

FOTODEGRADACIÓN DE FORMULACIONES DE PVC ENTRECruzADAS CON RADIACIÓN GAMMA

R. Benavides^{1*}, A.O. Castañeda Facio¹, M.E. Martínez Pardo², A. Valadez Gonzalez³

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna H. 140, Saltillo Coah, robertob@ciqa.mx;

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), memp@nuclear.inin.mx ; ³Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), avaladez@cicy.mx

Abstract- Se prepararon formulaciones de PVC plastificado de uso en cables eléctricos, conteniendo estabilizadores de plomo y Ca/Zn (no tóxicas), las cuáles fueron tratadas con radiación gamma a 50, 75 y 100 kGy y a dos diferentes razones de dosis: 0.24 y 2.8 kGy/h. Se reportan sus propiedades evaluadas mediante varias técnicas. Las muestras con mejores resultados (75 kGy) fueron envejecidas en una cámara QUV con luz fluorescente de 340 nm durante 8 semanas y sus propiedades monitoreadas mediante módulos de Young de flexión por análisis termomecánico (TMA). Los resultados muestran que la radiación UV aplicada durante el envejecimiento acelerado tiene un efecto relevante en la pérdida de su color y propiedades mecánicas, lo cual no sucedió durante un envejecimiento térmico a 120°C durante 48 horas (ya reportado).

Introducción

Los efectos de la radiación ionizante en PVC se conocen desde hace cuatro décadas, cuando Miller introdujo el concepto de entrecruzamiento del PVC con dosis bajas en presencia de monómeros polifuncionales [1], los cuales actúan como agentes entrecruzantes. Por su estructura química, el PVC no se entrecruza por irradiación, pero el uso del monómero polifuncional favorece la reacción de entrecruzamiento [2], la cual predomina sobre la de degradación. El grado de entrecruzamiento final está en función de varios parámetros, como son tipo de radiación, dosis, rapidez de dosis, atmósfera durante la irradiación, temperatura, humedad, tipo de monómero y aditivos de la formulación: plastificante, relleno, colorante etc.[1, 3-8]. El agente entrecruzante más adecuado, tanto para el procesamiento por irradiación como para el proceso convencional de vulcanización continua, son los monómeros trifuncionales como el trimetacrilato de trimetilpropano (TMPTMA), el cual produce altas concentraciones de radicales durante la irradiación polimerizando vía radicales libres en tres dimensiones para formar una red, a la vez que forma enlaces entrecruzados entre él y el polímero base.

El principal producto volátil del PVC irradiado es el HCl, debido a la degradación y la exposición del PVC a la radiación, lo cual es similar a la degradación térmica. Como resultado de la dehidrocloración se tiene la formación de polienos con dobles enlaces conjugados de longitudes largas, este efecto se acentúa en presencia de oxígeno [7]. Para eliminar el HCl, es una práctica común el usar estabilizadores de metales pesados, pero éstos son tóxicos, por lo que actualmente se están reemplazando por estabilizadores no tóxicos. En este trabajo se comparan los resultados obtenidos en las muestras irradiadas a 50, 75 y 100 kGy irradiados a dos rapidez de dosis diferentes. Además se hace un estudio de fotodegradación para las muestras irradiadas y de esta manera monitorear sus propiedades.

