

## **Nuevos ftalatos covalentemente anclados al PVC: Plastificación con Migración Suprimida**

Helmut Wolfgang A. Reinecke  
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Dentro de la familia de polímeros clorados, destaca el Poli(cloruro de vinilo) (PVC) puesto que es uno de los polímeros más importantes en diversas áreas industriales, como en la construcción, el campo higiénico sanitario, tuberías, juguetería, etc.

En la sociedad actual hay una gran demanda de artículos basados en PVC plastificado, es decir, artículos en los que se emplea PVC como base polimérica al que se le añade una cantidad considerable de plastificantes. Dentro del ámbito higiénico-sanitario, el PVC plastificado aparece como uno de los sistemas más extendidos gracias a su versatilidad en el procesado, claridad óptica e inercia química frente a fluidos biológicos. El porcentaje que se emplea en estos artículos puede llegar a exceder el 40% en peso de plastificante, como por ejemplo, en bolsas de transfusión sanguínea, tubos de transfusión intravenosa, catéteres, sistemas de alimentación gástrica, respiradores, etc.

Se sabe que cuando se emplea PVC plastificado, existe una tendencia por parte de los plastificantes a migrar desde el interior del polímero hasta la superficie. Las consecuencias son, por un lado, que el material polimérico va perdiendo progresivamente sus propiedades iniciales y, por otro, que se produce una indeseada contaminación del medio que lo rodea. Una importancia especial tiene este aspecto en artículos empleados en juguetería y en medicina, puesto que existe riesgo de incorporar el plastificante en el interior del cuerpo humano. Esta contaminación provoca que los metabolitos derivados de estos plastificantes actúen como potentes agentes carcinogénicos. Como consecuencia de estos peligros la U.S. Consumer Product Safety Comisión (CPSC) ha prohibido recientemente (10.2.2009) el uso de ftalatos en artículos para estas aplicaciones.

Texto publicado en la página web [www.quimica2011.es](http://www.quimica2011.es)

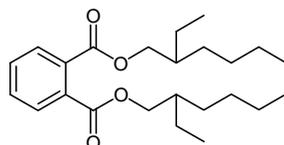
Esta migración de plastificantes ha sido una problemática que se ha intentado paliar de formas muy diversas. Se ha empleado plastificantes con un peso molecular mayor. Entre los plastificantes alternativos destacan los poliésteres alifáticos, poliadipatos, poliglutamatos, polióxidos de etileno de distinto peso molecular, etc. Sin embargo, esta sustitución no logra evitar completamente la migración, sino que sólo la reduce y ralentiza ya que si estos materiales se ponen en contacto con otras superficies, líquidos o disolventes es posible la difusión del plastificante hasta el exterior del material.

Para lograr paliar eficazmente la migración, una alternativa atractiva es la creación de un enlace químico que "ate" químicamente el plastificante a las cadenas del PVC. Esto requiere una reacción selectiva entre algún grupo funcional del aditivo y un grupo reactivo del polímero. La reacción de sustitución nucleófila puede considerarse como la más importante de las reacciones de modificación sobre el PVC, debido a su versatilidad y a la facilidad con la que se controla. En este proceso, se intercambia un cloro de la cadena principal del polímero por la acción de un agente nucleófilo introduciendo así este último en la estructura del polímero. Sin embargo, en función de las características del nucleófilo usado existe, a parte de la sustitución, una posible reacción secundaria importante que es la eliminación de Cloruro de Hidrógeno (HCl). La eliminación se produce cuando el nucleófilo tiene una basicidad elevada. Como resultado se generan dobles enlaces en la estructura del polímero o escisiones de cadena polimérica y el material cambia sus propiedades (se vuelve quebradizo y adopta un aspecto marrón oscuro).

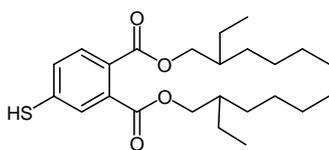
Diversos estudios, centrados en el PVC, han demostrado que los nucleófilos más apropiados para modificar este polímero son los tioles aromáticos. En condiciones experimentales idóneas se consiguen obtener grados de sustitución de hasta un 80 mol% sin que se produzcan reacciones secundarias de ningún tipo. Empleando tioles aromáticos con otros sustituyentes en el anillo aromático ha sido posible introducir una gran variedad de grupos funcionales en el PVC.

