

Irradiación de PVC rígido con electrones acelerados

R. Benavides¹, M.C. García_Castañeda¹, M.E. Martínez-Pardo², R. Uribe³

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., 25253, robertob@ciqa.mx

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. postal 18-1027, Col. Escandón, 11801 México, D.F., México

³Neo Beam Program, Kent State University, 15825 Old State Road, 44062, Middlefield Ohio, USA.

1. Resumen

Se prepararon formulaciones de PVC rígido, con aditivos de estaño y de calcio/zinc y un agente entrecruzante; irradiándose con electrones acelerados a 50, 75 y 100 kGy. La formulación de estaño obtiene entre 10-15% más entrecruzamiento que la de Ca/Zn, siempre en aumento con la dosis de irradiación, los colores rojo y verde se incrementan para terminar conformando el color final y dando un valor bajo de índice de amarillamiento. Este color tiene como fuente la cantidad de polienos presentes y la oxidación, como se observó por FTIR. Las evaluaciones de evolución de HCl muestran claramente la facilidad de las formulaciones irradiadas a degradarse térmicamente, sugiriendo que el tratamiento promueve la formación de estructuras lábiles en la cadena polimérica. El análisis dinámico mecánico muestra los beneficios de la irradiación en los valores de Tg de las muestras irradiadas con respecto a los blancos, los cuáles se incrementan entre 10-20 °C.

2. Introducción

Existen dos maneras de lograr el entrecruzamiento: tratamiento químico e irradiación [1,2]; sin embargo, el uso de peróxidos en el primero de los métodos deja residuos que no son aceptables ambientalmente [3], mientras que el uso de radiaciones ionizantes permite el tratamiento en estado sólido, a temperatura ambiente y en tiempos cortos de tratamiento. Los efectos de la radiación en PVC han sido estudiados; Miller en 1959 [4] introdujo el concepto de bajas dosis con monómeros polifuncionales. En 1981 [5] se evaluó la cinética de reticulación del PVC con el trimetacrilato de trimetilol propano (TMPTMA) con radiación gamma. Nethsinghe [6] en 1988 estudió niveles de dosis de irradiación y de concentración del TMPTMA, y en 1995 Sharma [7] identificó al TMPTMA como el mejor entrecruzante para PVC. Finalmente en 2001 [8] la mezcla peróxidos/TMPTMA se identificó como mejor sistema que el de silanos para entrecruzar al PVC rígido. El uso de estabilizadores térmicos tradicionales de estaño en formulaciones de PVC rígido tiene

algunos problemas de contaminación en el ambiente de uso [9,10] mientras que el uso de aditivos de calcio-zinc ha probado ser factible en formulaciones plastificadas de PVC e irradiadas a dosis de entrecruzamiento [11,12].

3. Condiciones experimentales

Se prepararon 4 formulaciones de PVC rígido, 2 con estabilizador de estaño con y sin (TMPTMA) y otros dos con un estabilizador de calcio/zinc (2:1). Los materiales fueron grado industrial donados por Plásticos Rex, y el agente entrecruzante fue adquirido en Aldrich. Resina de PVC suspensión con un valor K de 65-67 de Polycyd S.A. de C.V.

Las mezclas se prepararon en un mezclador Henschel a 2800 rpm y 60°C, las cuáles se fundieron y homogeneizaron en un extrusor doble husillo con 4 zonas de calentamiento (150, 160, 170 y 180°C). Se retiró la boquilla para obtener una pasta fundida que posteriormente se llevó a una prensa hidráulica caliente para obtener placas de 1/8 de pulgada de espesor. Las placas fueron cortadas y maquinadas hasta obtener probetas para pruebas de resistencia al impacto, que fueron irradiadas en un acelerador de electrones Dynamitrón (NeoBeam program de la Universidad de Kent, Ohio, USA) con una energía de 3 MeV y una corriente de 30 mA. Las muestras se irradiaron a 50, 75 y 100 kGy, acompañadas con dosímetros de tinte radiocrómico para evaluar la dosis real aplicada.

Se aplicaron extracciones soxhlet durante 24 horas en THF para evaluar el porcentaje de gel; también se observaron los cambios de color mediante seguimiento de colores primarios (RGB) e índice de Amarillamiento (YI). Los cambios químicos se monitorearon mediante espectroscopia infrarroja y los mecánicos mediante análisis dinámico mecánico; también se observó su sensibilidad a la degradación mediante evolución de HCl.

4. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los valores de porcentaje de gel obtenidos por las muestras al ser irradiadas a diferentes dosis, la secuencia de incremento de valores es secuencial en los 4 casos, donde queda muy claro que agregar el agente entrecruzante es lo que permite que se obtengan valores altos. El aditivo de estaño es el que obtiene los valores más altos.

