

Caracterización de la degradación térmica de mezclas tipo industrial conteniendo poli(cloruro de vinilo) plastificado

González Ortiz, L. J., Arellano, M.

Centro Univ. de Cs. Exactas e Ingenierías. Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino

García Barragán 1451. Guadalajara Jal. México

ljglez@yahoo.com.mx¹

1. Resumen

Sin un adecuado sistema estabilizante, las cadenas de poli(cloruro de vinilo) (PVC) sufren dehidrocloración durante el procesamiento, produciendo gases corrosivos y polienos conjugados, los cuales suelen colorear indeseablemente al material. Además, debido a las reacciones secundarias, el rompimiento de cadena y el entrecruzamiento molecular pueden también ocurrir, con el consecuente efecto en las propiedades mecánicas del material. Fueron preparadas, mediante extrusión, mezclas tipo industrial conteniendo PVC, di(etil hexil ftalato) (50 phr), aceite epoxidado de soya (5 phr), estearato de calcio y, estearato de zinc; fueron considerados 4 niveles de mezcla estabilizante y 6 diferentes relaciones entre estearatos. Fueron realizadas mediciones de: a) absorbancia UV-Visible, b) apariencia visual y coordenadas de color $L^*a^*b^*$, c) desprendimiento de HCl, d) distribuciones de peso molecular y, e) propiedades de tensión. Los resultados fueron integralmente analizados, permitiendo una mejor identificación de las tendencias experimentales.

2. Introducción

Cuando el PVC es procesado a altas temperaturas dehidroclora, produciendo gases corrosivos y polienos conjugados, los cuales pueden impartir una indeseable coloración al material. Además, dada la alta reactividad de los polienos conjugados así formados, en el sistema pueden ocurrir reacciones secundarias que conllevan el rompimiento molecular y/o la formación de cadenas ramificadas y, eventualmente, entrecruzadas [1], lo que, evidentemente, modificará las propiedades mecánicas del material. Es generalmente aceptado que los estearatos actúan mediante alguna de las siguientes vías: (a) reaccionando con los átomos de cloro lábiles en las cadenas de PVC (ternarios o alílicos), evitando de esta forma la dehidrocloración posterior [1] y, (b) reaccionando con el HCl generado por el proceso de

degradación, el cual acelera el proceso de degradación [2]. El estearato de calcio (CaSt_2), por su baja acidez de Lewis, es mayoritariamente un “barredor” de HCl [1], en tanto que el estearato de zinc (ZnSt_2), quién tiene una acidez de Lewis mayor, reacciona con el HCl , pero también reacciona con los átomos de cloro lábiles. Un efecto indeseable de la acción estabilizante del estearato de zinc (ZnSt_2), es la producción de ZnCl_2 ; dicho compuesto, cuando alcanza un umbral de concentración mínimo en el sistema [3], promueve la dehidrocloración súbita del PVC [3,4], consumiéndose el mencionado cloruro durante el proceso [4]. Además, el ZnCl_2 puede acelerar la velocidad de ramificación y modificar de manera indirecta la cinética de rompimiento de cadenas [5]. Contrariamente, ha sido reportado que el CaCl_2 no promueve dehidrocloración súbita. Además, ha sido reportada la acción sinérgica debida a la presencia de ambos carboxilatos en la formulación [6,7]. Los compuestos epoxidados son reconocidos como barredores de HCl [6], aunque existen reportes de que pueden participar en otras reacciones de estabilización [8]. Los primeros estudios relativos a la estabilidad térmica de formulaciones multicomponente de PVC plastificado [9,10], representaron un avance considerable en el conocimiento tecnológico del comportamiento degradativo de formulaciones de PVC tipo industrial. No obstante, debe ser reconocido que un estudio más completo era requerido para dar una explicación de corte más mecanístico a los eventos experimentalmente registrados. En tales condiciones, en este trabajo es presentado, como una continuación de dichos estudios, un análisis integral de la estabilidad térmica de varias formulaciones de PVC plastificado, realizando mediciones de absorbancia UV-Visible, coordenadas de color $L^*a^*b^*$, desprendimiento de HCl , distribución de pesos moleculares (MWD) y, propiedades de tensión.

