

# ESTABILIDAD TÉRMICA DINÁMICA DE FORMULACIONES TRATADAS CON RADIACIÓN GAMMA

**A. Castañeda-Facio<sup>1</sup>, R. Benavides<sup>1</sup>, M.E. Martínez-Pardo<sup>2</sup>**

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

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

Formulaciones de PVC plastificado, conteniendo un agente entrecruzante (TMPTMA) y aditivos de Ca/Zn (2:1) o de Pb, fueron irradiados con fotones gamma a 75 kGy a dos tasas de dosis diferentes y en atmósferas de aire y argón. Las probetas fueron degradadas en un equipo TGA a diferentes rampas de calentamiento y las energías de activación ( $E_a$ ) calculadas en base a la norma ASTM E 1641-94. También se realizó un estudio de predicción de pérdida de propiedades físicas, mediante superposición tiempo-temperatura en un equipo DMA. Las evaluaciones por TGA nos muestran una temperatura de evolución del HCl mayor conforme se incrementa la rampa de calentamiento, además de una mayor resistencia de las formulaciones de plomo a la degradación; pero que al momento de calcular las energías de activación se invierte el resultado; lo anterior como consecuencia de la baja estabilidad inicial del aditivo de plomo en el PVC. La predicción de pérdida de propiedades físicas por TTS nos muestra un incremento de la tan Delta de los materiales a lo largo de 22 décadas de tiempo, donde ambas formulaciones son similares.

## INTRODUCCIÓN

El entrecruzamiento de polímeros con radiación ionizante se ha utilizado en la industria desde hace varias décadas, por la capacidad de inducir reacciones en estado sólido a baja temperatura y a una velocidad de proceso elevada [1]. 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 [3]. 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). Este produce altas concentraciones de radicales durante la irradiación, homopolimerizando vía radicales libres en tres dimensiones para formar una red, a la vez que forma enlaces con el PVC.

La reacción predominante en el PVC, junto con el entrecruzamiento y rompimiento de cadenas, dominantes en los procesos radiolíticos, es la dehidrocloración, que produce propiedades indeseables en el material. 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 [4].

Para eliminar tanto el HCl como las reacciones secundarias, 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 compara mediante, estudios de estabilidad térmica dinámica, una formulación con esta clase de estabilizador a base de estearato de Ca/Zn con TMPTMA y una convencional a base de estabilizador de metal pesado como el plomo (Pb), con el mismo agente entrecruzante.

## PARTE EXPERIMENTAL

La resina de PVC utilizada tiene un valor  $K$  de 68, se utilizó DOP como, plastificante y  $\text{CaCO}_3$  como relleno. El monómero polifuncional TMPMA se usó como agente entrecruzante. Los estabilizadores principales fueron ftalato dibásico de plomo y una mezcla de estearatos de calcio/zinc. Se prepararon 2 formulaciones como se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.- Componentes de las formulaciones

Componentes	Formulación 1 (pcr)	Formulación 2 (pcr)
PVC	100	100
Plastificante	55	55
Carga	50	50
Otros aditivos	0.5	0.5
Agente entrecruzante	10	10
Estab. de plomo	5	-
$\text{CaSt}_2$	-	2
$\text{ZnSt}_2$	-	1

La preparación de las formulaciones se realizó en un molino de rodillos a 150 °C, para luego preparar placas por moldeo por compresión a 180 °C durante 1 min, con 1 min de precalentamiento a una presión de 37 kg/cm<sup>2</sup> y por ultimo mediante suaje obtener probetas. Las dos formulaciones fueron irradiadas a 75 kGy, y a dos tasas de dosis, la baja de 0.24 kGy/h y la alta a 2.7 kGy/h y en atmósferas inerte y oxidativa. La caracterización de las muestras constó de el cálculo de energías de activación ( $E_a$ ) que se llevó a cabo mediante pruebas de análisis termogravimétrico (TGA), variando las rampas de calentamiento de 2.5, 5, 10,15 hasta 20 C/min. en un intervalo de temperatura de 30 a 600 °C, con el fin de conocer la energía necesaria para activar el proceso de degradación o eliminación de HCl, siguiendo las indicaciones de una norma ASTM [5]. El estudio de superposición tiempo-temperatura se llevó a cabo en un equipo DMA mediante el método de multifrecuencias (0.025, 0.1, 1, 2.5 y 5 Hz) [6]. Las 5 frecuencias se evaluaron cada 5°C, durante el intervalo de -40 a 50 °C.

