

Irradiación gamma en PVC rígido

García-Castañeda C.¹, Benavides R.^{1*}, Martínez-Pardo M.E.², Carrasco-Ábrego H.²,
Martínez-Colunga G.¹

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

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

^{1*}robertob@ciqa.mx

1. Resumen

Para este trabajo fueron preparadas cuatro formulaciones de PVC rígido para uso en tubería hidráulica; dos de ellas conteniendo estabilizador térmico de Sn y otras dos conteniendo un sistema estabilizante de Ca/Zn (2:1). Una de cada formulación fue aditivada con un agente entrecruzante con la intención de reticular al polímero mediante tratamientos a diferentes dosis de radiación gamma. Posteriormente los materiales fueron evaluados para monitorear los cambios en la coloración debidos a la formación de dobles enlaces conjugados, así como el cambio en las propiedades viscoelásticas, considerando que el proceso de entrecruzamiento altera el valor de la Tg. Y finalmente fue evaluada también la estabilidad térmica del material, considerando que el tratamiento con fotones gamma sensibiliza térmicamente a los materiales.

2. Introducción

El PVC es uno de los polímeros termoplásticos de mayor consumo gracias a sus bajos costos de producción y procesamiento.[1, 2] Debido a su versatilidad con el uso de aditivos el PVC tiene diversas aplicaciones y una de ellas en su forma rígida es el empleo de las tuberías para uso hidráulico. Sin embargo para este caso su uso se restringe para la conducción de agua caliente debido a que el polímero es muy susceptible a la degradación térmica, liberando HCl, formando secuencias de dobles enlaces y un progresivo detrimento en sus propiedades mecánicas [3]. Una posible solución a este problema consiste en provocar el entrecruzamiento del polímero tratándolo con radiación ionizante, con ayuda de un agente entrecruzante que facilite la reticulación entre las cadenas e incremente sus propiedades térmicas [4, 5]. Las modificaciones más importantes observadas durante la irradiación de polímeros son el entrecruzamiento y la degradación [6]. Sin embargo también puede llevarse a cabo la evolución de gases, formación de insaturaciones, ciclaciones y oxidación del polímero.[7]

3. Sección Experimental

3.1 Preparación de muestras

Se prepararon cuatro formulaciones típicas para tubería hidráulica de PVC, dos formulaciones fueron estabilizadas con mercapturo de butil estaño y otras dos con un sistema estabilizante de estearatos de Ca-Zn (2:1). Además una de cada éstas formulaciones fue aditivada con trimetacrilato de trimetilol propano (TMPTMA) como agente entrecruzante.

La operación de mezclado se llevó a cabo para cada una de las formulaciones en un mezclador intensivo Henschel Mod. ZS 332-11Y y posteriormente fueron procesadas en un extrusor brabender de doble husillo Mod. CTSE-V con una velocidad de 70 rpm y diferentes temperaturas para cada zona de calentamiento (150, 160, 170 y 180°C para el dado). Finalmente se obtuvieron placas por moldeo por compresión y se maquinaron las probetas para dar una dimensión final de 1/2 x 1/8 x 2 1/2 pulgadas.

3.2 Modificación de las muestras

Para la etapa de irradiación se empleó un irradiador autoblandado Transelektro LGI-01 integrado por doce lápices de ⁶⁰Co del tipo CoS-44HH. Se realizó la dosimetría de la fuente utilizando dosímetros de acrílico rojo y se evaluó el cambio de color de los mismos en un espectrofotómetro a 520 y 524 nm. La tasa de dosis promedio calculada que se consideró como referencia fue de 3.898 kGy/h. Posteriormente se realizó la irradiación de muestras en una atmósfera inerte y las dosis a las que se irradió el material fueron de 50, 75 y 100 kGy.

