Capítulo 2

Planteamiento del problema de investigación

2.1. El mercado del glicerol

"El precio de la glicerina está en aumento, de 0.68 a 0.73 centUS/lb partiendo desde 0.54 centUS/lb al inicio del año. Se espera que el precio del glicerol continúe en aumento para finales del año" [121]. Este era el panorama que la revista Purchasing [1] ofrecía a sus lectores en octubre del año 2000. Para esta época el biodiésel no se había afianzado en las políticas de los gobiernos como un sustituto viable del combustible diésel, pero una vez el biocombustible ingresó a los mercados, la sobreoferta de glicerol causó una disminución apreciable en los precios. La figura 2.1, permite apreciar cómo la producción de biodiésel impactó en la oferta del glicerol y sus precios, y la figura 2.2 muestra los precios de venta del glicerol desde 1989 hasta 2008.

Por cada galón de biodiésel obtenido se tienen 0.77 libras de glicerol (estequiométricas), así que con las 16 millones de toneladas de biodiésel producidas en 2009 [2], se obtubieron dos millones de toneladas de glicerol y aunque la demanda de glicerol en el mundo es creciente, cercana a un millón de toneladas, la producción es superior a la capacidad de la industria química para aprovecharla [124]; esta sobreoferta afectó de manera importante los mercados mundiales [123]. La dinámica de precios decreciente presentada anteriormente y el aumento en la producción de biodiésel como muestra la figura 2.3, motivó a la industria para investigar y dar nuevos usos al glicerol, y los grandes productores de oleoquímicos, Procter and Gamble, Uniqema, Cognis, Vitusa Products, Dow Chemical y Dial, trabajan en el desarrollo de nuevas aplicaciones para suplir la caída en los ingresos por venta de glicerol. Se espera que estos nuevos productos aumenten de nuevo el precio en el largo plazo, aunque en los últimos años

[1] Revista especializada en mercados industriales, incluyendo al sector químico, agrupando datos de más del 90 porciento de la industria estadounidense.

[2] Datos disponibles en www.plateforme-biocarburants.ch

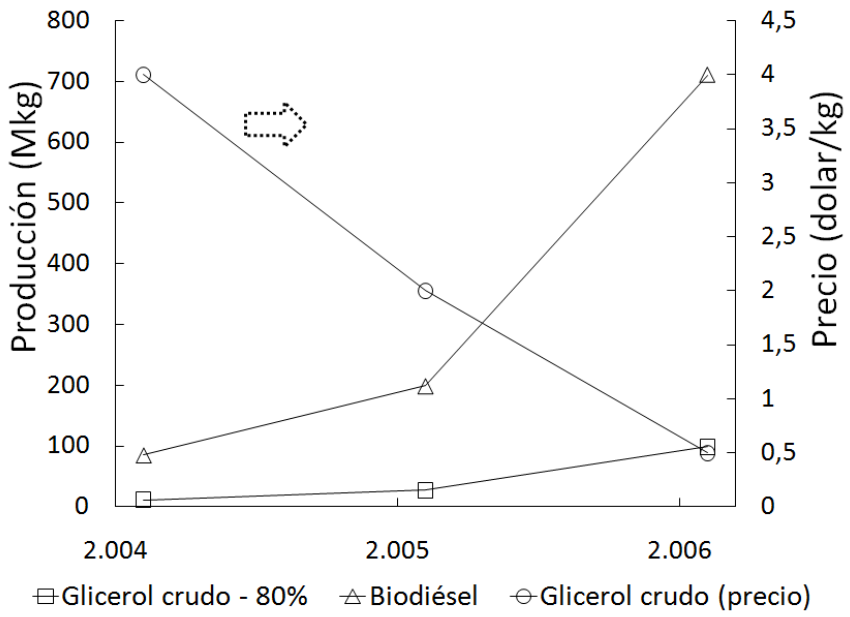


Figura 2.1. Comportamiento del precio del glicerol respecto a la producción de biodiésel y de glicerol crudo, en el mercado americano.
Modificado de [122]

este se ha mantenido cercano a 70 centavos de dolar por kilogramo [3].

2.2. El problema de los ftalatos

El negocio de los plastificantes crece con el de los polímeros a un ritmo de 5,07 % anual, y en el mundo se comercializan más de 130 plastificantes, de los cuales ellos los ftalatos acaparan más del 80 % del mercado [11]. El PVC es por mucho el polímero que mas emplea plastificantes, con un 80 % del consumo. Dentro de los plastificantes más usados para el PVC, los ftalatos constituyen el 92 % de la demanda, y en este segmento los más usados son el Bis-2-etilhexil ftalato (DEHP o DOP), el Bis-isodecil ftalato (DIDP) y el Bis-isononil ftalato (DINP) [11]. Estas sustancias tienen un comportamiento excepcional como plastificantes, pero algunos estudios han encontrado que el DEHP puede tener características tóxicas y carcinogénicas, lo que ha llevado a un debate regulatorio pues se usan desde hace más de cincuenta años [11]. Roedores expuestos a dosis bajas de ftalatos, contrajeron cáncer hepático, los machos presentaron alteraciones en el sistema reproductor y las hembras toxicidad embrio-fetal [8, 9]. En otros estudios los resultados muestran la evolución de asma, neurotoxicidad y problemas endocrinos [10]. Aunque esta toxicidad no ha sido probada en

[3] www.icispricing.com

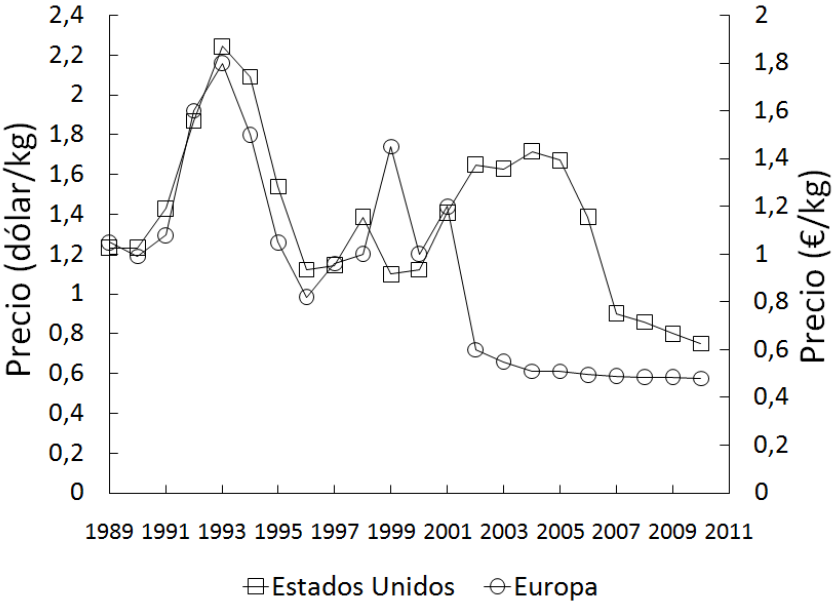


Figura 2.2. Comportamiento del precio de la glicerina natural refinada (99.5 %).
Modificado de [123] y de www.icispricing

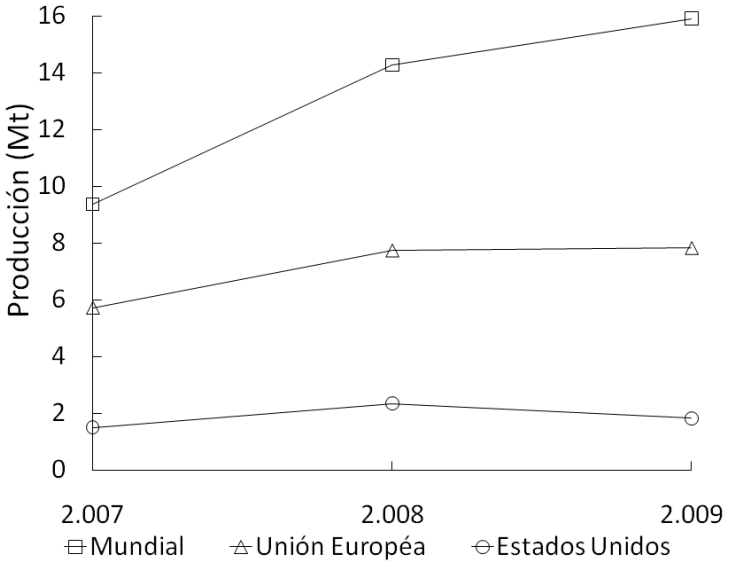


Figura 2.3. Producción mundial de biodiésel.
Datos tomados de www.plateforme-biocarburants.ch

humanos, los problemas mencionados influenciaron a los mercados que ahora demandan

plastificantes libres de ftalatos, pero que tengan un desempeño similar o superior al de estos ésteres [11]. Como respuesta, ahora se usan los citratos y los líquidos iónicos que incrementaron notablemente sus ventas en los últimos años [24], a pesar de tener un costo superior [4].

2.3. Potencial de los ésteres de glicerol como plastificantes de PVC

Una opción para el aprovechamiento del glicerol es la reacción con ácidos carboxílicos, que se ha estudiado en profundidad para la obtención de ésteres grasos mono- y di-sustituidos, de gran aplicación en las industrias de alimentos y cosmética. La estructura de un triéster del glicerol es similar a la de un triéster del ácido cítrico como puede observarse en la figura 2.4. La compatibilidad de los citratos con los polímeros se atribuye a sus grupos éster, mientras que las cadenas laterales aportan separación entre las cadenas del polímero y el efecto combinado es el responsable de la plastificación [12]. Entonces puede esperarse un efecto de plastificación similar para una molécula de triéster de glicerol.

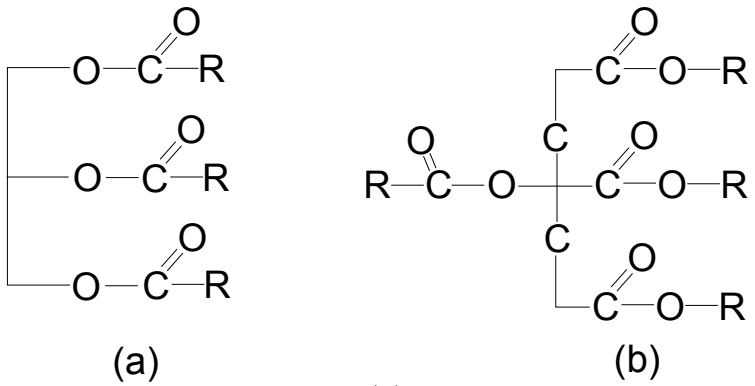


Figura 2.4. Estructuras simplificadas de: (a) un triester de glicerol, y (b) un éster del ácido cítrico

Así, los ésteres del glicerol que tengan un comportamiento aceptable como plastificantes tienen como ventajas ser libres de ftalatos, producidos a partir de materias primas renovables y, con base en esto, podrían comercializarse a pesar de tener un mayor costo que el de los ftalatos [5]. Adicionalmente, los productos de metabólisis y biodegradación del glicerol y sus

[4] El DEHP se vende a 1100 dólares por tonelada mientras que el acetil tributil citrato (ATBC) se vende a 2.650, datos e www.icispricing.com para octubre de 2010.

[5] El cálculo estimado para el precio de los plastificantes planteados esta entre 6.5 y 20 dólares por kilogramo

derivados, como por ejemplo los de bajo peso molecular, como la triacetina [125], y de alto peso, como los ésteres de rosina [126], la trilaureina, la tricaprilina, la trioleina, la triestearina y la triricinoleina [127], se consideran inofensivos para los seres humanos. De otro lado, el uso de anillos aromáticos en la estuctura puede no involucrar toxicidad de los ésteres, pues algunos derivados benzoicos, incluidos el gliceril-tribenzoato, fueron probados en estudios que concluyen que no se presentan efectos adversos para los seres humanos, incluso en dosis consideradas altas [128].

2.4. Problema de investigación

Una vía para aprovechar la creciente oferta de glicerol es la producción de ésteres. Las reacciones de producción de glicéridos se ha estudiado con profundidad, estableciéndose las condiciones de reacción, el comportamiento de los catalizadores e incluso cinéticas de reacción a partir de ácidos acético, grasos, dicarboxílicos, y fenilalcanoicos [63, 47, 129, 130, 68, 67]. Sin embargo no existen reportes de la producción de ésteres del glicerol a partir de ácidos carboxílicos no grasos (C_n, $n \leq 8$) simples o mixtos [6] que incorporen un ácido aromático. Para la producción de ésteres de los tipos mencionados, deben considerarse algunas dificultades técnicas como la alta viscosidad del medio y la resistencia al avance de la reacción debido al aumento del impedimento estérico, pues a través del tiempo, la accesibilidad del ácido para reaccionar con los hidroxilos remanentes es menor. Adicionalmente, los triglicéridos sufren hidrólisis con relativa facilidad, de tal forma que si este efecto también ocurre en ésteres de menor peso molecular, las etapas de separación y purificación del plastificante deben estudiarse para evitar que el producto se degrade.

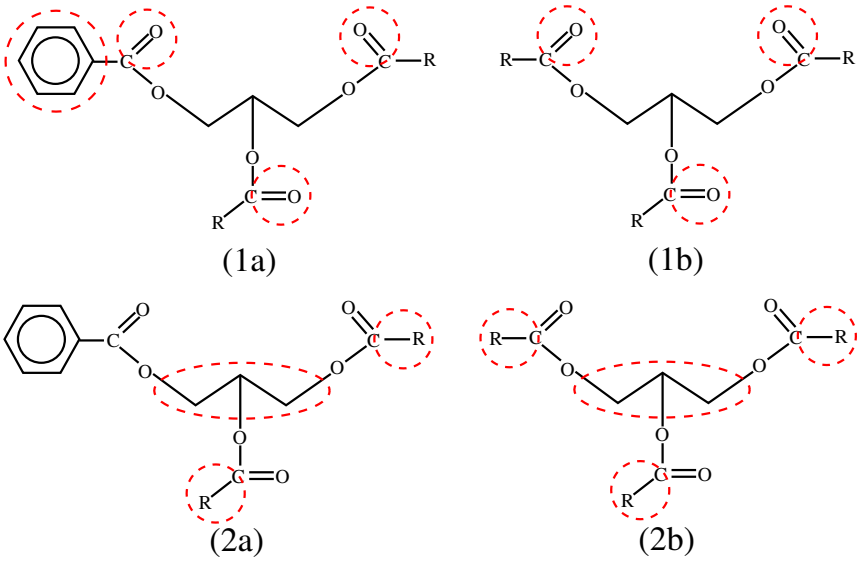
De otro lado, se desconoce el desempeño como plastificantes de triésteres simples o mixtos del glicerol, obtenidos a partir de ácidos carboxílicos no grasos, haciendo que el potencial de aplicación aún sea incierto[7]. Entonces es necesario además del estudio de la reacción y de la purificación, realizar las pruebas de compatibilidad y desempeño con PVC, de manera que pueda establecerse si uno o varios ésteres simples y/o mixtos del glicerol pueden emplearse como plastificantes comerciales en la categoría de productos libres de ftalatos.

[6] En un éster simple los tres grupos sustituyentes son iguales. En un éster mixto uno o dos de los sustituyentes son diferentes entre sí.

[7] La producción específica de este tipo de ésteres con el fin de utilizarlos como plastificantes fue explorada previamente en tres patentes registradas por Ferro corporation [32, 33, 34]. El proceso propuesto utiliza temperaturas superiores a 200°C y utiliza vacío. Sin embargo, pruebas de laboratorio mostraron que no es posible obtener triésteres del glicerol usando las condiciones propuestas en dichas patentes, pues se presenta una vaporización de los ácidos a partir de los 120°C a presión atmosférica, y por supuesto, con el uso de vacío el punto de ebullición disminuye. Por esto, el punto de ajuste para la temperatura no es posible de conseguir, pues el calor aportado por el sistema de calentamiento es absorbido en forma de calor latente por el ácido que se vaporiza y luego se condensa, regresando al reactor.

