Entregable E5.4

Informe web

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

Acrónimo: FLEXIROT

Nº Expediente: IMDEEA/2018/39

Índice

1 Introducción 3

2 Objetivo 7

3 Tareas desarrolladas 7

4 Resultados alcanzados 7

5 Conclusiones 12

1 Introducción

En 1951, la IUPAC[1] (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 plástica[2]. La Figura 1 muestra como un plastificante interactúa con las cadenas e 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/plastificante[3].

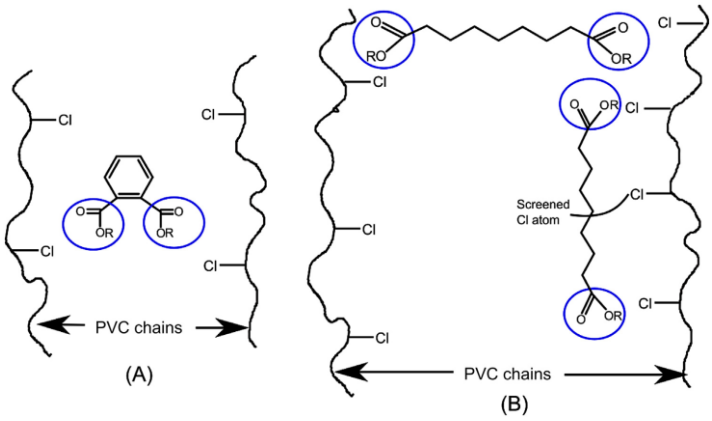

Figura 1. Esquema de la interacción de un plastificante con las cadenas de PVC.

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:

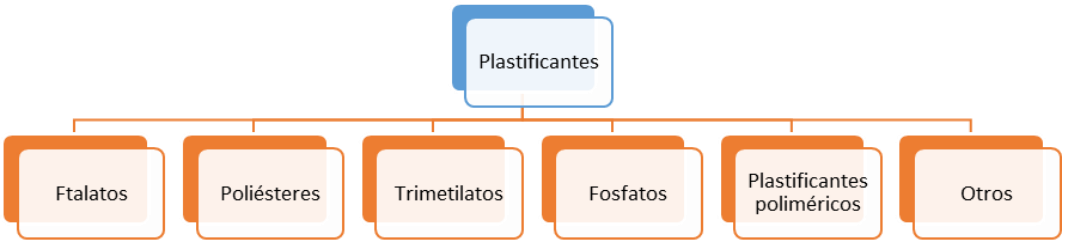

Figura 2. Clasificación de los plastificantes según su estructura química.

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 1907/2006[4] (anexo CXVII punto 51 y 52) se encuentra restringido en el uso de juguetes plásticos y el reglamento europeo[5] 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 migración[6].

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 ácidos grasos, pueden ser de origen natural o sintético y son solubles en agua[7]. A modo de ejemplo, la Figura 3 muestra la estructura típica de un triglicérido.

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

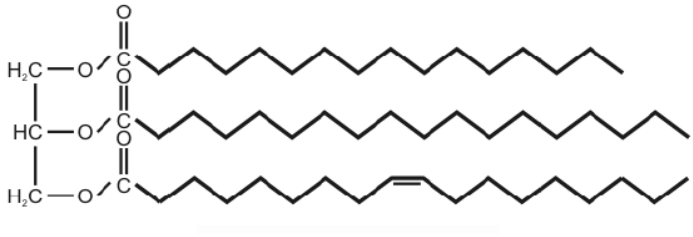

Figura 3. Estructura de una molécula de Triglicérido7.

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:

a) Como aditivos de polímeros (plastificantes)

b) Como unidades generadoras de polímero (building blocks) en el caso de polímeros termoplásticos.

c) 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 enlaces (ver Figura 3) 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 epoxidados[6].

