



MX0500013

Congreso Internacional Conjunto Cancún 2004 LAS/ANS-SNM-SMSR/International Joint Meeting Cancun 2004 LAS/ANS-SNM-SMSR  
XV Congreso Anual de la SNM y XXII Reunión Anual de la SMSR/XV SNM Annual Meeting and XXII SMSR Annual Meeting  
Cancún, Q.R., México, 11-14 de Julio, 2004/Cancún, Q.R., Mexico, July 11-14, 2004

## Estabilidad Térmica de Formulaciones de PVC Irradiadas con $\gamma$ de $^{60}\text{Co}$ .

**María Esther Martínez Pardo<sup>1</sup>, Adalí Castañeda Facio<sup>2</sup>,  
Roberto Benavides Cantú<sup>2</sup>, Héctor Carrasco Abrego<sup>1</sup> y Sandra Peregrina García Rodríguez<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares  
Aparatado postal 18-1027, Col. Escandón, 11801 México, D.F.  
memp@nuclear.inin.mx.

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada  
Blvd. Ing. Enrique Reyna No. 140, 25100 Saltillo, Coah.  
castanedafa@posgrado.ciq.mx; robertob@polimex.ciq.mx

### Resumen

La industria de cables y alambres utiliza con frecuencia aislamientos de cable a base de formulaciones de PVC, en las que normalmente se ha empleado estabilizador a base de metales pesados, como el plomo, el cual es tóxico. Para resolver el problema, desde el 2002 se han venido estudiando en forma conjunta en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares ININ y el Centro de Investigación en Química Aplicada CIQA, las modificaciones inducidas por la radiación en formulaciones a base de policloruro de vinilo PVC. En estas formulaciones, preparadas con agente entrecruzante, plastificante grado industrial, relleno y estabilizadores no tóxicos de estearato de calcio y zinc grado industrial, se pretende reemplazar el estabilizador de Pb. Para ello se irradiaron probetas de PVC con radiación gamma de cobalto 60 a tres dosis diferentes en atmósferas de aire y argón. Posteriormente se determinó su estabilidad térmica a diferentes tiempos de calentamiento y se midió el módulo de Young mediante análisis termomecánico. Los resultados obtenidos junto con otras técnicas de caracterización sugieren que la formulación propuesta irradiada puede sustituir a la estabilizada con plomo.

### 1. 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, lo cual permite obtener propiedades mecánicas y eléctricas superiores a la de los materiales convencionales. El PVC es un polímero termoplástico ampliamente conocido por su uso como aislamiento de cables eléctricos, debido a sus propiedades mecánicas, bajo costo, compatibilidad con aditivos y su procesabilidad [1].

Los efectos de la radiación 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 [2], 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[3], 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. [2,4-9]. 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. Es un agente muy reactivo, que con dosis de 1.7 kGy se entrecruza al 59% [10], polimerizando vía radicales libres en tres dimensiones para formar una red, a la vez que forma enlaces entrecruzados entre él y el polímero base. Así, la reacción del TMPTMA durante la primera etapa de la irradiación consiste en su homopolimerización, formando un gel; el PVC es incorporado dentro de éste y finalmente, cuando es consumido el monómero, las reacciones de injerto en el PVC empiezan a favorecerse.

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 [8].

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 una formulación con esa clase de estabilizador a base de estearato de Ca/Zn con TMPTMA para sustituir a una convencional a base de estabilizador de metal pesado como el plomo (Pb) con el mismo agente entrecruzante. Es importante enfatizar que las regulaciones ambientales se han vuelto más rigurosas y la industria de cables está desarrollando formulaciones menos agresivas con el medio ambiente, como la que se presenta en este trabajo.