## Resultados y Discusiones

Los análisis termo-gravimétricos se realizaron para determinar una cinética de descomposición, en la cual se determinan parámetros cinéticos, energías de activación ( $E_a$ ) y el factor pre-exponencial ( $A$ ) [5]; asumiendo que la descomposición del material obedece a una cinética de primer orden.

En la Figura 1 se encuentran representados los puntos máximos de temperatura a la que ocurre la mayor pérdida de HCl para la formulación con Pb (1a) y CaZn (1b). En la formulación de plomo, conforme se incrementa la velocidad de calentamiento se desplaza la temperatura en la que ocurre la máxima pérdida en peso. En cuanto a la estabilidad térmica, las muestras irradiadas a 75 kGy y TDA (tasa de dosis alta) y la no irradiada son las que presentan mayor resistencia a la degradación. En la formulación de CaZn (Fig. 2(b)) se observan claramente los efectos de la irradiación y tasa de dosis sobre las muestras, donde la que no ha sido irradiada presenta los valores de máxima perdida de peso a mayor temperatura, mientras que para las irradiadas disminuye. Aunque para las muestras irradiadas a las velocidades de 2.5, 10 y 20 °C/min se

obtienen los mismos valores mientras que a 5 y 15 °C/min se obtiene una diferencia entre ellas de 6 y 4 °C respectivamente. Las muestras irradiadas de la formulación con CaZn presentan menor resistencia a la degradación, con respecto a la formulación de Pb.

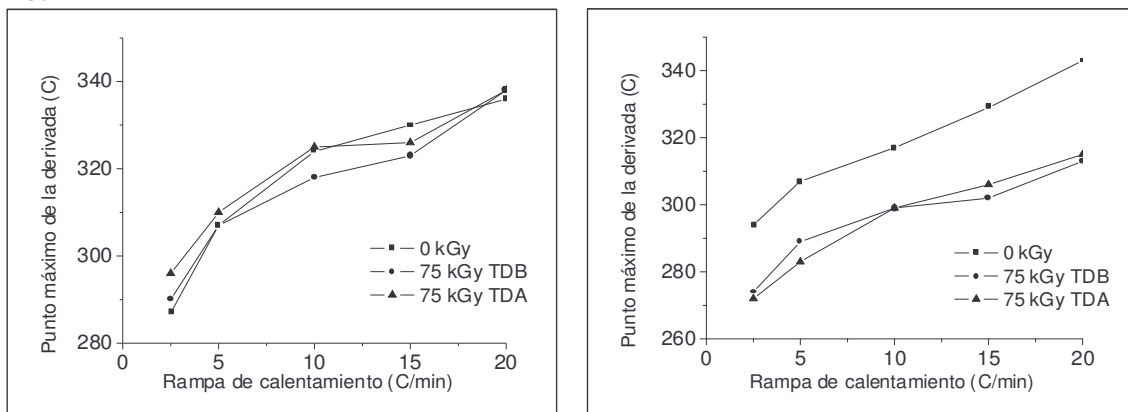


Figura 1.- Puntos máximos de la derivada de la pérdida de HCl para la formulación de PVC + Pb + TMPTMA (a) y PVC + CaZn + TMPTMA (b)

El análisis secuenciado de velocidades de calentamiento, realizado para las dos formulaciones, permitió obtener las energías de activación que se muestran en la Figura 2. La energía de activación para la formulación con plomo no irradiada que es de 68 kJ/mol, disminuye a 64 kJ/mol al irradiar la muestra a 75 kGy y tasa de dosis baja; este valor es mas alto en la muestra irradiada a tasa de dosis alta. Sin embargo, la formulación de CaZn presenta valores mayores de Ea que los obtenidos con la formulación de plomo; en este caso, la muestra irradiada a tasa de dosis baja es la que presenta mayor energía de activación. Es impresionante observar de que aunque la forma y desplazamiento de las gráficas de pérdida en peso, así como la DTG, sugieren que la formulación de plomo tiene una resistencia mayor a la degradación, con respecto a la formulación de CaZn, el análisis hecho mediante la norma ASTM para obtención de energías de activación, indican un resultado totalmente diferente; demostrando mayor estabilidad para la formulación de CaZn.