- Aceite de soja epoxidado
- Aceite de neem epoxidado
- Aceite de girasol epoxidado
- Aceite de linaza epoxidado
- Ésteres de ácidos grados de arroz
- Esteres de glicerol de bajo peso molecular

- Aceite de ricino
- Aceite de cardanol y derivados

Relacionado con la presencia de insaturaciones o dobles enlaces, J. Chen y colaboradores[8] 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, con lo que una epoxidación adicional sería necesaria, pero 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 ERCROS[9], 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 otro 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 maniquíes (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 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

[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

evaluar los mejores plastificantes de origen natural óptimos para su empleo en procesos de rotomoldeo dirigido al sector del juguete.

2 Objetivo

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

Además, se ha desarrollado un molde mediante fusión selectiva por láser (SLM) con el que validar la opción del desarrollo de piezas rotomoldeadas personalizadas.

3 Tareas desarrolladas

Este proyecto es continuación del iniciado en el 2017, "Nuevas formulaciones flexibles sin plastificantes o con plastificantes de origen bio para rotomoldeo" (Nº Expediente: IMDEEA/2017/70), y se ha estructurado en seis paquetes de trabajo PT, los cuales se describen a continuación:

- PT1. Gestión y coordinación
- PT2. Desarrollo de formulaciones flexibles mediante plastificantes de origen bio.
- PT3. Desarrollo de piezas rotomoldeadas personalizadas.
- PT4. Validación a escala industrial de las formulaciones.
- PT5. Difusión del proyecto
- PT6. Transferencia y promoción de los resultados

4 Resultados alcanzados

Durante esta segunda anualidad se han seleccionado dos aceites naturales: aceite de maíz epoxidado (ECO), aceite de maíz malenizado. En la Tabla 1 y Tabla 2 se incluyen los datos más significativos de los aceites vegetales empleados.

Tabla 1. Datos más significativos del aceite de maíz epoxidado

Proceso Epoxidación	Valor	Unidades
Relación molar	3:1	Peróxido: aceite
Temperatura proceso	70	°C
Tiempo	6	h
Índice de oxígeno oxirano	5.8	%

Tabla 2. Datos más significativos del aceite de maíz maleinizado

Proceso Maleinización	Valor	Unidades
Primera etapa		
Temperatura	180	°C
Tiempo	1	H
AM	9	g/100g aceite
Segunda etapa		
Temperatura	200	°C
Tiempo	1	h
AM	9	g/100g aceite
Tercera etapa		
Temperatura	220	°C
Tiempo	1	h

También se han empleado algunos de los plastificantes ya usados durante la anualidad 2017: aceite de linaza epoxidado (ELO) y aceite de soja epoxidado (ESBO), plastificante derivado del ácido adíptico y glicoles (Adilen 200) y plastificante monomérico, O-Acetil citrato de tributilo (ATBC). En la Figura 4 se recogen sus principales características.

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 esférica (Figura 5).