3.3 Caracterización de las muestras

Se evaluó el cambio en la coloración del PVC haciendo uso de técnicas como Índice de Amarillamiento y Luminiscencia a dos diferentes longitudes de onda de excitación (280 y 360 nm) para corroborar que la aparición de color está determinado por la formación de especies cromofóricas. La técnica de DMA fue usada para medir los módulos de E' y E'' de las muestras, empleando un método de alta temperatura y haciendo un barrido térmico de 35 a 130°C, con una frecuencia de oscilación de 0.1Hz y una amplitud de movimiento de 0.3 mm. Por último se evaluó la estabilidad térmica del material por medio de Evolución de HCl para monitorear los tiempos de inducción y de este modo la sensibilidad térmica de los materiales irradiados, esta prueba se llevo a cabo en un baño de aceite de silicón para altas temperaturas a una temperatura constante de 180°C y un flujo de aire de 100mL/min empleado como flujo de arrastre del HCl liberado.

4. Resultados y Discusión

La técnica de índice de amarillamiento es muy útil ya que nos proporciona un indicio directo de la formación de dobles enlaces conjugados. La Figura 1 muestra que existe un incremento en el color al aumentar las dosis de irradiación. Cuando esta conjugación aumenta, el color se

incrementa. En este caso, las muestras irradiadas muestran un cierto nivel de degradación que puede monitorearse por éste método. También es claro observar que la formulación de Sn tiene valores más bajos de amarillamiento en comparación a las estabilizadas con Ca/Zn, incluso en las muestras que aun no han sido irradiadas, lo cual puede atribuirse a que desde la etapa de procesamiento hubo una cierta degradación, debida a las altas temperaturas de procesamiento.

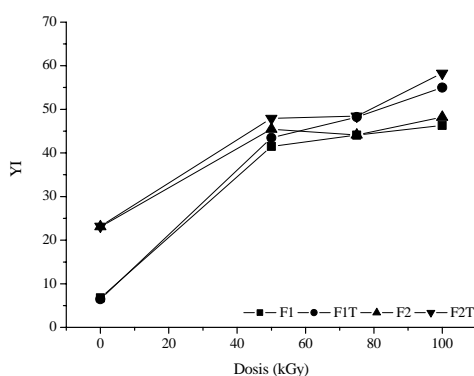


Figura 1. Índice de Amarillamiento (YI) de las formulaciones de PVC irradiadas con fotones gamma

La Figura 2 muestra dos espectros de luminiscencia correspondientes a dos longitudes de onda de excitación (280 y 360 nm). Independientemente de la intensidad de las bandas con respecto a las diferentes dosis de irradiación, se observa claramente que existe un efecto considerable en la aparición de bandas que están relacionadas con la formación de secuencias de dobles enlaces conjugados, tanto de cadena corta como larga y que definitivamente están relacionados con la aparición de color, muy probablemente como indicio de la degradación que sufre el material al ser tratado con radiaciones ionizantes [8, 9].

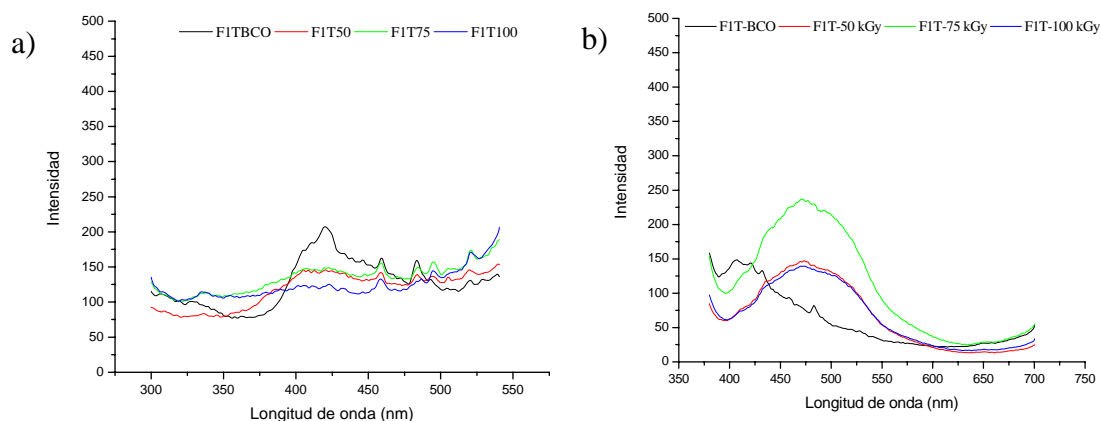


Figura 2. Espectros de luminiscencia para las formulaciones con agente entrecruzante, estabilizadas con Sn, irradiadas con fotones gamma. (a) 280nm (b) 360nm.