Con base en los modelos que describen el fenómeno de plastificación, puede esperarse que los ésteres del glicerol plastifiquen el PVC. Siguiendo la teoría del volumen libre [14], los tres radicales provenientes de los ácidos carboxílicos aportarían movimiento de terminación lateral, y si estos son ramificados el efecto plastificante sería mayor por el movimiento de la cadena. La densidad electrónica de los tres grupos éster puede aportar la atracción necesaria entre el plastificante y el polímero, y si esta no es suficiente para una buen compatibilidad, la reacción con un ácido aromático la mejoraría pues su volumen molar y densidad electrónica son mayores [12].

Como se mencionó anteriormente, los citratos son plastificantes que tienen una estructura similar a los tri-ésteres del glicerol, y su compatibilidad con el polímero está asociada a los tres grupos éster y a la distribución espacial de las cadenas provenientes del alcohol. En el caso de los ésteres plastificantes a partir de glicerol, la compatibilidad sería consecuencia de las interacciones entre el polímero y los grupos de alta densidad electrónica y/o polarizables, mientras que las cadenas provenientes del ácido aportarían el efecto de separación incrementando el volumen libre. La figura 2.5 muestra los grupos que aportan compatibilidad y separación en los ésteres simples y mixtos del glicerol.



1. Éster mixto, 2. éster simple

Figura 2.5. Estructuras de ésteres del glicerol. (a) grupos que aportan compatibilidad y (b) grupos que aportan separación de cadenas.

Los ésteres simples de ácidos de cadena corta ($C_3 - C_7$) pueden tener problemas de desempeño, pues a medida que disminuye el tamaño de las cadenas sustituyentes, menos enlaces polímero-polímero son bloqueados y el efecto de la polarización disminuye. En este sentido,

la triacetina es un buen plastificante de polímeros con un alto contenido de grupos hidroxilo (p.e. celulosas), pero su desempeño en polímeros de polaridad media, como el PVC, es pobre [14]. Los ésteres simples de cadena larga (C_{12} - C_{18}), como la trioleína, la tripalmitina y la triestearina, no son compatibles con el PVC pues la relación separación de cadenas a polaridad es alta por lo que no hay afinidad entre el triglicérido y el polímero.

Conocidas las propiedades plastificantes de los ésteres de gicerol, debe seleccionarse el conjunto de variables que permitan la implementación del desarrollo a nivel industrial, lo que involucra variables continuas y discretas, técnicas y económicas. Si la gran cantidad de datos obtenidos en el desarrollo a nivel de laboratorio, banco y planta piloto, se acoplan a un método de optimización multi-objetivo que incluya las preferencias del fabricante, puede obtenerse una herramienta para la toma de decisiones en el escalamiento de la producción.

Por otra parte, la posibilidad de configuraciones para triésteres del glicerol es muy alta, y en este trabajo se evaluaron solo algunas. Con base en los datos experimentales del desempeño como plastificantes de los ésteres obtenidos, es posible desarrollar un método de correlación entre éstos y las estructuras e interacciones moleculares, que sirva como herramienta para la evaluación del posible desempeño de un triéster del glicerol. Esto reduciría el trabajo de laboratorio necesario para la evaluación de la capacidad plastificante de gliceril-ésteres y otras moléculas que no sean objeto de estudio en este trabajo.

2.5. Hipótesis

Este trabajo propone un desarrollo metodológico de diseño de producto, basado en la premisa de que los ésteres de glicerol plastifican al PVC, según la siguiente hipótesis:

Los ésteres de glicerol obtenidos a partir de ácidos carboxílicos de cadena corta pueden usarse como plastificantes del PVC, en ellos los tres grupos éster aportan compatibilidad mientras que las cadenas provenientesde los ácidos generan separación de las cadenas del polímero, produciendo el efecto plastificante. Si la compatibilidad es baja, ésta puede mejorarse reemplazando un ácido alifático por uno aromático, que puede ser polarizado debido a su alta densidad electrónica, aportando un efecto de atracción entre el plastificante y el polímero.

2.6. Objetivo general

Desarrollar el proceso de obtención de plastificantes libres de ftalatos para el PVC, por esterificación de glicerol a nivel de laboratorio, utilizando métodos de análisis multi-criterio y de modelamiento molecular.

2.7. Objetivos específicos

Los objetivos específicos de este trabajo son:

- Establecer las condiciones para la obtención de catorce ésteres de glicerol a nivel laboratorio, utilizando ácidos propiónico, butanoico, isobutanoico, isopentanoico, 2 etilhexanoico, 12hidroxiesteárico, ricinoleico, benzoico y acetil salicílico.
- Establecer, a partir de un grupo de ésteres producidos a nivel laboratorio, cuales son compatibles en películas con PVC y cuál es su desempeño como plastificantes.
- Realizar un modelo multicriterio para los ésteres de glicerol de mejor desempeño como plastificantes, teniendo en cuenta las aplicaciones potenciales en productos comerciales.
- Determinar el efecto de la temperatura, de la presión y de la relación molar en la reacción de esterificación de glicerol, para dos de los ésteres seleccionados de acuerdo con el modelo multi-criterio previamente desarrollado.
- Realizar una optimización multi-objetivo para la producción de dos de los ésteres de glicerol plastificantes de PVC, teniendo en cuenta las condiciones de obtención, los costos de fabricación y la aplicación final.
- Explicar la relación entre las propiedades químicas de los ésteres y las propiedades de las mezclas de PVC plastificadas, con la ayuda de modelamiento molecular computacional y de modelos teóricos.

2.8. Metodología general

El diseño de producto, parte de la identificación de la necesidad y el planteamiento de una solución para dicha necesidad; en este caso, se evalúan los ésteres de glicerol obtenidos a partir de ácidos carboxílicos de cadena corta como alternativas para dar un nuevo uso al glicerol y ofrecer una alternativa libre de ftalatos para la industria de plastificantes. El desarrollo de producto se aborda desde dos puntos de vista: uno semi-empírico, que corresponde a la evaluación del desempeño en formulaciones con PVC de un grupo de ésteres. El segundo enfoque es el planteamiento de una alternativa para reducir el trabajo experimental, aplicando las nuevas herramientas de la ingeniería química, que corresponden a la simulación molecular, utilizando los resultados del desempeño para validar el modelo.

Luego, teniendo unos productos diseñados, deben seleccionarse los de mayor potencial, y para eso se implementan tres herramientas de análisis multicriterio: MAUT, Macbeth y Rough sets, que no se han utilizado para el caso específico de plastificantes. El resultado es un modelo de selección de plastificantes que considera una aplicación específica y una

aplicación de uso general, y es el punto de partida para la siguiente etapa del trabajo.

Para el diseño del proceso, se plantea un modelo fenomenológico y a partir de datos empíricos se ajustan sus parámetros. Para ello se diseña y ejecuta un diseño a nivel de laboratorio, se obtienen resultados, se determinan los parámetros con el método de máxima verosimilitud, y se valida con la prueba de Fisher-Snedecor. Para escalar el proceso a nivel industrial se deben establecer las condiciones con las cuales iniciar a escala a nivel piloto, las cuales se obtienen mediante optimización multiobjetivo, y de la selección de las condiciones de operación aplicando ayuda a la decisión con análisis multicriterio, de nuevo con el método Macbeth.

Capítulo 3

Selección de ésteres de glicerol y desempeño como plastificantes de PVC

Identificada la necesidad, el segundo paso de la metodología del diseño de producto es definir un grupo de sustancias que puedan cumplir con las exigencias del producto, y evaluar su desempeño en la aplicación considerada. De otro lado, ya que se desconocen tanto las condiciones para la obtención de los ésteres de glicerol a partir de ácidos diferentes a los grasos y al acético, como el desempeño de películas de PVC plastificadas con dichos ésteres, este capítulo presenta la selección de un grupo de ácidos carboxílicos que permitan la obtención de ésteres que puedan cumplir con el objetivo de plastificar el PVC. Luego, se presenta el desarrollo experimental para producir a nivel laboratorio 12 ésteres de glicerol, que se usaron para la evaluación del desempeño en películas con PVC. Finalmente, se evaluó el desempeño de las películas fabricadas con los ésteres que plastificaron. El objetivo de esta parte de la tesis es obtener los datos experimentales que permiten la verificación de la hipótesis y, tener suficiente información sobre el desempeño de los productos plastificados, para validar el modelo de simulación molecular que se describe en el capítulo 4 y que se desarrolló paralelamente con esta etapa experimental. De igual manera, la información obtenida permitirá la construcción de modelos de selección de plastificantes, presentados en el capítulo 5.

3.1. Obtención de ésteres de glicerol

3.1.1. Selección de los ácidos para la esterificación

Teniendo en cuenta que existe la posibilidad de esterificar tres grupos hidroxilo, el número de ésteres del glicerol que puede producirse es muy grande. Para limitar el estudio, los ácidos

carboxílicos fueron seleccionaron teniendo en cuenta la disponibilidad en el mercado y su precio, la posibilidad de comparar el efecto de la longitud de cadena y las ramificaciones, la presencia de dobles enlaces y sustituyentes, así como el efecto de la inclusión de un grupo aromático, sobre la plastificación del PVC. El grupo seleccionado incluyó los ácidos propanoico (propionico), butanoico (butírico), iso-butanoico (iso-butírico), iso-pentanoico (iso-valérico), 2 etil-hexanoico, ricinoleico, 12-hidroxiesteárico, benzoico y acetilsalicílico. Otros ácidos carboxílicos como el 2-etilpropanoico, 2-metilbutanoico, 2-etilbutanoico, entre otros ramificados, pueden presentar un comportamiento funcional interesante en el producto final pero su precio y disponibilidad hace poco probable la aplicación comercial del producto obtenido.

3.1.2. Selección de los ésteres a producir

Con el grupo de ácidos seleccionados existe la posibilidad de producir más de 65 ésteres de glicerol. Así, para definir el número a producir se definieron los siguientes criterios:

- Ésteres simples. Reacción del glicerol con un solo ácido carboxílico, buscando la esterificación de los tres grupos hidroxilo. Con este tipo de ésteres se espera ver la influencia que tiene el tamaño de las cadenas provenientes de los ácidos (C_3 a C_5) y en el caso de los butanoatos, la ramificación.

- Ésteres mixtos del ácido benzoico. Reacción del glicerol en dos etapas, en la primera el glicerol reacciona con ácido benzoico con el fin de esterificar solo uno de los grupos hidroxilo y, en una segunda etapa el producto intermedio, monobenzoato de glicerilo (MB), reacciona con un ácido carboxílico para esterificar los dos grupos hidroxilo restantes. Con este grupo de ésteres, al igual que en el caso de los ésteres simples, se espera ver la influencia de la cadena y de la ramificación, pero también se podrá ver el efecto que tiene el grupo aromático en la plastificación.

- Ésteres mixtos del ácido acetil salicílico. Como en el caso anterior, la reacción entre el glicerol y ácido acetilsalicílico se lleva a cabo para esterificar solo un grupo hidroxilo y luego completar el triéster con un ácido carboxílico. Se espera ver la influencia de un grupo aromático que contiene un grupo carbonilo adicional.

- Ésteres mixtos con ácidos grasos. La esterificación del glicerol se realiza en dos etapas: la primera con un ácido graso, buscando obtener el monoéster, y luego el triéster se completa con la reacción entre el monoglicérido y un ácido carboxílico. Con los ácidos grasos seleccionados se espera ver el efecto que tienen una cadena larga en la plastificación, además del efecto de tener un doble enlace o un grupo hidroxilo en dicha cadena.

Se buscó obtener los catorce ésteres de glicerol, que se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Ésteres del glicerol producidos a nivel de laboratorio

Reacción	Producto	Acrónimo	Peso molecular
Glicerol + 3 propiónico	Tripropanoato	TP	260.3
Glicerol + 3 butanoico	Tributanoato	TB	302.4
Glicerol + 3 isobutanoico	Triisobutanoato	TisoB	302.4
Glicerol + 3 isopentanoico	Triisovalerato	TisoV	344.4
Monobenzoato + 2 propiónico	Monobenzoato di-propanoato	MBP	308.3
Monobenzoato + 2 butanoico	Monobenzoato di-butanoato	MBB	336.4
Monobenzoato + 2 isobutanoico	Monobenzoato di-isobutanoato	MBisoB	336.4
Monobenzoato + 2 isopentanoico	Monobenzoato di-isovalerato	MBisoV	364.4
Monobenzoato + 2 etilhexanoico	Monobenzoato di-2etilhexanoato	MB2EH	448.6
Monoacetilsalicilato + 2 propiónico	Monoacetilsalicilato di-propanoato	MASP	366.3
Monoacetilsalicilato + 2 butanoico	Monoacetilsalicilato di-butanoato	MASB	394.4
Mono 12hidroxiestearato + 2 propiónico	Mono 12hidroxiestearato di-propanoato	M12HEP	486.2
Mono 12hidroxiestearato + 2 butanoico	Mono 12hidroxiestearato di-butanoato	M12HEB	514.3
Monoricinoleato + 2 propiónico	Monoricinoleato di-propanoato	MRP	484.7

Para hacer un acercamiento a la plastificación de los ésteres del glicerol, se calculó el parámetro de solubilidad con el método de Fedors [14, 131], calculando el volumen molar con el método de Le Bas [132]. Para evaluar la predicción, se hizo el cálculo para el di2-etil-hexil ftalato DEHP, y para el acetil tributil citrato ATBC, plastificantes cuyo parámetro de solubilidad es conocido, 8.21 $(cal/cm^3)^{1/2}$ y 8.35 $(cal/cm^3)^{1/2}$ respectivamente [131]. Se encontró que el modelo predice valores para el parámetro de solubilidad de 7.67 para el DEHP y de 7.69 para el ATBC, por lo que se consideró que el método tiene una buena aproximación. En la tabla 3.2 se presentan los resultados para el grupo de ésteres de glicerol probados en el estudio, y en la tabla 3.3 se presentan los resultados para sustancias de comparación, de las cuales se conoce su capaciad plastificante.

Los resultados pueden clasificarse de acuerdo con el parámetro de solubilidad del plastificante de referencia DEHP. Con diferencias no mayores a 1 se encuentran los derivados del ácido 12-hidroxiesteárico, los citratos, el MRP, y los ésteres TB, MB2EH, y TisoV. Con diferencia entre 1 y 2 están los triésteres TP, TisoB, los benzoatos MBB y MBisoV, y el salicilato MASB. Con diferencias entre 2 y 3 están la trioleina, los benzoatos restantes MBP y MBisoB, la triacetina y el MASP. Finalmente con una diferencia superior a 3 están la triesterarina y el tribenzoato de glicerilo. Podría pensarse entonces que ésteres con δ cercano al del DEHP serían compatibles con el PVC; condiderando además, que puede haber mayor compatibilidad con el PVC mientras mas cercano sea el parámetro de solubilidad a 10.45, que es el valor del parámetro para dicho polímero [131], y se podría esperar mayor compatibilidad para los ésteres mixtos del glicerol. Como se mencionó en el capítulo 1, el parámetro de solubilidad permite preveer si una sustancia no será compatible con el polímero, pero no permite establecer si tendrá un buen comportamiento como plastificante, entonces para los ésteres de glicerol pue-

Tabla 3.2. Parámetro de solubilidad (calculado) para los ésteres de glicerol

Éster	Fórmula	Parámetro de solubilidad	Diferencia con el DEHP
TP	$C_{12}H_{20}O_6$	8.84	1.16
TB	$C_{15}H_{26}O_6$	8.05	0.37
TisoB	$C_{15}H_{26}O_6$	9.23	1.55
TisoV	$C_{19}H_{32}O_6$	8.53	0.85
MBP	$C_{16}H_{20}O_6$	9.84	2.17
MBB	$C_{18}H_{24}O_6$	9.28	1.60
MBisoB	$C_{18}H_{24}O_6$	9.97	2.29
MBisoV	$C_{20}H_{28}O_6$	9.45	1.78
MB2EH	$C_{26}H_{40}O_6$	8.29	0.61
MASP	$C_{18}H_{22}O_8$	9.91	2.24
MASB	$C_{20}H_{26}O_8$	9.43	1.76
M12HEP	$C_{27}H_{50}O_7$	7.36	-0.31
M12HEB	$C_{29}H_{54}O_7$	7.12	-0.55
MRP	$C_{27}H_{48}O_7$	8.01	0.34

Tabla 3.3. Parámetro de solubilidad (calculado) para sustancias de comparación

Éster	Fórmula	Parámetro de solubilidad	Diferencia con el DEHP	Plastificación
Trioleina	$C_{57}H_{104}O_6$	5.21	-2.46	NO
Triestearina	$C_{57}H_{110}O_6$	4.37	-3.29	NO
Triacetina (TAC)	$C_9H_{14}O_6$	9.92	2.25	NO
Tribenzoato de glicerol	$C_{24}H_{20}O_6$	11.24	3.56	Si pero en bajas proporciones
DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$	7.67	0	SI
ATBC	$C_{20}H_{34}O_8$	7.99	0.321	SI
ATisoBC	$C_{20}H_{34}O_8$	8.00	0.32	SI

de afirmarse que el parámetro de solubilidad calculado según el método de Fedors con cálculo del volumen molar por Le Bas debe ser superior a 8.00 para esperar una posible plastificación.

