

Correlación de propiedades de PVC entrecruzado con radiación ultravioleta

M.M. Téllez R.^{1*}, R. Benavides C.², G. Arias G.², E. Castillo G.¹

¹Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. V. Carranza, Saltillo, Coahuila.

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna #140, Saltillo, Coahuila.

m_tellez_2000@yahoo.com.mx¹

1. Resumen

Se prepararon tres formulaciones industriales de PVC estabilizadas térmicamente con Pb y mezclas de Ca/Zn a diferentes relaciones (2:1 y 1:1), empleando como agente entrecruzante el Trimetacrilato de Trimetilpropano (TMPTMA) y un fotoiniciador ultravioleta. Las muestras se trataron con luz UV durante diferentes intervalos de tiempo (0-10 días), y se caracterizaron mediante Índice de Amarillamiento (YI), Infrarrojo (FTIR), % en gel y análisis termomecánico (TMA). Se observaron variaciones en el color, presencia de oxidación, niveles entre 20 y 35% de gel e incrementos notorios en el módulo complejo (E^*) de las formulaciones irradiadas. Se prepararon correlaciones gráficas de los cambios mecánicos (E^*) con respecto al resto de las propiedades evaluadas obteniéndose ecuaciones cuadráticas y cúbicas para representar sus comportamientos. Los valores de ajuste de los datos experimentales con las curvas de predicción (R^2) varían entre 0.2 y 0.9.

2. Introducción

El policloruro de vinilo (PVC) es un polímero de gran importancia comercial que se produce a partir del monómero cloruro de vinilo; es un polímero termoplástico que por sí solo es el más inestable, pero con aditivos es el más versátil [1]. El PVC es un polímero de extenso uso en la industria del recubrimiento de cables, en donde actúa como aislante, y requiere de materiales con propiedades de mayor resistencia a la temperatura y a la intemperie, asociadas con la estructura de enlaces entrecruzados en las cadenas que construyen al polímero.

El PVC es la resina sintética más compleja y difícil de formular y procesar, pues requiere de un número importante de ingredientes y un balance adecuado de éstos para poder transformarlo al producto final deseado.[2 – 4] Los estabilizadores se pueden considerar como el ingrediente indispensable en la formulación de un compuesto de PVC, es el único ingrediente con el cual el PVC reacciona durante la fabricación del compuesto y su

procesado; que seguirá en cierta forma reaccionando durante la vida útil del producto, retardando la degradación que el calor y la luz producen en el producto.

Las reacciones de entrecruzamiento son aquellas que conducen a la formación de polímeros insolubles e infusibles, en donde las cadenas se han unido formando una estructura tridimensional. Los efectos en las propiedades físicas del polímero, dependen del grado de curado, del peso molecular del polímero antes de ser reticulado, de la regularidad de la red formada y de la presencia o ausencia de cristalinidad. [5] La interacción de la radiación con materiales poliméricos puede producir la formación de redes estructurales, las cuales mejoran las propiedades físicas y químicas del sustrato original. [6]

Este trabajo pretende correlacionar propiedades mecánicas con propiedades químicas de compuestos de PVC empleados en la industria eléctrica, durante el proceso de entrecruzado por medio de irradiación UV.

3. Condiciones Experimentales

Los materiales utilizados como materia prima fueron suministrados por CONDUMEX: resina PVC, etil hexil ftalato (DOP), carbonato de calcio micronizado, estearato de calcio y de zinc, cera polietilenica, etc. El trimetacrilato de trimetilpropano (TMPTMA), usado como agente entrecruzante de Aldrich y el ftalato dibásico de plomo de uso industrial. Se utilizó óxido de Bis ((2, 4,6-trimetil-bencil) fenilfosfina como iniciador UV.

La preparación de formulaciones se inició con un mezclado físico de materiales, utilizando un mezclador de laboratorio, obteniendo una pasta, por la presencia del plastificante líquido. Las pastas se mezclaron y fundieron en un molino de rodillos SHWABETHAN POLIMIX 80T, a una temperatura de 150 °C, el tiempo de mezclado fue de 4 minutos para evitar la descomposición. Una vez obtenida la placa se cortaron probetas de 3 x 3 cm. Las muestras se trataron con luz ultravioleta, en cámara QUV de Q-panel, utilizando lámparas de 313 nm de longitud de onda, a diferentes tiempos de irradiación (2, 4, 6, 8 y 10 días) a temperatura de 60 °C. Las muestras fueron caracterizadas por medio de un medidor de índice de amarillamiento (YI) Color Eye TXH, Espectroscopia infrarroja (FTIR) Nicolet Magna 550C, Análisis Termomecánico (Modulo de Young E^*) y % en gel mediante extracción Soxhlet en THF.

