

RUTAS TERMO-DEGRADATIVAS EN PVC ESTABILIZADO CON ADITIVOS Ca/Zn

Roberto Benavides Cantú*¹, America Rendón Perales¹, Graciela Arias García¹, María Maura Téllez Rosas²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. 140, Saltillo, Coah., 25100, México; fax: +52(844)438 9839; e-mail: robertob@polimex.ciqa.mx

²Fac. de Ciencias Químicas, U.A. de C., Blvd. V. Carranza y José Cárdenas V., Saltillo, Coah, 25000, México

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) se utiliza industrialmente desde la década de 1930 y se mantiene en el mercado debido a su gran versatilidad. Es un material que por si solo no es posible procesarlo, ya que se descompone fácilmente liberando HCl y coloreándose al ser sometido a la temperatura de procesado. Su éxito depende en gran medida de la tecnología de estabilización térmica, la cuál tiene una tradición tan larga como el mismo polímero.

Aún cuando los aditivos Ca/Zn son muy antiguos, su utilización se ha incrementado recientemente gracias a su característica no tóxica que cumple con las reglas ambientales de estos tiempos. Teóricamente, el carboxilato de calcio solamente atrapa HCl, mientras que el de zinc tiene la habilidad de sustituir cloros lábiles.

En este trabajo se pretende identificar las rutas que toma el mecanismo de degradación del PVC, cuando es degradado a diferentes temperaturas y formulado con diferentes relaciones de estearatos de calcio y zinc. Lo anterior con la idea de optimizar formulaciones y condiciones de procesado para dirigir ese mecanismo hacia consecuencias menos importantes

Se utilizó PVC en suspensión con un valor K de 70 y estearatos de calcio y zinc grado industrial. Se prepararon mezclas del PVC con ambos carboxilatos a diferentes relaciones de Ca/Zn: 0.5/2.5, 1/2, 1.5/1.5, 2/1 y 2.5/0.5, siempre manteniendo la cantidad de 3 pcr de aditivos en el polímero.

Se evaluó la evolución del ácido clorhídrico de las mezclas en un sistema degradativo que consiste de un portamuestras de vidrio que se introduce en un baño de aceite a temperatura controlada, un flujo de aire comprimido, controlado a 100 ml/m, arrastra el ácido liberado hacia una celda con 100 ml de KCl 0.1 M, donde el potencial es monitoreado continuamente. Los cambios de potencial son detectados por un electrodo, el cual está conectado a un equipo Field Point de National Instruments, que convierte la señal análoga a digital y la envía a una PC portátil con un software LabView, que nos muestra finalmente las curvas de evolución de HCl. En este mismo sistema de degradación se prepararon muestras a diferentes tiempos, para cubrir todo el intervalo de degradación de cada muestra y poder caracterizar puntos intermedios.

Las muestras degradadas a intervalos regulares de tiempo fueron caracterizadas mediante varios métodos: Índice de Amarillamiento (YI), Índice de Carbonilos (CI) por FTIR, Reflectancia Visible mediante espectroscopia visible con una esfera de integración como

accesorio, % de Gel mediante extracción soxhlet con THF y Fluorescencia mediante un equipo de Luminiscencia.

Anteriormente se ha reportado que el PVC solo libera HCl 3 a 5 minutos después de introducirlo en el baño de aceite, este tiempo es solo el necesario para que la muestra tome la temperatura y conforme esta se incrementa, la rapidez de desprendimiento es mayor. Cuando existe CaSt_2 en el medio, la evolución del ácido se retrasa, debido a la captura del mismo por el aditivo; mientras que con el ZnSt_2 el tiempo de inducción es similar, pero la formación del HCl es intempestiva. Para todos los casos, a mayor temperatura el tiempo de inducción es mas corto.

En las formulaciones con alto contenido de Zn y bajo de Ca ($\text{PVC}+0.5\text{CaSt}_2+2.5\text{ZnSt}_2$) se obtiene un tiempo de inducción corto, una oxidación de solo 0.28 de Índice de carbonilos a 190 C y de 0.18 a 160 C, una coloración que inicia en amarillo y termina en oscuro y un entrecruzamiento de entre 8 y 13 % de Geles, para todas las temperaturas. El Índice de Amarillamiento no sube a valores de 20, ya que las muestras se oscurecen rápidamente.

Por otro lado, para las formulaciones con alto contenido de Ca y bajo Zn ($\text{PVC}+2.5\text{CaSt}_2+0.5\text{ZnSt}_2$) los tiempos de inducción son largos, la oxidación se incrementa a valores de IC de 0.35 a 190 C y a valores de 0.2 a 160 C, la coloración de las muestras inicia en rosa y termina en rojo-anaranjado para las mas degradadas, el entrecruzamiento es bajo para las temperaturas de 160 y 170 C y llega a 13 % de Gel para 180 y 190 C. El Índice de Amarillamiento llega hasta valores de 120 para 190 C y solo hasta 50 para 160 C, aún cuando el color es rojo.

Los resultados mas interesantes se observan al comparar el % de Reflectancia visible para todas las formulaciones (Fig. 1), donde se observan muestras mas claras (mayor reflectancia) en las formulaciones intermedias (relación Ca/Zn de 1.5/1.5), indicando menor degradación, mientras que el entrecruzamiento (Fig. 2) nos muestra mayor degradación en las mismas formulaciones. Como conclusión podemos mencionar que una alta concentración de CaSt_2 promueve altos valores de amarillamiento, muy probablemente debido a oxidación, ya que el color es anaranjado-rojo; el entrecruzamiento solo es alto a mayores temperaturas. La alta concentración del ZnSt_2 propicia una evolución de HCl intempestiva, una oxidación baja, un entrecruzamiento independiente de la temperatura y una coloración que inicia en amarillo claro, que se oscurece repentinamente. En todos los casos se forman especies cromofóricas luminiscentes similares.

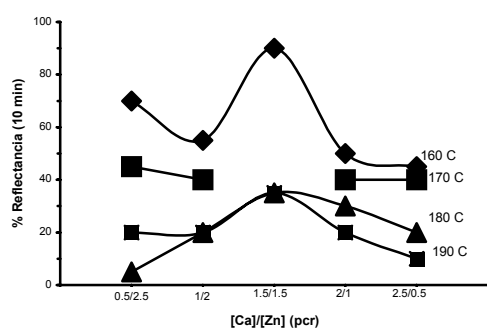


Fig. 1. Reflectancia para todas las formulaciones

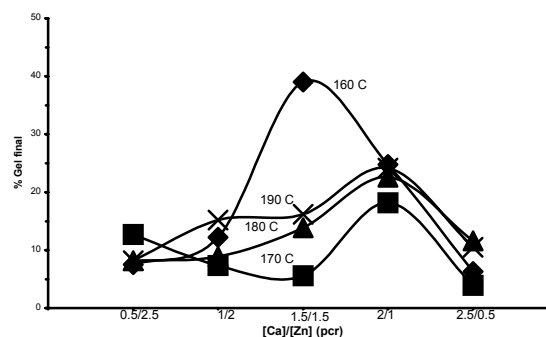


Fig. 2. % de Gel para todas las formulaciones