Sección Experimental

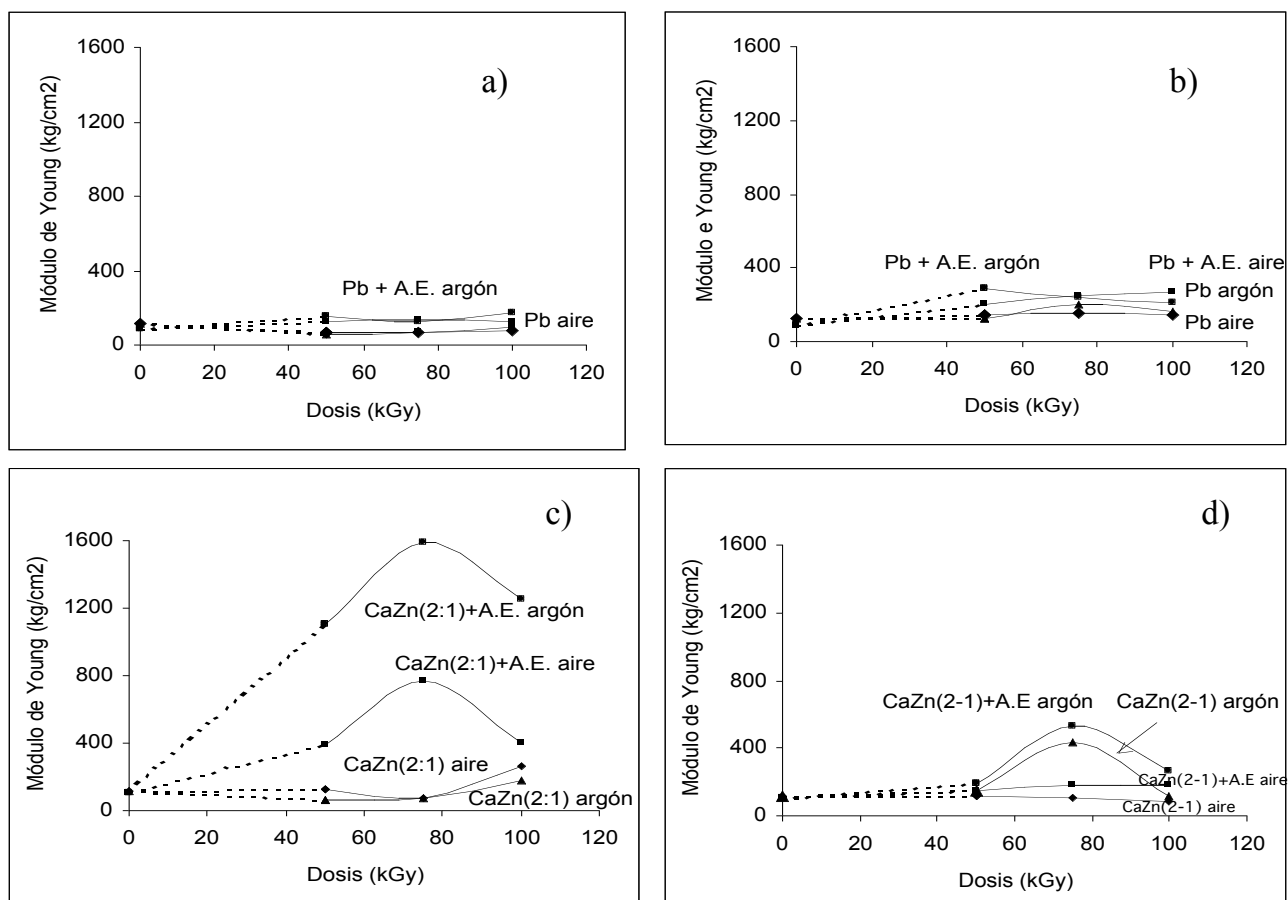
Se prepararon 6 formulaciones típicas de PVC plastificado para su uso en cables eléctricos en un molino de rodillos a 150 C, para luego preparar placas por moldeo por compresión a 180 C y mediante suaje obtener probetas posteriormente. Las diferencias entre ellas consistieron en el uso de aditivos de plomo y de CaZn (relaciones 2/1 o 1/1) con o sin TMPTMA.

