

ESTABILIZANTES TÉRMICOS ALTERNATIVOS PARA EL PVC

Nadia Sánchez¹, Juan J. Chirinos C.^{2*}

1) Pequiven, UPS Ana María Campos, Los Puertos de Altagracia. Zulia, Venezuela

2) Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Av. Universidad, Sector Grano de Oro. Módulo II, Planta Alta. Maracaibo, 4001A. Zulia. Venezuela. Correo electrónico: jjchirinos@hotmail.com

Recibido: Febrero 2014; Aceptado: Mayo 2014

RESUMEN

La formulación y uso de estabilizantes térmicos es imprescindible en el procesamiento del PVC. Convencionalmente, en el procesamiento de PVC a gran escala se emplean estabilizantes basados en metales considerados tóxicos, debido a su probada eficiencia y a su costo-desempeño. Recientemente una nueva familia de estabilizantes alternativos, libres de estos metales, han despertado un gran interés industrial y académico. Cuando éstos compuestos son empleados a relativamente bajas concentraciones, actúan como excelentes estabilizantes primarios, secundarios y/o co-estabilizantes térmicos para PVC. En esta revisión se presenta una descripción detallada sobre el uso de compuestos, orgánicos e inorgánicos, como estabilizantes térmicos alternativos altamente eficientes en la inhibición del proceso de deshidrocloración del PVC. Finalmente se presenta una perspectiva crítica sobre las oportunidades y desafíos en la implementación industrial de estas novedosas familias de estabilizantes eco-amigables.

Palabras clave: Policloruro de vinilo (PVC), estabilizantes térmicos, estabilizantes orgánicos, estabilizantes inorgánicos.

ABSTRACT

The formulation and use of heat stabilizer is a necessary step during the PVC processing. Conventionally, during the industrial PVC processing stabilizer based on toxic metal are used, because their probed efficiency and convenient cost-performance ratio. Recently, a new family of alternative stabilizer, free of toxic metals, has raised a great interest in academy and industry. When used in relative low concentration they perform as primary, secondary and/or complementary heat stabilizer for PVC. In this review a compressive description about organic and inorganic compound used as alternative PVC heat stabilizer highly efficient to prevent the dehydrochloration (DHC) process is shown. Finally, an overview on the opportunities and challenger on the industrial application of the new family of eco-friendly heat stabilizer is given.

Key words: polyvinyl chloride, heat stabilizer, organic stabilizer, inorganic stabilizer.

INTRODUCCIÓN

El PVC es un material termoplástico de alta demanda debido a sus versátiles propiedades finales, su fácil procesabilidad y su amplio intervalo de aplicaciones. Sin embargo, este material es térmicamente inestable a las temperaturas convencionales de procesamiento. Para prevenir la degradación térmica del polímero durante su procesamiento y durante su vida útil se requiere de estabilizantes térmicos apropiados que eviten la reacción de deshidrocloración (DHC) de las cadenas poliméricas y neutralicen el ácido clorhídrico generado. La mayoría de los estabilizantes térmicos empleados industrialmente en la actualidad están basados en compuestos básicos de plomo, jabones metálicos y/o compuestos orgánicos de estaño. Estos compuestos son incompatibles con aplicaciones que impliquen el contacto directo con seres humanos debido a la presencia de metales considerados tóxicos. A pesar de que los compuestos de plomo y los compuestos orgánicos de estaño tienen una alta eficiencia de estabilización, están limitados como estabilizantes para el

PVC debido a su toxicidad [1]. En general, un estabilizante térmico ideal para PVC debe ser química y físicamente estable, eco-amigable, no tóxico, fácil de manipular y compatible con el polímero.

En años recientes, se han introducido nuevas familias de estabilizantes térmicos basados en moléculas orgánicas e inorgánicas, consideradas no tóxicas, como posibles reemplazos de estabilizantes térmicos tradicionales, ofreciendo una promisorio oportunidad para aplicaciones industriales y rutinarias dada su compatibilidad con los seres humanos y el medio ambiente. Las características intrínsecas, la potencial inocuidad y la relación costo–desempeño de estas sustancias han permitido un amplio intervalo de aplicación para materiales basados en PVC con fines médicos, del sector alimenticio, etc [1].

El campo de los estabilizantes térmicos para PVC se mantiene con una copiosa actividad de investigación en los últimos años. La Figura 1 ilustra el sostenido interés académico en el estudio de estabilizantes térmicos para PVC durante la última década. [2–33] Como puede verse, el interés en el estudio de estabilizantes libres de metales tóxicos prevalece hasta por más de un 90% en los artículos publicados.

Similarmente, durante la última década ha prevalecido un interés sostenido en el desarrollo de tecnologías concernientes a la aplicación de estabilizantes térmicos para el PVC libres de metales tóxico, según se ilustra en la Figura 2 [34–109].

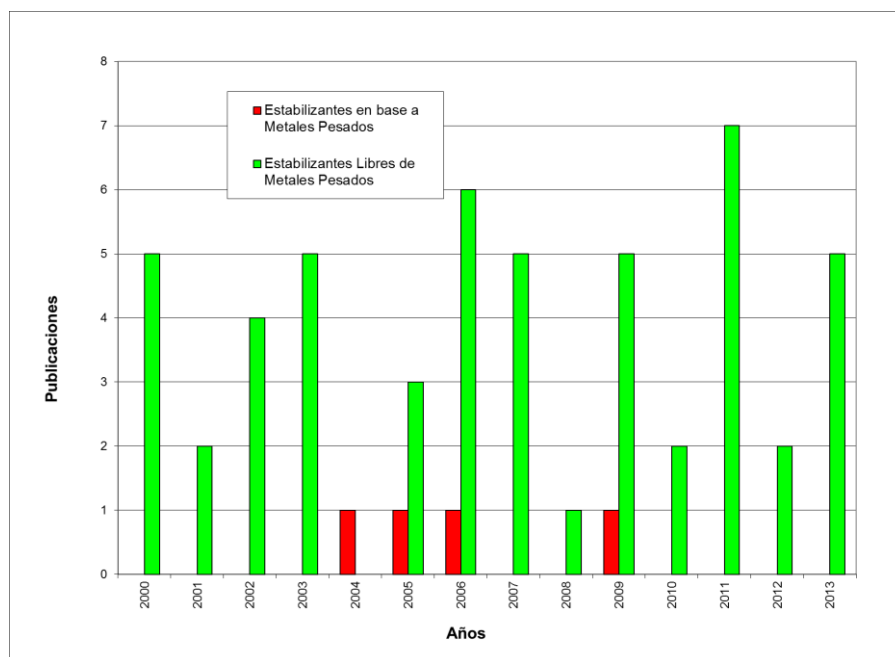


Figura 1. Número de publicaciones científicas sobre estabilizantes térmicos para PVC que aparecen en la literatura académica.

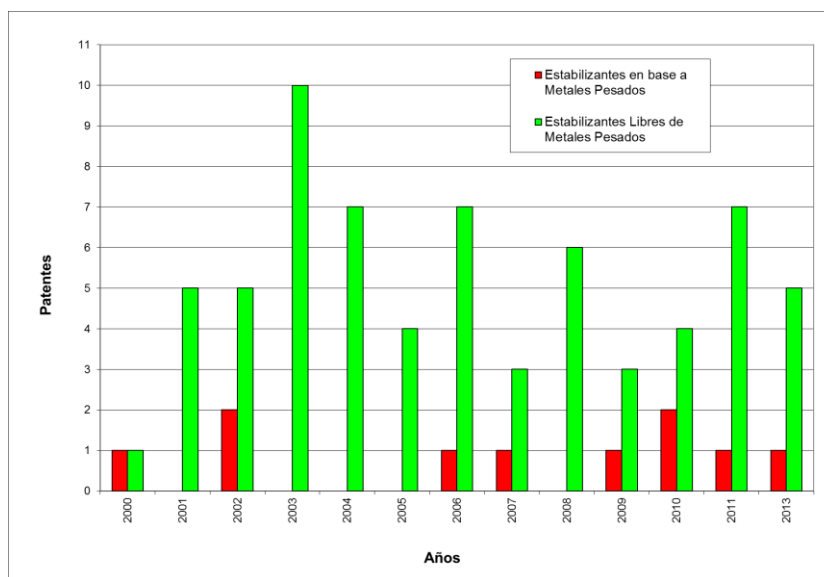
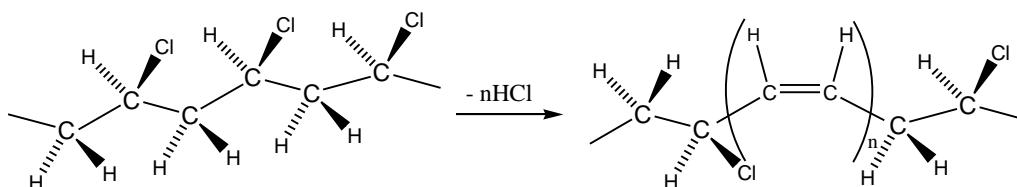


Figura 2. Número de patentes concedidas sobre estabilizantes térmicos para PVC.