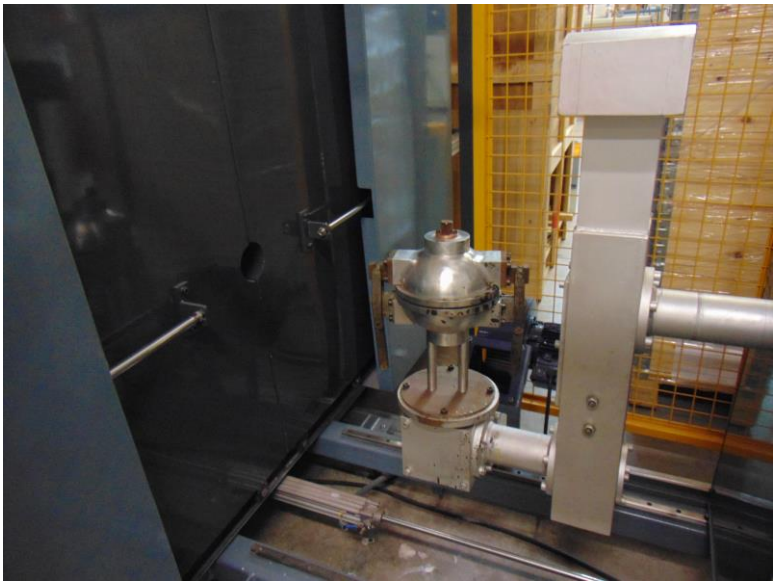

Figura 5. Máquina de rotomoldeo

Durante la anualidad 2018, se han realizado pruebas de rotomoldeo con formulaciones flexibles en base a PVC, formulaciones con polietileno/fibras naturales incorporando aceites vegetales y pruebas con un molde desarrollado mediante fusión selectiva por láser (SLM).

- **Formulaciones en base a PVC con aceites vegetales y otros aditivos (desaireante, modificador de viscosidad, estabilizante).**

La preparación de estas mezclas se ha realizado con un mezclador de palas. Se han preparado diversas formulaciones variando los diferentes componentes y realizando mezclas entre los diferentes plastificantes.

En la Figura 6, se incluyen imágenes de piezas obtenidas con una de las formulaciones con aceite de maíz epoxidado (ECO).

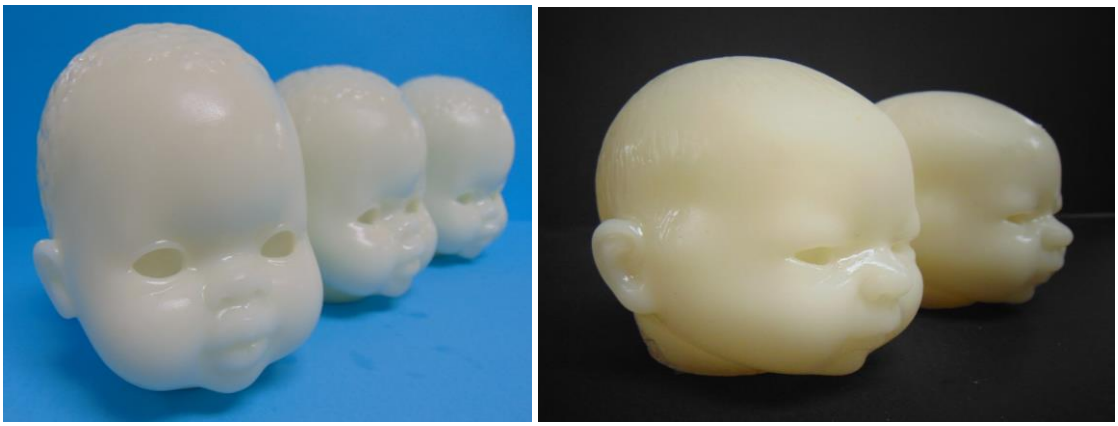

Figura 6. Piezas obtenidas en máquinas industriales (Industrias Auxiliares Juema y The Doll Factory)

- **Formulaciones en base a polietileno, fibras naturales y aceites vegetales.**

La preparación de estas mezclas se ha realizado mediante extrusión. Se han preparado diversas formulaciones variando el tamaño de cáscara de almendra (p>0.05 mm y p>0.05 mm), el tipo de aceite vegetal y su porcentaje. Posteriormente, la granza obtenida se ha triturado para poder procesarla mediante rotomoldeo (Figura 7).