3. Condiciones experimentales

Fueron preparados cuatro conjuntos de formulaciones conteniendo 50 phr de DEHP y 5 phr de ESO, para analizar el efecto de la concentración total de estearatos en la estabilidad térmica de la formulación, fueron consideradas las concentraciones totales de estearatos precalentados (160°C ; 30 min) siguientes: 0.25, 0.50, 1.0 y, 2.0 phr.; para cada concentración total de estearatos, fueron utilizadas las siguientes fracciones de CaSt_2 en la mezcla de estearatos (X_{CaSt_2}): 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0. Las formulaciones fueron preparadas mezclando en seco los componentes, granceando dicha mezcla en un extrusor de doble husillo (Leistritz 276L/32D; $125\text{-}170^\circ\text{C}$) y, extruyendo la granza para obtener muestras con la geometría de listón. Fueron cortadas secciones de listón de aproximadamente $2 \times 2 \text{ cm}^2$, las cuales fueron calentadas tiempos preestablecidos en un horno de convección forzada a 150°C .

La evolución de la concentración de los diferentes polienos, fue determinada mediante espectroscopía de UV-Visible (Perkin Elmer Lambda 25), en tanto que la MWD fue obtenida mediante cromatografía de permeación en gel (Perkin Elmer Series 410, equipado con un detector de índice de refracción LC-30, acoplado con una unidad de dispersión de luz de Wyatt Technologies). Para cuantificar el color de las muestras, fueron medidas las coordenadas de color CIE $L^*a^*b^*$ de las mismas, utilizando un espectrofotómetro USB2000 de Ocean Optics Inc. La caracterización mecánica del material fue realizada mediante pruebas de tensión realizadas con una máquina universal de pruebas mecánicas (UNITED FM-10). Finalmente, fue medido en línea el desprendimiento de HCl de granza calentada a 185°C durante 8 h.

4. Resultados y discusión

En la Tabla 1 son presentados los valores de dP_n/dt , numéricamente obtenidos a partir de las concentraciones instantáneas de los diferentes polienos (P_n). Adicionalmente, en la Figura 1 son mostradas, como función del tiempo de calentamiento, las MWD correspondientes a dichas muestras; ambos tipos de caracterización fueron realizados en muestras estabilizadas únicamente con $ZnSt_2$.

Tabla 1. Valores de dP_n/dt calculados para las formulaciones que fueron estabilizadas únicamente con $ZnSt_2$

$[ZnSt_2]$, phr	$\frac{dP_7/dt, \mu mol}{L \cdot h}$	$\frac{dP_8/dt, \mu mol}{L \cdot h}$	$\frac{dP_9/dt, \mu mol}{L \cdot h}$	$\frac{dP_{10}/dt, \mu mol}{L \cdot h}$	$\frac{dP_{11}/dt, \mu mol}{L \cdot h}$	$\frac{dP_{15}/dt, \mu mol}{L \cdot h}$	$\frac{dP_{19}/dt, \mu mol}{L \cdot h}$
0.25	-1.3	-1.2	-1.1	-0.9	-1.0	-0.5	-0.4
0.50	1.5	0.7	0.3	0.2	0.1	0.0	0.1
1.0	2.5	1.2	0.7	0.5	0.2	0.2	0.1
2.0	0.5	0.0	-0.2	-0.2	0.0	-0.2	-0.2

Por brevedad, serán discutidas únicamente las composiciones extremas, respecto a la formulación conteniendo 0.25 phr, las concentraciones de los diferentes polienos disminuyen al avanzar la degradación, indicando que predominan las reacciones secundarias (ellas producen rompimientos en las secuencias poliénicas). Observemos ahora las MWD correspondientes (Figura 1a), donde puede apreciarse que, al inicio del proceso, las reacciones de ramificación parecen ser claramente dominantes, sin embargo, al avanzar el proceso, el dominio de las reacciones de rompimiento parece imponerse; debe ser reconocido que ambos tipos de reacción ocurren simultáneamente durante toda la prueba, contribuyendo ambas al

consumo de las especies poliénicas. Respecto a la formulación conteniendo 2.0 phr, pareciera ser que ésta la más estable, mostrando sólo una pequeña acumulación de heptaienos (Tabla 1), lo que concuerda cualitativamente con la creencia generalizada de que el ZnSt_2 “detiene” la secuencia poliénica a valores bajos de n . Sin embargo, al analizar la Figura 1d, resulta claro que es la formulación en donde ocurren los mayores cambios, denotando la intensa participación de las reacciones secundarias, lo que lleva a la presencia de algunos valores de dP_n/dt negativos. Estos resultados soportan una explicación más mecanística del proceso de degradación, que substituye mejoradamente la percepción tecnológica preexistente.