En la Figura 3 se puede observar claramente que existe un desplazamiento en la Tg a temperaturas más altas para los materiales irradiados, lo cual es un indicio muy claro de que se están llevando a cabo reacciones de entrecruzamiento. Mientras que en la Figura 4 se observa que la curva de evolución de HCl, correspondiente a la muestra sin irradiar, posee un mayor tiempo de inducción a la degradación con respecto a las formulaciones que fueron irradiadas. Esto significa que el tratamiento con radiaciones ionizantes sensibiliza térmicamente a los materiales.

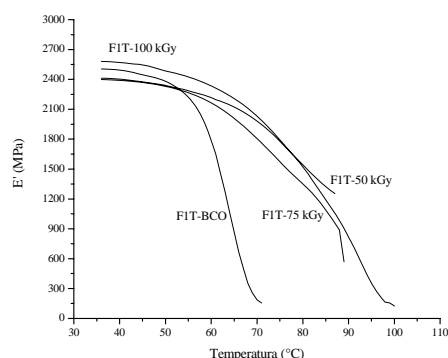


Figura 3. Módulos de almacenamiento de las formulaciones con agente entrecruzante, estabilizadas con Sn e irradiadas con fotones gamma.

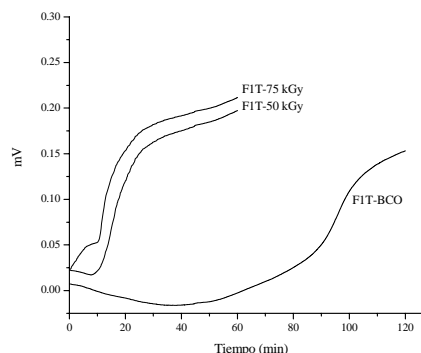


Figura 4. Evolución de HCl de las formulaciones con agente entrecruzante, estabilizadas con estaño e irradiadas con fotones gamma

5. Conclusiones

El tratamiento con fotones gamma en formulaciones de PVC rígido estabilizadas térmicamente con aditivos de estaño y de calcio-zinc, genera reacciones de entrecruzamiento entre las cadenas del polímero. Existe una diferencia bastante notoria entre materiales irradiados y sin irradiar, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante la evaluación de DMA. Sin embargo, los resultados obtenidos por YI y Luminiscencia muestran que existe una degradación del material, generado por la aparición de grupos cromóforos y la formación de color, incluso desde la etapa de procesamiento. Finalmente la evolución de HCl mostró que las formulaciones irradiadas son más susceptibles a la degradación térmica. Es muy probable que además de las reacciones de entrecruzamiento que se llevan a cabo durante la irradiación, también exista la degradación dentro del mismo material.

6. Referencias

1. Rodríguez-Fernández O., Sánchez-Adame M.; ANTEC, 1991, 1176-1179.
2. Endo K.; Progr. Polym. Sci., 2002, **27**, 2021-2054.
3. Owen E.D., Degradation and Stabilisation of PVC, Elsevier Appl.Sci. Publ., 1984.
4. Vinhas G., Souto R.M., Almeida Y.M.B., Polym. Deg. & Stab., 2004, **83**, 429-433.
5. Martínez G., Millan J., Revista de plásticos modernos, 1994, **454**, 354-360.
6. Mitani K., Ogata T., Journal of Applied Polymer Science, 1974, **18**, 3205.

7. Woods R.J., Pikaev A.K., Applied Radiation Chemistry-Radiation Processing, Wiley Interscience, Canadá, 1994.
8. Naimian F., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1999, **B**, **151**, 467-470
9. Benavides R., Edge M., Allen N.S.; Polymer Defradation and Stability, 1999, **57**, 25-30.