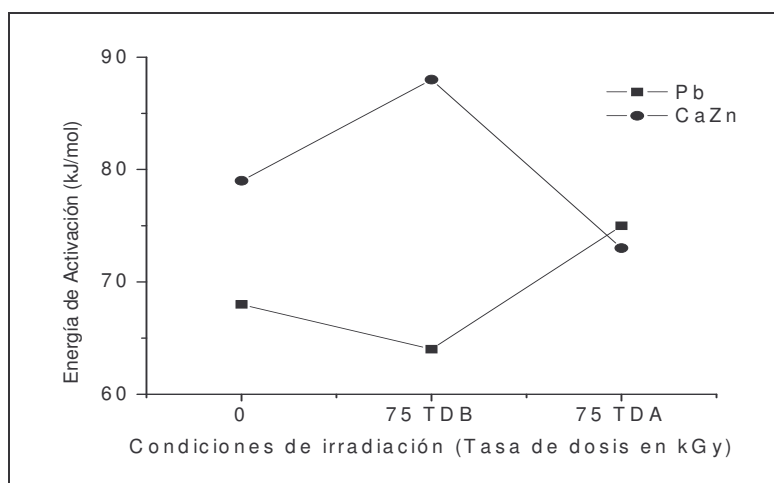


Figura 2.- Energías de activación para las 2 formulaciones

Las bases fundamentales de la superposición tiempo temperatura son: que el proceso involucra relajaciones moleculares en materiales viscosos ocurridas con tasas aceleradas a altas temperaturas y tiene una equivalencia directa con el tiempo (mediciones de frecuencia) y temperatura. El tiempo sobre el cual estos procesos ocurren se pueden reducir haciendo mediciones a temperaturas elevadas y transponiendo (desplazando) los datos resultantes a bajas temperaturas. El resultado de estos desplazamientos es una curva maestra, donde la propiedad del material de nuestro interés a una temperatura de uso final específica puede ser predicha en una amplia escala de tiempo [10].

En la Figura 3 se encuentran las curvas maestras de la formulación PVC + Pb + TMPTMA sin irradiar e irradiada a tasa de dosis baja y alta.

El tiempo de predicción es muy similar para las tres muestras. Por los valores que se obtienen de Tan Delta, estos materiales tienden a presentar propiedades mas viscosas, ya que con el tiempo tiende a aumentar el valor de la Tan Delta, indicativo de que se reduce la dureza del material con el tiempo. La muestra sin irradiar es la que presenta mayor flexibilidad a tiempos largos, pero similares a tiempos cortos. Un estudio realizado por Brebu [11], para un cable con una formulación de PVC + DOP + Pb, con 18 años de antigüedad, encontró que el material no había perdido sus características, ni sus aditivos, como el estabilizador de plomo, el plastificante y el relleno.