3.1.3. Producción de los ésteres seleccionados

El objetivo de la producción de los ésteres seleccionados es principalmente, contar con los compuestos que permitan estudiar el desempeño como plastificantes del PVC. El siguiente es el análisis que permitió establecer las condiciones a las cuales se realizaron las reacciones de obtención de los gliceril-ésteres.

- La temperatura fue cercana pero no se llevó hasta la de ebullición del ácido, para evitar la oxidación del glicerol y la generación de color.

- La esterificación de glicerol en busca de mono-ésteres de ácidos grasos se ha estudiado con profundidad, y se han encontrado condiciones y catalizadores que favorecen la selectividad hacia monoglicéridos, limitando el avance hacia diglicéridos y triglicéridos. Teniendo en cuenta que en este proyecto además de una alta actividad para el catalizador se busca una conversión completa a triésteres, se debe emplear catálisis homogénea, condición que permite una mayor conversión del glicerol hacia ésteres trisustituidos [54]. Los ácidos sulfúrico, para-toluensulfónico y metanosulfónico (AMS) son catalizadores homogéneos empleados en la esterificación de glicerol, y además en la obtención de plastificantes; de estos tres el AMS presenta un buen comportamiento con una menor generación de color respecto a los otros y es más fácil de retirar o neutralizar [133]. Entonces, el catalizador utilizado en las reacciones será AMS, por buen desempeño, su disponibilidad, y porque en las temperaturas que se estima sellevará acabo la reacción, este catalizador es activo.

- Para el AMS, se recomienda trabajar con una relación de 1 a 2 % en peso con respecto al alcohol utilizado en la esterificación [133], en este caso el glicerol, así que en las reacciones el porcentaje de catalizador no superará el 2 % , para evitar la generación de color.

- En busca de la esterificación de los tres grupos hidroxilo del glicerol, es necesario utilizar exceso de ácido, aunque esto implica un aumento en los costos de separación pues los ácidos carboxílicos tienen mayores puntos de ebullición comparados con sus respectivos alcoholes y, adicionalmente, se hace mas exigente la purificación para cumplir con los valores aceptados para el contenido de ácido. Por estos motivo, la relación molar glicerol:ácido para las reacciones se mantuvo en valores bajos, entre 1:3 y 1:4.5.

- Debido a que hay una miscibilidad parcial entre el glicerol y el monobenzoato de glicerilo con los ácidos utilizados, se realizaron pruebas para determinar la velocidad de agitación a utilizar. Se hizo un segumiento del contenido de ácido de la mezcla a diferentes valores de velocidad de agitación, dejando fijas todas las demas variables del estudio, se buscó el valor a partir del cual el aumento de la velocidad no induce

cambios en el contenido de ácido para todos los instantes de muestreo. A partir de estas pruebas se determinó que la agitación debía fijarse en 250 revoluciones por minuto.

- Para ésteres mixtos se iniciará obteniendo el mono-éster del ácido aromático o graso, utilizando cantidades estequiométricas o excesos máximos de 5 %. La obtención del producto en dos etapas, se realizará para lograr selectividad respecto a la estructura deseada del éster, hecho que no es fácil de asegurar si se utiliza una mezcla de ácidos desde el inicio del proceso.
- En general debe evitarse el contacto de la mezcla reaccionante con aire pues esto genera color en los productos y finalmente, para lograr un avance satisfactorio de la reacción, se debe utilizar un medio de remoción del agua producida.

La reacción para la producción de ésteres simples se presenta en la figura 3.1. Para los ésteres mixtos, se realizaron dos reacciones, ilustradas en la figura 3.2.

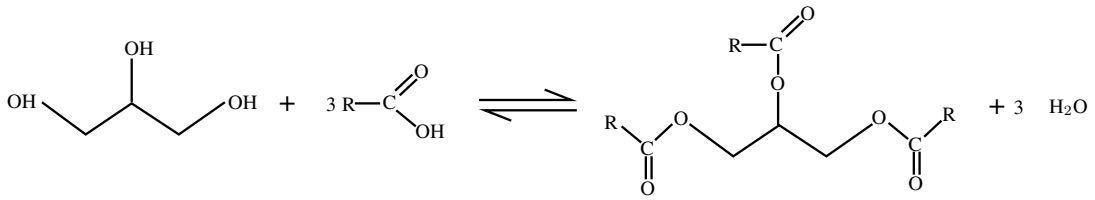


Figura 3.1. Reacción para obtener triésteres simples

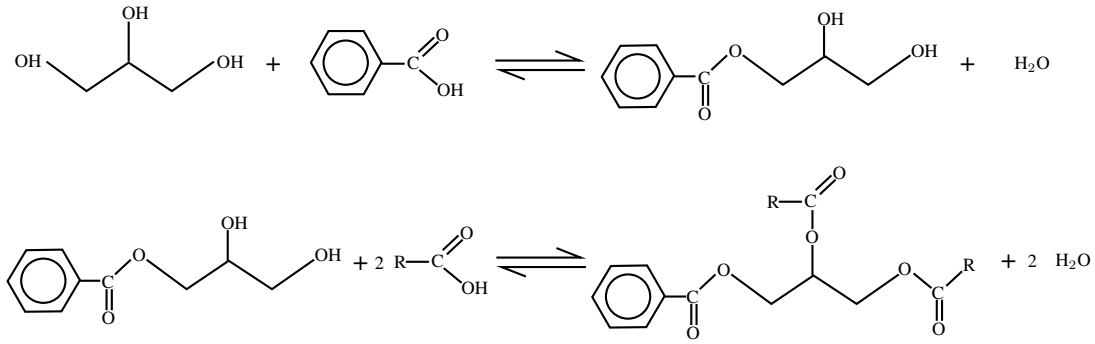


Figura 3.2. Reacciones para obtener triésteres mixtos (benzoatos)

Materiales

Para la etapa de reacción, se usaron ácidos orgánicos grado alimenticio producidos por Ventos (Barcelona, España) específicamente ácidos propiónico, butanoico (butírico), iso-butanoico

(iso-butírico), iso-pentanoico (iso- valérico). También ácido benzoico proveniente de DSM Special Products (Rotterdam, Holanda) y ácido metano-sulfónico AMS de Arkema (Philadelphia, Estados Unidos). Los restantes ácidos usados: 2-etil hexanoico, 12-hidroxiesteárico y ricinoléico fueron suministrados de Carboquímica S.A. (Bogotá Colombia). El glicerol fue grado USP (pureza ≥99 %), procedente de Químicos Campota y Cia. (Bogotá, Colombia). En los ensayos en los que se utilizó gas de arrastre, se usó dióxido de carbono producido por Cryogas (Bogotá, Colombia). La etapa de neutralización se realizó con bicarbonato de sodio (99,1 %), de Químicos Campota y Cia. (Bogotá, Colombia). Para la determinación del contenido de ácido y del índice de saponificación se usaron etanol (96 % y 99.5 %) de Quidiscol Ltda (Bogotá, Colombia) e hidróxido de potasio grado analítico - Merck (Darmstadt, Alemania). Para la determinación del contenido de humedad se utilizó reactivo de Karl-Ficher título 5 proveniente de Merck (Darmstadt, Alemania).

Equipos

Las reacciones de esterificación y de neutralización se realizaron en reactores de vidrio de 300 ml, con fondo plano, equipados con un sistema de agitación que permite controlar la velocidad entre 0 y 1000 rpm con precisión de 5 rpm. El reactor estaba equipado con un sistema de calentamiento por resistencias eléctricas y con un controlador que permite ajustar la temperatura con precisión de ± 0.1°C (Shimaden SR-1 Tokyo-Japón). Los vapores generados fueron recolectados en una trampa Dean-Stark acoplada a un condensador refrigerado con agua a temperatura ambiente. El vacío fue generado por medio de una bomba ME-2 de Vacuubrand (Wertheim, Alemania). Las mediciones del contenido de ácido y de contenido de agua fueron realizadas en un titulador automático DL-53 Mettler-Toledo GmbH (Schwerzenbach, Suiza).

Procedimiento experimental

Para la producción de triésteres se cargó el reactor inicialmente con entre 43 y 100 g de glicerol y entre 250 y 330 g del ácido carboxílico correspondiente. La mezcla fue calentada lentamente hasta la temperatura de reacción, entre 115 y 120°C; una vez alcanzada esta condición se adicionó el catalizador, AMS entre 1 y 1.5 % en peso respecto al glicerol, y se aplicó el vació correspondiente, entre 57 y 0,7 kPa abs. El mismo procedimiento se siguió para la producción de monobenzoato de glicerilo, empleando de 110 a 150 g de glicerol y de 170 a 200 g de ácido benzoico. Para la fabricación de los ésteres mixtos benzoicos se usaron entre 140 y 170 g de monobenzoato de glicerilo y entre 160 y 240 g de ácido carboxílico, con adición de catalizador fresco, entre 1 y 1.5 % en peso respecto al glicerol inicial. Para los ésteres mixtos de los ácidos 12-hidroxiesteárico y ricinoleico, se utilizaron entre 50 y 60 g de glicerina, entre 180 y 190 g de ácido graso y entre 115 y 145 g de ácidos propiónico o butírico. En estos casos, inicialmente se cargó la glicerina con el ácido graso y la mezcla fue calentada lentamente hasta 120°C, el catalizador se adicionó y se aplicó vacío (57 kPa abs.). Pasadas seis horas, se adicionaron el segundo ácido y catalizador fresco. En todos los casos,

el líquido recogido en la trampa fue pesado a medida que avanzó la reacción.

El seguimiento se realizó tomando muestras tanto del reactor como del líquido recogido en la trampa Dean-Stark. Se determinó el contenido de ácido siguiendo la norma ASTM 1045-08[134]. El cálculo de la conversión se hizo con la ecuación 3.1 teniendo en cuenta la masa de ácido cargada MAC, la masa de ácido en exceso MAE[1], la masa de ácido en el reactor en función del tiempo $MAR(t)$, la masa de ácido en la trampa en función del tiempo $MAT(t)$, estas dos últimas calculadas a partir de los respectivos contenidos de ácido medidos.

$$Conversión = \left(\frac{MAC - MAR(t) - MAT(t)}{MAC - MAE}\right) 100 \tag{3.1}$$

El término $MAR(t)$ se calcula teniendo en cuenta el contenido de ácido en el reactor en función del tiempo $CA(t)$, la masa que permanece en el reactor en función del tiempo $M(t)$ y el peso molecular del ácido PM_A, como lo muestra la ecuación 3.2. Con esta misma ecuación se puede calcular la la masa de ácido en la trampa en función del tiempo $MAT(t)$, utilizando los valores medidos para el contenido de ácido y para la masa acumulada en la trampa Dean-Stark.

$$MAR(t) \ o \ MAT(t) = \frac{CA(t) * M(t) * PM_A}{56100} \tag{3.2}$$

Una vez terminada la reacción, el ácido remanente fue neutralizado con bicarbonato de sodio. No se usó hidróxido de sodio pues ensayos de purificación mostraron que hay hidrólisis de los ésteres al emplear este agente de neutralización. Con base en el contenido de ácido final en el reactor se determinó la masa de bicarbonato de sodio necesario para neutralizar el producto. El procedimiento de neutralización se llevó a cabo a 80°C, con agitación de 200 rpm, y adición lenta del bicarbonato en suspensión al 20 % en agua destilada. Una vez terminada la adición la mezcla se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos, y se procedió a la separación de fases. Posteriormente se realizaron tres lavados con agua destilada empleando cada vez una masa de agua igual a la masa a lavar. Finalmente los ésteres se llevaron a 100°C con vacío de 10 a 3.5 kPa abs. para retirar el agua remante.

Al producto final se le determinó el contenido de agua según la norma ASTM E203-08[135], el contenido de ácido, ASTM 1045-95[134], el índice de saponificación siguiendo la norma ASTM D5558-95[136] y la densidad con la norma ASTM D-891-09[137]. El espectro infrarojo de los ésteres de determinó en un FTIR-1000 de Perkin Elmer (Waltham - Estados Unidos) y los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono (RMN) en un modelo 400 de Bruker (Madison- Estados Unidos). Como prueba adicional se determinó la

[1]La masa de ácido en exceso respecto al glicerol depende del número de grupos hidroxilo que se espera sustituir en cada caso

pérdida de plastificante por volatilidad en un horno SG96-04 411 Gallenkamp (Loughborough, Reino Unido), siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D2288-97 [138][2].

Resultados y discusión

Los resultados de las reacciones se presentan en el anexo A. Los ésteres propionicos y butanoicos del acetilsalicilato de glicerilo fueron descartados del estudio porque bajo las condiciones de trabajo evaluadas se favorece la des-acetilación del ácido salicílico y no la reacción con el glicerol, hecho corroborado por el incremento en el contenido de ácido y por la presencia de ácido acético.

Teniendo en cuenta el porcentaje de ácido de los productos, el índice de saponificación medido y el teórico es posible calcular el porcentaje de triéster en los ésteres producidos. Dicho porcentaje junto con los demás datos de caracterización se presentan en las tablas 3.4 y 3.5.

A pesar de que para el monoricinoleato di propanoato MRP hubo una buena conversión, bajo las condiciones de purificación utilizadas, el éster generó mezclas homogéneas por lo que no fue posible obtener un producto libre de agua y de las sales producidas en la neutralización; si la purificación del posible plastificante involucra operaciones adicionales a las utilizadas en este trabajo, es posible que el costo de procesamiento aumente de manera importante. De otro lado, ya que lo que se quería con el éster del ácido ricinoleico era ver la influencia del doble enlace en la cadena de alto peso molecular, y ya que se contaba con otros dos ésteres de cadena larga, procedentes del ácido 12-hidroxiésteárico, se consideró importante ver primero el comportamiento general en la plastificación de un éster con una cadena larga, y si dicho comportamiento es aceptable, se puede trabajar con más profundidad las etapas de purificación para luego comparar el efecto que tienen los cambios en la cadena de carbonos del éster graso del glicerol, por lo cual se descartó el MRP para el estudio de compatibilidad con PVC.

El contenido de ácido de los productos no cumple con el mínimo establecido en las normas técnicas para plastificantes [3] así que para las siguientes etapas se consideró lo siguiente: Debido a la volatilidad de los ácidos, una parte de estos puede vaporizarse en la etapa de fabricación de películas, y ya que la cantidad de ácido en porcentaje en peso no supera el 3 % , el posible error que se genera para la etapa de medición del desempeño por disminución de la

[2]Esta prueba también se realizó para tres plastificantes comerciales, di-2etil-hexil ftalato DEHP, acetil tributil citrato ATBC y acetil tri-isobutil citrato ATisoBC, como referencia.

[3]máximo 0.07 $mgKOH/g$ según la norma colombiana NTC 1694 para ftalatos, 0.1 $mgKOH/g$ según la NTC 2854 para adipatos, 0.1 $mgKOH/g$ según la NTC 2855 para trimelitatos y 0.2 $mgKOH/g$ según la NTC 4903 para maleatos.