La formación de color en los materiales irradiados es similar para las 4 formulaciones, sugiriendo un proceso degradativo similar para todas ellas aunque también se aprecia que el color azul es el que mas se pierde, razón por la que el amarillo (color inverso al azul) se incrementa en las muestras. Esta coloración fue monitoreada mediante

el Índice de Amarillamiento (YI) y la Figura 2 nos muestra los valores obtenidos con respecto a la dosis de irradiación.

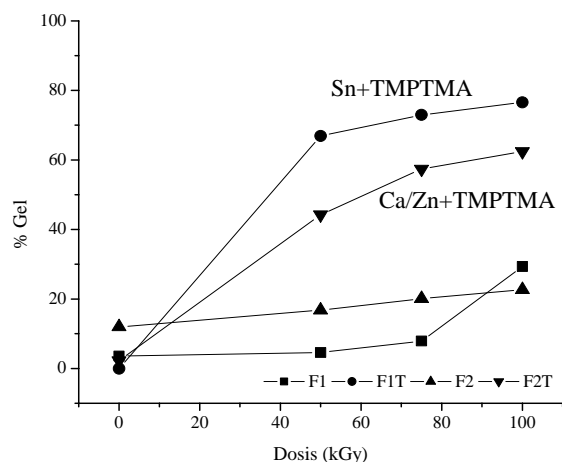


Figura 1.- Porcentaje de gel de formulaciones irradiadas con electrones acelerados

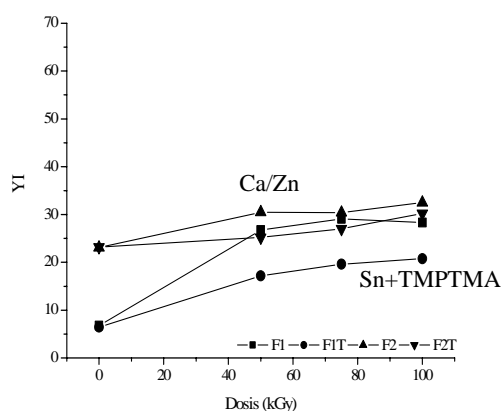


Figura 2.- Índice de amarillamiento de formulaciones irradiadas con electrones acelerados

Las formulaciones Ca/Zn presentan amarillamiento desde que fueron procesadas, con respecto a las de estaño, indicando que durante la preparación de muestras este último es más eficiente para estabilizar térmicamente, aunque una vez irradiadas tienen niveles de amarillamiento similares. La coloración está adjudicada a formación de dobles enlaces.

El FTIR utilizado para evaluar grupos funcionales demostró que los carbonilos se encuentran en una buena proporción antes de irradiar, debido a la degradación parcial durante el procesado, los que se reducen durante la irradiación y se mantienen constantes. Por otro lado, los dobles enlaces se reducen con la dosis, para la formulación de estaño, ya que son un resultado de la interacción del agente entrecruzante con la resina, mientras que para Ca/Zn no sucede como consecuencia de su baja interacción (Figuras 3 y 4).

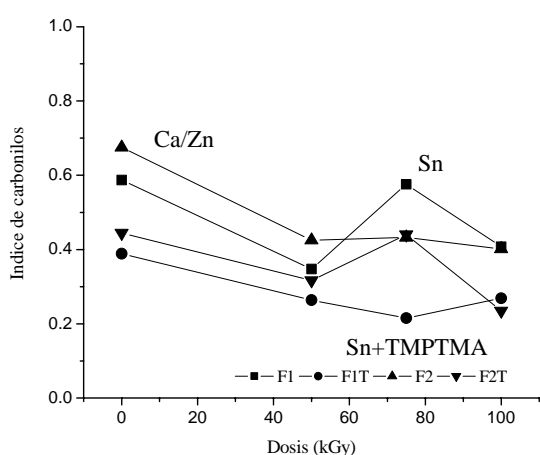


Figura 3.- Índice de carbonilos de formulaciones irradiadas con electrones acelerados

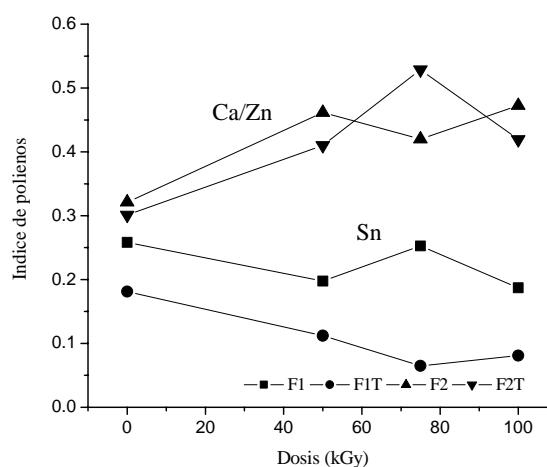


Figura 4.- Índice de polienos de formulaciones irradiadas con electrones acelerados

