

INFLUENCIA DE ALGUNOS OXIDOS METALICOS SOBRE LA DEGRADACION Y ENVEJECIMIENTO DEL PVC

E. F. CASTILLO M.*, C. P. RINCON S. *

*Escuela de Ingeniería Química.

U.I.S., Bucaramanga, Colombia, S.A., A.A. 678, FÁx. 57/97/6350540

RESUMEN

En el presente trabajo, se evalúa el comportamiento de varias formulaciones de PVC (que incluyen un estabilizante térmico y un óxido metálico), determinando su respuesta a la degradación térmica y fotoquímica mediante envejecimiento artificial acelerado.

Los óxidos evaluados fueron óxido de aluminio, titanio, calcio, zinc, magnesio y bismuto. Las probetas fueron expuestas en cámara de envejecimiento durante 1000 horas. El proceso de envejecimiento incluyó exposición a radiación ultravioleta, simulación de lluvia, aire seco y aire húmedo. Después de expuestas, las probetas fueron sometidas a pruebas para determinar cambios en el comportamiento mecánico y químico de compuesto.

INTRODUCCION

Esta investigación pretende evaluar el comportamiento de diferentes mezclas de Policloruro de Vinilo rígido (el cual es ampliamente utilizado en tuberías para conducción de aguas en acueductos veredales) con diversos óxidos metálicos, con el objeto de que éstos últimos actúen como estabilizantes o atenuadores del proceso degenerativo del polímero base. En estudios anteriores se evidenció que las tuberías comerciales de PVC no cumplen con los requisitos de durabilidad necesarios para este tipo de servicios.

Los parámetros utilizados para el análisis de las respuestas de las formulaciones bajo estudio se basan en las propiedades mecánicas del material, en la estabilidad térmica y en las propiedades termofísicas como los puntos de fusión y los de inducción.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Formulación de las mezclas

La formulación típica para cada uno de los ensayos es la siguiente :

- 100 gr. resina de PVC (tipo 35, producida por Petroquímica Colombiana.)
- 4 gr. estabilizante térmico con base en estaño (POLYSTAB)
- 1 gr. del óxido metálico.

Los óxidos metálicos utilizados son : CaO, MgO, ZnO, TiO₂, Bi₂O₃, y Al₂O₃.

Las probetas fueron elaboradas según normas ASTM, mediante moldeo por compresión en caliente en prensa dotada con resistencias a 220 v ; la temperatura de moldeo osciló entre 170 y 180°C, la presión fue de 30 kgf/cm² y el tiempo requerido estuvo entre 1.5 y 3 minutos.

El tiempo total de exposición en la cámara de envejecimiento fue de 100 horas distribuidas en ciclos de 24 horas. La distribución y orden de la exposición fue la siguiente :

- 5 horas/ciclo, Calor más aire húmedo (180 horas totales).
- 4 horas/ciclo, Radiación UV más aire seco.
- 4 horas/ciclo, Condensación más aire seco (140 horas totales).
- 11 horas/ciclo, Radiación UV más aire seco (680 horas).

Pruebas Físicas

Con el objeto de efectuar un seguimiento dinámico al proceso degenerativo del polímero, de la cámara de envejecimiento se extrajeron probetas de cada uno de los óxidos bajo estudio cada 250 horas de exposición.

Dichas probetas fueron probadas de la siguiente forma :

- Curva Tensión - Elongación : Para determinar su resistencia a la tensión, máxima deformación y módulo de elasticidad.

Esta prueba fue realizada en una máquina Universal de Ensayos (INSTRON), a las siguientes condiciones :

Temperatura de la prueba : 18°C.
 Velocidad de aplicación de la carga : 25 kgf/min.
 Velocidad de las mandíbulas : 2.5 cm/min.

- Dureza : Medida mediante Durómetro Shore tipo D.

Pruebas Químicas

Se evaluó la estabilidad térmica del material así como su temperatura de transición vítrea y punto de inducción.

La estabilidad térmica según norma ISO 182, se determinó midiendo el tiempo gastado en producirse la emisión de vapores de HCl a 180°C. El HCl se identifica por el cambio de color que produce sobre un papel impregnado con el indicador rojo congo.

La temperatura de transición vítrea y el punto de inducción se determinaron en un Calorímetro Diferencial PERKIN ELMER DSC-1B, a las siguientes condiciones :

Velocidad de Calentamiento 10 C/min.
 Velocidad de la carta : 10 mm/min.
 Temperatura de iniciación : 300K (6-11)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pruebas Físicas

Las Figuras 1 a 15 muestran los resultados obtenidos en la experimentación, para las diferentes pruebas físicas.

El comportamiento presentado por el compuesto ante la prueba de tensión - elongación, corresponde al de un material frágil ; las figuras 1 y 2 que corresponden a la resina pura y a la resina estabilizada (respectivamente), indican la presencia de dos zonas bien definidas : Una zona elástica hasta el punto de máxima resistencia y una zona plástica hasta el punto de la rotura. Como es evidente en la figura 2, la sola presencia del estabilizante térmico le resta propiedades plásticas al material.