Las muestras se expusieron a radiación gamma de ⁶⁰Co a dosis de 50, 75 y 100 kGy estas dosis fueron aplicadas a dos rapidez de dosis: rapidez de dosis baja (RDB=0.24 kGy/h) y rapidez de dosis

alta ($RDA=2.8$ kGy/h), en atmósferas inerte y oxidativa. La caracterización involucró análisis termomecánico (TMA) para obtener el módulo de Young, pruebas físicas como % de elongación, pruebas químicas tales como extracción Soxhlet para medir el entrecruzamiento y espectroscopia infrarroja para medir la formación de polienos, mediante absorbancia en 1599 cm^{-1} . Además las muestras con mejores resultados se sometieron a envejecimiento acelerado en una cámara QUV con luz fluorescente de 340 nm durante 8 semanas. A las muestras envejecidas se les evaluó el módulo de Young (E^*).

Resultados y Discusión

Los efectos de rapidez de dosis (0.24 y 2.8 kGy/h) en el módulo de Young de las muestras irradiadas se observan en la Figura 1. Estos resultados indican que en la formulación de Pb (Figura 1a y 1b) la rapidez de dosis no afecta en gran parte al módulo debido a que este se mantiene igual para las diferentes rapidez de dosis independientemente de la dosis y la atmósfera de irradiación. En el caso de la formulación de CaZn (2:1), según Figura 1c y 1d, ocurren cambios significativos, donde las muestras irradiadas a rapidez de dosis baja incrementan su módulo, especialmente la muestra que contiene el agente entrecruzante y la atmósfera de argón. Cuando las muestras se irradian a RDB, el módulo es alto para el par que contiene el agente entrecruzante, mientras que para las muestras irradiadas a RDA, las que tienen mayor módulo son el par de muestras irradiadas en argón. Para el caso de las muestras irradiadas RDB la combinación del agente entrecruzante y la baja rapidez de dosis hacen que el oxígeno presente durante la irradiación se consuma a partir de los 75 kGy antes de permitir la oxidación en las cadenas [9]. Sin embargo en el caso de las muestras irradiadas a RDA el hecho de que la irradiación se realizó en atmósfera inerte hace que la concentración de oxígeno sea menor [9] y se evite la formación de radicales peroxídicos, además de que la rapidez de dosis es alta, la combinación de estos dos factores favorecen al módulo.



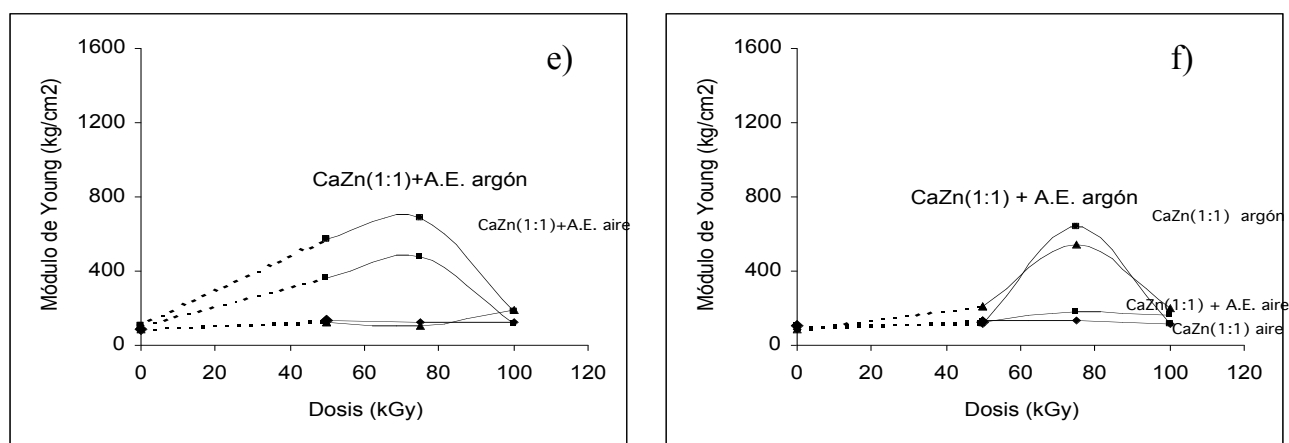


Figura 1.- Módulo de Young de las formulaciones irradiadas a RDB y RDA. a) Formulación de Pb a RDB, b) Formulación de Pb a RDA, c) Formulación de Ca/Zn(2/1) a RDB, d) Formulación de Ca/Zn(2/1) a RDA, e) Formulación de Ca/Zn(1/1) a RDB, f) Formulación de Ca/Zn(1/1) a RDA.