De estas figuras se concluye que el área de estudio y aplicación de estabilizantes térmicos para PVC libres de metales tóxico, ha experimentado una sostenida actividad durante la última década y mantiene un vigente interés científico y tecnológico, con varios laboratorios académicos e industriales participando en el diseño y desarrollo de estabilizantes térmicos alternativos.

Dado el impacto científico, tecnológico y económico de los estabilizantes térmicos eco-amigables para PVC, esta revisión plantea una descripción crítica de los avances recientes en el desarrollo de estabilizantes térmicos alternativos, de tipo orgánico e inorgánico libres de metales considerados tóxicos, y ofrece una perspectiva sobre su implementación a corto y mediano plazo en la producción industrial de termo-plásticos basados en PVC.

Degradación térmica del PVC. La degradación térmica del PVC ocurre por sucesiva eliminación de ácido clorhídrico (HCl), proceso denominado (DHC), lo cual genera extensos polienos (Esquema 1) que causan la decoloración, el deterioro de las propiedades mecánicas y la disminución de la resistencia química del PVC [110].



Esquema 1. Deshidrocloración del PVC.

La degradación térmica de una macromolécula de PVC ocurre mediante la eliminación de un cloro lábil el cual se combina con un átomo de hidrogeno adyacente para liberar una molécula de HCl. Este paso genera un doble enlace C = C convirtiendo el cloro adyacente a este en un cloruro

alílico secundario. Seguidamente, en un paso rápido de propagación, se producen largas secuencias de polienos conjugados con la liberación de grandes cantidades de HCl. La propagación es seguida por una etapa de terminación o finalización de la deshidrocloración [111]. La degradación térmica del PVC es una propiedad intrínseca de estos polímeros y varía según las condiciones de la síntesis y el número de irregularidades estructurales presentes [112, 113].

Estabilizantes térmicos. Los estabilizantes térmicos previenen la deshidrocloración del PVC y neutralizan el ácido clorhídrico que puede haberse generado durante el procesamiento y vida útil del producto, al igual que previene la decoloración del plástico. En general deben poseer una o más de las siguientes características:

1. Habilidad de reemplazar o desplazar grupos lábiles, tales como átomos de cloro terciarios y alílicos,
2. Capacidad de hacer inactivas sustancias pro-degradación, tales como cloruros de metales pesados, y
3. Habilidad de modificar reacciones en la cadena polimerica, interrumpiendo la formación de polienos conjugados e inhibiendo la eliminación de HCl.

Idealmente, un estabilizante térmico debería ser incoloro, químicamente compatible con el polímero, ambientalmente compatible, no migrar de la matriz polimérica ni afectar las características físicas y reológicas del polímero y debería ser relativamente económico. Generalmente, los estabilizantes para PVC se clasifican debido a su modo de acción de la siguiente forma.

a) Estabilizantes primarios: reaccionan con átomos de cloro alílicos, intermediarios en la degradación de la cadena, previniendo deshidrocloración adicional [114–116] Este proceso debe ser más rápido que la propagación de la cadena en si, requiriendo un nucleófilo muy activo. Sin embargo, la reactividad del nucleófilo no debe ser tan alta como para reaccionar con el cloro secundario en la cadena de PVC, proceso que agotaría rápidamente el estabilizante. Para ser efectivo, el estabilizante debe asociarse con los átomos de cloro del polímero mediante la formación de un complejo, lo cual indica que este debe tener un carácter de ácido de *Lewis* [117].

b) Estabilizantes secundarios: actúan atrapando el HCl generado. El HCl es un catalizador de la reacción de propagación de la cadena y del paso de iniciación [118]. Este proceso no detiene completamente el proceso de degradación, sin embargo, los estabilizantes secundarios reducen considerablemente la velocidad de degradación y evitan el rápido proceso que eventualmente causa el ennegrecimiento del PVC.

c) Debido a que los estabilizantes primarios son ácidos de *Lewis* fuertes reaccionan con el HCl inicialmente liberado, con lo cual la concentración y por tanto la efectividad de los primeros se

agota rápidamente. Se requiere de un apropiado balance de estabilizantes secundarios que sirvan de “escudo” para neutralizar el HCl liberado y proteger tanto al PVC como a los estabilizantes primarios.

Estabilizantes térmicos libres de metales pesados. Las nuevas regulaciones ambientales a nivel mundial exigen la sustitución de los estabilizantes de PVC convencionales, basados en metales pesados, por nuevos sistemas libres de cualquier compuesto potencialmente tóxico. Quizás la alternativa industrial hasta ahora más ampliamente usada ha sido la introducción de jabones metálicos basados en calcio y cinc (estabilizantes Ca/Zn) [119–126] Para su implementación se requiere de una combinación adecuada de ambos componentes ya que la generación de ZnCl, como subproducto en la neutralización del HCl, auto-cataliza la deshidrocloración del PVC. La utilización de estabilizantes basados en Ca/Zn no siempre es una alternativa en la formulación de PVC debido a que se presentan importantes modificaciones en las propiedades finales del producto terminado. En esta revisión no haremos mayor hincapié en las tecnologías basadas en Ca/Zn sino que nos enfocaremos en familias de estabilizantes alternativos emergentes con característica eco-amigables.

La extensa búsqueda y uso de compuestos no tóxicos, ambientalmente amigables y rentables como estabilizantes para PVC [2] ha conducido al desarrollado de nuevos estabilizantes orgánicos basados en compuestos poliméricos y/o oligoméricos, uracilos, eugenol [8], antraquinona [9], ester-tioles [10,40,42,43,49,50], hidroxilbenziltioéteres [11], derivados de urea, fenilurea y feniltioúrea [12], cianoguanidina y sus derivados [127] y las bases de *Schiff* de la vanilina [128] entre otros [13,14].

Estabilizantes térmicos orgánicos. Durante mucho tiempo, un gran número de compuestos orgánicos han sido evaluados como estabilizantes para PVC. En general, varias familias de compuestos orgánicos que contienen funciones nitrógeno, azufre y oxígeno han mostrado una actividad real hacia la DHC del PVC.

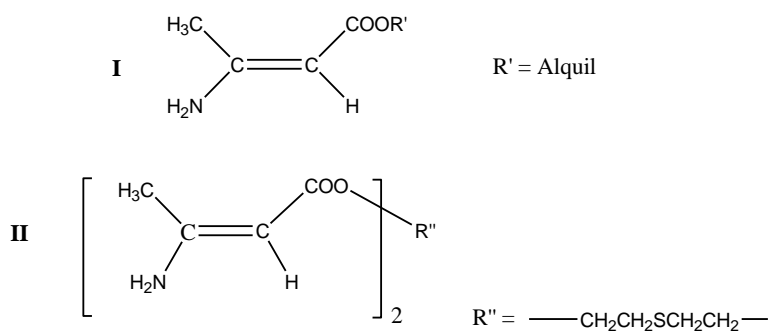


Figura 3. Primeros derivados de la urea empleado como estabilizantes térmicos para PVC. Ácidos β -aminocrotónicos

En 1942 algunos derivados de la urea tales como la difeniltiourea, fueron recomendados como estabilizantes para PVC. Luego, los esteres ácidos β -aminocrotónicos, y sistemas basados en diiones pirimidinas se establecieron como estabilizantes térmicos comerciales (Figura 3).

En la década de los 90, una nueva clase de estabilizantes basados en compuestos orgánicos heterocíclicos fue introducida al mercado (Figura 4). El componente central orgánico mejora la coloración inicial (estabilizantes primarios) debido a que su estructura heterocíclica incluye sitios de reacción nucleofílicos altamente activos.