Además se ha comprobado que se pueden llevar a cabo las reacciones de modificación tanto en disolución como en estado fundido o en suspensión acuosa en presencia de un catalizador de transferencia de fases lo cual hace el proceso industrialmente viable. El plastificante más empleado industrialmente, el DOP (diociltalato), tiene en su estructura (ver esquema) un anillo aromático. La idea de este trabajo era modificar el DOP de tal manera que permita introducir un grupo tiol en posición *para* del anillo que pueda permitir el anclaje químico a las cadenas del PVC.

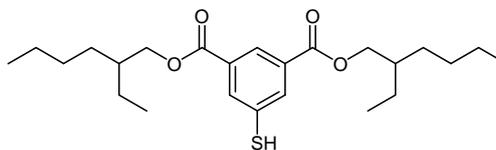
Texto publicado en la página web [www.quimica2011.es](http://www.quimica2011.es)



DOP commercial: **Bis(2-ethylhexyl) phthalate**



DOP-SH: **Bis(2-ethylhexyl) 4-Mercaptophthalate**



isoDOP-SH: **Bis(2-ethylhexyl) 5-Mercaptoisophthalate**

*Imagen 1: esquema de las estructuras empleadas.*

Se desarrolló una vía sintética para la obtención de estos nuevos aditivos basados en ftalatos e isoftalatos y se ha demostrado que es posible modificar el PVC químicamente con altas cantidades de los nuevos plastificantes. El estudio de las propiedades térmicas del nuevo material demuestra que tiene una alta flexibilidad a temperatura ambiental. Aunque la eficacia plastificadora de estos sistemas no alcanza la de las mezclas de PVC-DOP convencionales debido a la rigidez estructural de las unidades monoméricas modificadas, sus propiedades mecánicas son excelentes.

Por último se realizaron experimentos de extracción con heptano demostrando que la migración del plastificante es completamente suprimida mientras que los sistemas convencionales pierden la totalidad del aditivo en tan solo tres horas (imagen 2).

Texto publicado en la página web [www.quimica2011.es](http://www.quimica2011.es)

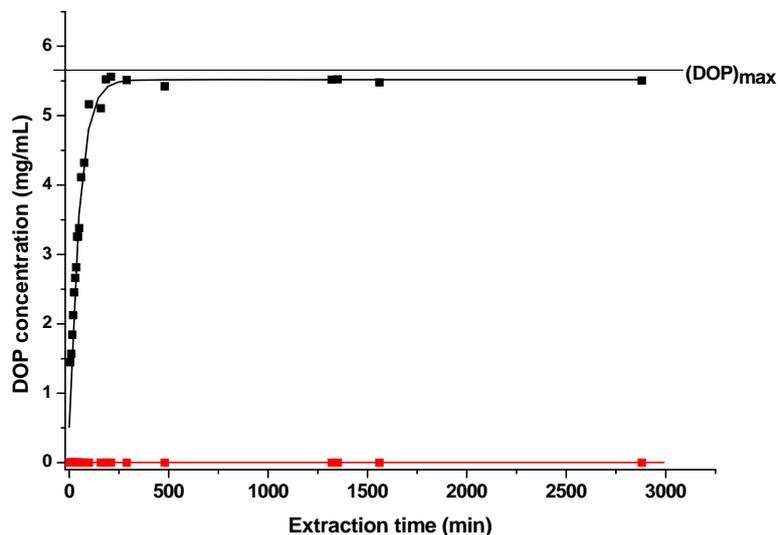


Imagen 2: Extracción de láminas plastificadas de PVC con heptano a temperatura ambiente. PVC-DOP convencional (negro) y PVC-DOP-SH (rojo)

Los nuevos sistemas tienen las ventajas de, por un lado, se puede evitar la contaminación del medio en contacto con el material plastificado y, por otro lado, que el polímero plastificado mantenga inalteradas sus propiedades con el tiempo.

Texto publicado en la página web [www.quimica2011.es](http://www.quimica2011.es)