

IRRADIACIÓN DE FORMULACIONES DE PVC PLASTIFICADO CON ELECTRONES ACELERADOS

R. Benavides^{1*}, A. Castañeda-Facio¹, M.E. Martínez-Pardo², R. Uribe³

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

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

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

Se prepararon formulaciones de PVC plastificado, conteniendo un agente entrecruzante (TMPTMA) y aditivos de Ca/Zn (2:1) o de Pb, las cuáles fueron irradiadas con electrones acelerados a varias dosis y evaluadas. El FTIR muestra mayor presencia de oxidación y dobles enlaces en la formulación de Pb, con un efecto distintivo en los 80 kGy, mientras que la de Ca/Zn mantiene niveles muy bajos de ambos efectos, excepto a la misma dosis, donde se presenta un incremento abrupto de las especies mencionadas. Las emisiones luminiscentes muestran presencia de polienos cortos en la formulación de plomo, pero solamente polienos largos para la de Ca/Zn. El módulo tensil (por TMA), es mucho mayor para la formulación de plomo, especialmente a la dosis de 60-70 kGy, donde presenta un máximo, mientras que la formulación de Ca/Zn presenta su valor óptimo entre los 80-100 kGy. Finalmente, los valores de % Gel siempre se incrementan con la dosis para ambas formulaciones, con valores ligeramente más altos para la de plomo. Lo anterior demuestra, que la evaluación de contenido de gel no fue la mejor manera de identificar la dosis óptima para irradiar el material con electrones acelerados (según resultados ya publicados por los mismos autores).

INTRODUCCIÓN

Los polímeros muestran uno de tres efectos durante su irradiación con fotones ionizantes: entrecruzan, se degradan o la toleran (Chapiro, 1962) y el PVC es uno de los plásticos que se degradan a altas dosis. Sin embargo, desde los trabajos de Miller (Miller, 1959), se ha estudiado y utilizado intensivamente cuando se le adiciona un monómero polifuncional insaturado, que incrementa la eficiencia del entrecruzamiento a una dosis de radiación mas baja. La preferencia de utilizar este polímero, con respecto a otros, se basa en su bajo costo de producción, sus propiedades mecánicas, procesabilidad y compatibilidad con muchos aditivos (Baccaro et al, 2003).

Algunos autores han reportado que el agente entrecruzante TMPTMA (trimetacrilato de trimetilolpropano) es el mejor para generar redes poliméricas (Sharma et al, 1995), el cuál cuando se agrega junto con un estabilizador térmico de ftalato de plomo, mejora las propiedades fotodegradativas del material después de haber sido irradiado con electrones. Por otro lado, también se ha mencionado que el efecto predominante, durante el envejecimiento UV, es la pérdida del plastificante en la formulación, así como su propia degradación (Torikai et al, 1996 y Gumargalieva et al, 1999).

Durante la evaluación de formulaciones no-tóxicas, se ha mencionado que el PVC estabilizado con aditivos Ca/Zn y aceite de soya epoxidada, plastificado con ftalatos, incrementa la estabilidad a la radiación de alta energía (Ratnam et al, 1998 y Khang et al, 2002). Este trabajo es una extensión de un artículo anterior (Castañeda-Facio et al, 2004), donde se mencionó la posibilidad de sustituir un aditivo tradicional de plomo por uno de Ca/Zn, cuando se utilizan tratamientos con radiación gamma. En este caso los experimentos se llevaron a cabo para observar el comportamiento de las mismas formulaciones durante la irradiación con electrones acelerados.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Las formulaciones se prepararon utilizando una resina de K=68, DOP como plastificante y carbonato de calcio precipitado como carga. El monómero trifuncional

utilizado como agente entrecruzante fue el trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) obtenido de Aldrich Co. Los estabilizadores térmicos fueron el ftalato dibásico de plomo y una mezcla de estearatos de Ca/Zn, grado industrial. Lo anterior esta totalmente descrito en un artículo previo (Castañeda Facio et al, 2004), pero en este caso se preparó un cable real, en lugar de especímenes. Solo las formulaciones de plomo y Ca/Zn (2:1) fueron utilizadas para la irradiación con electrones.