Entre las ventajas de irradiar el PVC se pueden mencionar las siguientes:

- El proceso se efectúa a temperaturas ligeramente más altas que la ambiente, es decir, se trata de un proceso “en frío” comparado con el proceso tradicional llamado vulcanización continua VC, el cual involucra presión y temperatura elevados.
- La velocidad de procesamiento es mucho más alta que la de extrusión, por lo que es conveniente irradiar “fuera de línea”.
- El proceso no requiere de iniciadores, catalizadores o disolventes, lo que significa menor contaminación ambiental que cuando se emplea el proceso convencional.
- El producto, es decir, el PVC irradiado, tiene mejores propiedades mecánicas que el material sin irradiar.
- Este material no se funde en virtud de que su estructura cambia de termoplástico a termofijo.
- La pureza del producto es adecuada para aplicaciones específicas, debido a que no contiene residuos de los reactivos químicos que se emplean convencionalmente (catalizadores, iniciadores, etc.).

## 2. MATERIALES Y METODOS

En esta parte se describen brevemente la elaboración de las probetas, con los dos tipos de estabilizadores, así como las condiciones de irradiación. Además se describe la caracterización de las probetas irradiadas y control para determinar su comportamiento una vez sometidas a envejecimiento acelerado.

### 2.1. Materiales

.La resina de PVC que se utilizó para el presente estudio tiene un valor  $K$  de 68 (valor utilizado industrialmente y relacionado con el peso molecular viscosimétrico) y fue proporcionada por el Centro de Investigación y Desarrollo de CONDUMEX, SA de CV. El plastificante usado fue ftalato de 2-etilhexil (DOP) grado industrial y el relleno fue carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). El monómero polifuncional TMPMTA se obtuvo de Aldrich Co. Los estabilizadores principales fueron ftalato dibásico de plomo y mezclas de estearatos de calcio/zinc, ambos grado industrial. Inicialmente se prepararon 6 formulaciones para determinar cual presenta un mejor comportamiento frente a la radiación, en este trabajo se describe solamente la que se seleccionó por presentar mejores propiedades en general.

#### 2.1.1 Preparación de muestras

Las muestras fueron preparadas en el CIQA mezclando los ingredientes de la formulación en un mezclador de laboratorio para obtener una pasta la cual se pasó por un molino de rodillos a  $150^\circ\text{C}$  durante 4 min; posteriormente se prepararon placas por moldeo por compresión a  $180^\circ\text{C}$  por 1 min con 1 min de precalentamiento a una presión de  $37 \text{ kg/cm}^2$  para obtener placas con un espesor de 1.5 mm, seguido de enfriamiento bajo presión de  $50 \text{ kg/cm}^2$  por 3 min. Finalmente, mediante suaje se obtuvieron probetas tipo IV de acuerdo a la especificación ASTM D 638. La descripción de las formulaciones se muestra en la Tabla I [11], en partes por cien de resina (pcr).

**Tabla I. Ingredientes de las formulaciones de PVC.**

Ingredientes	Formulación 1 (pcr)	Formulación 2 (pcr)
PVC	100	100
DOP	55	55
$\text{CaCO}_3$	50	50
Lubricante Interno	0.5	0.5
Lubricante Externo	-	5
Co-estabilizadores	-	0.5
TMPTMA	10	10
Ftalato dibásico de plomo	5	-
$\text{CaSt}_2$	-	2
$\text{ZnSt}_2$	-	1

### 2.1.2 Dosimetría

La irradiación de las muestras se realizó en un irradiador industrial de radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  JS-6500 AECL, el cual pertenece al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Antes de irradiar las muestras de PVC, se llevó a cabo un estudio de dosimetría para evaluar la homogeneidad y el tiempo necesario para obtener una dosis específica; dicha dosimetría se realizó mediante dos métodos. El primero fue un cálculo que utiliza un programa computacional que calcula la tasa de dosis para un punto específico o el promedio de un campo en cualquier posición dentro de la cámara de irradiación. Este programa requiere del conocimiento de la actividad, características y distribución de los lápices de  $^{60}\text{Co}$  que forman la fuente de radiación, además de la fecha y posición (coordenadas) donde se requiere evaluar la rapidez de dosis. En el segundo método, evaluación experimental, se utilizaron dosímetros tipo L8-C1 de acrílico rojo, que son los más apropiados para el proceso de rutina (industrial). Los dosímetros se oscurecieron con la radiación y los cambios de color fueron evaluados en el lector de dosímetros AECL BC-2; los datos se obtuvieron en unidades arbitrarias, los cuales se convierten en kGy mediante tablas de conversión.