Tabla 3.4. Caracterización de los ésteres después del proceso de purificación

Éster	Contenido de ácido (% peso)	Contenido de agua (% peso)	Índice de saponificación (mgKOH/g)	Contenido de cenizas (% peso)	Contenido de triéster (%)
TP	2.88	0.01	605.5	0.21	35.2
TB	1.04	0.44	546.9	0.09	77.83
TisoB	1.01	0.75	534.7	0.12	61.5
TisoV	1.84	0.28	496.1	0.13	95.4
MB	1.04	0.32	284.2	0.45	–
MBP	0.33	0.49	507.0	0.13	59.1
MBB	0.31	0.35	502.1	0.21	99.7
MBisoB	0.60	0.94	503.4	0.47	99.1
MBisoV	2.69	0.5	440.5	0.06	41.3
MB2EH	6.94	0.11	339.8	0.10	43.2*
M12HEP	0.49	0.56	307.3	0.51	50.1
M12HEB	0.50	0.49	282.6	0.41	35.8

* Proporción de diester.

Tabla 3.5. Pérdida de peso en función del tiempo (porcentaje) en la prueba de volátiles, para ésteres de glicerol y plastificantes comerciales

	Tiempo de prueba (horas)		
Éster	2	4	24
TP	99.53	99.75	99.91
TB	92.74	99.43	99.96
TisoB	99.46	99.61	99.92
TisoV	98.94	99.3	99.89
MBP	28.01	35.27	88.65
MBB	26.04	33.48	93.33
MBisoB	26.39	32.44	84.66
MBisoV	23.68	32.43	89.46
MB2EH	12.79	16.64	65.43
DEHP	6.45	12.83	82.01
ATBC	15.67	30.42	93.45
ATisoBC	18.97	36.87	96.25

masa en la vaporización, sería del 0.8 al 1.5 % [4]. Ya que se probará desempeño y no aplicaciones finales, el contenido de ácido solo tendrá efecto en aquellas pruebas donde la temperatura sea alta y se tenga contacto con oxígeno, lo cual puede generar degradación de las películas.

[4] Pérdida por vaporización de todo el ácido en mexclas con PVC del 30 al 50 % en peso

Estas consideraciones no se cumplen para el MB2EH pues el ácido 2-etil-hexanoico no se vaporiza a la temperatura de producción de películas con el PVC, pero se conserva el éster dentro del grupo de prueba para poder observar el efecto de la baja proporción de éster en el producto. Respecto al contenido de agua en los productos, este es muy cercano al establecido en las normas, y se consideró que las concentraciones obtenidas no afectan las mediciones posteriores; y finalmente, la prueba de cenizas (indicador de la presencia de residuos de sales de sodio) cumple con los requerimientos para los plastificantes. Por lo anterior, se consideró que los productos obtenidos eran adecuados para la prueba de compatibilidad con PVC.

Los resultados de la prueba de pérdida de peso de la tabla 3.5 muestran una restricción para los ésteres simples; aún si plastificarán el PVC y presentasen un buen desempeño, su alta volatilidad (mayor a 92 % en dos horas) dificultaría su procesamiento a alta temperatura tanto en el mezclado con el polímero como en las etapas de moldeo o extrusión presentándose una alta generación de vapores. Los demás ésteres podrían utilizarse en dichas etapas y se espera un comportamiento similar al de los productos comerciales.

Para verificar la obtención de ésteres de glicerina inicialmente se tomaron los espectros infrarojo, presentados en el anexo B, Los resultados para los ésteres de glicerol producidos se presentan en las figuras B.1 (ésteres simples) y B.2 (ésteres mixtos). Los resultados presentan seis zonas donde se agrupan bandas características. La primera entre 3100 y 3600 cm^{-1}, característica de alcoholes primarios y secundarios, bandas correspondientes a los grupos hidroxilo que no reaccionaron. En la segunda región, entre 2900 y 3100 cm^{-1}, se encuentran las bandas de dos grupos, ácidos carboxílicos y alcanos, ambos presentes en todos los ésteres producidos. La tercera región, entre 2100 y 2400 cm^{-1} corresponde a la tensión C=O de los grupos carbonilo; la región entre 1700 y 1850 cm^{-1} también corresponde a dicha tensión, pero mas específicamente a la presencia de grupos éster. La quinta región, entre 900 y 1500 cm^{-1}, que es la mas amplia, indica la presencia de varias funciones, alcoholes, ácidos, ésteres, y alcanos. La siguiente región, entre 700 y 900 cm^{-1} indica la presencia de grupos ácido, y de cadenas de tres carbonos, y como se puede observar en el gráfico B.1, es mas pronunciado para el TP tanto por ser un éster propiónico como por tener el mayor contenido de ácido del grupo.

Para el caso de ésteres mixtos las cuatro primeras zonas son las mismas de los ésteres simples, pero las siguientes cambian. La quinta región para los ésteres mixtos (1600 - 1700 cm^{-1}) es característica de los aromáticos monosustituidos, la siguiente, al igual que en los ésteres simples, corresponde a alcoholes, ácidos, ésteres, alcanos y en este caso a la presencia de grupos aromáticos. Y finalmente la séptima, entre 700 y 800 cm^{-1} también es característica de los aromáticos monosustituidos.

También se realizaron pruebas de RMN de carbono, que se presentan en el anexo C. Se puede observar que, como en el caso de los espectros infrarojo, las formas son similares para ésteres simples y mixtos. Las bandas que se presentan están en los intervalos 5-25 ppm,

características de los enlaces carbono-carbono tanto primarios como secundarios y terciarios, entre 55-65 ppm están las bandas correspondientes a carbonos enlazados con oxígeno en enlace simple, que en este caso corresponen a los grupos hidroxilo que no reaccionaron. Entre 165 y 175 ppm están las bandas correspondientes a los carbonos en enlace éster y en 180 ppm los carbonos en gupo ácido. Adicionalmente para los ésteres mixtos se tienen bandas entre 125 y 135 ppm que corresponden a los carbonos con dobles enlaces de los grupos aromáticos.

Los espectros de infrarojo y RMN evidencian que los productos contienen los ésteres que se buscó obtener en la etapa de reacciones, pero también muestran la presencia de grupos hidroxilo, que pueden inflenciar el desempeño de estas sustancias en la plastificación con PVC que es la siguinte etapa del estudio. Debido a las condiciones presentadas en la purificación del MRP y en la reacción del MASP y del MASB, estos trés ésteres fueron descartados para la prueba de compatibilidad con PVC; el restante grupo de once ésteres, cuatro simples y siete mixtos, se utilizaron para la prueba de plastificación.

3.2. Fabricación de películas

3.2.1. Materiales y métodos

Materiales y equipos

Para la fabricación de películas se usaron: PVC-450 de Mexichem-resinas Colombia S.A. (Cartagena, Colombia), una mezcla de estearatos de zinc y calcio (Polystab ZC-600) de Carboquímica S.A. (Bogotá Colombia) como estabilizante, y ácido esteárico grado técnico, también de Carboquimica S.A., como lubricante. Las películas fueron fabricadas en un molino de rodillos Polymix 150P Schwabenthan (Berlín, Alemania).

Procedimiento experimental

La capacidad de generar películas con PVC de los once ésteres de glicerol, fue probada usando las formulaciones presentadas en la tabla 3.6. Esta prueba también se realizó con glicerol y con el intermedio monobenzoato de glicerilo después de ser purificado, como blancos para ver el comportamiento de las materias primas no esterificadas. Las cantidades correspondientes se pesaron y luego se realizó la mezcla durante 5 minutos, la masa resultante se pasó al molino, donde se usó un tiempo de generación de película de 5 minutos con una temperatura de los rodillos de 150°C, ajustando su separación en 0.5 mm. Esta prueba, también se realizó con tres plastificantes de referencia, bis 2-etilhexil ftalato - DEHP (Di-octil phtalato-DOP), Acetil-tri isobutil citrato (ATisoBC) ambos de Carboquímica S.A. (Bogotá, Colombia), y Acetil-tri butil citrato (ATBC) de Scandiflex (Sao Paulo, Brasil), para tener

una referencia del comportamiento de plastificantes comerciales.

Tabla 3.6. Formulaciones utilizadas para la fabricación de películas.

Componente	40 PHR	Composición equivalente (% en peso)	70 PHR	Composición equivalente (% en peso)	100 PHR	Composición equivalente (% en peso)
PVC	100	70.32	100	58.67	100	49.45
Plastificante	**40**	28.12	**70**	40.65	**100**	49.45
Estabilizante	2	1.42	2	1.16	2	0.98
Lubricante	0.2	0.14	0.2	0.11	0.2	0.10

3.2.2. Resultados y discusión

Del grupo completo de trece sustancias probadas, no generaron películas las siguientes:

- Glicerol: No genera película, aunque la mezcla con el PVC es homogénea, el producto es quebradizo.
- Monobenzoato de glicerilo: Genera película a 40 PHR y a 70 PHR. Sin embargo a 70 PHR se produce exudación excesiva.
- M12HEP y M12HEB: No generan película, la mezcla con PVC es homogénea y no se aprecia separación de fases. El aspecto de los productos es el de un aceite vegetal sólido.

Como primer resultado, nueve ésteres de glicerol tienen una capacidad plastificante estable en el intervalo 40 a 100 PHR, pues las películas producidas tienen una apariencia clara sin puntos y sin burbujas, mostrando flexibilidad sin quiebres. A excepción del MB2EH a 70 y 100 PHR y del TP a 100 PHR las películas no presentaron exudación durante su almacenamiento. Teniendo en cuenta la teoría del gel y la aproximación empírica de Moorshead, los ésteres simples del glicerol solo cuentan con los grupos carbonilos como puntos polarizables que generan atracción con el PVC, así que la generación de películas indica cualitativamente, como se plantéo en la hipótesis, que los grupos carbonilo de los ésteres de glicerol son capaces de generar la atracción necesaria con las cadenas de PVC para lograr una mezcla plastificada estable. Teniendo en cuenta la teoría del volumen libre, tanto las cadenas alifáticas en los ésteres simples, además del grupo aromático en los ésteres mixtos, deben ser los responsables de la separación de las cadenas del polímero en la mezcla, completando el efecto plastificante.

El glicerol no se extrae de la mezcla con PVC, lo que indica que los grupos hidroxilo también generan una interacción con el polímero, posiblemente una atracción entre el carbono enlazado al cloro en el PVC con los electrónes libres del oxígeno de los grupos hidroxilo del glicerol, o a la atracción del protón de estos por el cloro que es altamente electronegativo. Sin embargo, debido a la ausencia de grupos que puedan separar las cadenas del polímero no se observó el efecto plastificante. Esto es importante en tanto que la presencia de grupos hidroxilo libres en los ésteres no implica necesariamente que haya una incompatibilidad con el polímero, y que probablemente se tendrá un efecto de atracción.

Un efecto contrario se presenta con los ésteres M12HEP y M12HEB, que tienen tres grupos carbonilo y un grupo hidroxilo sobre el redical del ácido graso para generar la atracción con el PVC y, adicionalmente cuentan con las cadenas alifáticas que podrían generar la separación de las cadenas del PVC y completar el efecto plastificante. Sin embargo, estos ésteres no generaron películas.

Podría pensarse que la no generación de película de los ésteres derivados del ácido 12-hidroxiesteárico se explica en su alto peso molecular, 486 y 514 respectivamente, que es alto comparado con el de los plastificantes comerciales probados, 390 y 402; sin embargo, otros grupos de plastificantes del PVC como los citratos, los epoxidos, los adipatos y los ésteres del pentaeritritol pueden llegar a pesos moleculares de 514, 1000, 510 y 820 respectivamente [14]. Que la mezcla entre el PVC y los ésteres 12-hidroxiesteáricos sea homogénea, sin presentarse lixiviación, indica que los tres grupos carbonilo son suficientes para que un éster del glicerol mantenga una unión estable con el polímero; así que el segundo efecto necesario para la plastificación, la separación de cadenas, es el efecto que influye en la no generación de películas por parte de los ésteres mixtos grasos. Puede concluirse que la cadena de un ácido graso genera el rompimiento de más enlaces polímero-polímero de los que son necesarios para mantener la estructura plastificada, en otras palabras, los ésteres de glicerol derivados de ácidos grasos generan un volumen libre mayor al necesario para la plastificación del PVC.

3.3. Pruebas de desempeño

Que un éster sea compatible con el PVC no es suficiente para establecer que el será un buen plastificante. Para ello se evaluó el desempeño por medio de pruebas aplicadas a las películas fabricadas en las tres formulaciones mencionadas en la tabla 3.6. Para realizar comparaciones respecto al desempeño aceptado en productos comerciales, se realizaron las mismas pruebas bajo las mismas condiciones a películas fabricadas con los tres plastificantes de referencia, DEHP, ATBC y ATisoBC. El DEHP fue seleccionado por ser el plastificante (ftalato) más utilizado en el mercado, y el ATBC y ATiosBC, por ser los dos citratos con mayor mercado, y porque actualmente se utilizan como sustitutos de los ftalatos, principalmetene en aplicaciones médicas y de contacto con alimentos.

Las 36 películas obtenidas fueron caracterizadas y luego sometidas a las seis pruebas de desempeño, cuyo significado se presenta a continuación:

- Dureza, como el primer indicativo de la eficiencia de plastificación, a menor dureza el plastificante es mejor.
- Módulo elástico, como el segundo indicativo de la eficiencia de plastificación, a menor modulo de Young, mejor plastificación.
- Extracción con aceite vegetal (1) y extracción con agua jabonosa (2), para determinar la extracción del plastificante al estar en contacto con sustancias de uso general.
- Compatibilidad en condiciones de humedad, como indicativo de compatibilidad y del comportamiento en condiciones de almacenamiento.
- Estabilidad térmica estática, como indicativo de la estabilidad del material cuando se somete a altas temperaturas, que es el caso en toda la maquinaria que procesa los productos finales.

3.3.1. Materiales y métodos

Las películas necesarias para esta parte del estudio se fabricaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.2. Para observar la morfología de las películas, se analizaron con microscopía electrónica de barrido tanto en superficie como de la fractura hecha tras solidificar las muestras en nitrógeno líquido, el equipo utilizado fue un microscopio Quanta 200 de FEI (Hilsboro - Estados Unidos). Se realizó la calorimetría diferencial de barrido DSC de las películas, para determinar la temperatura de transición vitrea, en un equipo modelo 2910 de TA Instruments (New Castle - Estados Unidos) partiendo de 25°C y disminuyendo la temperatura con una rapidez de 1°C por minuto hasta -60°C.

Para las prueba de dureza se requieren probetas prensadas de 6 milímetros de espesor que se produjeron cortando 13 círculos de 6 cm de diámetro de las películas. Los trozos obtenidos fueron introducidos en un molde que se ubicó en una prensa Polystat 200T de Schwabenthan (Berlín, Alemania); en donde se hizó un precalentamiento hasta 150°C por un tiempo de 3 minutos. Transcurrido este tiempo, se aumentó lentamente la presión hasta alcanzar 20 MPa, condición en la que se suspenció el calentamiento y se permitió el ingreso de agua de enfriamiento. Las probetas fueron retiradas una vez se llegó a los 30°C, después de reducir la presión. La medición de dureza se realizó siguiendo la norma ASTM D2240-05[139], con un durómetro Elcometer (Manchester, Inglaterra) con punta tipo A, tomando 10 puntos en cada probeta.

Las pruebas mecánicas se realizaron siguiendo la norma ASTM D-0882-09[140], en un equipo Autograph AS-15 de Shimadzu (Kioto, Japón). De cada película se tomaron cinco especímenes cortados de acuerdo con la norma ASTM D-6287-09[141] (12 cm de longitud, 8 cm disponibles para la prueba, sección transversal de 5 mm x 0.5 mm). Los ensayos se realizaron a condiciones ambiente, 20°C y 75 % de humedad relativa, en promedio.