Las mezclas se prepararon en un mezclador intensivo Henshel a 3000 rpm, para después obtener pelets de un extrusor de doble husillo Werner and Plfeiderer. Estos pelets se alimentaron a un extrusor Royle diseñado para recubrimiento de cables, con temperaturas de 145-170°C y una velocidad de línea de 60-80 m/min. Se prepararon varios kilómetros de cable para cada formulación, para obtener cable calibre 22 (AWG). Las dosis reales aplicadas por el acelerador se evaluaron mediante evaluaciones de dosímetros de pelets de Alanina y películas de tinte radiocrómico (Ris0 B3), el primero como referencia y el segundo unido al cable durante la irradiación. Ambas formulaciones fueron irradiadas en un acelerador industrial, tipo Dinamitrón a una energía de 5 MeV, con intensidad de 5 mA y con una ventana de barrido al 100 %. El sistema de manejo del cable utilizado fue de riel a riel en tipo 8, a una velocidad de 5.4 pies/min. Se realizaron 6 repeticiones para cada formulación a 12 niveles de dosis.

Se evaluaron los espectros FTIR de las muestras molidas en un equipo Nicolet Magna 550C, utilizando un accesorio DRIFT para polvos Gemini, que utiliza un espejo como blanco. Se evaluaron los índices de oxidación, carbonilos y dobles enlaces, siguiendo las bandas a 3429, 1739 y 1599 cm^{-1} respectivamente. La longitud de los dobles enlaces producidos se evaluó mediante luminiscencia en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS50B, excitando a 280 y 360 nm, para observar polienos cortos y largos.

Las propiedades mecánicas de las muestras irradiadas se evaluaron mediante el seguimiento del módulo complejo en un TMA, el equipo es un TA Instruments 2940 con un accesorio de tensión. Los materiales también fueron evaluados en su nivel de entrecruzamiento, mediante el porcentaje de gel; calculado gravimetricamente después de 24 horas de extracción en un aparato soxhlet con THF como solvente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras irradiadas de las formulaciones estabilizadas con ambos aditivos (plomo y calcio-zinc) fueron analizadas por espectroscopia infrarroja para identificar algunos cambios en los grupos funcionales que tienen relación con la oxidación del material durante el procedimiento de irradiación. La Figura 1 muestra la presencia de bandas de oxidación, correspondientes a peróxidos presentes en ambas formulaciones.

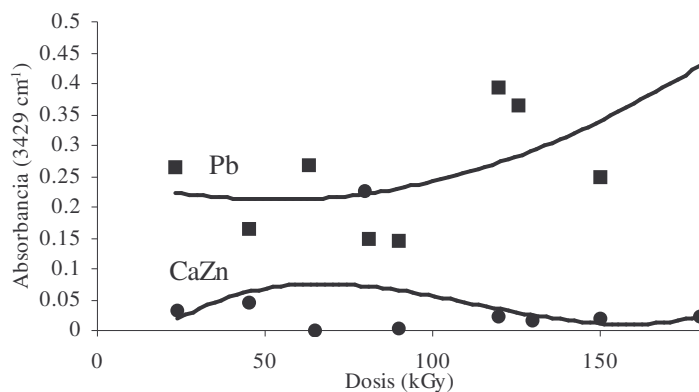


Figura 1.- Presencia de peroxides en las formulaciones irradiadas a diferentes dosis con electrones acelerados