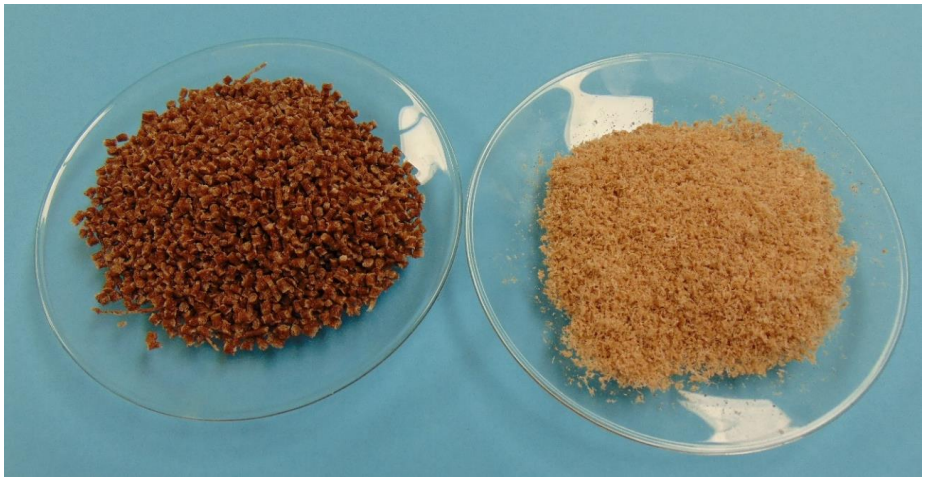

Figura 7. A la izquierda granza obtenida mediante extrusión, a la derecha polvo obtenido a partir de la granza triturada.

En la Figura 8, se incluyen piezas rotomoldeadas a partir del polvo obtenido.

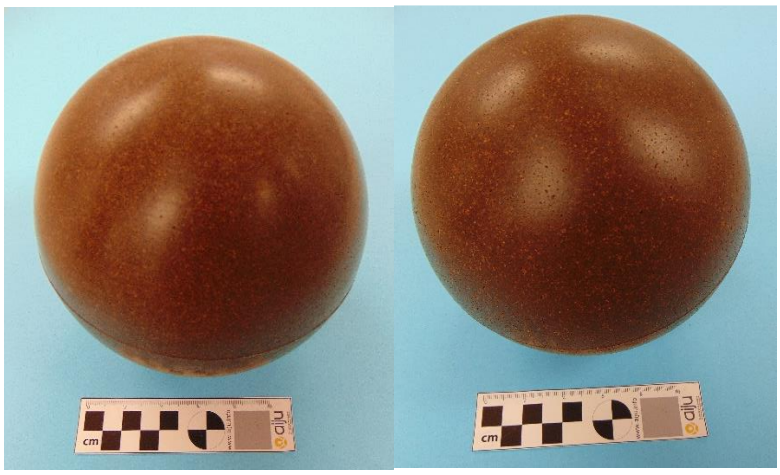

Figura 8. Ejemplo de piezas obtenidas a partir de la granza obtenida

- **Pruebas de rotomoldeo con el molde desarrollado mediante SLM**

Se ha fabricado un molde en $AlSi_9Cu_3$ mediante fusión selectiva por láser (SLM). En la Figura 9, se incluyen imágenes del molde.