La formulación CaZn (1:1) se muestra en la Figura 1e y 1f e indica que independientemente de la rapidez de dosis de irradiación el módulo es alto, y su comportamiento es similar al de las muestras de CaZn (2:1). Se puede generalizar en que las formulaciones de CaZn tienen mayor entrecruzamiento efectivo que la formulación típica de plomo, específicamente a 75 kGy y a RDB en atmósfera de argón.

Para las siguientes evaluaciones (% de Gel, Elongación y Espectroscopia Infrarroja) solo se consideraron de interés las muestras irradiadas a 75 kGy en argón y sus resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla I.- Resultados de % de Gel, Elongación y absorbancia de polienos a 1599 cm^{-1} en FTIR

	% Gel		% Elongación		Absorbancia de Polienos a 1599 cm^{-1} ($\times 10^{-2}$)	
	RDB	RDA	RDB	RDA	RDB	RDA
	75 kGy	75 kGy	75 kGy	75 kGy	75 kGy	75 kGy
Pb (argon)	13	10	299	279	0.9	8.37
Pb + TMPTMA (argon)	80	47	191	224	0.14	9.1
CaZn[2-1] (argon)	9	6	272	279	0.67	2.2
CaZn [2-1]+TMPTMA (argon)	65	51	232	232	0.21	0.8
CaZn [1-1] (argon)	24	10	325	342	1.23	3.6
CaZn [1-1]+TMPTMA (argon)	67	50	214	239	1.24	4.7

Respecto al entrecruzamiento, en general se observa que las formulaciones que contienen el agente entrecruzante muestran mayor % de Gel y si se comparan las tres formulaciones, la que tiene mayor cantidad es la estabilizada con Pb. Sin embargo, considerando los resultados obtenidos por TMA, esta formulación es la que muestra menor módulo, indicando que el valor de gel solo indica que se trata de entrecruzamiento no efectivo, para incrementar propiedades mecánicas. Por otro lado, para el caso de la formulación estabilizada con Ca/Zn (1/1)+TMPTMA, también se muestran valores altos de gel, aunque también su resultado de módulo no es tan bueno. De esta manera, se considera que la formulación de Ca/Zn (2/1)+TMPTMA es la formulación que obtiene mejor propiedad mecánica. En cuanto a la rapidez de dosis aplicada, los resultados muestran claramente que cuando se irradia a RDA el % de gel disminuye, tal vez debido a falta de tiempo durante la irradiación para lograr un buen grado de entrecruzamiento. Respecto a la Elongación (Tabla 1) se observa que las muestras con el agente entrecruzante elongan menos que las que no lo tienen y en este caso la

diferente rapidez de dosis no muestra ningún efecto importante. Los datos obtenidos mediante espectroscopia infrarroja muestran que si hay efecto importante con la rapidez de dosis, ya que las muestras irradiadas a RDA presentan mayor absorbancia en polienos y esto indica que hay mayor presencia de dobles enlaces conjugados, además, las muestras irradiadas a RDB que no contienen agente entrecruzante tienen mayor presencia de estos grupos que las que lo tienen.

Como ya se mencionó en la parte experimental, la muestra con los mejores resultados (en este caso la formulación de CaZn (2:1) + TMPTMA irradiada a 75 kGy en argón) se sometió a 8 semanas de envejecimiento acelerado en la cámara QUV, para evaluar sus propiedades de estabilidad. Para este estudio se utilizó la formulación de Pb + TMPTMA como muestra control.