Es claro observar que la formulación con el aditivo de plomo contiene mayor cantidad de grupos peróxidos y que la formación de estos compuestos es mayor con la dosis de irradiación. Por otro lado, la formulación con Ca/Zn presenta un máximo de peróxidos entre 70-80 kGy de dosis. Lo anterior indica que para la formulación con plomo siempre hay formación de dobles enlaces, que se oxidan continuamente durante el proceso de irradiación, mientras que para la última solo se incrementan a los valores mencionados. Observando la formación de grupos carbonilos, también relacionados con la oxidación del material, en una etapa posterior a los peróxidos, se obtiene un comportamiento similar a la gráfica anterior, como se puede observar en la Figura 2. La formación de los grupos se incrementa con la dosis de irradiación para la formulación de plomo y solo se observa un máximo a dosis intermedias para la formulación estabilizada con calcio-zinc.

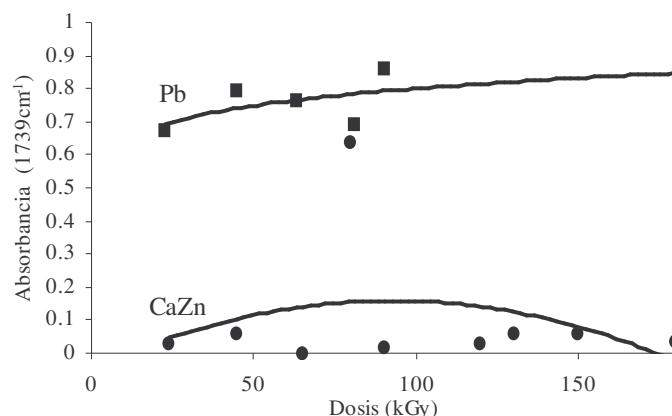


Figura 2.- Grupos carbonilos en las formulaciones irradiadas a diferentes dosis

Finalmente, la aparición de dobles enlaces en las formulaciones también tiene una relación directa con la oxidación, ya que son los grupos funcionales que permiten fácilmente que los grupos peróxidos se inserten en las cadenas del polímero. La Figura 3 nos muestra como la formación de dobles enlaces en los materiales irradiados sigue una tendencia exactamente igual a la de los anteriores.

Estos resultados corroboran que el aditivo estabilizador de plomo no está deteniendo la formación de dobles enlaces durante un proceso degradativo, que sucede durante la irradiación, permitiendo la entrada de oxígeno al formarse los grupos peróxidos; los cuáles finalmente terminan como grupos carbonílicos. Por otro lado, la formulación estabilizada con Ca/Zn no produce dobles enlaces de manera considerable, tanto a bajas como a altas dosis de irradiación, solo a dosis intermedias.

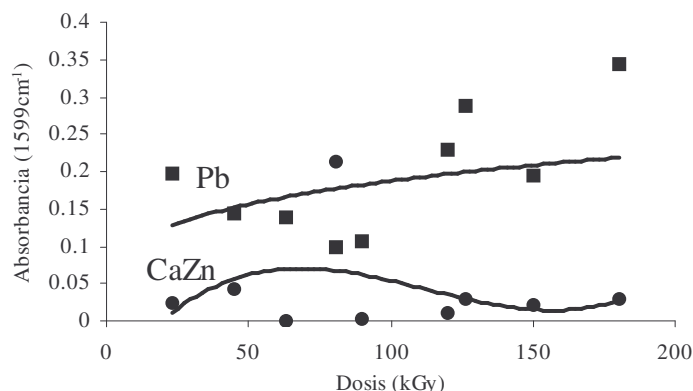


Figura 3.- Presencia de dobles enlaces en las formulaciones irradiadas a diferentes dosis con electrones acelerados