Tabla 1. Composición de las formulaciones

| COMPONENTES | F_1E_1 | F_2E_1 | F_3E_1 |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|
| PVC | 47.1 | 47.1 | 47.1 |
| DOP | 25.3 | 25.3 | 25.3 |
| Ftalato de Pb | 2.4 | --- | --- |
| CaCO ₃ | 22.5 | 22.5 | 22.5 |
| CaSt ₂ | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Cera Polietilenica | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| Aceite expoxidado | --- | 2.5 | 2.5 |
| Mark 2112 | --- | 0.25 | 0.25 |
| CaSt ₂ | --- | 1 | 0.75 |
| ZnSt ₂ | --- | 0.5 | 0.75 |
| TMPTMA | 4.71 | 4.71 | 4.71 |
| Fotoiniciador | 10^{-2} M | 10^{-2} M | 10^{-2} M |

4. Resultados y discusión.

El modulo de Young es una propiedad que mide la respuesta mecánica del material o la fuerza que opone el material a deformarse, estos valores se incrementan con tiempos de tratamiento UV intermedios (4-6 días) para después reducirse a los 10 días de irradiación, para las tres formulaciones. Sin embargo, al correlacionar estos valores con la aparición de color, medida como índice de amarillamiento (YI) cambia mucho su percepción. La correlación de E^* vs. YI muestra que cuando se maneja un estabilizador de Pb y de Ca/Zn (2:1) se obtiene una ecuación de segundo grado, mientras que para la de Ca/Zn (1:1) proporciona una ecuación de tercer grado, siendo mas compleja. Comparando las formulaciones 2 y 3 se observa que a mayor contenido de ZnSt₂ más compleja es su correlación. (Figura 1).

Por otro lado, también se monitoreó el proceso de fotooxidación del PVC dando seguimiento a la formación de grupos carbonilos mediante FTIR, los cuáles se incrementan muy poco durante el tiempo de irradiación y prácticamente solo para la formulación estabilizada con plomo. Al correlacionar el modulo de Young con estos valores de índice de carbonilos (CI) se observa la misma tendencia que en el caso de los índices de amarillamiento, obteniéndose valores de R^2 para las ecuaciones cuadráticas del orden de 0.8 y de 0.9 para la cúbica (formulación de Ca/Zn 1:1) (Figura 2).

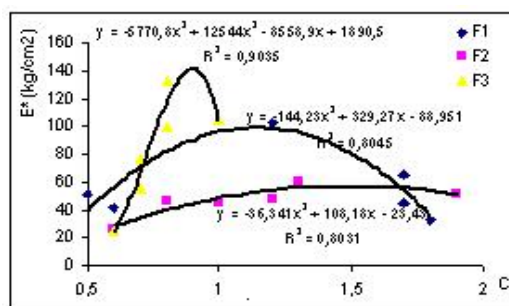
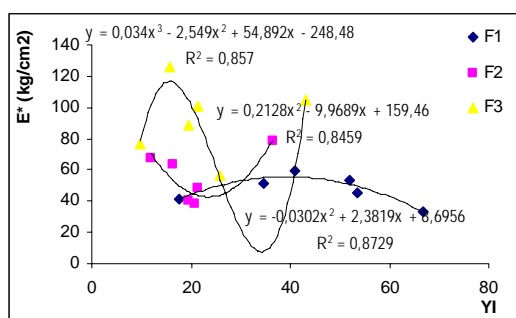


Figura 1. Correlación E^* con respecto a YI

Figura 2. Correlación E^* con respecto a CI

La evaluación del nivel de entrecruzamiento se hizo mediante determinaciones de % Gel, los cuáles muestran una tendencia a incrementarse drásticamente durante los 2 primeros días de irradiación, para luego incrementarse muy ligeramente hasta los 10 días de tratamiento. Al correlacionar la propiedad mecánica con el entrecruzamiento del PVC, se muestra una tendencia similar a las que comparan el modulo con las propiedades químicas, pero los índices de relación (R^2) muestran mayor certidumbre con valores superiores al 0.9. Lo anterior sugiere que el valor de % de gel indica con mayor precisión los cambios en la propiedad mecánica de las formulaciones (Figura 3).

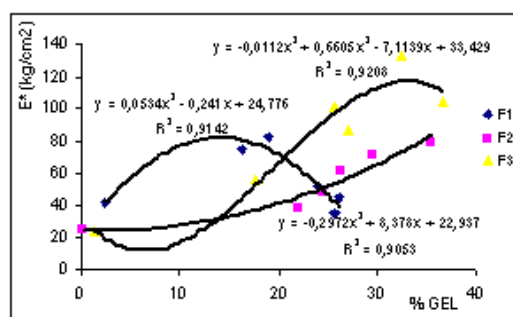


Figura 3. Correlación de E^* con respecto a % gel

5. Conclusiones

La predicción de cambios en propiedades químicas de formulaciones plastificadas de PVC, partiendo de una evaluación mecánica, como es el módulo de Young, resulta en ecuaciones cuadráticas para las estabilizadas con aditivos de plomo y Ca/Zn (2:1), pero en una ecuación cúbica para la estabilizada con Ca/Zn (1:1). Lo anterior como consecuencia de la mayor e intempestiva actividad estabilizante del $ZnSt_2$. Finalmente, es el valor de % de Gel el que demuestra una mayor certidumbre con respecto al módulo de Young, demostrando que se genera un entrecruzamiento que realmente impacta la propiedad mecánica.

6. Referencias.

- 1.- Enciclopedia del Plástico, Instituto Mexicano del Plástico Industrial, **3**, 313-340, 2000
- 2.- *Enciclopedia del Plástico*, Tomo 1, Capítulo 7, IMP, México, 2000
3. - Balkose D., Gokcel H.I., Goktepe S.E., *European Polymer Journal*, 2001, 37, 1191
- 4.- Martínez G. y Millán J., *Revista de Plásticos Modernos*, 1994, 454,354

5. - Anandakumaran L. y Stonkius D.J., *Journal of Vinyl Technology*, 1992, 14, 24
6. - Benavides R., Edge M., Allen N.S. and Shah M., *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 57, 25