Este experimento se llevó a cabo en una cámara de reacción de aluminio conteniendo muestras en su interior. En la cámara de reacción se colocaron 4 dosímetros: 3 en el interior de la cámara de reacción y 1 fuera de ella para de esta manera mapear el campo de exposición ocupado por la cámara de reacción frente a la fuente de radiación. La irradiación para la dosimetría se llevó a cabo simultáneamente con el proceso de irradiación industrial, la cámara de reacción se localizó en un lugar previamente fijo frente a la fuente de  $^{60}\text{Co}$ .

### 2.1.3 Irradiación de las probetas

Una vez obtenida la dosimetría se hicieron los cálculos de tiempo para irradiar las probetas de PVC a la dosis deseada, en este caso se irradió a 3 diferentes dosis, 50, 75 y 100 kGy, en atmósferas de aire y argón. La irradiación de las probetas se realizó de la misma manera que la de los dosímetros. Cuando se usa radiación gamma, el depósito de energía es muy lento del orden de kGy/h, comparado con el de un acelerador de electrones, que es de MGy/s. Por tanto, si se emplea radiación gamma y se desea favorecer una reacción de entrecruzamiento, la atmósfera durante la irradiación deberá ser casi libre de oxígeno, en Ar por ejemplo, para que los radicales tan reactivos del  $\text{O}_2$ , productos de radiólisis, no reaccionen tal como lo harían en presencia de aire [7].

### 2.1.4 Caracterización de las muestras irradiadas

Para evaluar la estabilidad térmica, las muestras irradiadas se introdujeron en un horno automático Metrastat a 5 diferentes tiempos de tratamiento térmico: 9, 19, 28, 34 y 48 h, a una temperatura de 120 °C. A las muestras que se obtuvieron después de someterse a estabilidad térmica se les evaluó su módulo de Young ( $E^*$ ). Este módulo fue determinado por flexión en un Analizador Termomecánico, a una temperatura constante de 30 °C, variando la carga en las muestras desde 0.1 hasta 1 N, utilizando solo un valor para los cálculos. El instrumento es un TMA 2940 TA Instruments equipado con un accesorio de flexión. Se utilizó la siguiente ecuación:

$$E^* = \frac{FL^3}{4CD^3Y}$$

donde C= ancho de la muestras (cm), L= longitud que hay entre los soportes del portamuestra. (cm), D= espesor de la muestra (cm), F= carga en la muestra (kg), Y= deflexión de la muestra bajo carga. Los resultados muestran el valor de una sola evaluación de módulo, por lo que no se reportan desviaciones estadísticas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La Tabla II concentra la tasa de dosis calculada y medida en kGy/h. En el caso de la dosis calculada, el programa da los resultados en aire, pidiendo las coordenadas en el punto de interés y otros datos tal como se mencionó anteriormente. La ubicación de los especímenes se efectúa fuera de los contenedores que van en los carriles del transportador industrial y por este blindaje se atenúa en un 30% la tasa de dosis calculada. Estos valores sirven de guía para estimar el tiempo de exposición a la radiación gamma de los dosímetros ubicados en los especímenes que van dentro de la cámara de reacción, que es de aluminio. Por tanto, la tasa de dosis medida da un valor más real del campo de exposición evaluado, razón por la que se tomó como referencia para calcular el tiempo necesario para dar las dosis de interés.

El valor promedio de la tasa de dosis se obtuvo con los tres valores interiores (en la cámara de reacción). Para la tasa de dosis calculada el promedio fue de 2.68 kGy/h y para la medida fue de 2.75 kGy/h, existiendo una diferencia del 2.66%. Por consiguiente, con el valor de 2.75 kGy/h se calcularon los tiempos de exposición de las muestras a D = 50, 75 y 100 kGy, los tiempos correspondientes fueron de 18.2, 27.3 y 36.4 h.