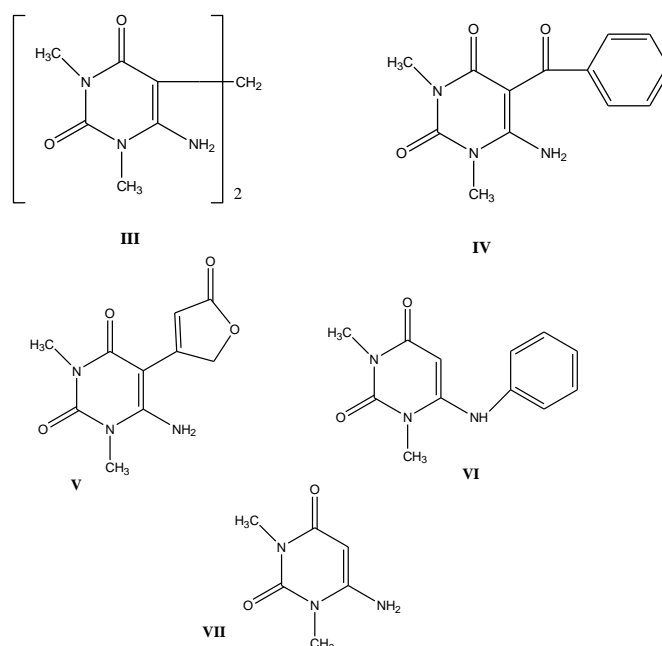


Figura 4. Compuestos orgánicos heterocíclicos derivados del 6-amino-1,3-dimetiluracilo.

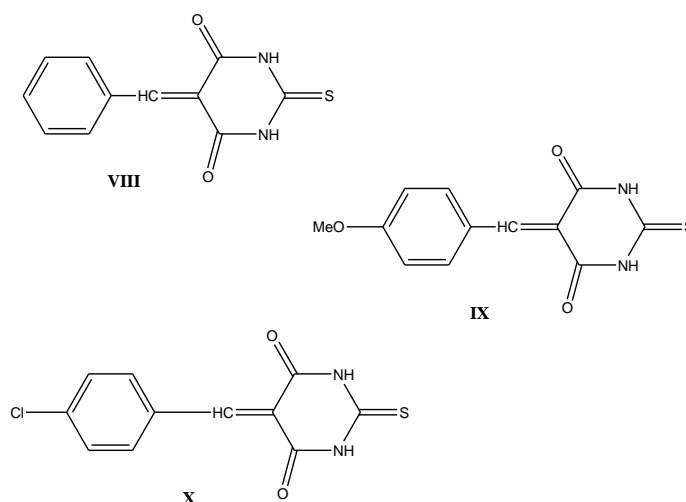


Figura 5. Ácidos Benzal tiobarbitúrico (VIII), *p*-metoxi Benzal tiobarbitúrico (IX) y *p*-cloro Benzal tiobarbitúrico (X).

Sabaa y colaboradores han sintetizado y/o evaluado una variedad de compuestos con

propiedades estabilizantes para PVC entre los cuales destacan los ácidos benzaltio–barbitúricos y algunos de sus derivados [16] (Figura 5).

Por otra parte, las estructuras de los derivados del 2–benzimidazolilacetonitrilo, representados en la Figura 6, proveen a estos compuestos no sólo la habilidad de interferir con el proceso de degradación, sino también de actuar como fuertes absorbedores de HCl [17].

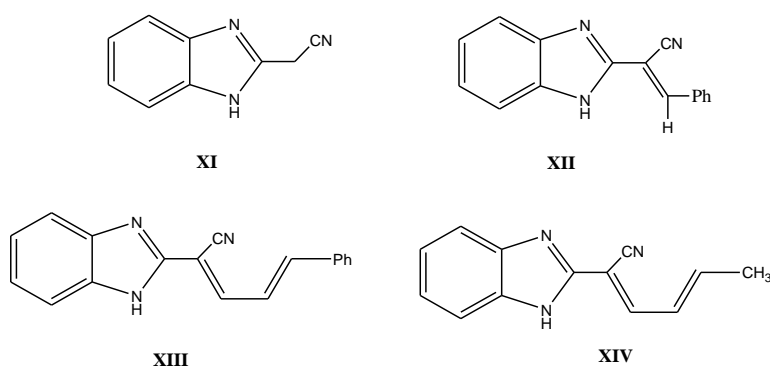


Figura 6. 2–Benzimidazolilacetonitrilo (XI), 2–Benzimidazolilbenzilidineaetonitrilo (XII), 2–Benzimidazolil– ω –fenilpropenildineaetonitrilo (XIII) y 2–Benzimidazolilbut–2–enilidineaetonitrilo (XIV).

En forma aislada se ha reportado la eficiencia de los derivados de N–benzolid–N’–feniltiurea–*p*–sustituidas [18], de antraquinona y 1–aminoantraquinona [4] y el eugenol (4–alil–2–metoxi–fenol) [19] (estructuras XI – XIV respectivamente de la Figura 7) hacia la estabilización térmica del PVC. La eficiencia en la estabilización de estos compuestos se le atribuye al reemplazo de iones cloruros lábiles en la cadena de PVC por fragmentos del estabilizante, relativamente más estables.

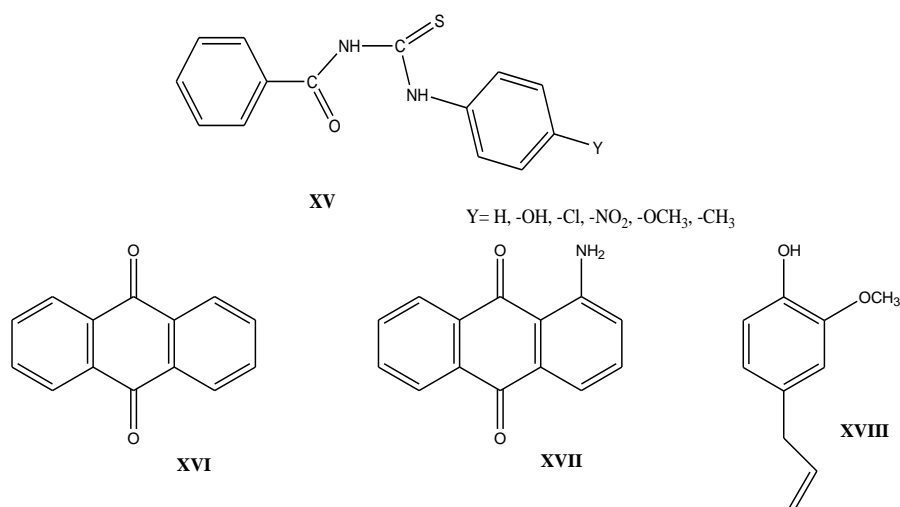


Figura 7. Derivados de N–Benzolid–N’–feniltiurea–*p*–sustituidas (XV), de Antraquinona (XVI), 1–aminoantraquinona (XVII) y Eugenol (4–alil–2–metoxi–fenol) (XVIII)

La utilización de compuestos que se incorporan a la cadena polimérica e interrumpen la degradación de la cadena ha sido demostrada con los derivados de N-fenil-5-pirazolonas-3 sustituidas [20] (Figura 8).

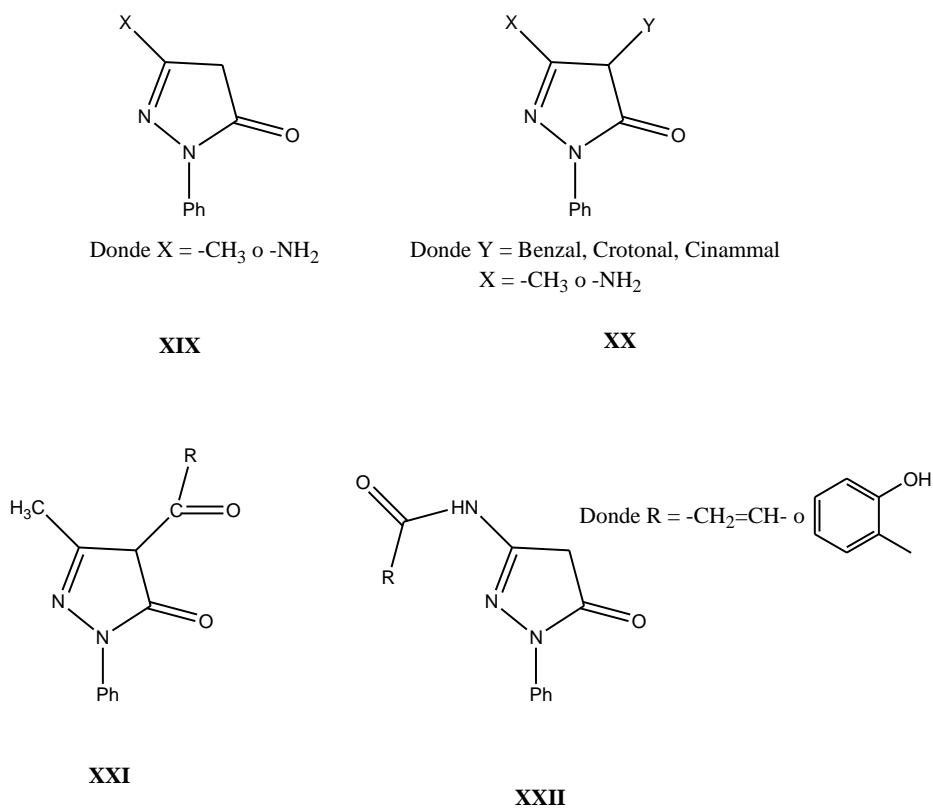


Figura 8. Derivados de N-fenil-5-pirazolonas-3-sustituidas.