Lo anterior sugiere que a bajas dosis el estabilizador está haciendo su trabajo de sustitución de cloros lábiles y que a altas dosis la degradación puede ser por otra vía, no precisamente a través de este mecanismo de dobles enlaces-peróxidos-carbonilos, tal vez a través de formación de compuestos aromáticos provenientes de reacciones intramoleculares de los polienos formados o de reacciones de entrecruzamiento por degradación. La razón de que haya mayor cantidad de polienos para la dosis de 70-80 kGy está relacionada con el valor en el cuál el proceso de entrecruzamiento se optimiza, probablemente debido a mayor cantidad de dobles enlaces disponibles en el material. Por otro lado, los resultados de la emisión luminiscente muestran que la formulación estabilizada con plomo produce polienos cortos (3-5 dobles enlaces conjugados), cuando el material se excita a 280 nm, mientras que la de Ca/Zn no los tiene, de acuerdo con la Figura 4. Cuando ambas formulaciones se excitan a 360 nm se observa presencia de polienos largos (5-8 conjugaciones).

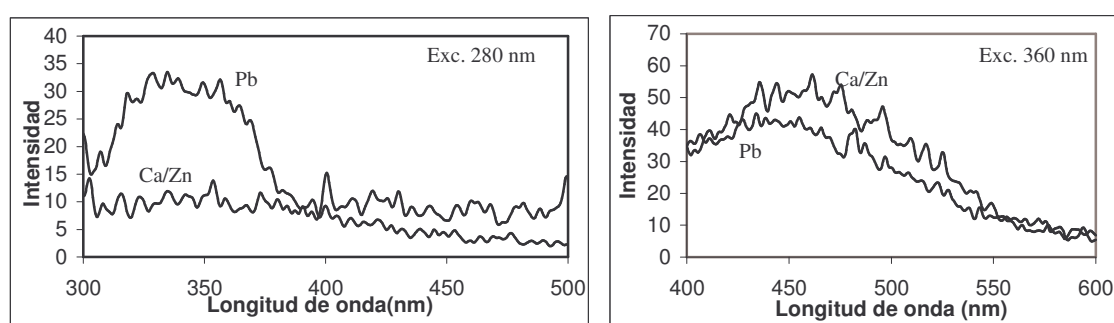


Figura 4.- Emisión fluorescente de las formulaciones irradiadas a una dosis de 90 kGy y excitadas a 280 y 360 nm

Lo anterior sugiere que el aditivo de plomo no tiene la capacidad de detener la formación de dobles enlaces, corroborando los resultados del FTIR, mientras que el sistema Ca/Zn detiene el proceso temporalmente, razón por la que no hay polienos cortos, pero que los polienos formados llegan a tamaños mayores.

El módulo tensil fue estudiado mediante análisis de TMA y la Figura 5 nos muestra los resultados de ambas formulaciones irradiadas a diferentes dosis con electrones acelerados. Como puede observarse, la formulación estabilizada con el aditivo de plomo presenta un máximo en la propiedad mecánica, en la dosis de 60-70 kGy, mientras que la de Ca/Zn presenta un incremento menor y a la dosis de 80 kGy.

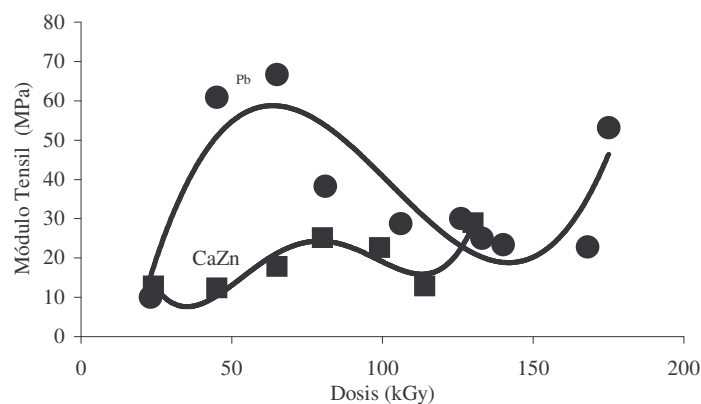


Figura 5.- Módulo tensil de las formulaciones irradiadas a diferentes dosis

Finalmente, los estudios de porcentaje de geles ó material insoluble, nos indican que ambas formulaciones siempre tienden a incrementar su valor con la dosis de radiación