**Tabla II. Tasa de dosis calculada y medida (kGy/h).**

Dosímetro	Calculada	Medida**
1 Frente exterior	3.016	3.375 ± 0.214
2 Frente interior *	2.795	3.070 ± 0.156
3 Centro interior *	2.673	2.857 ± 0.107
4 Posterior interior *	2.560	2.316 ± 0.032
Promedio **	2.68 ± 0.118	2.75 ± 0.389

Nota: \* Para promediar. \*\* ± desviación estándar.

La actividad del cobalto el día en que se hizo la dosimetría (08.05.2002) fue de 22,903.934 TBq (619,025.188 Ci).

En cuanto a los resultados obtenidos de estabilidad térmica, se evaluó en base a los cambios de color de las muestras debido al desprendimiento del HCl y consecuentemente formación de dobles enlaces conjugados, la cual es la principal causa del inicio de la degradación del PVC [12].

En este caso, los resultados indican que 75 kGy en argón mostraron la mayor estabilidad térmica, porque las dos formulaciones irradiadas en ambas atmósferas y en todos los tiempos de calentamiento a esta dosis tuvieron menor formación de color; sin embargo, a 100 kGy en aire las muestras estabilizadas con Ca/Zn mostraron degradación en los tiempos más largos de calentamiento, razón por la cual la coloración es más intensa. Estos resultados indican que a altas dosis de irradiación, predomina la degradación, mientras que el entrecruzamiento se limita a cierta dosis [13]. Obviamente las muestras irradiadas a 100 kGy en aire mostraron mayor degradación y coloración más fuerte. Es importante recordar que cuando se utiliza una rapidez de dosis baja, como la que dan las fuentes de Co, la irradiación debe realizarse en un ambiente casi libre de oxígeno para favorecer la reacción de entrecruzamiento de cadenas.

La radiación induce reacciones químicas en el PVC, generalmente entrecruzamiento, rompimientos de cadena, eliminación de moléculas pequeñas y formación de dobles enlaces [1], dichos cambios se pueden visualizar en términos del módulo de los materiales.

La Figura 1 muestra los resultados de Módulo de Young de las muestras irradiadas con respecto a las dosis de irradiación. Como se observa en la gráfica, existe un ligero incremento en el módulo para las muestras que contienen el estabilizador de Ca/Zn irradiadas en argón y un claro incremento en su módulo a 75 kGy. Sin embargo, para las muestras con el estabilizador de plomo, irradiadas en argón, el módulo disminuye con el incremento de la dosis de irradiación. En el caso de las muestras irradiadas en aire, hay una ligera tendencia a incrementar el módulo con la dosis de irradiación. El módulo de Young, el cual es una medida de la rigidez de las muestras, es directamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento.