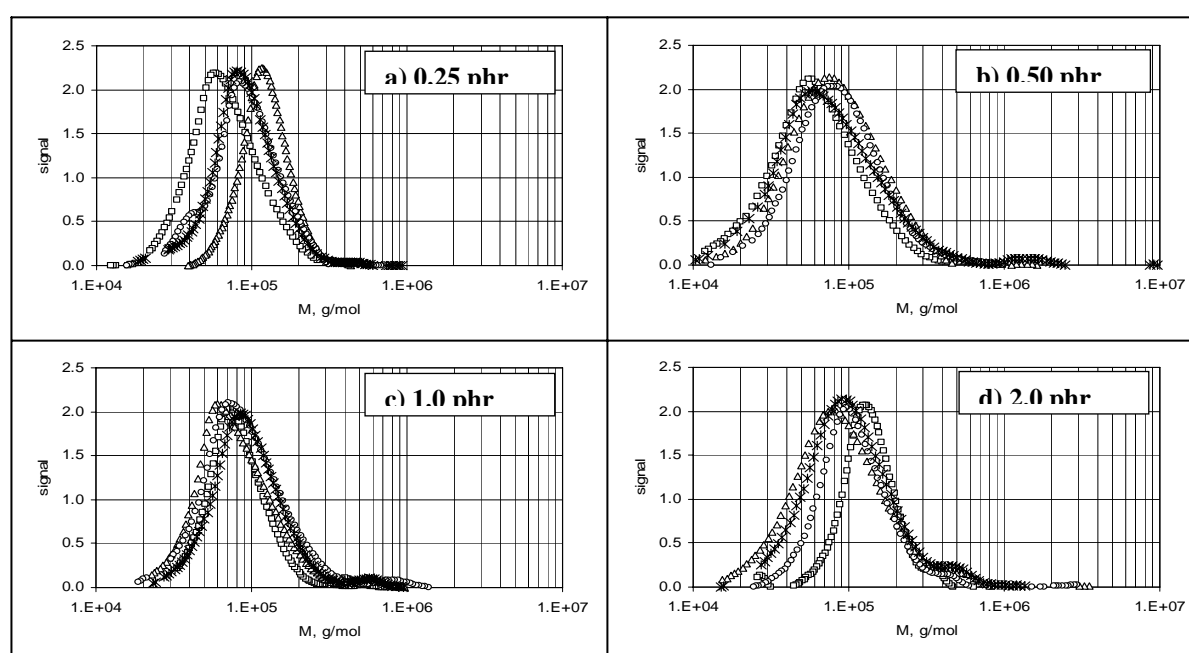


Figura 1. MWD de las formulaciones estabilizadas únicamente con ZnSt_2 a las concentraciones indicadas; calentadas durante los tiempos siguientes: i) 0 h (\square), ii) 2 h (Δ), iii) 4 h (O) y, iv) 6 h ($*$).

5. Conclusiones

Ha sido presentado un análisis integral de la estabilidad térmica de mezclas tipo industrial de PVC plastificado, fueron analizados los efectos del contenido total de estearatos y de la X_{CaSt_2} . Los resultados obtenidos permitieron conocer más a fondo las reacciones ocurriendo durante un proceso de degradación isotérmico, mostrando tendencias experimentales que fueron discutidas considerando, tanto los mecanismos de reacción previamente reportados para sistemas más simples, como mecanismos inéditos aquí propuestos.

6. Referencias

- [1] Bacaloglu, R. Fisch, M. H. En *Plastics Additives Handbook*; Zweifel, H.; Ed.; 5th; Hanser: Munich, 2001; Cap. 3.
- [2] Hjertberg, T.; Sörvik, E. M. *J. Appl. Polym. Sci.* 1978, 22, 2415-2426.
- [3] Baltacioglu, H.; Balköse, D. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 2488-2498.
- [4] Owen, E.D.; Msayib, K. J. *J. Appl. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1989, 27, 399-408.
- [5] Montaudo, G.; Puglisi, C. *Polym. Deg. Stab.* 1991, 33, 229-262.
- [6] Ayrey, G.; Head, B. C.; Poller, R. C. *J. Polym. Sci: Macrom. Reviews.* 1974, 8, 1-49.
- [7] Benavides, R.; Edge, M.; Allen, N. S. *Polym. Deg. Stab.* 1997, 57, 25-30.
- [8] Grossman, R. F. *J. Vinyl Additive Technol.* 1993, 15, 25-28.
- [9] González-Ortiz, L. J.; Arellano, M.; Jasso, C. F.; Mendizábal, E.; Sánchez-Peña, M. J. *Polym. Deg. Stab.* 2005, 90, 154-161.
- [10] González-Ortiz, L. J.; Arellano, M.; Sánchez-Peña, M. J.; Mendizábal, E.; Jasso-Gastinel, C. F. *Polym. Deg. Stab.* 2006, 2715-2722.