Para las pruebas de extracción en medios químicos se siguió la norma ASTM D-1239-07[142]; se usó aceite de soya comestible proveniente de Grasco Group (Bogotá, Colombia), y una solución de estearato de sodio al 0,55 % en agua. Este jabón fue fabricado a partir de hidróxido de sodio analítico de Merck (Darmstadt, Alemania), y de ácido esteárico triple prensado de Symex (Melbourne, Australia). De cada película fueron tomados cuatro especímenes para realizar el seguimiento del peso de las muestras a 3, 6, 12 y 24 horas. Se utilizó una proporción de 8 ml de agente de extracción por cada cm^2 de muestra. El líquido de extracción fue acondicionado durante 24 horas a la temperatura del ensayo, 23°C. El espécimen fue pesado y posteriormente sumergido en el líquido, el recipiente fue ubicado en un horno LDO-080N Labtech (East Sussex, Reino Unido), y fue mantenido allí durante el tiempo correspondiente a la prueba. En el caso de la extracción con agua jabonosa, una vez retirada la muestra del recipiente se permitió un tiempo de secado de 24 horas en condiciones ambientales antes de tomar el peso, para evitar la interferencia del agua absorbida por la película.

La prueba de compatibilidad bajo condiciones de humedad se realizó teniendo en cuenta la norma ASTM D-2383-09[143]. Cada espécimen de película de 5 x 5 cm se pesó y luego se fijo a un dispositivo ubicado en la tapa de un recipiente que contenía 100 mL de agua destilada, de tal forma que la probeta quedara suspendida y no tocara la superficie del líquido. Los recipientes se introdujeron en un horno SG96-04 411 Gallenkamp (Loughborough, Reino Unido), a una temperatura de 80°C, que fue mantenida durante todo el ensayo. Cumplidos los tiempos de 1, 3, 7, 10 y 14 días se realizó una inspección cualitativa de la muestra y en el último día se determinó el peso de cada probeta.

La prueba de estabilidad térmica se realizó siguiendo la norma ASTM D 2115-04[144], en una estufa Metrastat (Düsseldorf, Alemania) que fue estabilizada a 180°C, y ajustada para ensayos de una hora de duración. Las muestras utilizadas fueron de 25 x 2.5 x 0.05 cm.

Además de las comparaciones que pueden hacerse para cada prueba, para ver los resultados de manera global se usó una normalización a través de la variable *porcentaje de desempeño*, calculada seleccionando para un mismo PHR el mayor y el menor valor correspondiente a cada prueba de desempeño. Para las pruebas de extracción, dureza, compatibilidad en condiciones de humedad (apariencia y pérdida de peso) y módulo elástico se utilizó la ecuación 3.3, y la ecuación 3.4 para la prueba de estabilidad térmica (tiempo de quemado).

$$porcentaje\ de\ desempeñoen\ la\ prueba = \left(1 - \frac{resultado\ en\ la\ prueba - menor\ valor\ del\ grupo}{mayor\ valor\ del\ grupo - menor\ valor\ del\ grupo}\right) \tag{3.3}$$

$$porcentaje\ de\ desempeño\ en\ la\ prueba = \left(\frac{resultado\ en\ la\ prueba - menor\ valor\ del\ grupo}{mayor\ valor\ del\ grupo - menor\ valor\ del\ grupo}\right) \tag{3.4}$$

Los porcentajes de desempeño se usaron para realizar una normalización interna de los resultados y así generar gráficos de radar para visualizar el desempeño de cada plastificante.

3.3.2. Resultados y discusión

En las fotografías SEM (anexo D) puede observarse la superficie de las películas es homogénea con excepción del MB2EH. En cuanto a la apariencia del corte, que indica la homogeneidad de la estructura, tanto los ésteres simples como los mixtos presentan una morfología de ondas y escamas que también presentan los ésteres comerciales. El MB2EH, en las tres películas con los tres PHR muestra una apariencia grumosa, lo cual indica que este producto no tiene una buena compatibilidad con el PVC, generando una mezcla no homogénea; este efecto influencia notablemente el desempeño de este éster como se verá más adelante.

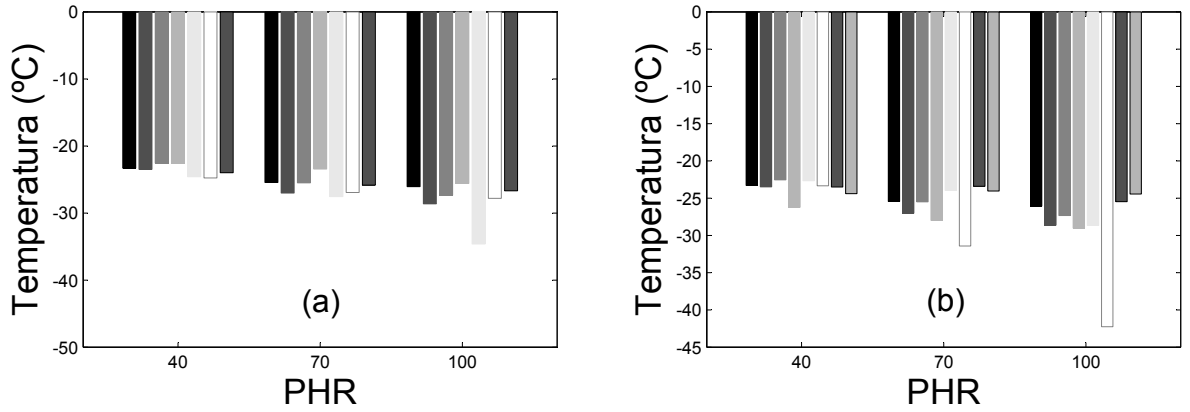
Los resultados de la evaluación de la temperatura de transición vítrea (T_G) por medio de calorímetria diferencial de barrido se presentan en la figura 3.3.Con base en los datos obtenidos, es posible afirmar que estos plastificantes pueden utilizarse en aplicaciones a bajas temperaturas, hasta -20°C.

Dureza

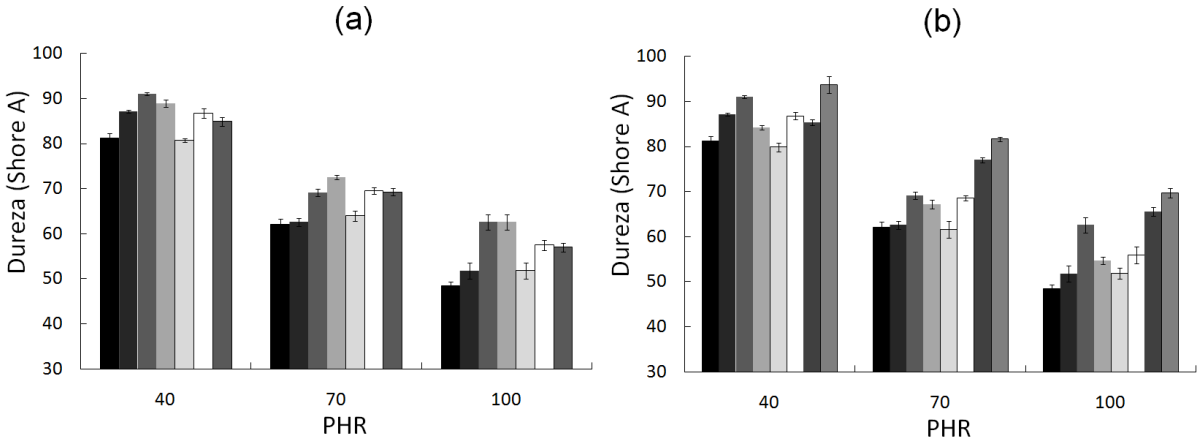
Los resultados de las mediciones de dureza, la prueba más importante desde el punto de vista industrial[5], se presentan en la figura 3.4.

Como se esperaba, la dureza disminuye con el aumento en la proporción de plastificante. A excepción del MB2EH todos los intervalos de dureza obtenidos son aceptables para aplicaciones comerciales en productos flexibles y semirígidos, que demandan una dureza Shore A entre 50 y 90 [16]. El orden de los resultados para los tres productos comerciales es el mismo para los tres PHR, el DEHP tiene siempre la menor dureza, seguido del ATBC y con mayor dureza el ATisoBC. Para los ésteres simples la tendencia para la dureza, para las tres formulaciones probadas, tiene un mínimo con el TB que tiene el menor valor del grupo. La

[5]Según entrevistas con personal del Departamento de Investigación y Desarrollo de Carboquímica S.A.



(a) Plastificantes comerciales y ésteres simples: DEHP (■), ATBC (■), ATisoBC (■), TP (■), TB (■), TisoB (□), TisoV (■).
(b) Plastificantes comerciales y ésteres mixtos: DEHP (■), ATBC (■), ATisoBC (■), MBP (■), MBB (■), MBisoB (□), MBisoV (■), MB2EH (■).
Figura 3.3. Temperatura de transición vítrea de los plastificantes.



(a) Plastificantes comerciales y ésteres simples: DEHP (■), ATBC (■), ATisoBC (■), TP (■), TB (■), TisoB (□), TisoV (■).
(b) Plastificantes comerciales y ésteres mixtos: DEHP (■), ATBC (■), ATisoBC (■), MBP (■), MBB (■), MBisoB (□), MBisoV (■), MB2EH (■).
Figura 3.4. Resultados de la prueba de dureza.

diferencia entre el TP y el TB puede explicarse en que a medida que aumenta la longitud de cadena se presenta mayor bloqueo entre los sitios de atracción polímero-polímero, generando

una plastificación más eficiente. Los resultados del TisoB y el TisoV, con durezas más altas, indican que contrario al comportamiento de otras familias de plastificantes, la ramificación produce un efecto contrario sobre la plastificación [14], es decir, el efecto de producción de volumen libre no genera una mejor plastificación en este caso. Esto puede explicarse con el hecho de que las cadenas de carbono utilizadas en este estudio son pequeñas comparadas con las de los plastificantes comunes que son mayores a seis carbonos, así que al introducir una ramificación, el número de enlaces polímero-polímero que bloquea el plastificante es menor al que puede bloquear el éster de cadena lineal. La menor dureza presentada por el TB puede ser un indicativo de que para este tipo de ésteres, la cadena lineal de cuatro carbonos presenta el mejor balance entre los dos efectos que permiten la plastificación: la compatibilidad y la separación de las cadenas del polímero.

En el caso de los ésteres mixtos se repite el mínimo de dureza para el éster de cadena lineal de cuatro carbonos. El MBP tiene mayor dureza que el MBB, lo cual, como en el caso de los ésteres simples, se explica con el bloqueo de los enlaces polímero-polímero. A partir del MBisoB la dureza aumenta con el peso molecular de la cadena proveniente del ácido, lo cual puede explicarse con la teoría de plastificación del gel: la estructura de los ésteres del glicerol puede esquematizarse como una "T" (figura 3.5(c)), y a medida que las cadenas provenientes de los ácidos aumentan su tamaño, la movilidad dentro de la red polimérica se dificulta pues uno de los brazos de la estructura dificultará la ubicación del plastificante en monocapas, hecho que no ocurre en los ftalatos que tienen una estructura que se puede ubicar de dos formas en la red polimérica (figura 3.5(a y b)): una con el anillo aromático de un lado y las cadenas alifáticas del otro, y la otra con el anillo aromático en el centro, y a ambos lados una cadena alifática, así que en estos ésteres el aumento de la longitud de cadena no dificulta su movilidad pues es fácil la formación de monocapas. La dificultad que tienen los ésteres de glicerol para plastificar el PVC al aumentar el tamaño de la cadena proveniente del ácido dificulta el equilibrio dinámico en los procesos de solvatación y desolvatación, disminuyendo la acción plastificante. Este efecto también podría explicar por qué los ésteres grasos del glicerol no generaron películas.

Para ver de manera mas directa la diferencia entre los plastificantes se utiliza el factor de sustitución, un criterio muy utilizado en la industria para establecer los PHR necesarios para alcanzar una dureza similar a la de un plastificante de referencia. Este factor que se calcula con la ecuación 3.5.

$$Factor\ de\ sustitución = \left(\frac{PHR\ del\ plastificante\ a\ dureza\ x}{PHR\ del\ plastificante\ de\ referencia\ a\ dureza\ x}\right) \tag{3.5}$$

En este caso el análisis se hizo tomando al DEHP como plastificante de referencia haciendo la comparación con valores de dureza Shore A de 60, 70 y 80, y los resultados se presentan en la figura 3.6. El DEHP, por ser la referencia, tiene un valor de 1 y muy cerca de él se

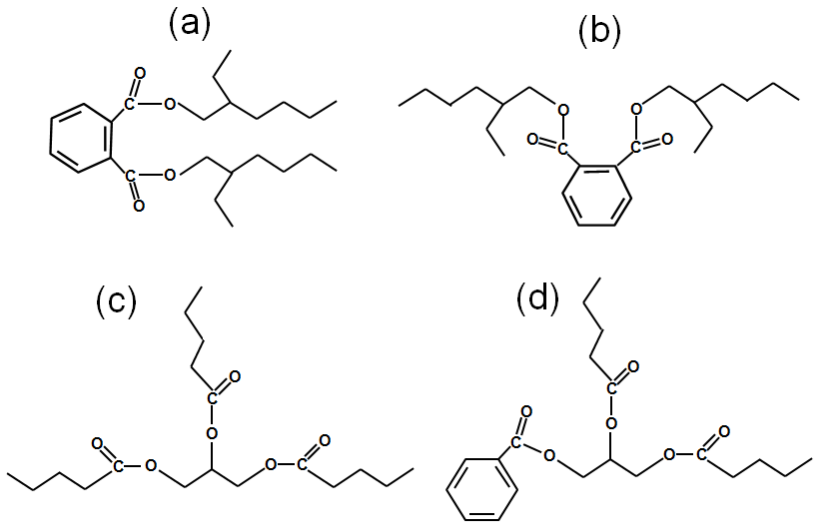
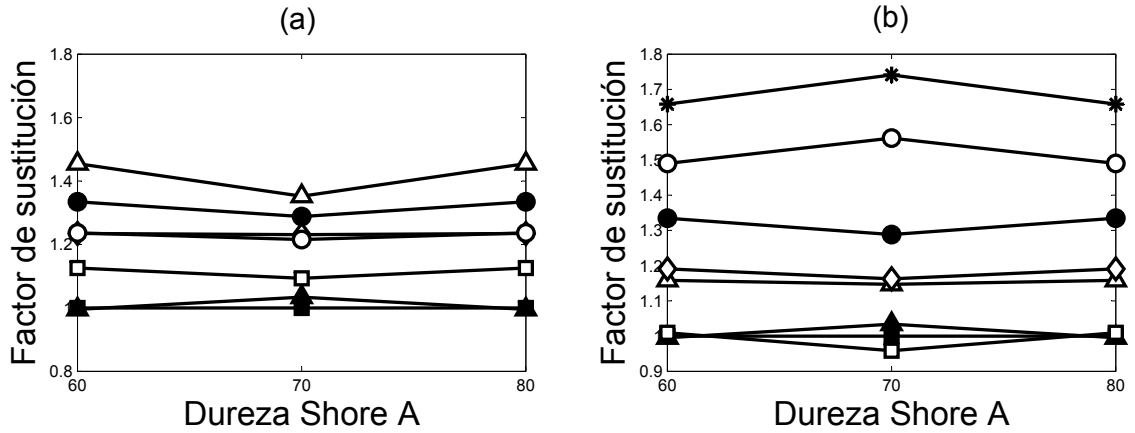


Figura 3.5. Estructuras simplificadas del DEHP (a y b), de un éster simple del glicerol (c) y de un éster mixto del glicerol (d)

ubica el ATBC, de tal forma que estos plastificantes tienen una eficiencia similar. El factor de sustitución del ATisoBC es cercano a 1.3, lo que significa que para alcanzar la misma dureza que el DEHP se debe usar un 30 % mas de plastificante, y por lo tanto, es 30 % menos eficiente que los otros dos comerciales.