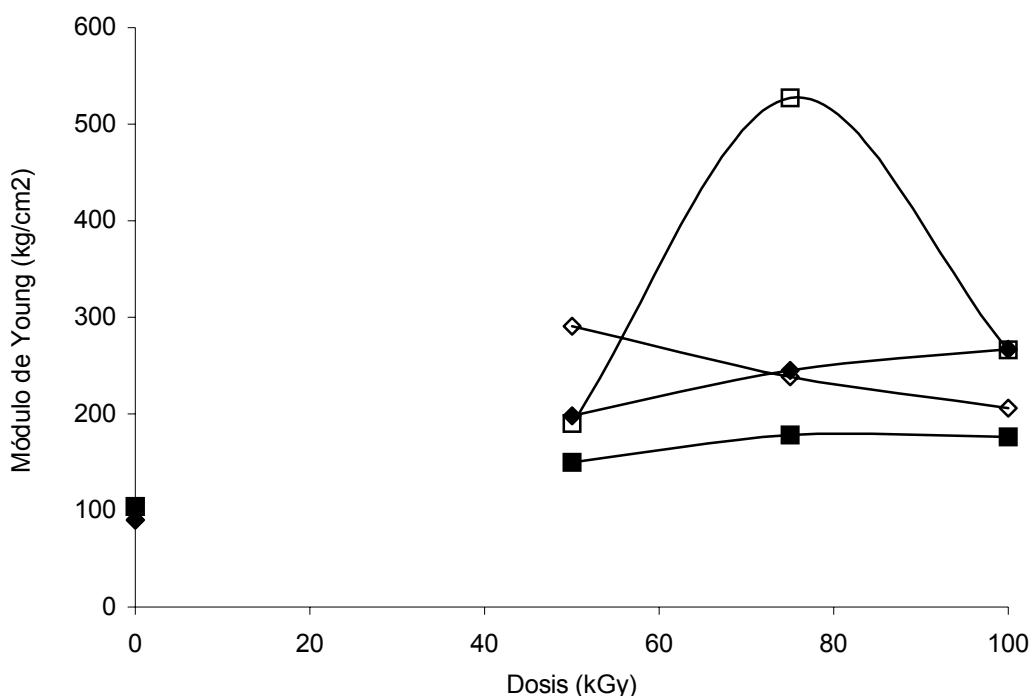


Figura 1. Variación del Módulo de Young en muestras de PVC. Formulación 1-argón (◇), Formulación 1-aire (◆), Formulación 2-argón (□), Formulación 2-aire (■).

Las Figuras 2, 3, 4 y 5 muestran los resultados del Módulo de Young con respecto al tiempo de degradación. La formulación de PVC + Pb + TMPTMA irradiada en aire (Fig. 2) muestra una ligera tendencia a disminuir el módulo con el tratamiento térmico a todas las dosis de irradiación, aunque a 75 kGy hay un ligero incremento de módulo durante el tratamiento térmico.

La misma tendencia de disminución del módulo de Young se observa para la formulación de plomo irradiada en argón (Fig. 3); sin embargo, en este caso el ligero incremento ocurrió a 75 y 100 kGy, indicando que a estas dosis predomina la reacción de entrecruzamiento y este efecto se mejora cuando las muestras se irradian en argón.

Los resultados de la formulación PVC + Ca/Zn + TMPTMA irradiada en aire (Fig. 4) indica la misma tendencia general de la formulación estabilizada con plomo; sin embargo, en la formulación irradiada a 75 kGy el ligero incremento en el módulo se observó hasta las 28 horas de tratamiento térmico, a dicho tiempo el módulo se redujo. Por otro lado a 50 kGy, la tendencia es a incrementarse ligeramente, pero a 48 hrs. de tratamiento térmico ocurre un incremento de módulo intempestivo.

La Figura 5 muestra los resultados de la formulación PVC + Ca/Zn + TMPTMA irradiada en argón. La tendencia general es la misma de las muestras anteriores. Los valores de Módulo de Young son notablemente mayores para las muestras irradiadas a 75 kGy, especialmente cuando se irradian en atmósfera de argón.