Mohamed y colaboradores reportaron la síntesis de varios compuestos orgánicos con propiedades estabilizantes para PVC entre los cuales destacan, la poli-(N'-acriloil benzidracida) [21] (Figura 9, compuesto XXIII) y las N-cianoacetohidracidas N-acriloil [129] (XXIV). Estos compuestos poseen en sus estructuras una variedad de grupos funcionales en adición a un sistema altamente conjugado que les proporcionan la habilidad de intervenir en el proceso de degradación [129].

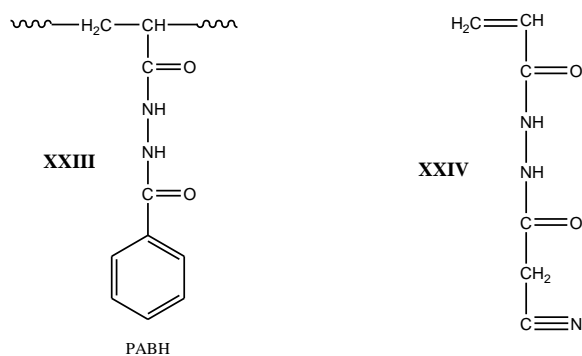


Figura 9. Poli-(N'-acriloil benzidracida) (XXIII) y N-cianoacetohidracidas N-acriloil (XXIV).

Compuestos heterocíclicos entre los que se encuentran los ácidos tiobarbitúricos crotonico (XXV) y cinámico [22] (XXVI) y los derivados de Itaconimidas N-fenil sustituidas [23] (XXVII).

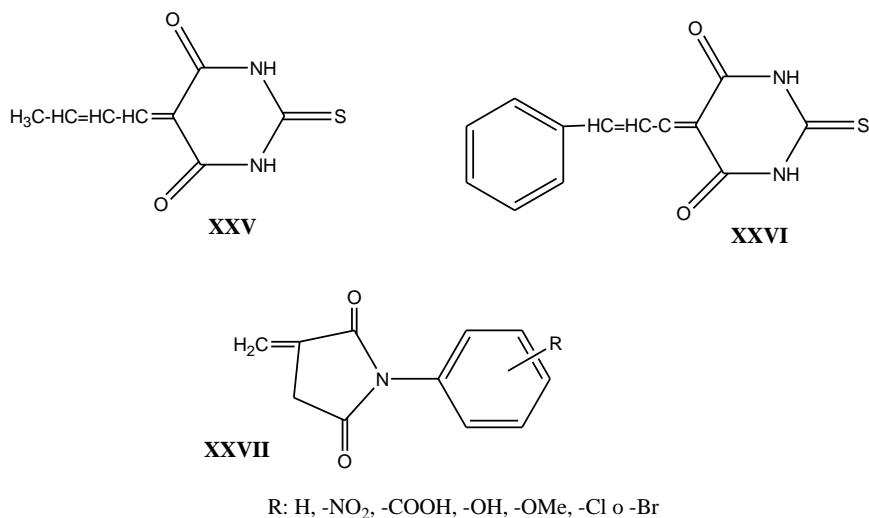


Figura 10. Ácidos tiobarbitúricos crotonico (XXV) y cinámico (XXVI) y derivados de Itaconimidas N-fenil sustituidas (XXVII).

Similarmente, los compuestos aromáticos tipo hidracidas [130] (Tabla 1) presentan eficiencia hacia la estabilización debido al reemplazo de cloruros lábiles en la cadena de PVC por fragmentos hidracida aromáticos relativamente más estables.

Tabla 1. Hidracidas aromáticas

No.	Estructura del estabilizante	Grupos aromáticos
XXVIII	Ar-CO-NH-NH-CO-Ar	
XXIX	Ar-CO-NH-NH-CO-Ar'	
XXX	Ar-CO-NH-NH-CO-Ar''	
XXXI	Ar-CO-NH-NH-CO-Ar'''	
XXXII	(Ar-CO-NH-NH-CO) ₂ -Ar	
XXXIII	(Ar'-CO-NH-NH-CO) ₂ -Ar	
XXXIV	(Ar''-CO-NH-NH-CO) ₂ -Ar	
XXXV	(Ar'''-CO-NH-NH-CO) ₂ -Ar	

El empleo de compuestos aromáticos funcionales se ha extendido a algunos derivados del 1,3,4-oxadiazol [131] (Tabla 2). La eficiencia de estabilización de éstos compuestos influenciada por el número de anillos 1,3,4-oxadiazol así como, por la introducción de grupos donadores de electrones en el anillo fenólico de la molécula de estabilizante lo cual promueve la sustitución de átomos de cloruro lábiles por grupos más estables derivados del estabilizante [131].

Tabla 2. Derivados aromáticos del 1,3,4-oxadiazol.

No.	Estructura del estabilizante	Grupos aromáticos
XXXVI	Ar-ODA-Ar	
XXXVII	Ar-ODA-Ar'	
XXXVIII	Ar-ODA-Ar''	
XXXIX	Ar-ODA-Ar'''	
XL	(Ar-ODA) ₂ -Ar	
XLI	(Ar'-ODA) ₂ -Ar	
XLII	(Ar''-ODA) ₂ -Ar	
XLIII	(Ar'''-ODA) ₂ -Ar	

Starnes y colaboradores [24] sintetizaron y evaluaron como estabilizantes para PVC, una variedad de tioles orgánicos (Figura 11) conteniendo uno o más grupos ester carboxilatos que los hacen altamente compatibles con el polímero.

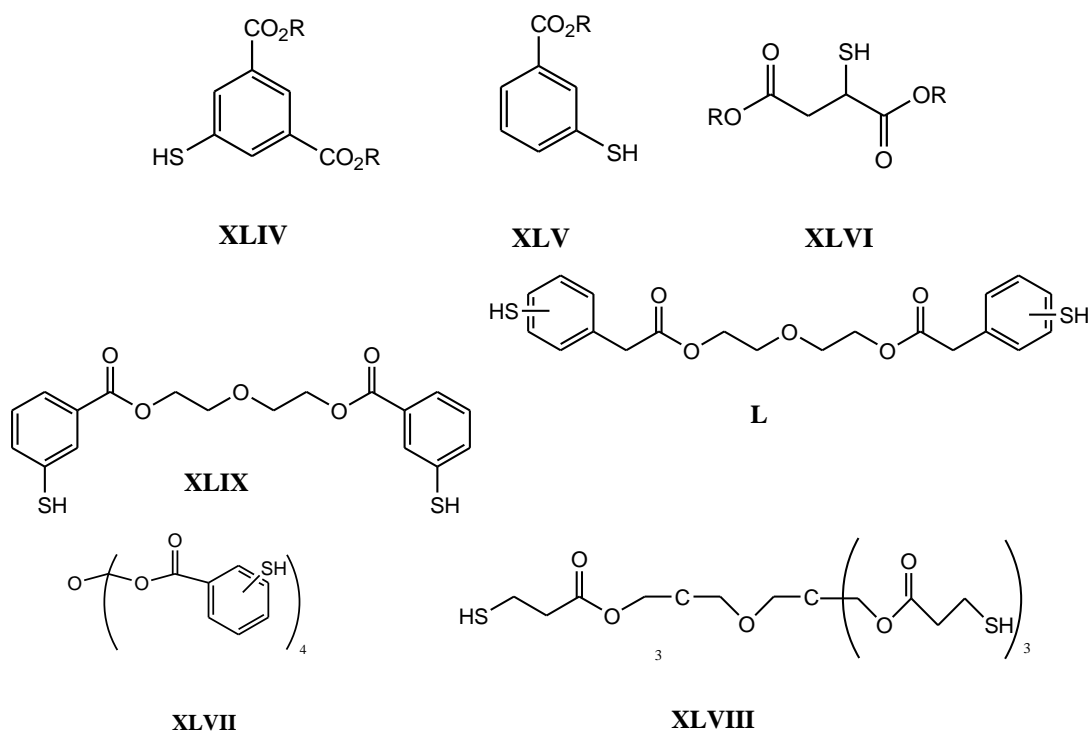


Figura 11. Estabilizantes térmicos para PVC basados en tioles orgánicos.

Steenwijk y colaboradores [25] reportaron el uso de polioles tales como xilitol (LI) y sorbitol (LII), como estabilizantes térmicos (Figura 12), indicando que en particular los polioles que contienen grupos hidroxilos primarios ejercen un mayor efecto de estabilización a largo plazo y

actúan como eficientes “atrapadores” de HCl.