El factor de sustitución para los ésteres simples está entre 1.1 y 1.45, es decir que no son tan eficientes para plastificar el PVC como el DEHP. Se debe resaltar que la adición del grupo aromático a la estructura del éster de glicerol mejora la plastificación, pues el factor de sustitución es menor para los ésteres mixtos respecto a sus correspondientes ésteres simples; así, entre los ésteres propionicos el factor se reduce un 30 %, 10 % para los butanoatos y 5 % para los isobutanoatos. Solo para el caso del los isovaleratos el éster simple es más eficiente, con un factor de sustitución 25 % mayor que el éster mixto. Estos resultados indican que, según la teoría del volumen libre, la función aromática añade volumen libre a la mezcla, mejorando la plastificación.

Finalmente, teniendo en cuenta que el ATisoBC es un plastificante comercial usado en formulaciones de aplicación médica y de contacto con alimentos, se puede afirmar que los ésteres de glicerol que tienen un factor de sustitución menor al de dicho éster (1.3), tienen un mejor potencial de comercialización que aquellos con un valor mayor.

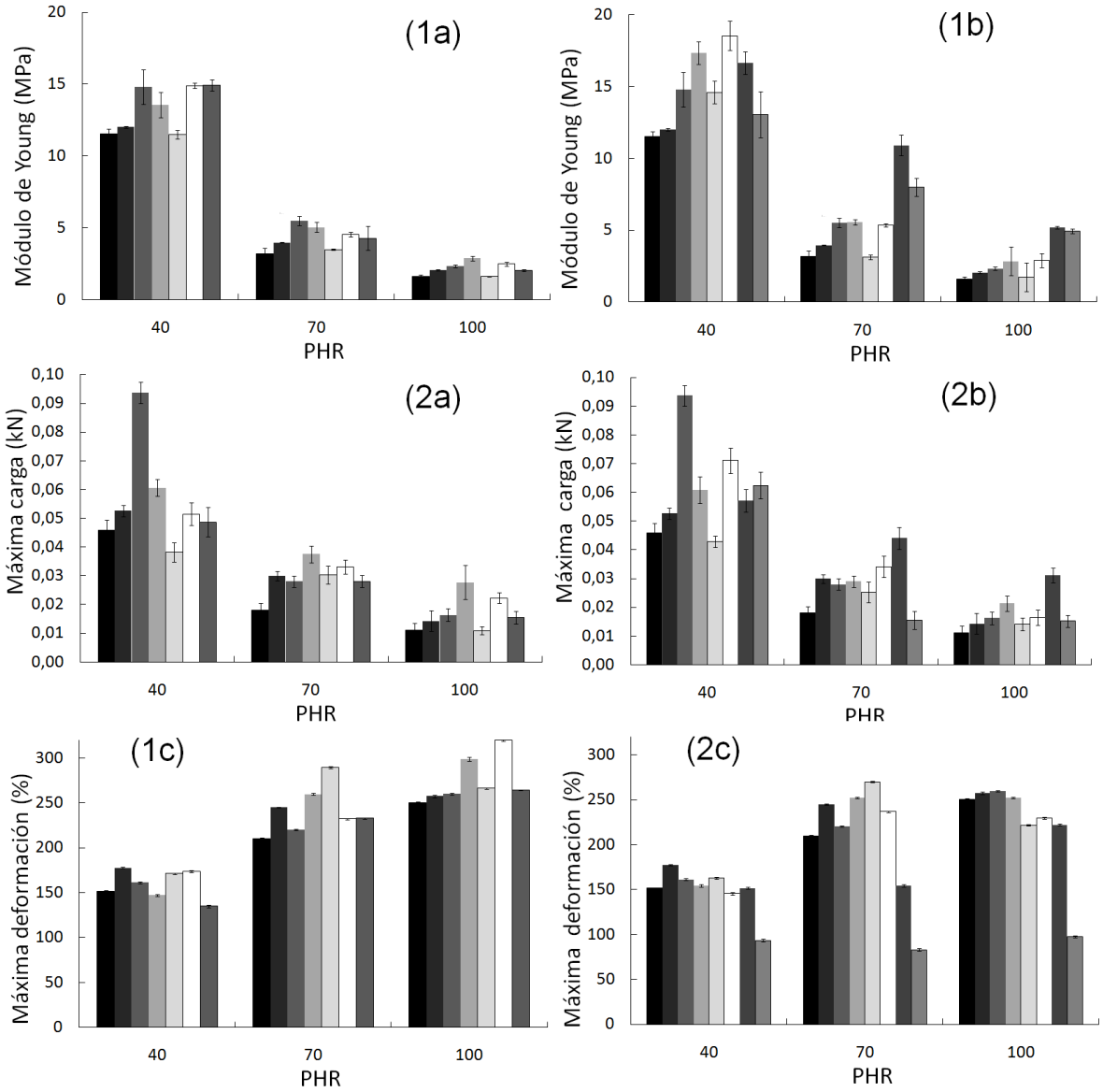


(a) Plastificantes comerciales y ésteres simples: DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), TP (△), TB (□), TisoB (◇), TisoV (○).
(b) Plastificantes comerciales y ésteres mixtos: DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), MBP (△), MBB (□), MBisoB (◇), MBisoV (○), MB2EH (✳).
Figura 3.6. Factor de sustitución para los plastificantes.

Propiedades mecánicas

El mñodulo elástico es otro indicador de los cambios que induce un plastificante en un polímero [14]. Los resultados de las pruebas mecánicas aplicadas se presentan en la figura 3.7. El módulo de Young disminuye con el incremento en la longitud de cadena para una misma familia de plastificantes [145, 146], pues los plastificantes mas cortos no separan completamente las cadenas del polímero y permiten mayor asociación entre las cadenas del PVC. En el caso de los ésteres de glicerol este efecto no puede apreciarse completamente, solo a 40 PHR para los simples y a 70 PHR para los mixtos, pero en general los resultados se están muy cercanos entre sí por lo que considerando el error experimental, no puede hacerse un análisis concluyente. Los ésteres de glicerol están en el intervalo de desempeño del DEHP y de los citratos, para el módulo de Young y la máxima carga, pero tienen una mayor deformación máxima. La disminución del módulo elástico con el aumento en la concentración del plastificante muestra que en el intervalo de trabajo estos ésteres no presentan el fenómeno de antiplastificación.

Un efecto que si es apreciable, es que el modulo de young de los ésteres mixtos es mayor que la del correspondiente éster simple, y teniendo en cuenta que se ha demostrado que la adición de plastificantes polarizables aumenta el módulo elástico en mezclas plastificadas [145, 146], entonces es claro que el mejoramiento del desempeño por la adición del grupo aromático en la estructura del gliceril-éster se debe a la polarizabilidad del anillo arómatico, que induce una mayor atracción entre plastificante y las cadenas del PVC, aportando una mayor compatibilidad que la del éster simple. Para reforzar esta idea, otros estudios [145, 146]



1. Módulo de Young 2.máxima carga 3. máxima deformación
(a) Plastificantes comerciales y ésteres simples: DEHP (■), ATBC (■), ATisoBC (■), TP (■), TB (■), TisoB (□), TisoV (■).
(b) Plastificantes comerciales y ésteres mixtos: DEHP (■), ATBC (■), ATisoBC (■), MBP (■), MBB (■), MBisoB (□), MBisoV (■), MB2EH (■).
Figura 3.7. Resultados de las propiedades mecánicas

establecen que el mencionado efecto de aumento en el módulo de young con la polarización, no induce cambios significativos en la elongación , y como se aprecia en la figura 3.7 a 40 y

70 PHR la máxima deformación entre ésteres simples y mixtos es prácticamente igual; la diferencia se encuentra a 100 PHR, pero esta diferencia se debe a que en la formación de películas se presenta vaporización del plastificante, y esta es mayor a mayor proporción de éster; dicha vaporización genera burbujas microscópicas que influyen en el punto de máxima deformación, generando una ruptura prematura en algunos casos.

Extracciones: pérdida de peso en aceite vegetal y en agua jabonosa y compatibilidad en condiciones de humedad

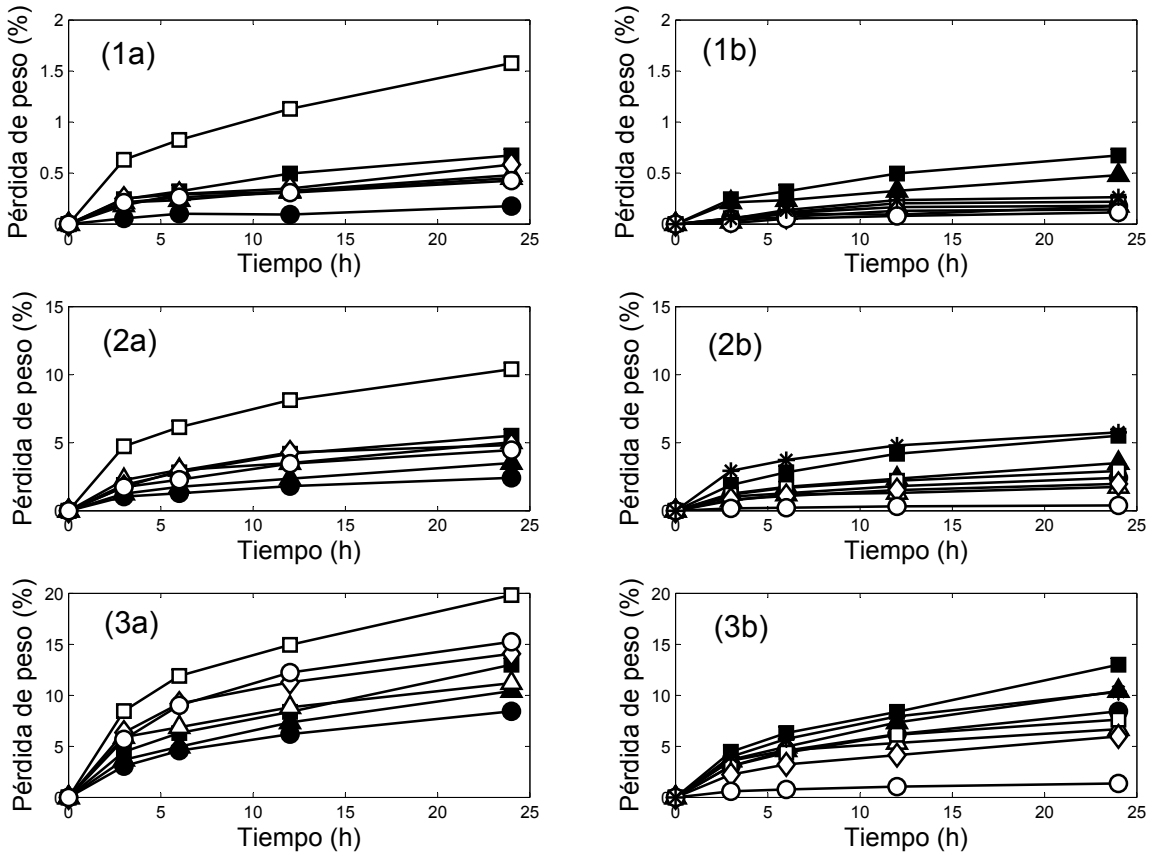
Los resultados de las pruebas de extracción con aceite y agua jabonosa se presentan en las figuras 3.8 y 3.9 respectivamente. En las dos pruebas se observa el mismo comportamiento general, y en todas ellas no se alcanzó la extracción máxima.

La resistencia a la extracción con aceite vegetal del DEHP es mayor que la de los citratos, y en general, los ésteres del glicerol están entre esas dos o incluso tienen una pérdida menor. A 40 PHR la pérdida de peso es de máximo 1.6 % para los ésteres simples y de 0.3 % para los mixtos, a 70 PHR es máximo 10 % y 6 % respectivamente y a 100 PHR 20 % y 8 %. A 40 y 70 PHR la pérdida de los ésteres simples es similar a la de los citratos y la de los mixtos es similar a la del DEHP y a 100 PHR la pérdida de peso de los ésteres simples se ubica entre 10 y 15 %, con una máxima de 20 % para el TB, mientras que los ésteres mixtos pierden máximo 8 %. A este mismo PHR, los ésteres simples tienden a tener mayor pérdida que los plastificantes comerciales, mientras que los mixtos tienen una pérdida menor que estos.

De acuerdo con lo anterior los ésteres mixtos tienen una pérdida de peso menor que la de los plastificantes comerciales y la de los respectivos ésteres simples. Para explicar este comportamiento, se realizaron pruebas de solubilidad de los ésteres en el aceite vegetal utilizado[6], encontrándose solubilidad total con los simples y parcial con los mixtos y con los plastificantes comerciales. Entonces, parte de la extracción del DEHP y de los citratos puede atribuirse a que son solubles en el solvente utilizado.

Para la prueba de extracción en agua jabonosa los resultados son diferentes: en los plastificantes comerciales la pérdida de peso es inferior a 0.2 % en las tres proporciones evaluadas. Para los ésteres simples la extracción es menor al 10 % mientras que para los mixtos es máximo 5 %, y a mayor PHR se presenta mayor pérdida de peso. A 40 PHR el TP no tiene pérdida de peso, el TB y el TisoB tienen el mismo comportamiento con una pérdida de peso de 0.3 % , y el TisoV pierde 1.1 % , mientras que los ésteres mixtos no tienen pérdida apreciable. A 70 PHR El TP, el TisoB y el TisoV se agrupan alrededor de una pérdida de 3 % , y los ésteres mixtos pierden máximo 2 % . A 100 PHR los ésteres simples tienen una

[6]Según pruebas de laboratorio efectuadas con 3 mililitros de éster y 3 mililitros de aceite, con inspecciones diarias durante siete dias.



1. 40PHR 2. 70 PHR 3. 100 PHR

(a) Plastificantes comerciales y ésteres simples: DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), TP (△), TB (□), TisoB (◇), TisoV (○).

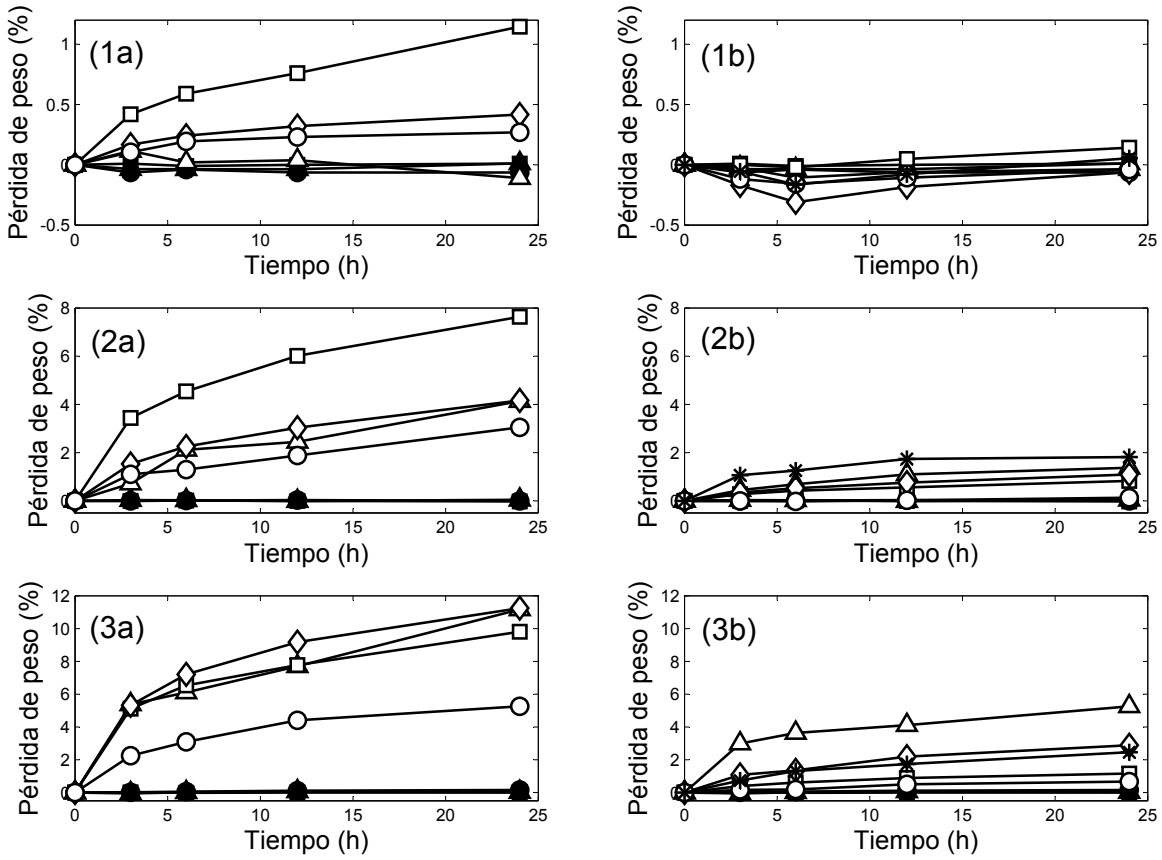
(b) Plastificantes comerciales y ésteres mixtos: DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), MBP (△), MBB (□), MBisoB (◇), MBisoV (○), MB2EH (✳).