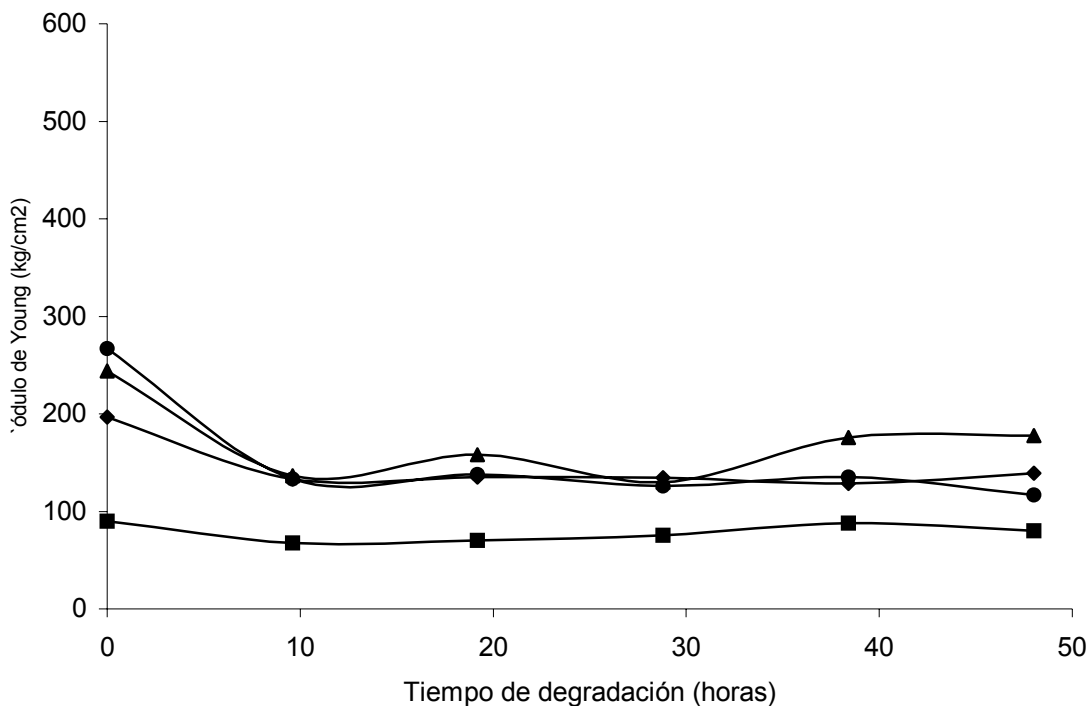


Figura 2. Variación del Módulo de Young con el tiempo de degradación. Formulación 1-aire: No irradiada (■), 50 kGy (◆), 75 kGy (▲) y 100 kGy (●).

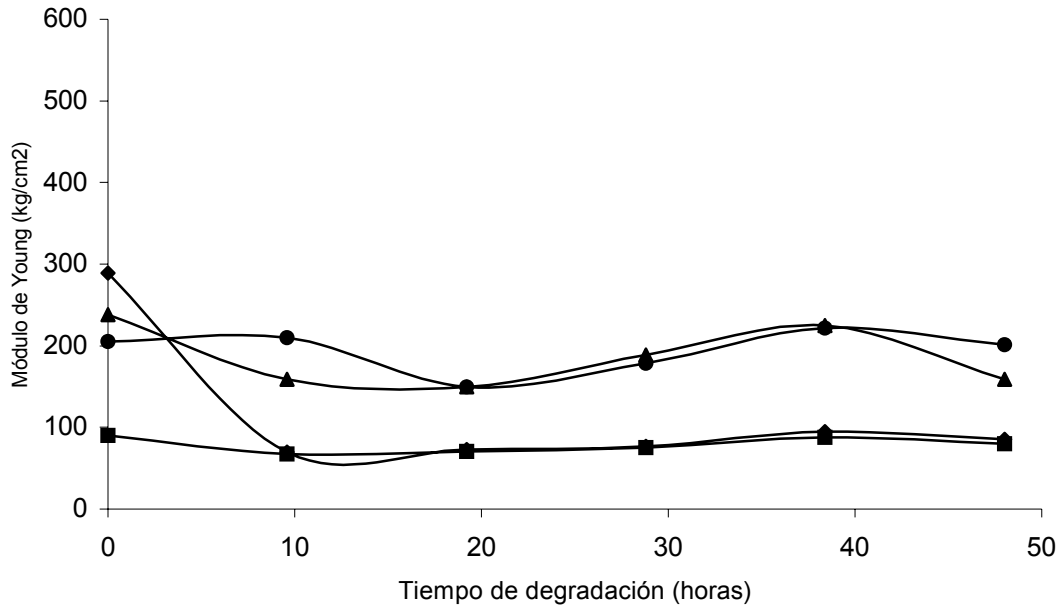


Figura 3. Variación del Módulo de Young con el tiempo de degradación. Formulación 1-argón: No irradiada (■), 50 kGy (◆), 75 kGy (▲) y 100 kGy (●).