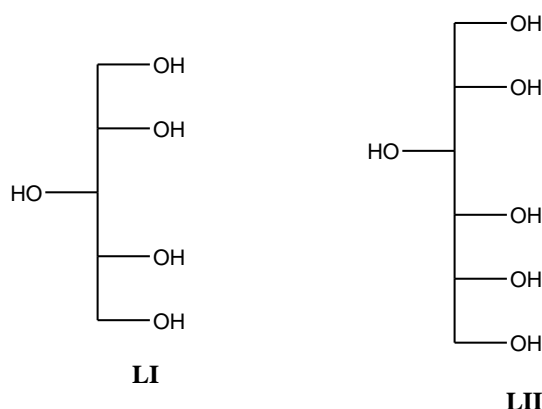


Figura 12. Estabilizantes térmicos para PVC basados en polioles.

Liu y colaboradores [11] evaluaron el uso de hidroxilbenziltioeteres (Figura 13) como nuevos estabilizantes para PVC. La eficiencia de estos compuestos como estabilizantes se atribuye a su habilidad para prevenir la formación de secuencias poliénicas.

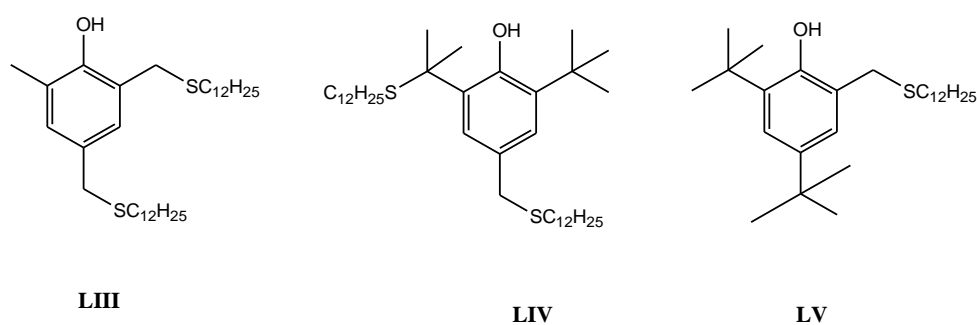


Figura 13. Estabilizantes térmicos para PVC basados en Hidroxilbenziltioeteres

Mohamed Fahmy y colaboradores [132] estudiaron el uso de *N*-benzoyl-4-(*N*-maleimido)-phenylhydrazide (LVI) como estabilizante para PVC. Estos compuestos combinan características de las malcomidas, las cuales actúan como nucleófilo y pueden intercambiar cloros lábiles en la cadena de PVC por fragmentos maleimida más estables, y las características de las hidracinas, que actúan como absorbedores de HCl. Por otra parte, Mohamed Fahmy [133] estudió el efecto inhibitor del Poly(*N*-[4-(*N*O-phenyl aminocarbonyl)phenyl]maleimide) (poly(PhPM) (LVII) en la degradación térmica del PVC. La alta eficiencia de estos en la estabilización térmica se atribuye a la presencia de centros reactivos que pueden actuar como trampa de especies radicales generadas durante el proceso de degradación, al reemplazo de átomos de cloro lábiles en la cadena de PVC por fragmentos poly(PhPM) relativamente más estables térmicamente, y a la habilidad de sus productos de fragmentación para reaccionar con el HCl generado.

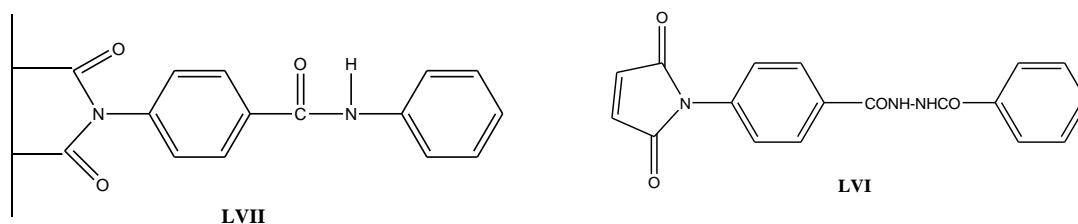


Figura 14. *N*-benzoyl-4-(*N*-maleimido)-phenylhydrazide (LVI) y Poly(*N*-[4-(*N*O-phenyl amino carbonyl) phenyl]maleimide) (poly(PhPM) (LVII).

Xiaopeng y colaboradores [134] sintetizaron y emplearon derivados de uracilos, *N,N*-dimetil-6-amino-uracilo (DAU) (LVIII), *N*-monometil-6-amino-uracilo (MAU) (LIX) y *N*-monometil-6-amino-tiouracil (MATU) (LX) como nuevos estabilizantes térmicos para PVC rígido, reportando una mayor eficiencia de éstos compuestos en comparación con estabilizantes tradicionales de Ca/Zn. Nuevamente, se establece que la habilidad de éstos compuestos para reemplazar los átomos de cloro lábiles en la cadena de PVC y a la absorción de HCl generado en la degradación da cuenta de su efectividad como estabilizantes térmicos.

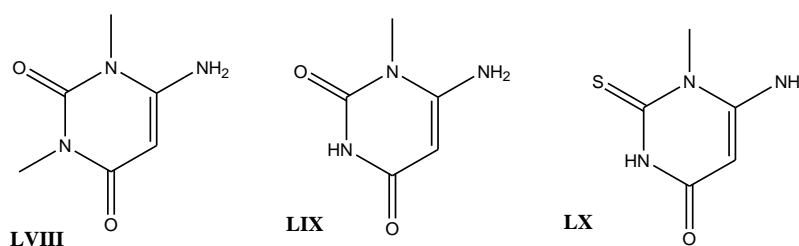


Figura 15. Estabilizantes térmicos para PVC basados en derivados de uracilos.

En esta sección se ha mostrado que distintas familias de compuestos orgánicos presentan actividad hacia la estabilización del PVC. Aunque los primeros intentos parecen haberse logrado por ensayos casuales, hoy día la implementación de estos se basan en conceptos de diseño racional de moléculas. En general los potenciales compuestos deben contener grupos funcionales capaces de intervenir o inhibir la DHC del PVC y posteriormente neutralizar el HCl liberado. Basado en esto es aparente una amplia gama de posibilidades dado el alto número de combinaciones posibles de grupo funcionales en una molécula. Sin embargo en la práctica la obtención de un balance adecuado entre la funcionalidad de las moléculas, las estrategias de síntesis, la estabilidad térmica de estas y su efecto hacia la estabilización del PVC es una tarea de alta complejidad.

Estabilizantes térmicos inorgánicos. El desarrollo de estabilizantes inorgánicos se ha enfocado en el uso de complejos lamelares de sales de magnesio-aluminio conocidos como talcitas o hidrotalcitas. Estos compuestos son conocidos también como arcillas intercambiadoras de aniones

e hidróxidos de doble lamela (LDH por sus siglas en inglés) [135]. Este tipo de compuestos ha mostrado cierta actividad, sin embargo, sus costos son elevados y causan opacidad. Es interesante resaltar que estos compuestos tienen aprobación gubernamental de salud y seguridad para su uso en poliolefinas y PVC en casi todos los países del mundo.

La hidrotalcita es un complejo inorgánico que en su forma natural es un hidroxicarbonato hidratado de magnesio–aluminio con una estructura lamelar de fórmula general $[M^{+2}_{(1-x)}M^{+3}_x(OH)_2](A^{-n})_{x/n}.mH_2O$, donde M^{+2} y M^{+3} representan los cationes di y trivalentes respectivamente. El anión intercalado (A^{-n}) junto con el valor del coeficiente estequiométrico (x) y el contenido de agua (m) pueden ser variados en un amplio intervalo [8, 1].

Van der Ven. y colaboradores [136] evaluaron la habilidad para actuar como estabilizantes térmicos para PVC de hidrotalcitas con diferentes contraiones. La actividad estabilizante se explica debido a la capacidad de los hidróxidos de doble capa para reaccionar con el HCl formado durante la degradación térmica del PVC, mediante una reacción entre la hidrotalcita y el HCl que ocurre un proceso de dos pasos. En primer lugar, los contraiones ubicados entre las dos capas de la hidrotalcita tienden a reaccionar con el HCl gaseoso, y posteriormente, la hidrotalcita, en si, reacciona con el HCl bajo destrucción completa de la estructura de la hidrotalcita y la formación de cloruros metálicos.

Por otra parte, *Wang y colaboradores* [137] explican el efecto estabilización térmica de la hidrotalcita mediante un mecanismo de interacción electrostática generada entre la nube electrónica de los átomos de cloro en la cadena de PVC y la carga positiva en la lamela de la hidrotalcita, lo cual resulta en una disminución de la densidad de la nube electrónica de los átomos de cloro.