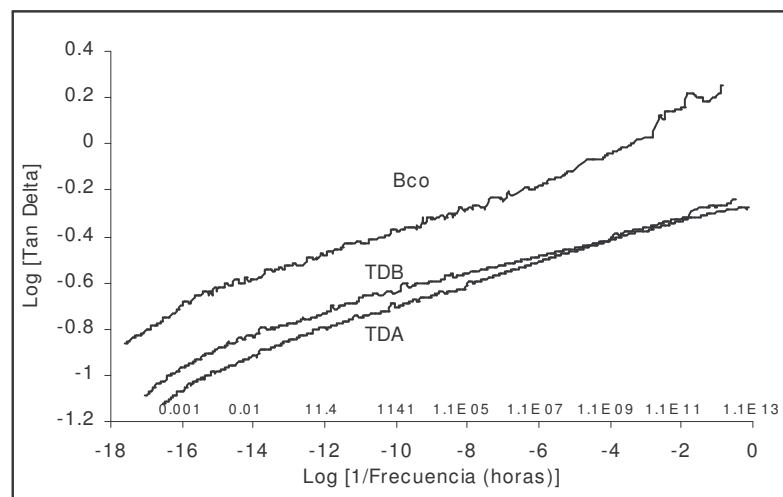


Figura 3.- Curvas maestras para la formulación PVC + Pb

Las curvas maestras de la formulación PVC + CaZn + TMPTMA se encuentran en la Figura 4. Se observa que el tiempo se alarga un poco mas que en el caso de la formulación con plomo, además la muestra que presenta valores mas altos de la Tan Delta es la muestra que no fue irradiada, seguida por la que fue irradiada a tasa de dosis alta y por último la muestra irradiada a tasa de dosis baja. Aunque hay un efecto interesante alrededor de  $1.1 \times 10^9$  décadas ya que la muestra irradiada a tasa de dosis baja en un inicio, presenta menor dureza que la irradiada a tasa de dosis alta. Pero se invierte el comportamiento de esta propiedad a tiempos largos, es decir con el tiempo la muestra que fue irradiada a tasa de dosis baja presenta menores propiedades viscosas, que la muestra irradiada a tasa de dosis alta.

La formulación de Pb, tanto sin irradiar como irradiada a ambas tasas de dosis, presenta una propiedad mas viscosa (flexible) que las de CaZn, al momento de las evaluaciones, excepto para la irradiada a TDA; sin embargo, se predice que la tratada a TDB perderá mas propiedades, se volverá mas rígida, con el tiempo, mientras que CaZn a TDA y su

respectivo blanco (no irradiada) perderán la propiedad hasta niveles similares a los de la formulación de Pb.

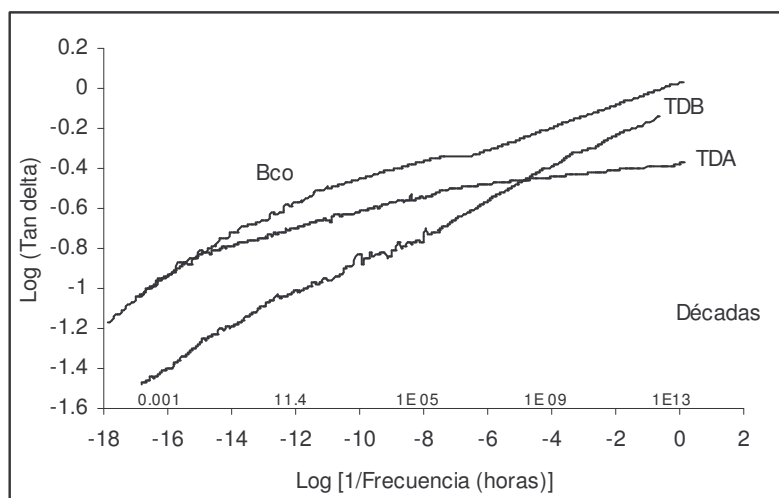


Figura 4.- Curvas maestras para la formulación de PVC + CaZn

## Conclusiones

La energía de activación del proceso degradativo, obtenida por TGA indicó que la formulación de CaZn irradiada resiste mas que la de plomo y los estudios de predicción por superposición tiempo-temperatura (DMA) concluyen que ambas son comparables en su pérdida de propiedades físicas a tiempo largo.

## Referencias

- 1.- Bhattacharya A., *Prog. Polym. Sci.* 25, p.371-401, 2000
- 2.- Nethsinghe L.P. and Gilbert M., *Polymer* 29, p.1935-1939, 1988
- 3.- Sharma V.K., Mahajan J., Bhattacharyya P.K., *Radiation Physics & Chemistry* ,45, No.5, p. 695-701, 1995
- 4.- Dole Malcon, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York and London, 1973
- 5.- ASTM E 1641-94, 1994
- 6.- TA Instruments, TA-144, 1999
- 7.- Marcilla A. and Beltrán M., *Polymer Degradation and Stability*, 48, 219-229, 1995
- 8.- Beltrán M.I., García J.C., Marcilla A., and Mijangos C., *Polymer Degradation and Stability*, 65, 65-73, 1999
- 9.- Elakesh E.O., Hull T.R., Price D., and Carty P., *Polymer Degradation and Stability*, 88, 41-45, 2005
- 10.-TA I., Thermal Analysis Application Brief. TA-144, 1999
- 11.-Brebú M., Vasile C., Antonie S.R., Chiriac M., Precup M., Yang J., and Roy C., *Polymer Degradation and Stability*, 67, 209-221, (2000)