Figura 3.8. Pérdida de peso en la prueba de extracción con aceite vegetal.

pérdida cercana al 10 % y los ésteres mixtos cercana al 5 % .

El comportamiento observado en la prueba de extracción en agua jabonosa coincide con el de la prueba de compatibilidad en condiciones de humedad, que se presenta en la figura 3.10 [7]. Los productos comerciales tienen una pérdida de peso muy baja mientras que los

[7]El primer resultado de la prueba es la pérdia de peso y el segundo es la apariencia, , que fue aceptable para la mayoría de las probetas a excepción del TP a 100 PHR y del MB2EH a 70 y 100 PHR, en las que se observaron gotas de plastificante en la superficie a partir del primer día de la prueba, lo cual era de esperarse considerando que estas películas presentaban exhudación durante el almacenamiento, lo que demuestra incompatibilidad.



1. 40PHR 2. 70 PHR 3. 100 PHR

(a) Plastificantes comerciales y ésteres simples: DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), TP (△), TB (□), TisoB (◇), TisoV (○).

(b) Plastificantes comerciales y ésteres mixtos: DEHP (■), ATBC (▲), ATisoBC (●), MBP (△), MBB (□), MBisoB (◇), MBisoV (○), MB2EH (✳).

Figura 3.9. Pérdida de peso en la prueba de extracción con agua jabonosa.

ésteres simples tienen una pérdida, de 9 a 33 % , y los mixtos, con un resultado intermedio, pierden entre 1 y 5 % . EL TP es el éster que presenta mayor extracción, más del 60 % del plastificante durante los 14 días de la prueba, A pesar de esto, las películas fabricadas con este éster conservaron la flexibilidad después de la prueba, lo cual es un indicador de que este éster puede usarse en proporciones menores a 40 PHR para lograr el efecto plastificante. La pérdida de peso en la prueba de compatibilidad en condiciones de humedad también es apreciable en los otros tres ésteres simples que, aunque tienen una pérdida menor a la del TP, se extraen de manera importante perdiendo entre el 30 y el 40 % del plastificante.

Parte de la diferencia entre el comportamiento de los ésteres de glicerol en la prueba de

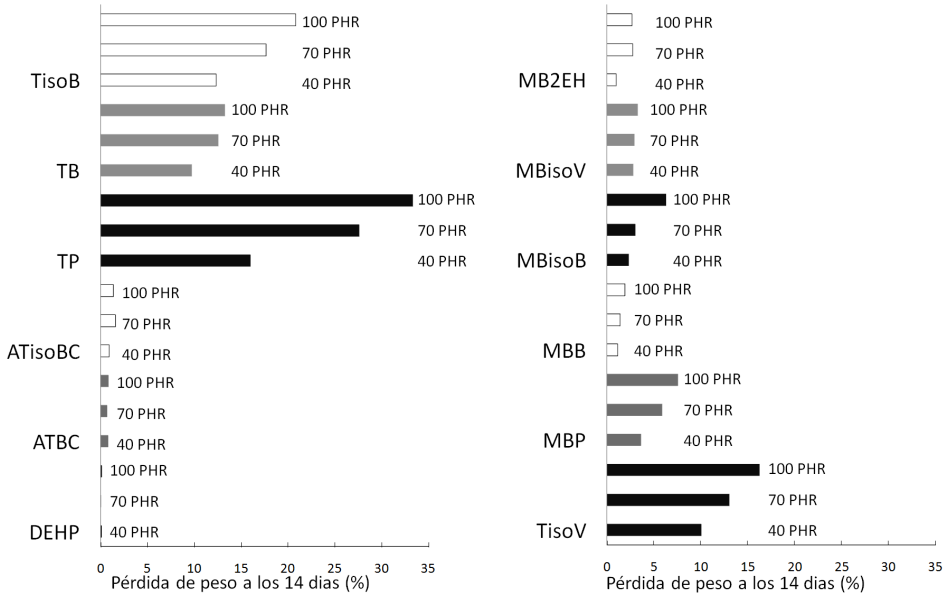


Figura 3.10. Pérdida de peso en la prueba de compatibilidad en condiciones de humedad.

compatibilidad en condiciones de humedad, está en la volatilidad, factor limitante en el uso de plastificantes, prefiriéndose el uso de sustancias de baja volatilidad aunque esta vaya acompañada de otros efectos que dificultan la procesabilidad de la mezcla [16]. La volatilidad de los ésteres simples es alta en comparación con la de los mixtos (tabla 3.5), así que en condiciones de alta temperatura como los de la prueba en cuestión, un éster simple tenderá a extraerse más fácilmente del polímero que su correspondiente éster mixto, lo cual explica los resultados presentados en la figura 3.10. Sin embargo, los mixtos tienen una volatilidad similar a la de los ésteres comerciales, que tienen una pérdida de peso menor; entonces, el otro factor que influye en la extracción es la compatibilidad entre los ésteres y el PVC.

Las tres pruebas de extracción presentadas son indicativos directos de la compatibilidad entre los plastificantes y el PVC, siendo la pérdida de peso en condiciones de humedad la más concluyente, pues en esta prueba la película no esta sumergida en un solvente y la extracción del plastificante es debida a su baja atracción con el polímero. Sin embargo, ya que la prueba se hace a una temperatura alta, la influencia de la volatilidad es evidente. Así, para tener el panorama completo de la compatibilidad deben analizarse en conjunto las tres pruebas de resistencia a extracción. Cuando la película se sumerge en un solvente la pérdida de peso está influenciada por la solubilidad del plastificante en el solvente y por la difusividad de éste último a través de la matriz plastificada, que entre diferentes ésteres, es menor si el plastificante es más compatible con el polímero y si tiene un mayor peso molecular.

Para todos los ésteres del glicerol la compatibilidad se debe a la presencia de tres grupos carbonilo, que como se mecionó anteriormente, son suficientes para lograr la unión con el

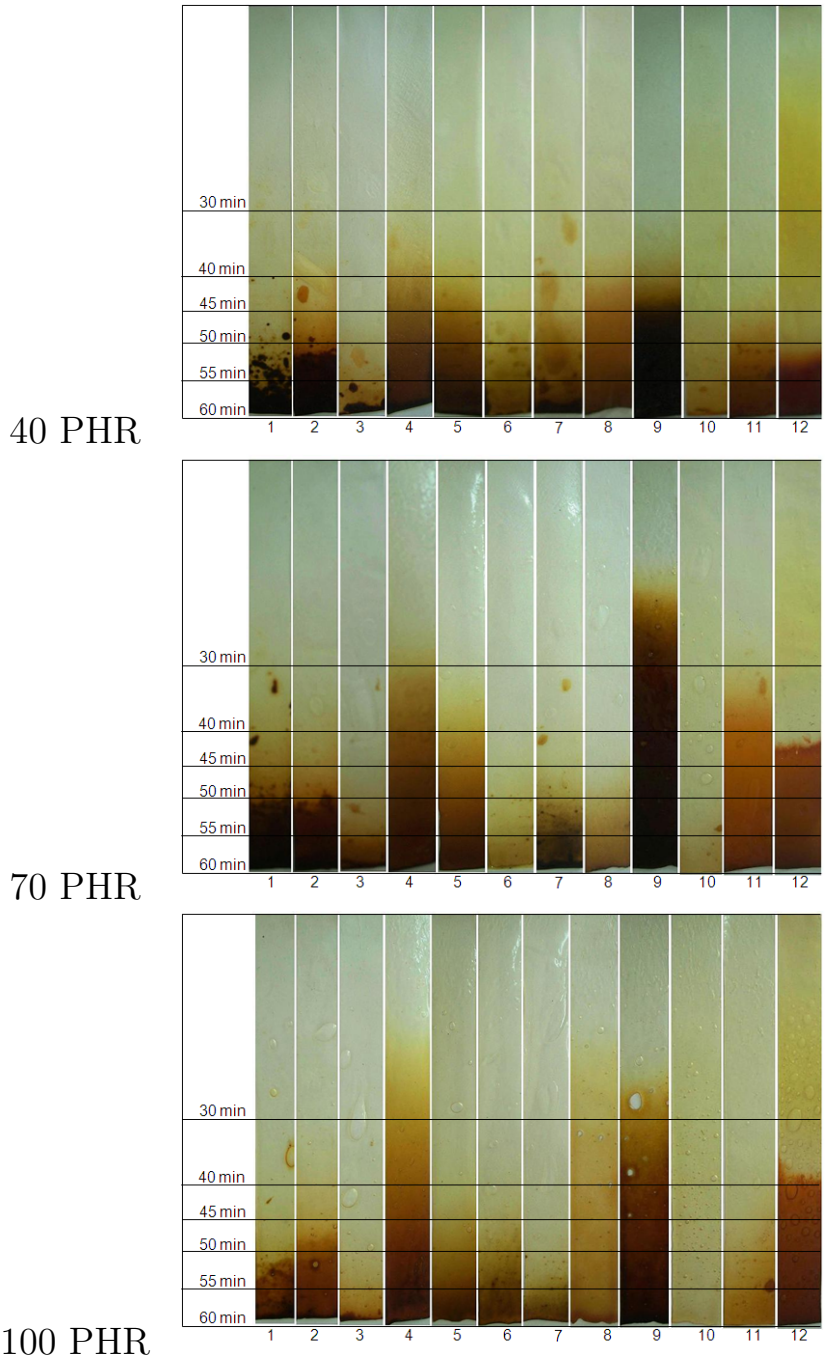
PVC; para los citratos se tienen cuatro grupos carbonilo y para los ftalatos solo dos, pero el desempeño del DEHP es claramente superior al de los demás plastificantes, lo cual se explica con la presencia del grupo aromático, según la aproximación empírica de Moorshead. Entonces, el desempeño que presentan los ésteres simples en las pruebas de extracción, es una evidencia de que la adición de la función aromática a la estructura del éster mejora la compatibilidad del plastificante pues adiciona un grupo funcional que es capaz de generar una atracción mayor entre el plastificante y la cadena polimérica.

Estabilidad térmica estática

En la prueba de estabilidad térmica estática, cuyos resultados se presentan en la figura 3.11, la mayoría de las películas fabricadas con plastificantes que tienen ramificaciones (ATisoBC, TisoB, TisoV, MBisoB), muestran una estabilidad mucho mejor que la del resto. En los ésteres TP, TB, MBB, MBisoV y MB2EH la coloración aparece antes de los 45 minutos en todos los PHR, lo que representa una degradación temprana del PVC y el plastificante; el resto de los ésteres de glicerol tienen resultados comparables con el DEHP y los citratos probados. El comportamiento del TP, del MBisoV y del MB2EH son explicables debido al relativo alto contenido de ácido de los plastificantes, pues está demostrado que la degradación ocurre con mayor rapidez en la presencia de sustancias que puedan ceder protones [14, 147]. Es de anotar que a pesar de que los ésteres del glicerol tienen un contenido de ácido mayor que el de los plastificantes comerciales, el desempeño en esta prueba entre los dos tipos de plastificantes es comparable, lo que indica que en una producción comercial de plastificantes derivados del glicerol, al cumplir con el contenido de ácido exigido en las normas, la estabilidad térmica de los ésteres del glicerol debe ser mayor a la encontrada en este estudio.

3.3.3. Análisis global de desempeño.

Para comparar el desempeño de los diferentes plastificantes de manera global, los resultados de las pruebas se normalizaron, y con los resultados se construyeron los diagramas de radar que se muestran en las figuras 3.12, 3.13 y 3.14, en donde el plastificante ideal es aquel cuyo desempeño abarcaría toda el área del heptágono formado. De manera general, los resultados sugieren que los nuevos plastificantes tienen aplicaciones potenciales de acuerdo con una demanda específica que está relacionada con algunas propiedades del producto. Se puede realizar el análisis de los resultados con base en una clasificación del intervalo de la normalización (0 a 100) con cinco categorias, clasificación construida con base en criterios de expertos y que se presenta en la tabla 3.7.

