de aceites naturales tiene el mismo efecto que un plastificante convencional: cuanta más cantidad, se incrementa la flexibilidad de la muestra y se reduce la dureza.
- El comportamiento de los aceites naturales frente al envejecimiento (radiación solar, ambiente salino) no difiere al que presenta los plastificantes convencionales.