Los resultados de evolución de HCl demuestran que las formulaciones irradiadas quedan muy sensibles a la degradación térmica, ya que los tiempos de inducción a la degradación se acortan a solo una cuarta parte de los obtenidos por los blancos, como puede verse en un ejemplo en la Figura 5. Por otro lado, la evaluación dinámico-mecánica comprueba que la transición vítrea se incrementa notoriamente cuando las formulaciones contienen agente entrecruzante y son irradiadas (ejemplo en Figura 6).

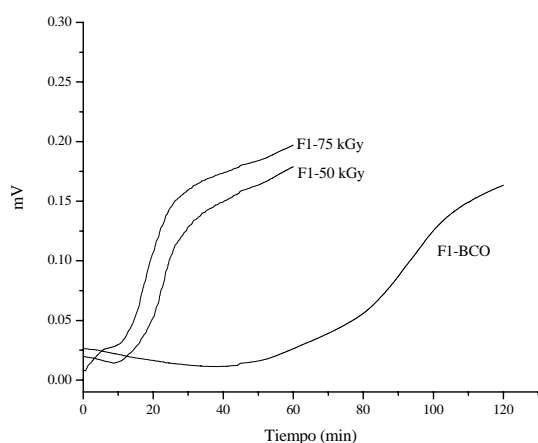


Figura 5.- Evolución HCl de formulación de Sn irradiada con electrones a 50 y 75 kGy.

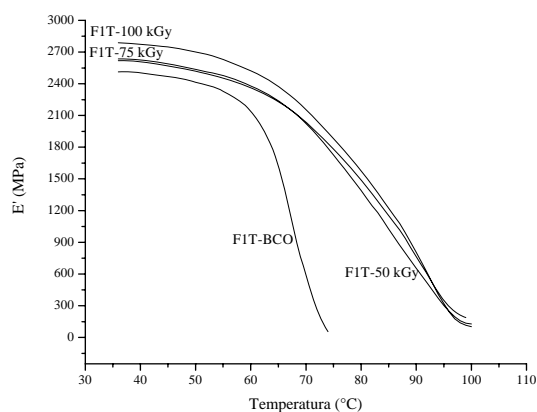


Figura 6.- Módulo de almacenamiento de formulación de Sn+TMPTMA irradiada con electrones acelerados a las 3 dosis.

5. Conclusiones

El entrecruzamiento de formulaciones de PVC rígidas adicionadas con TMPTMA se incrementa considerablemente al irradiar con electrones acelerados, este incremento sucede a costa de un poco de coloración del material, especialmente para el estabilizado con Ca/Zn y de una sensibilización del material a la degradación térmica. El aditivo de estaño estabilizó mejor que el de Ca/Zn, razón por la que este último propició un material parcialmente degradado antes de irradiar las muestras. Es posible optimizar los sistemas para reducir este efecto inicial.

6. Referencias

1. Rodríguez-Fernández O., M. Sánchez-Adame; ANTEC, (1991), 1176-9.
2. Martínez G., J. Millán; Rev. Plást. Mod., **454** (1994) 354-60.
3. Martin D., Fiti M., Radu A., Dragusin M., Radiat. Phys. Chem., **45** (1995) 615-21.
4. Miller A.A., Ind. Eng. Chem., **51** (1959) 1271
5. Bowmer T.N., Davis D.D., Kwei T.K., J. App. Polym. Sci., **26** (1981) 3669-88.
6. Nethsinghe L.P., Gilbert M., Polymer, **29** (1988) 1935-1939
7. Sharma V.K., Mahajan J., Bhattacharyya P.K., Radiat. Phys. Chem., **45** (1995) 695
8. García-Quesada J., Marcilla A., Gilbert M.; J. Anal. Appl. Pyrol., **58-59** (2001) 651-66.
9. Saidiki A.I., Williams D.T.; Chemosphere, (1999), **38**, 1541-1548.
10. Skjevrak I., Due A., Gjerstad K.O., Herikstad H.; Water Res., **37** (2003) 1912-20.

11. Castañeda-Facio A., Benavides R., Martínez M.E., Carrasco H; Rad. Phys. Chem., **71** (2004) 245-50.
12. Castañeda-Facio A., Benavides R., Martínez M.E., Uribe R; Rad. Phys. Chem., (2007)