Kalouskova y colaboradores [138] evaluaron el efecto de la hidrotalcita sintética sobre la actividad estabilizante del estearato de plomo, reportando que el reemplazo de una fracción del estabilizante por hidrotalcita sintética incrementa la estabilidad térmica y el color del PVC.

Lin y colaboradores [139, 140] evaluaron el uso de nanopartículas de compuestos del tipo MgAl–CO₃–Hidrotalcita y MgZn–CO₃–hidrotalcita. En comparación a la MgAl–CO₃–Hidrotalcita la MgZn–CO₃–Hidrotalcita mejora la estabilidad térmica del PVC a largo plazo como la coloración de la formulación resultante. A su vez, Lin Y. y colaboradores reportaron que el uso de MgZnAl–maleato–hidrotalcita resulta en una marcada mejoría en la coloración temprana del PVC y una ligera reducción en la estabilidad térmica a largo plazo. Probablemente, esto se deba a que la intercalación del maleato incrementa la distancia entre las lamelas, facilitando la entrada de los Cl⁻ generados en la reacción de degradación del PVC. A su vez, el ácido maléico posee dobles enlaces conjugados los cuales pueden reaccionar con los dobles enlaces formados en la deshidrocloración

del PVC e inhibir la reacción autocatalítica de degradación.

Xu y colaboradores [141] estudiaron el efecto de hidróxidos de doble lamela de Zn y Al en la descomposición térmica del PVC, encontrando que al mezclar el PVC con Zn_2Al-CO_3 -Hidrotalcita se facilita la deshidrocloración pero reduce el grado de la reacción de propagación dejando mayor cantidad de cloros en la cadena polimérica.

Gupta y colaboradores [142] evaluaron una nueva serie de hidrotalcitas de fórmula general $Ca-Al-X$ ($=NO_3^-$, CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) como estabilizante térmico para PVC, llevando a cabo un estudio comparativo para evaluar el efecto de los aniones en el mecanismo de estabilización del PVC.

El efecto de los compuestos de tipo Zn-Al-hidrotalcita con estearato de calcio y β -dicetona en la estabilidad del PVC fue estudiado por *Tong y colaboradores* [143]. Las Zn-Al-Hidrotalcitas mejora significativamente la estabilidad inicial del PVC debido a su alta capacidad de absorción de HCl y asegura una apropiada coloración inicial.

Yang y colaboradores [144] prepararon hidrotalcitas de doble lamela del tipo Zn-Al-La- CO_3 con diferentes relaciones molares de Zn/Al/La y evaluaron su actividad como estabilizantes térmicos. El uso de Zn-Al-La-Hidrotalcitas como único estabilizante, puede mejorar tanto la estabilidad térmica a largo plazo como la estabilidad inicial del PVC. Estas hidrotalcitas tienen en su estructura un átomo de mayor radio y números de coordinación, por lo que pueden reaccionar con los átomos de cloro lábiles para formar complejos coordinados más estables.

Estabilizantes térmicos de tierras raras y arcillas. Los estabilizantes térmicos basados en tierras raras y arcillas han emergido en los últimos años [144] y son de gran interés ya que éstos no son tóxicos y son ambientalmente amigables. En particular la arcilla orgánica montmorilonita (MMT), mejora la estabilidad térmica de los polímeros debido a su alta resistencia a la temperatura. La montmorilonita (MMT) es una arcilla de origen natural que consiste en unas plaquetas de silicato de aluminio de 1nm de espesor separadas por cationes. Estos cationes pueden ser intercambiados con compuestos orgánicos en base a amonio, lo cual los hace más compatibles con los polímeros.

Thongpin y colaboradores [145] evaluaron el uso de una montmorilonita orgánica modificada (OMMT) para mejorar la compatibilidad entre el PVC y la MMT. El uso de MMT orgánica injertada (O-g-MMT) resultó en una amplia mejoría de la estabilidad térmica del PVC en relación al uso de OMMT.

Las investigaciones recientes en estabilizantes térmicos de tierras raras se han enfocado en dos áreas: la primera en el mejoramiento de la compatibilidad de los estearatos de tierras raras y el PVC, mediante la adición de agentes químicos auxiliares tales como aceite de soya. La segunda

línea de investigación busca mejorar la compatibilidad de los estabilizantes con el PVC mediante la composición de nuevos productos con grupos funcionales especiales, tales como grupos cianuro. [146]

Jiang y colaboradores [146] prepararon un nuevo tipo de estabilizante térmico orgánico de tierras raras con la finalidad de incrementar la compatibilidad de compuestos de tierras raras con PVC. En este trabajo se sintetizaron estabilizantes térmicos de cianuratos cíclicos de tierras raras y se evaluó su influencia en el PVC. La posible actividad estabilizante se relaciona con la capacidad del cianurato de lantano de generar una estrecha interacción entre el PVC y los iones de las tierras raras. Adicionalmente, la estructura molecular del ácido cianúrico contiene dobles enlaces que pueden absorber el HCl producido en la degradación del PVC.

Estos resultados indican que el uso de tierras raras y/o arcillas bien sean naturales, sintéticas o modificadas ofrece amplias oportunidades en la formulación de estabilizantes térmicos para PVC. Aunque las investigaciones hasta ahora parecen poco sistemáticas un creciente interés en estos materiales resalta por la compatibilidad ambiental de los mismos y por el amplio espectro de posibilidades que pudieran alcanzarse con estos.

Estabilizantes térmicos basados en productos naturales y biopolímeros. En años recientes se han empleado compuestos de origen natural como biopolímeros y biomoléculas derivadas de productos naturales tales como la proteína de soja, aceites de semillas de girasol y soya entre otros [147–149]. Como biopolímero natural la proteína de soja ha sido extensamente estudiada debido a su bajo costo, disponibilidad y biodegradabilidad [150]. Por otra parte, se ha estudiado la estabilización del PVC mediante el uso de aceite de girasol epoxidado en presencia de estearatos de calcio y cinc. La estabilización térmica del PVC depende de la cantidad de grupos epoxy presentes en la molécula: a mayor cantidad de grupos epoxy mayor es el efecto de estabilización [147]. Este efecto estabilizante puede atribuirse a la reacción del HCl generado durante la degradación del PVC con los grupos epoxy para formar clorhidrinas lo cual se cree reduce el efecto autocatalítico del HCl generado en la etapa inicial de la DHC.[147]

Benaniba y colaboradores [151, 152] y *Okieimen y colaboradores* [153] estudiaron el uso de aceites vegetales epoxidados como estabilizantes térmicos para PVC, ya que los compuestos epóxicos son bien conocidos como típicos estabilizantes no metálicos para PVC. El girasol epoxidado (ESO) por ejemplo ha sido estudiado como estabilizante solo y en combinaciones de corboxilatos de diferentes metales (Ca/Zn y Ba/Cd). El ESO ha mostrado excelentes propiedades como estabilizante secundario y su actividad esta esencialmente relacionada a la cantidad de oxígenos oxiranos. Sin embargo, no se observan marcados efectos en la estabilización térmica del PVC en ausencia de jabones metálicos. Por otra parte se ha encontrado que los aceites epoxidados

de semilla de *Jatropha*, semilla de *Khaya* y semilla de goma retardan la velocidad de degradación y reducen el grado de escisión de la cadena polimérica asociada con la degradación térmica del PVC.

Sabaa y colaboradores evaluaron la capacidad estabilizante de derivados del aceite esencial de la vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) en el PVC. Las bases de *Schiff* derivadas de la vanilina mostraron ser eficientes estabilizantes y co-estabilizantes térmicos para PVC con la actividad estabilizante relacionada al reemplazo de átomos de cloro lábiles en la cadena de PVC por fragmentos relativamente más estables del estabilizante orgánico [128]

Dong y colaboradores [153] evaluaron el uso de la proteína de soya aislada (SPI), como estabilizante térmico para PVC. Los resultados sugirieron que la SPI actúa como estabilizante térmico en presencia de estearato de calcio, absorbiendo el HCl generado por el PVC, lo cual se atribuye a la amina primaria ($-NH_2$) y polioles que contienen grupos hidroxilos presentes en la estructura de la SPI. Este compuesto contiene más proteína que otros productos de la soya, y posee varios grupos reactivos tales como $-NH_2$, $-OH$ y $-CN$. Estos grupos tienden a absorber HCl fácilmente. Sin embargo, la SPI no mostró resultados satisfactorios en ausencia de estearato de calcio para la estabilización del PVC.

La utilización de derivados de biomoléculas y lípidos de origen vegetal está marcando una nueva tendencia en la búsqueda de estabilizantes térmicos para PVC. Recientemente se han otorgado patentes de aplicación donde se demuestra la eficiencia y conveniencia en la utilización de estos materiales inocuos como estabilizantes térmicos para el procesamiento del PVC [69-73].