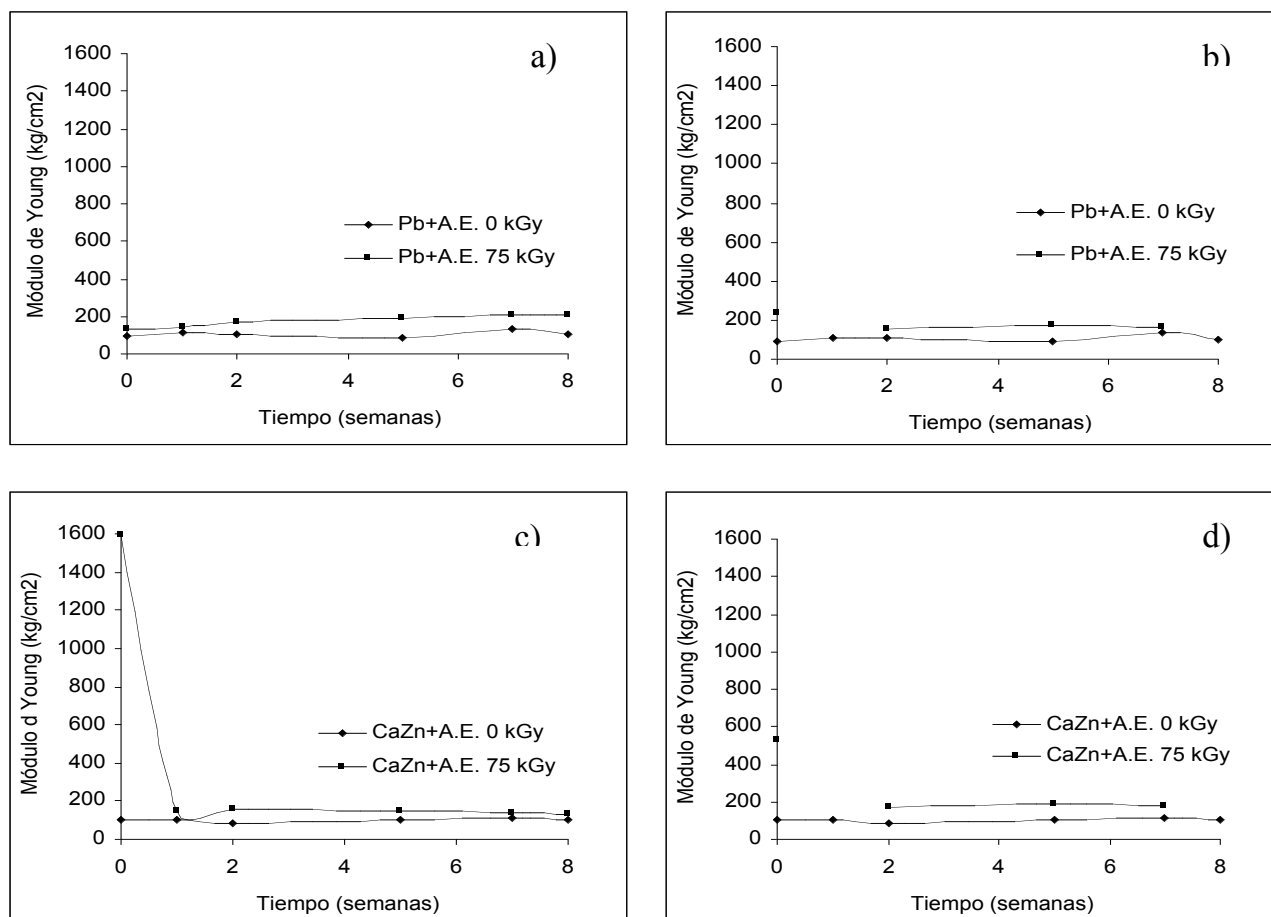


Figura 2.- Módulo de Young de las muestras irradiadas y sometidas a QUV, a) Formulación de Pb+TMPTMA a RDB, b) Formulación de Pb+TMPTMA a RDA, c) Formulación de Ca/Zn(2/1)+TMPTMA a RDB, d) Formulación de Ca/Zn (2/1) a RDA.