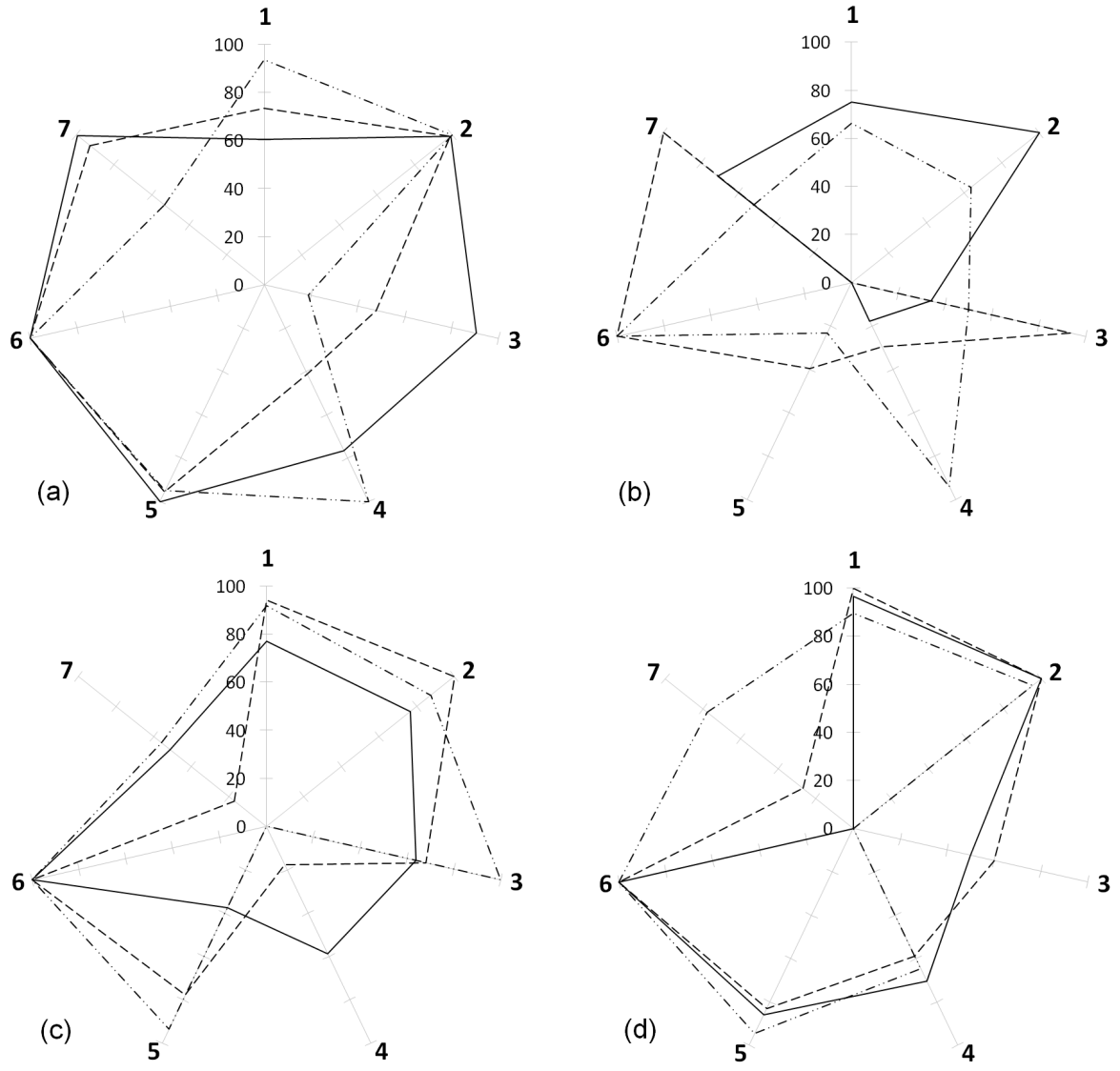


1. DEHP, 2. ATBC, 3. ATisoBC, 4. TP, 5. TB, 6. TisoB, 7. TisoV, 8. MBP, 9. MBB, 10. MBisoB, 11. MBisoV, 12. MB2EH.

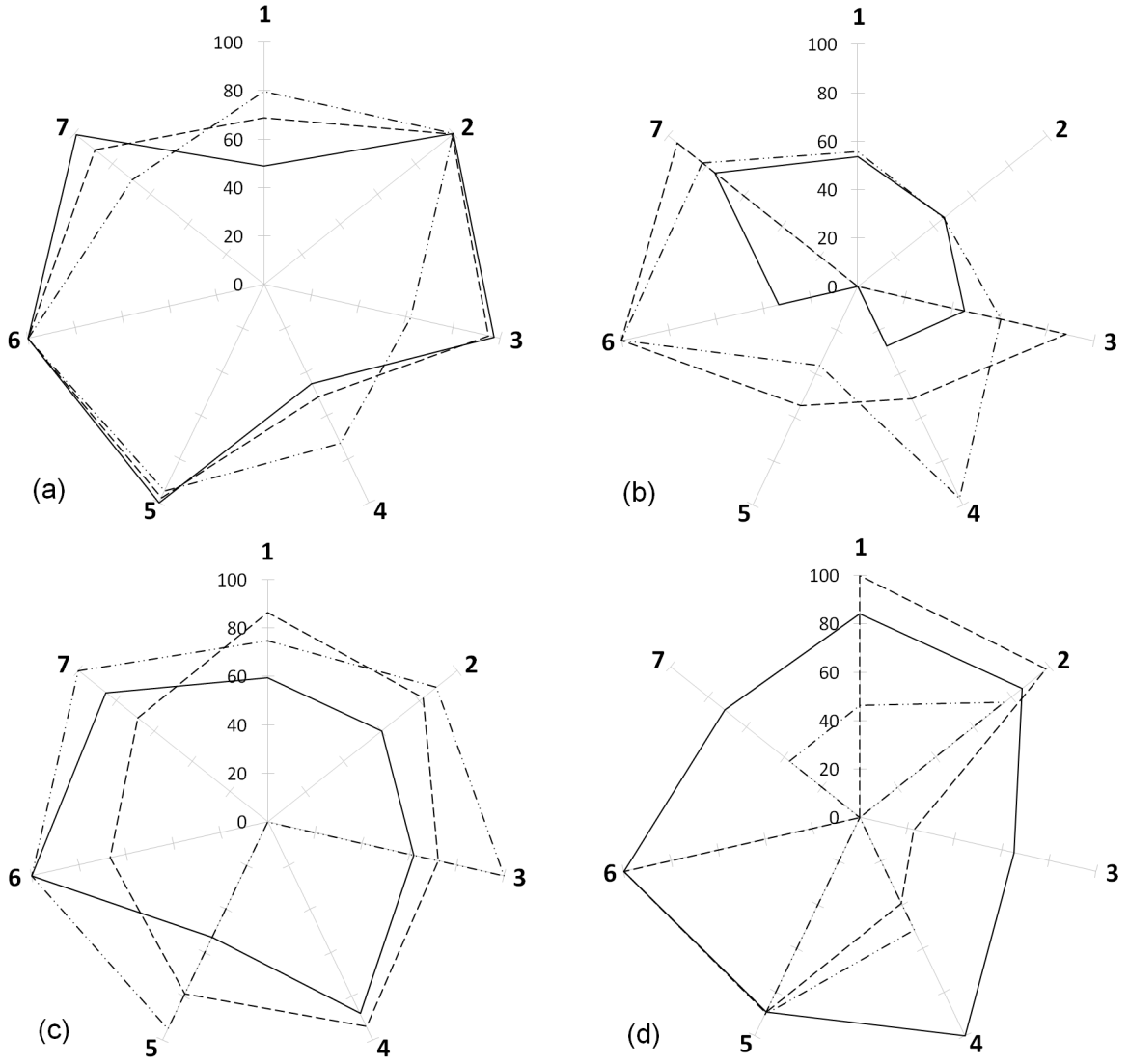
Figura 3.11. Películas de las pruebas de estabilidad térmica estática.

Tabla 3.7. Valoración para el intervalo de la normalización del desempeño de los plastificantes, aplicada a los gráficos de radar.

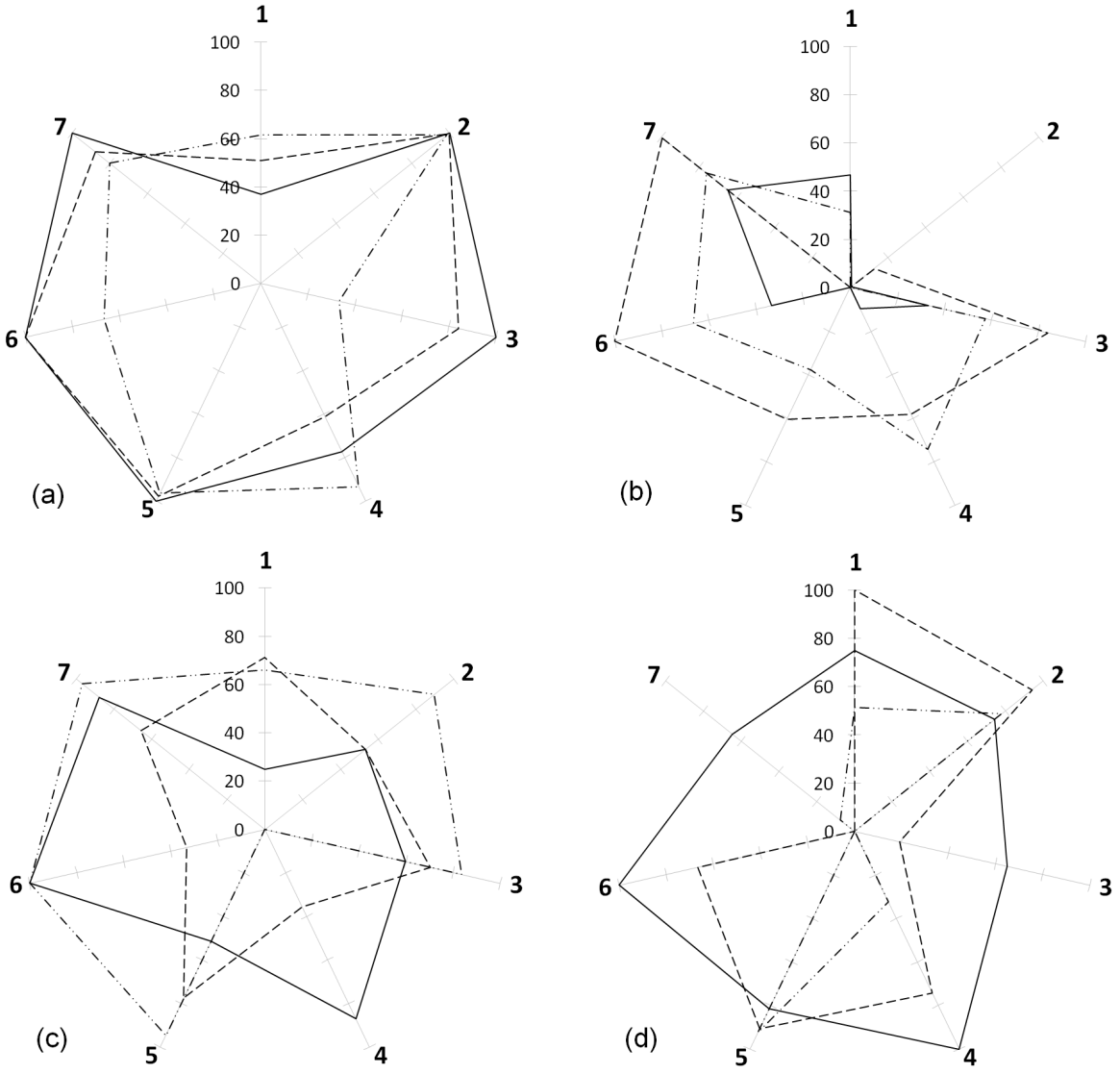
Intervalo	Valoración
80 - 100	Muy bueno
70 - 80	Bueno
60 - 70	Aceptable
40 - 60	Malo
0 -40	Inaceptable



(a) DEHP (—), ATBC (- - -), ATisoBC (-···-)
(b) TP (—), TB (- - -), TisoB (-···-)
(c) TisoV (—), MBP (- - -), MBB (-···-)
(d) MBisoB (—), MBisoV (- - -), MB2EH (-···-)
1- Extracción en aceite, 2- Extracción en agua jabonosa, 3- Dureza,
4- Estabilidad térmica, 5- Compatibilidad bajo condiciones de humedad – pérdida de peso,
6- Compatibilidad bajo condiciones de humedad – apariencia, 7- Módulo de Young.
Figura 3.12. Gráficos de radar para el desempeño de las películas, 40 PHR.



(a) DEHP (—), ATBC (- - -), ATisoBC (-···-)
(b) TP (—), TB (- - -), TisoB (-···-)
(c) TisoV (—), MBP (- - -), MBB (-···-)
(d) MBisoB (—), MBisoV (- - -), MB2EH (-···-)
1- Extracción en aceite, 2- Extracción en agua jabonosa, 3- Dureza,
4- Estabilidad térmica, 5- Compatibilidad bajo condiciones de humedad – pérdida de peso,
6- Compatibilidad bajo condiciones de humedad – apariencia, 7- Módulo de Young.
Figura 3.13. Gráficos de radar para el desempeño de las películas, 70 PHR.



(a) DEHP (—), ATBC (- - -), ATisoBC (-···-)
(b) TP (—), TB (- - -), TisoB (-···-)
(c) TisoV (—), MBP (- - -), MBB (-···-)
(d) MBisoB (—), MBisoV (- - -), MB2EH (-···-)
1- Extracción en aceite, 2- Extracción en agua jabonosa, 3- Dureza,
4- Estabilidad térmica, 5- Compatibilidad bajo condiciones de humedad – pérdida de peso,
6- Compatibilidad bajo condiciones de humedad – apariencia, 7- Módulo de Young.
Figura 3.14. Gráficos de radar para el desempeño de las películas, 100 PHR.

El las figuras puede observarse que el DEHP siempre tiene el mejor resultado, aunque su desempeño en las pruebas de extracción con aceite y de estabilidad térmica sea menor al de otros plastificantes. El ATBC tiene un buen desempeño, pero es superado en algunas pruebas por algunos gliceril-ésteres, principalmente en la extracción con aceite; los resultados de este citrato son consistentes para los tres PHR, lo que indica que es una plastificante de buen funcionamiento sin importar la concentración. El ATisoBC tienen su debilidad en la dureza, que es alta para los tres PHR; este resultado se presenta para 40 y 70 PHR, pero a 100 PHR los resultados son aceptables.

El desempeño de cada uno de los ésteres de glicerol, en comparación con los demás, a partir de los resultados de las figuras 3.12, 3.13 y 3.14, y con base en la clasificación de la tabla 3.7 es el siguiente:

- TP: Para los tres PHR evaluados su desempeño es malo o inaceptable, si puede obtenerse películas con este éster, no debería considerarse como producto comercial para plastificar PVC.
- TB: A 40 PHR el desempeño es malo, sin embargo, a 70 y 100 PHR este éster es una buena opción como plastificante, siempre y cuando la aplicación no involucre el contacto con fluidos que puedan extraerlo de la matriz, pues su desempeño en las extracciones es inaceptable. Debe anotarse que el desempeño de este éster simple es mejor que los citratos en las otras pruebas.
- TisoB: En las tres proporciones sus resultados son aceptables, podría probarse como un plastificante secundario.
- TisoV: El desempeño de este éster es bueno y aceptable, y se mantiene para los tres PHR probados, en promedio es el éster simple de mejores resultados; podría utilizarse en composiciones cercanas a los 70 PHR, en las que, según el area en el gráfico de radar, tiene mejor desempeño global.
- MBP: A 40 PHR su desempeño es inaceptable en cuanto al módulo elástico y la estabilidad térmica, pero en los otras pruebas sus resultados son muy buenos, luego en esta proporción este plastificante podría utilizarse en aplicaciones comerciales en las que el material no esté sometido a tensión, utilizando además una mayor proporción de estabilizante térmico. A 70 PHR este plastificante puede ser candidato a aplicaciones de uso general, pero a 100 PHR podría considerarse como plastificante secundario pues su desempeño es bueno, malo o aceptable de acuerdo con la prueba.
- MBB: A 40 PHR se repite el caso del MBP, puede usarse con restricciones en la elasticidad y la estabilidad térmica. a 70 PHR este éster tiene un desempeño mejor que el del DEHP a excepción de la prueba de estabilidad térmica, así que en esta

proporción puede ser usado como plastificante de proposito general con una mayor proporción de estabilizante en la formulación, pero no debe ser usado en aplicaciones donde se requiera flexibilidad de la película a temperaturas cercanas a 80°C, pues se puede presentar exhudación.

- MBisoB: A 40 PHR el desempeño es mejor que el de los citratos con excepción del de su módulo de Young, por lo que este éster puede utilizarse en aplicaciones que no estén sometidas a tensión. A 70 y 100 PHR el MBisoB tiene el mejor desempeño de todos los ésteres producidos haciéndolo candidato a plastificante de propósito general.

- MBisoV: A 40 PHR este éster mixto tiene el mejor desempeño de los ésteres de glicerol, puede ser candidato a plastificante GP en esta proporción. A 70 y 100 PHR puede ser utilizado con mayor proporción de estabilizante y en aplicaciones que no requieran elasticidad.

- MB2EH: A pesar de que el contenido de éster en este es cercano al 40 % y su contenido de ácido fue alto, a 40 PHR su desempeño es aceptable. Sin embargo en las otras proporciones se evidencian los efectos de la proporción de éster pues los resultados son inaceptables.

3.4. Conclusiones

Los tres grupos carbonilo de los ésteres de glicerol son suficientes para lograr el efecto de plastificación con el PVC, como lo demuestra la formación de películas en el intervalo de 40 a 100 PHR. Hay una mayor compatibilidad de los ésteres mixtos respecto a los simples, evidenciada en las tres pruebas de extracción aplicadas, debida a la presencia del grupo aromático, que mejora la plastificación tanto por su aporte de volumen libre, evidenciado en las pruebas de dureza, como por la mayor atracción con el PVC por su polarizabilidad, corroborado con las pruebas mecánicas.

El análisis global sugiere que el TB puede reemplazar al DEHP en aplicaciones hasta 55 PHR y puede reemplazar el ATBC en todas las formulaciones. El TisoB y el TisoV tienen una dureza similar pero siempre menor a la del ATisoBC por lo que estos dos nuevos plastificantes pueden tomar segmentos de los isobutil-citratos. El MBB tienen una muy baja estabilidad térmica, pero su dureza es baja, así que como en el caso del MBisoV, las aplicaciones comerciales son posibles pero es necesario el uso de mayores cantidades de estabilizante térmico para prevenir la degradación prematura de los productos en las unidades de proceso. Las aplicaciones de los ésteres mixtos pueden ser en productos en contacto con sustancias oleosas en las que el DEHP y los citratos tienen un pobre desempeño. Los resultados de los ésteres mixtos MBB, MBisoB y MBisoV pueden ser comparados con los obtenidos para el ATisoBC, así que estos nuevos plastificantes pueden utilizarse en un amplio espectro de

aplicaciones donde los citratos tienen hoy en día parte del mercado.