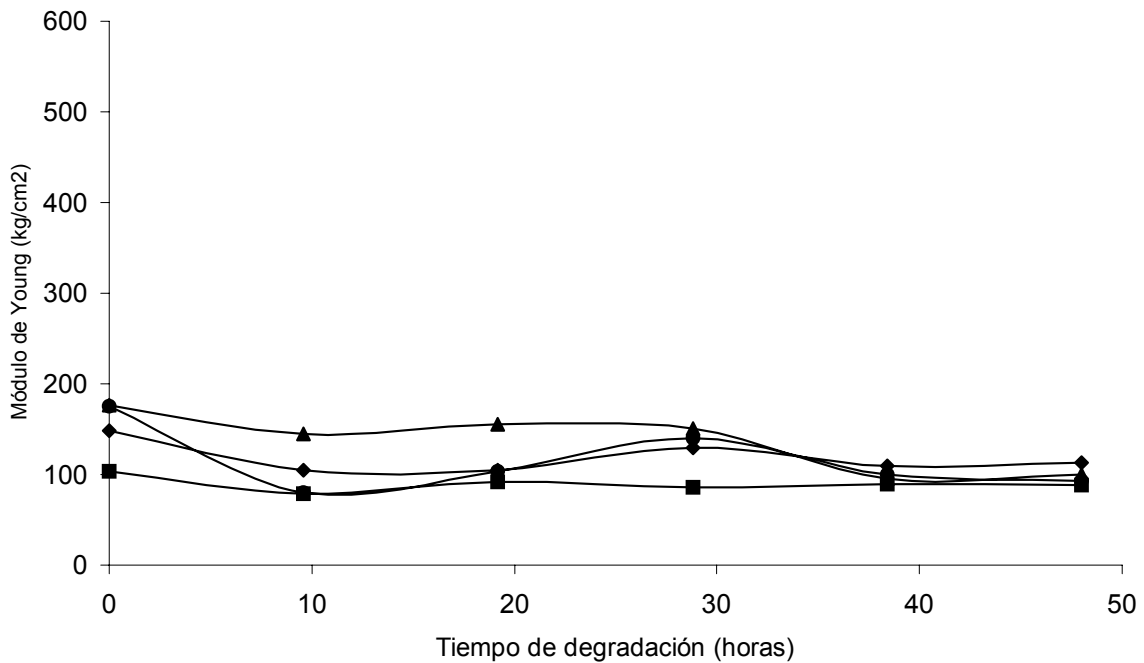


Figura 4. Variación del Módulo de Young con el tiempo de degradación. Formulación 2-aire: No irradiada (■), 50 kGy (◆), 75 kGy (▲) y 100 kGy (●).