CONCLUSIONES

Los estabilizantes térmicos son aditivos imprescindibles en las formulaciones de PVC para evitar la degradación térmica por DHC. Convencionalmente se emplean a nivel industrial estabilizantes térmicos basados en formulaciones que contienen metales tóxicos (Pb, Sn y Ba). A pesar de que estos aditivos han mostrado una gran eficacia y bajo costo, marcando una etapa significativa en la industria del PVC, su alta toxicidad y potenciales efectos sobre el medio ambiente han llevado al desarrollo de estabilizantes térmicos alternativos. Los estabilizantes térmicos alternativos se han descrito como compuestos orgánicos o/e inorgánicos, libres de metales potencialmente tóxicos, que por sus propiedades pueden ser adaptados o combinados para satisfacer los requerimientos de una aplicación dada. En general, se logran altos desempeños, tiempos de estabilidad considerables y propiedades mecánicas similares a las obtenidas con los estabilizantes empleados convencionalmente. Además de estas ventajas, la compatibilidad, no toxicidad, carácter eco-amigable y potencial rendimiento económico de estos compuestos los convierten en una promisorio alternativa para la industria del PVC.

La sostenida actividad de investigación científica y tecnológica en esta área, durante la última década, ha permitido el desarrollo de compuestos orgánicos multifuncionales capaces de combinarse con la cadena polimérica para detener la generación de polienos y neutralizar el HCL liberado. De igual manera ha permitido la utilización eficiente de arcillas y zeolitas naturales y modificadas y se han establecido los posibles mecanismos de reacción. La utilización de aceites y proteínas de fuente vegetal también ha sido objeto de estudio, encontrándose formulaciones de alta eficiencia que garantizan la estabilidad térmica del PVC. Todos estos ejemplos denotan un alto interés en la obtención de PVC estabilizados con compuestos alternativos debido a su impacto científico, tecnológico y económico. Sin embargo su aplicación a gran escala aun es insipiente en comparación con la de los estabilizantes térmicos tradicionales. Para posicionarse en el mercado, éstos deben probar su competitividad técnica y su perfil de sustentabilidad [154].

En general, los desarrollos científicos y tecnológicos en estabilizantes térmicos alternativos para PVC, van orientados a la obtención de formulaciones que sean más respetuosos con el medio ambiente, que resulten más económicas, que utilicen menos cantidad de materia prima y que permitan su aplicación en áreas de contacto con humanos; en definitiva se pretenden alcanzar máximos rendimientos con los menores impactos sobre el medio ambiente y sin efectos nocivos sobre la salud.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Brindley GW, Kikkawa S, *Clays and Clays Materials*, **28**(2), 87 (1980)
- [2] Folarin OM, Sadikuv ER, *International Journal of the Physical Sciences*, **6**(18), 4323 (2011)
- [3] Arkis E, Balköse D, *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 46 (2005)
- [4] Liu Y, Liu W, Hou M, *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1565 (2007)
- [5] Mahdi H, Kadhum M, Anathiel A, *J. Thi-Qar Sci.*, **2**(4), 213 (2011)
- [6] Bacaloglu R, Fisch M, *Towards a Sustainable Future*, Chameleon Press, Londres, 471 (2002)
- [7] Sabaa MW, Oraby E, Abdel N. Abir S, Mohamed R, *Polymer Degradation & Stability*, **91**, 242 (2006)
- [8] Sabaa MW, *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 587 (2007)
- [9] Sabaa MW, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 242 (2005)
- [10] Starnes Jr. W, Du B, Kim S, *Thermochimica Acta*, **442**, 78 (2006)
- [11] Liu P, Zhu L, Fang Y, *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 503 (2007)
- [12] Sabaa MW, *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 37 (2003)
- [13] Hopfmann T, *Towards a Sustainable Future*, Chameleon Press, Londres, 515 (2002)
- [14] Norcini G, Allieri G, *Towards a Sustainable Future*, Chameleon Press, Londres, 529 (2002)
- [15] Taghizadeh MT, Fakhimi F, *Iranian Polymer Journal*, **14**(8), 685 (2005)
- [16] Sabaa MW, *Polymer Degradation and Stability*, **70**, 121 (2002)
- [17] Sabaa MW, Mohamed NA, Oraby EH, Yassin AA, *Polymer Degradation and Stability*, **76**, 367 (2002)
- [18] Sabaa MW, Mohamed RR, Yassin A, *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 431 (2003)
- [19] Sabaa MW, Mohamed RR, *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 587 (2007)
- [20] Sabaa MW, Oraby EH, Abdel-Naby AS, Mohamed RR, *Polymer Degradation & Stability*, **91**, 911 (2006)
- [21] Mohamed NA, Al-mehbad NY, *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 540 (2009)
- [22] Mohamed NA, Sabaa MW, Khalil KhD, Yassin AA, *Polymer Degradation & Stability*, **72**, 53 (2009)
- [23] Mohamed NA, Al-Magribi WM, *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 275 (2003)
- [24] Starnes Jr. WH, Soungkyoo KBD, Zaikov VG, Ge X, Culyba EK, *Thermochim. Acta*, **442**, 78 (2002)
- [25] Steenwijk J, Langerock R, van S DS, van Havern J, Geus JW, Jennesken LW, *Polymer Degradation & Stability*, **91**, 52 (2006)
- [26] Taghizadeh MT, Nalbandi N, Bahadori A, *EXPRESS Polymer Letters*, **2**(1), 65 (2006)

- [27] Hussein AS, *Materials Sciences and Applications*, 2, 692 (2011)
- [28] Fahmy M, Mohamed R, Mohamed N, *Molecules*, 17, 7927 (2012)
- [29] Folarin O, Eromosele I, Eromosele C, *African J. Pure & Applied Chemistry*, 5(10), 346 (2011)
- [30] Folarin MO, Eromosele IC, Eromosele CO, *J. Mater. Environ. Sci.*, 3(3), 507 (2012)
- [31] Xiaopeng Xu, Si Chen, Wei Tang, Yingjun Qu, Xu Wang, *Polymer Degradation & Stability*, 98, 659 (2013)
- [32] Mahmoud NA. Al-Jibouri, Salam AH Al-Ameri, Wessal M. Al-Jibouri, Mohammed AK Al-Souz, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 14, 67 (2013)
- [33] Dong W, Ruan X, Ni Z, y Chen M, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 96 (2013)
- [34] Kuhn KJ. U.S. Patent 6.013.703 (2000)
- [35] Wehner W. U.S. Patent 6.232.375 B1 (2001)
- [36] Wehner W. U.S. Patent 6.174.941 B1 (2001)
- [37] Wang Q. U.S. Patent 6.348.517 B1 (2002)
- [38] Duvall T. U.S. Patent 0103277 A1 (2002)
- [39] Beekman G. U.S. Patent 6.462.116 B2 (2002)
- [40] Wypart R. U.S. Patent 6.414.071 B1 (2002)
- [41] Starnes Jr. W. Du. B. U.S. Patent 6.667.357 (2003)
- [42] Van Es D.S. U.S. Patent 60065072 A1 (2003)
- [43] Starnes Jr. W. U.S. Patent 6.762.231 (2004)
- [44] Starnes Jr. W. U.S. Patent 6.747.081 (2004)
- [45] Wehner W. U.S. Patent 0132875 A1 (2004)
- [46] Wehner W. U.S. Patent 6.747.081 B1 (2004)
- [47] Friedrich HH. U.S. Patent 0054043 A1 (2004)
- [47] Norcini GP. U.S. Patent 6.790.885 B2 (2004)
- [48] Fakinlede J. U.S. Patent 0102555A1 (2005)
- [49] Starnes Jr. W. Kim S. U.S. Patent 6.927.247 (2005)
- [50] Starnes Jr. W. U.S. Patent 0049307 A1 (2005)
- [51] Girois S. U.S. Patent 0189731 A1 (2006)
- [52] Van DS. U.S. Patent 6.982.292 B2 (2006)
- [53] Adams P. U.S. Patent 7.105.109 B2 (2006)
- [54] Barda HJ. U.S. Patent 0069195 A1 (2006)
- [55] Hopfmann T. U.S. Patent 0052497 A1 (2006)
- [56] Wehner W. U.S. Patent 0235124 A1 (2006)
- [57] Stevenson D. U.S. Patent 7.320.764 B2 (2008)
- [58] Hopfmann T. U.S. Patent 7.358.286 B2 (2008)
- [59] Reith W. U.S. Patent 7.419.622 B2 (2008)
- [60] Starnes Jr. W. U.S. Patent 7.553.897 B2 (2009)
- [61] Sauerwein R. U.S. Patent 0286915 A1 (2009)
- [62] Wehner W. U.S. Patent 7.671.118 B2 (2010)
- [63] Wegmann A. U.S. Patent 0048776 A1 (2010)
- [64] Baker P. U.S. Patent 0127066 A1 (2011)
- [65] Kaytan H. U.S. Patent 0129629 A1 (2011)
- [66] Wegmann A. U.S. Patent 0112228 A1 (2011)
- [67] Lee D.H. U.S. Patent 0095226 A1 (2011)
- [68] Lee D.H. U.S. Patent 0095226 A1 (2011)
- [69] Jin D. H. Patent (A1) — 2013-09-19 (2013)
- [70] Xia C. Patent CN103304847(A) (2013)
- [71] Li K. Patent CN102627575 (A) — 2012-08-08 (2013)
- [72] Ece A. Patent RO128935 (A2) (2013)
- [73] Petrescu C. Patent RO127290 (A0) (2012)
- [74] Weifeng S. Patent CN101967252 (A) (2011)
- [75] Erjin G. Patent CN102219926 (A) (2011)
- [76] Ming W. Patent CN103183690 (A) (2011)
- [77] Zhanhong Y. Patent CN101942160 (A) (2011)
- [78] Romagnano S. Patent WO2010000734 (A1) (2010)
- [79] Cho JY. Patent MX2010004055 (A) (2010)
- [80] Azimipour B. Patent MX2010004053 (A) (2010)
- [81] The Sink. Patent CN101440173B (2008)
- [82] Weimin Z. Patent CN101284953 (A) (2008)
- [83] Ni Zhongbin C. Patent CN1884360 (A) (2006)
- [84] Schenker G. Patent DE10230421 (A1) (2004)