aplicada, de acuerdo a la Figura 6. También es notorio que la formulación de plomo tiende a producir mayor cantidad de geles que la de Ca/Zn y llega a su valor máximo a menor dosis. Lo anterior sugiere que aún cuando se incrementa continuamente el porcentaje de gel, lo mas probable es que este valor no representa un entrecruzamiento efectivo, que mejora propiedades útiles del material, mas bien se trata de geles formados por procesos degradativos. Los resultados de porcentaje de gel fueron utilizados previamente como la prueba rápida para decidir a que valor de dosis irradiar el resto del material preparado; obviamente fue una decisión errónea, por que el resto de las pruebas demuestran una dosis óptima se encuentra en valores menores.

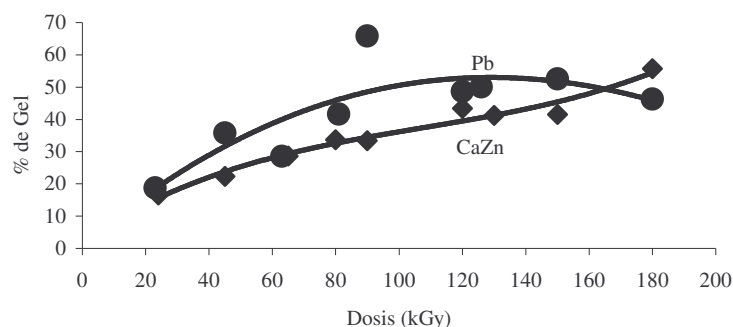


Figura 6.- Porcentaje de insolubles en las formulaciones irradiadas a diferentes dosis

CONCLUSIÓN

La energía impartida por una dosis de 60-80 kGy de electrones acelerados, produce cambios notorios en las formulaciones evaluadas de PVC estabilizadas con plomo y Ca/Zn. El efecto mas notorio es el entrecruzamiento, gracias al agente trifuncional adicionado, aunque también se obtiene una cantidad importante de oxidación en el material. El nivel de geles dentro del material se incrementa continuamente, pero gracias al entrecruzamiento que provocan los procesos degradativos inducidos durante la irradiación.

BIBLIOGRAFÍA

- Castañeda Facio A., Benavides Cantú R., Martínez Pardo M.E., Carrasco Abrego H., 2004. Radiation- induced Modifications of PVC Compounds Stabilized with non-lead Systems, *Radiat. Phys. Chem.*, 71, 247-252.
- Chapiro A., 1962 *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Pub., New York.
- Baccaro S., Brunella V., Cecilia A., Costa L., 2003. Gamma Irradiation of PVC for Medical Applications, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B*, 208, 195-198.
- Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E., Moiseev J.V., Pokholoc T.V., 1996. Problems of Aging and Stabilization of Poly(vinyl chloride), *Polym. Deg. Stab.*, 52, 73-79.
- Khang G., Kong C.S., Rhree J.M., Lee H.B., 2002. Stabilization of Nontoxic PVC Formulation for Gamma Irradiation Sterilization. I. Effect of Additives, *Bio-Med. Mat. Eng.*, 12, 135-147.
- Miller A.A., 1959. Radiation Crosslinking of Plasticized Poly(vinyl chloride), *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1271-1274.
- Ratnam C.T., Zaman K., 1998. Compounding of Radiation Stable PVC Formulations, *Polym. Deg. Stab.*, 61, 47-51.
- Sharma V.K., Mahajan J., Bhattacharyya P.K., 1995. Electron Beam (EB) Crosslinking of PVC Insulation in Presence of Sensitizer Additives, *Radiat. Phys. Chem.*, 45, 695-701.
- Torikai A., Hasegawa H., 1999. Accelerated Photodegradation of PVC, *Polym. Deg. Stab.*, 63, 441-445.