La figura 2a muestra el comportamiento del módulo de Young de la formulación de Pb+TMPTMA sin irradiar e irradiado a 75 kGy a RDB, este resultado indica un ligero incremento en el valor, conforme aumenta el tiempo de envejecimiento. Para la formulación irradiada a RDA (Fig. 2b) el resultado indica que la formulación es muy estable debido a que el módulo se mantiene constante por todo el tiempo de tratamiento sin embargo en ambos casos a RDB y RDA la formulación irradiada a 75 kGy tiene mayor módulo que la no irradiada.

La formulación de Ca/Zn (2/1)+TMPTMA irradiada a RDB (Fig. 2c) tiene un comportamiento diferente a la formulación de Pb, ya que en este caso el módulo alto de la muestra irradiada se pierde en casi un 90 % durante la primera semana de tratamiento QUV; sin embargo, después de esta pérdida inicial del módulo, se mantiene durante las siguientes semanas de tratamiento. Lo mismo ocurre con la formulación irradiada a RDA (Fig. 2d) aunque en este caso el módulo de la

muestra irradiada a 75 kGy y no sometida a QUV no es tan alto como en el caso anterior, además las muestras que tienen mayor módulo son las irradiadas a 75 kGy.

En cuanto al tratamiento QUV se puede concluir que el efecto de la rapidez de dosis no es importante en las muestras que se sometieron a envejecimiento acelerado, este efecto solo es importante cuando las muestras han sido irradiadas, como ya se explico en la primera sección de resultados. La pérdida de propiedades en el caso de las formulaciones de CaZn se atribuye a los estabilizadores y no a la diferente rapidez de dosis. Sin embargo, estas muestras tienen módulo inicial alto pero el comportamiento después de la primera semana de tratamiento es muy similar al que se observa en las formulaciones de plomo.

Conclusiones

En general, se determinó que las condiciones óptimas para obtener un buen grado de entrecruzamiento efectivo con radiación gamma, se necesitan 75 kGy en atmósfera inerte, según los resultados de módulo, mejorándose los valores cuando las muestras se irradian a RDB. El % de gel se reduce al irradiar a RDA. Para la resistencia a la elongación, la rapidez de dosis no tiene un efecto considerable, mientras que para la formación de polienos, las muestras irradiadas a RDA también muestran mayor presencia de dobles enlaces conjugados. Sin embargo, las muestras de Ca/Zn que obtuvieron valores de módulo altos durante la irradiación, pierden esa propiedad durante la primer semana de envejecimiento UV, para después mantener los niveles durante el resto del tratamiento y con valores muy similares a los obtenidos para las formulaciones con plomo. Lo anterior sugiere que los compuestos de Ca/Zn están formando algún tipo de compuesto durante la irradiación, que afecta la propiedad mecánica del PVC y que la energía de la luz UV los descompone.

Agradecimientos

Los autores se complacen en agradecer al CONACyT por la beca otorgada a A.O.C.F. y al Centro de Investigación y Desarrollo de CONDUMEX por el material proporcionado.

Referencias

- 1.- Miller A.A, *Ind. Eng. Chem.*, 1959 ,51, 1271.
- 2.- Nethsinghe L.P. and Gilbert M., *Polymer*, 1988, 29, 1935-1939.
- 3.- Sharma V.K., Mahajan J., Bhattacharyya P.K, *Radiation Physics & Chemistry*, 1995, 45, No. 5, 695-701.
- 4.- Bowmer T.N., Davis D.D., Kwei T.K., Vroom W.I, *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, 26, 3669-3688.
- 5.- Bowmer T.N. and Vroom W.I., *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 28, 3527-3548.
- 6.- Chapiro A., *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, 1962.
- 7.- Dole Malcon, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York and London, 1973.
- 8.- Földiák G., *Industrial Applications of Radioisotopes*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1986.
- 9.- L.Costa, V. Brunella, M.C. Paganini, S. Baccaro, A. Cecilia, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B* 2004, 215 , 471-478.