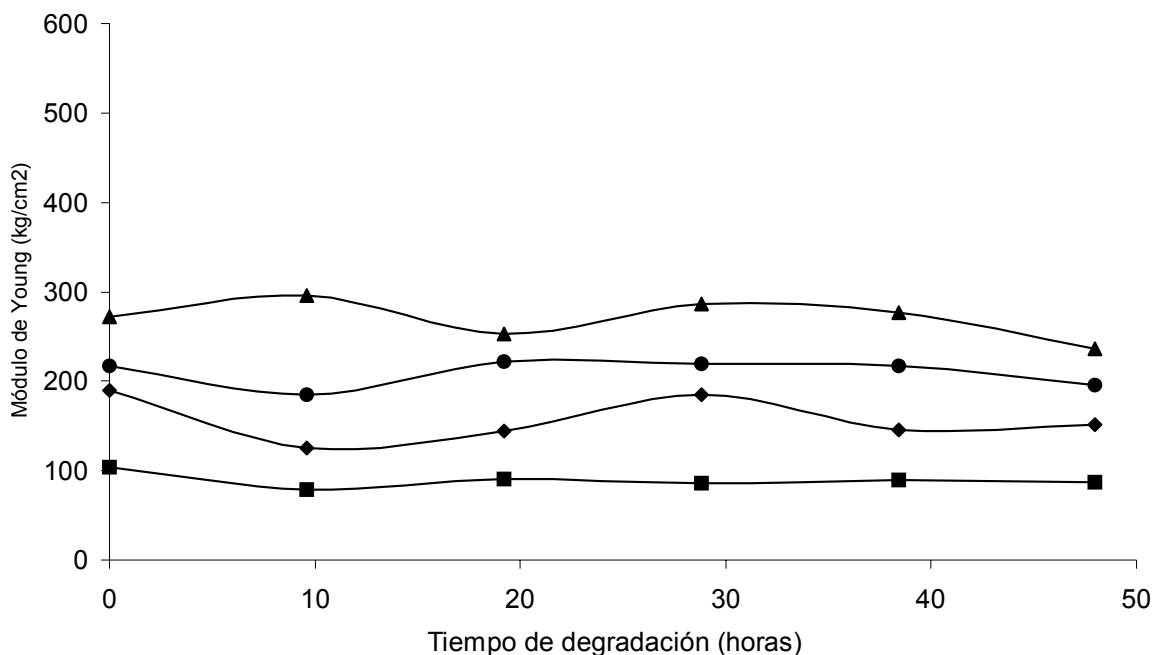


Figura 5. Variación del Módulo de Young con el tiempo de degradación. Formulación 2-argón: No irradiada (■), 50 kGy (◆), 75 kGy (▲) y 100 kGy (●).

## 5. CONCLUSIONES

En general, la formulación estabilizada con Ca/Zn tiene comportamiento muy similar a los observados en la formulación estabilizada con plomo. Los mejores valores de Módulo de Young se obtuvieron a dosis de 75 kGy, indicando que a esta dosis predomina la reacción de entrecruzamiento beneficiando a este efecto la atmósfera de argón. A dosis altas de irradiación predomina el rompimiento de cadenas.

Los análisis de estabilidad térmica muestran que a 75 kGy las muestras forman solo un color ligero, indicando mayor estabilidad. La tendencia de estos resultados indica que la formulación estabilizada con Ca/Zn puede sustituir a la formulación estabilizada con plomo.

## 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. Bhattacharya A., "Radiation and Industrial Polymers", *Progress in Polymer Science*, **25**, p. 371-401 (2000).
2. Miller A.A., "Radiation-Cross Linking of Plasticized Poly(vinyl Chloride)", *Industrial Engineering Chemistry*, **51**, p. 1271-1274 (1959).
3. Nethsinghe L.P. and Gilbert M., "Structure Property Relationships of Irradiation Crosslinked Flexible PVC:1 Structural Investigations", *Polymer*, **29**, p. 1935-1939 (1988).
4. Sharma V.K., Mahajan J., Bhattacharyya P.K., "Electron Beam (EB) crosslinking of PVC insulation in presence of sensitizer additives", *Radiation Physics & Chemistry*, **45**, No.5, p. 695-701 (1995).
5. Bowmer T.N., Davis D.D., Kwei T.K., Vroom W.I., "The radiation crosslinking of Poly(vinyl Chloride) with Trimetilolpropane Trimethacrylate. I. Dose dependence and the effects of the thermal treatment", *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, p. 3669-3688 (1981).
6. Bowmer T.N. and Vroom W.I. "Radiation crosslinking of Poly(vinyl Chloride) with Trimetilolpropane Trimethacrylate. IV:Effect of Diundecil Pththalate: Dependence of physical properties on composition", *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, p. 3527-3548 (1983).
7. Chapiro A., *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Wiley Interscience Publishers, New York, USA (1962).
8. Dole Malcon, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York and London, United Kingdom (1973).
9. Földiák G., *Industrial Applications of Radioisotopes*, Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary (1986).
10. Martínez Pardo María Esther, *Reticulación por irradiación de un compuesto a base de polietileno de baja densidad*, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM (1990).
11. A. Castañeda, R. Benavides, M.E. Martínez-Pardo, M.R. Rangel, *Entrecruzamiento de PVC sometido a tratamiento con radiaciones gamma de  $^{60}\text{Co}$* , COMAT-2003 y XVI Reunión Nacional de la Sociedad Polimérica de México, Mérida, Yuc., 4-7 Nov., p.39-40 (2003).
12. Burillo, Guillermina, Adem Esbaide and Ogawa Takeshi, "The effects of external pressure on the radiation-induced reactions of Polyvinyl Chloride", *Radiation Physics and Chemistry*, **36**, No. 6, p. 721-723 (1990).
13. Zhao Wenwei, Yamamoto Yukio and Tagawa Seiichi, "Radiation Effects on the Thermal Degradation of Polyvinyl Chloride and Polyvinyl Alcohol", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **36**, p. 3089-3095 (1998).