- [85] Daute P. Patent DE10216886 (A1) (2003)
[86] Daute P. Patent DE10216884 (A1) (2003)
[87] Daute P. Patent DE10216883 (A1) (2003)
[88] Daute P. Patent DE10216882 (A1) (2003)
[89] Daute P. Patent DE10216881 (A1) (2003)
[90] Daute P. Patent DE10216880 (A1) (2003)
[91] Norcini G. Patent US2003109607 (A1) (2003)
[92] Rhee BW. Patent KR20030045357 (A) (2003)
[93] Wright W. Patent CN1946799A (2007)
[94] The Panicled. Patent CN101203556A (2008)
[95] Nafikova RF. Patent RU2160249 (C1) (2000)
[96] Wright W. Patent CN100434470C (2008)
[97] Harvey HB. Patent CN1087324C (2002)
[98] Wright W. Patent CN1902272A (2007)
[99] Nefopam SK. Patent CN1221599C (2005)
[100] Ken S. Patent CN1505654A (2004)
[101] Ken S. Patent CN100338124C (2007)
[102] Norris GK. Patent CN1629218A (2005)
[103] Norris GK. Patent CN1350027A (2002)
[104] Muelder F. Patent CN1894332A (2007)
[105] Muelder F. Patent CN100545206C (2009)
[106] Frisch Keimuth B. Patent CN1717442A (2006)
[107] Frisch Keimuth B. Patent CN100519639C (2009)
[108] P Staa Micro-trace. Patent CN1217983C (2005)
[109] P Staa Micro-trace. Patent CN1441827A (2003)
[110] Iván B, Kelen T, Tüdös F en “*Degradation and Stabilization of Polymers*”, Elsevier, Nueva York, 2, 483 (1989)
[111] Jennings T en “*PVC Handbook*”, Charles A. Daniels (Eds). Hansen Gardener Publications, Cap. 4, 95 (2005)
[112] Zweifel E, *Plastics Additives Handbook*, Hanser, 5ª edición, 427 (2001)
[113] Wypych G, *PVC Degradation and Stabilization*, Vol. 2, Chem.Tec. Publishing, 2008
[114] Fisch MH, Bacaloglu R, *Plastics Rub. Compos.*, 28, 119 (1999)
[115] Baltacioglu H, Balkose D, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 2488 (1999)
[116] Okieimen FE, Sogbaïke CE, *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 513 (1995)
[117] Fisch MH, Bacaloglu R, *Plastics Rub. Compos.*, 28, 119 (1999)
[118] Gonzalez-Ortiz LJ, Arellano M, Jasso CF, Mendizabal E, Sanchez-Pena MJ, *Polym Degrad. Stab.*, 90, 154 (2005)
[119] Czako E, Vymazal Z, Vymazolavá Z, *Eur. Polym J.*, 13, 847 (1977)
[120] Czako E, Vymazal Z, Vymazolavá Z, *Eur. Polym J.*, 14, 1011 (1978)
[121] Vymazal Z, Volka K, Vymazolavá Z, *Eur. Polym J.*, 18, 211 (1982)
[122] Vymazal Z, Volka K, Sabaa M, Vymazolavá Z, *Eur. Polym J.*, 19, 63 (1983)
[123] Vymazal Z, Volka K, Vymazolavá Z, *Eur. Polym J.*, 23, 331 (1987)
[124] Bartholin M, Bensemra N, *Polymer Bulletin*, 23, 425 (1990)
[125] Frye A, Horst W, *Journal of Polymer Science*, 40, 419 (1959)
[126] Frye A, Horst W, *Journal of Polymer Science*, 45, 1- (1960)
[127] Yassin AA, Sabaa MW, Abdel-Naby A, *Polymer Degradation & Stability*, 31, 189 (2005)
[128] Sabaa MW, Mohamed RR, Oraba EH, *Eur. Polym. J.*, doi: 10.1016/j.europolymj.2009.08.018
[129] Mohamed NA, Sabaa MW, *Polymer International*, 45, 147 (1997)
[130] Mohamed NA, *Polymer Degradation and Stability*, 56, 317 (1997)
[131] Mohamed NA, Al-afaleq EI, *Polymer*, 40, 617 (1999)
[132] Fahmy MM, Mohamed RR, Mohamed NA, *Molecules*, 17, 7927 (2012)
[133] Fahmy M. M, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 2013 (2010)
[134] Xiaopeng X, Chen S, Tang W, Qu Y, Wang X, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 659 (2013)
[135] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A, *Catal. Today*, 11, 173 (1991)
[136] van der Ven L, van Gemert MLM, Batenburg LF, Keem JJ, *Appl. Clay Science*, 17(1-2), 25 (2000)
[137] Wang X, Zhang Q, *Polym Int*, 53, 698 (2000)
[138] Kalouskova R, Novotna M, Vymazal Z, *Polymer Degradation and Stability*, 85, 903 (2004)
[139] Lin Y, Wang J, Evans DG, Li D, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 998 (2006)
[140] Lin Y, Li D, Evans D, Duan X, *Polymer Degradation and Stability*, 88, 286 (2005)
[141] Xu ZP, Saha SK, Braterman PS, D’Souza N, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 3237 (2006)
[142] Gupta S, Agarwal DD, Banerjee S, *Indian Journal of Chemistry*, 47A, 1004 (2008)

- [143] Tong M, Chen H, Yang Z, Wen R, *Int. J. Mol. Sci.*, **12**(3), 1756 (2011)
- [144] Yang Z, Wen R, *J. of Rare Earths.*, **30**(9), 895 (2012)
- [145] Thongpin C, Tangchantra N, Kositchaiyong A, Sagnuanmoo R, Jantham J, Sooksa-ard A, *Advanced Materials Research.*, 345, 55,(2008)
- [146] Jiang Z, Li M, Liu Z, Hu Y, Wang M, Wang H, *Society of Plastics Engineers*, 1–2 (2013)
- [147] Taghizadeh MT, Nalbandi N, Bahadori A, *EXPRESS Polymer Letters*, **2**(1), 65 (2006)
- [148] Folarin O, Eromosele I, Eromosele C, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, **5**(10), 346 (2011)
- [149] Folarin MO, Eromosele IC, Eromosele CO, *J. Mater. Environ. Sci.*, **3**(3), 507 (2012)
- [150] Dong W, Ruan X, Ni Z, y Chen M, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 96–101.
- [143] Benaniba MT Belhaneche–Bensemra N, Gelbard G, 2001, “Stabilizing Effect of Epoxidized Sunflower Oil on the Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride)”, *Polymer Degradation and Stability*, 74, 501 (2013)
- [151] Benaniba MT, Belhaneche–Bensemra N, Gelbard G, *Polymer Degradation and Stability*, 82, 245 (2003)
- [152] Okieimen FE, *Industrial CropsProducts*, 15, 71 (2002)
- [153] Dong W, Ruam X, Ni Z, y Chen M, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 96 (2013)
- [154] Wallenwein, G, *Additives and Compounding*, 5, 26 (2006)