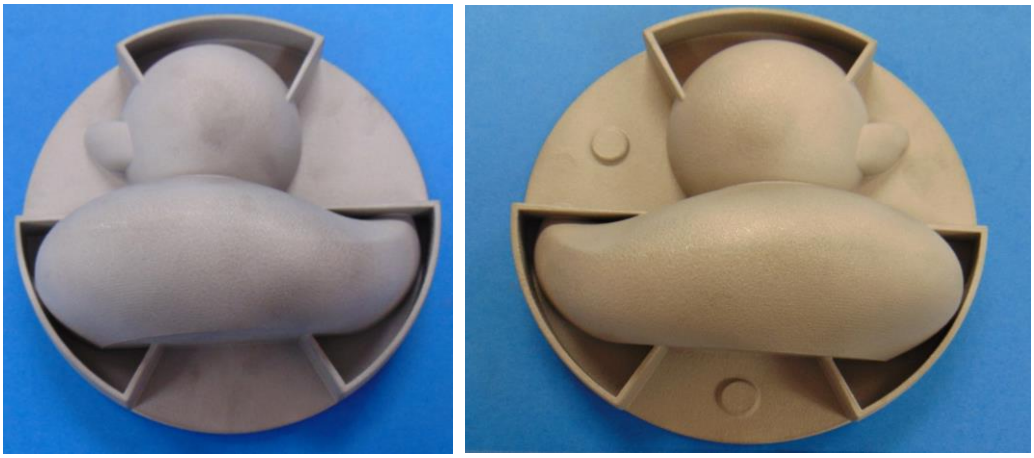

Figura 9. Molde obtenido mediante

La validación del molde se ha realizado empleando un polietileno comercial de rotomoldeo y una de las formulaciones de PVC desarrolladas en el proyecto (Figura 10). Se han realizado diversas pruebas variando los parámetros de tiempo y temperatura.

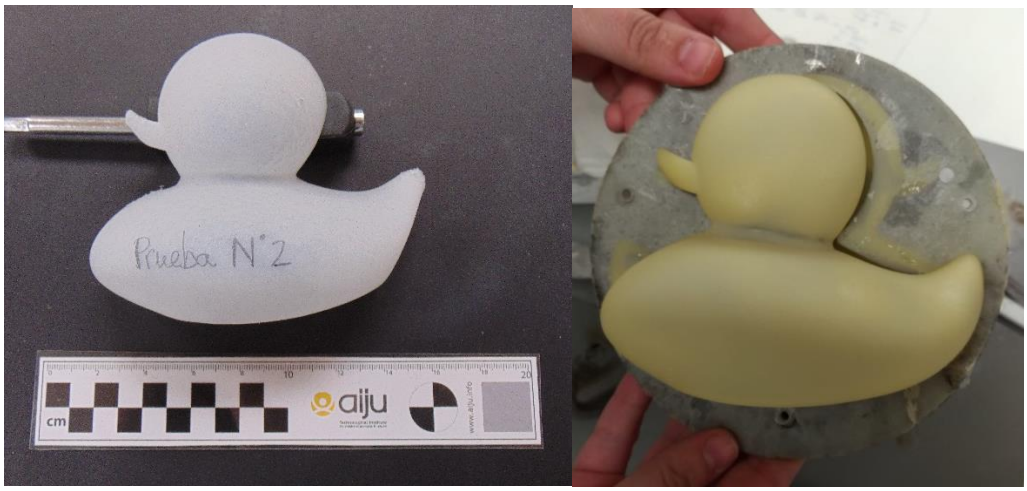

Figura 10. Piezas obtenidas con el molde de SLM

5 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, se concluye:

- Se han desarrollado formulaciones para rotomoldeo en base polietileno con fibras naturales. A priori, parece que el plastificante queda embebido en la matriz polimérica, sin embargo, exuda finalmente a la superficie con el paso del tiempo. La adición de

plastificante no mejora la resistencia al impacto ni disminuye la rigidez del material, pero actúa como lubricante del proceso de extrusión de la formulación.

- Se ha conseguido obtener formulaciones de PVC con aceite de maíz epoxidado (ECO) aptas para rotomoldeo. La resistencia, flexibilidad y dureza de las piezas obtenidas están dentro de las especificaciones de las empresas. Comparando con los resultados obtenidos la anualidad anterior, con el aceite epoxidado de linaza (ELO) o el aceite epoxidado de soja (ESBO), la incorporación del aceite de maíz epoxidado exuda con mayor facilidad a la superficie de la pieza.

- No ha sido posible obtener formulaciones aptas para rotomoldeo con aceite de maíz maleinizado, ya que las piezas obtenidas son muy frágiles.

- Se ha conseguido obtener piezas adecuadas con el molde fabricado mediante SLM. El acabado superficial obtenido es rugoso ya que el molde se ha validado tal y como ha salido de la máquina, es decir no se le ha aplicado ningún tratamiento superficial. Este método de fabricación de moldes de rotomoldeo mediante fabricación aditiva tiene un gran potencial para esta industria tan artesanal.