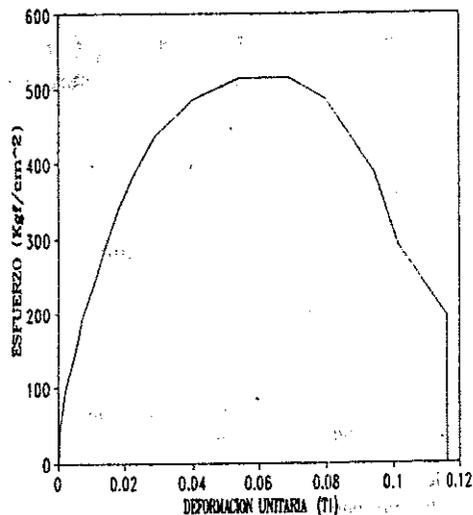


Figura 1. Esfuerzo vs. Deformación para el PVC puro sin degradar.

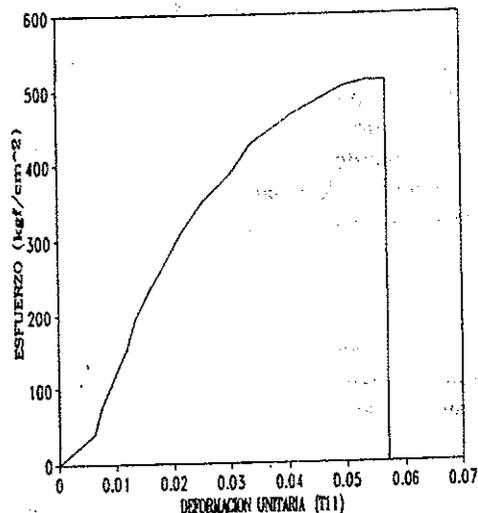


Figura 2. Esfuerzo vs Deformación unitaria para la resina estabilizada de PVC.

De manera similar al comportamiento de la resina pura, las formulaciones correspondientes a los óxidos de titanio, zinc y aluminio presentan una gran zona elástica de deformación ; el óxido de bismuto le confiere al material características similares a las presentadas por la resina estabilizada (una zona plástica muy pequeña) y para las formulaciones correspondientes a los óxidos de magnesio y calcio desaparece definitivamente la zona plástica. La figuras 3 y 4 son un ejemplo claro de estos comportamientos.

Después de expuestas por 1000 horas en la cámara de envejecimiento todas las formulaciones ensayadas han perdido su zona plástica en mayor o menor medida. Las figuras 5 y 6 ilustran este comportamiento para todos los materiales ensayados.

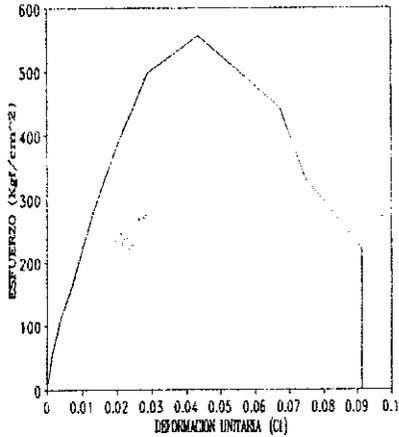


Figura 3. Esfuerzo vs. Deformación para la formulación de PVC más el óxido de aluminio (sin degradar).

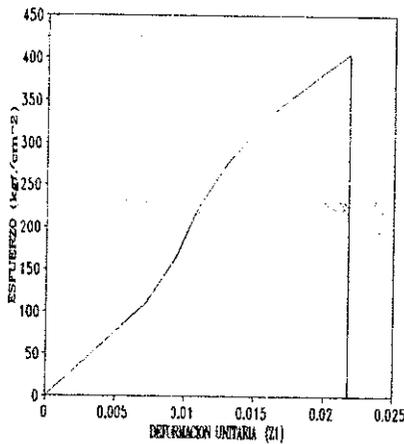


Figura 4. Esfuerzo vs. Deformación para la formulación de PVC más el óxido de Calcio sin degradar.

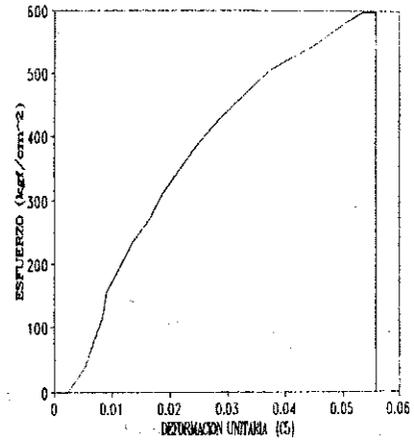


Figura 5. Esfuerzo vs. Deformación para la formulación PVC más el óxido de aluminio, con 1000 horas de degradación.

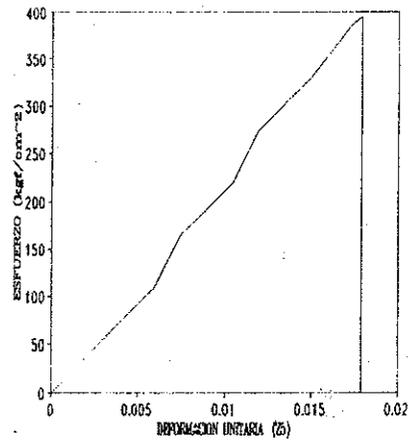


Figura 6. Esfuerzo vs. Deformación para la formulación del PVC más el óxido de calcio, con 1000 horas de degradación.

Estos resultados (la evidente pérdida de propiedades elastoméricas y por consiguiente el "endurecimiento" del material son más evidentes si se gráfica la deformación máxima del material (el punto de rotura) a medida que transcurre el envejecimiento del mismo. Las figuras 7 a 9 muestran la variación de esta propiedad.

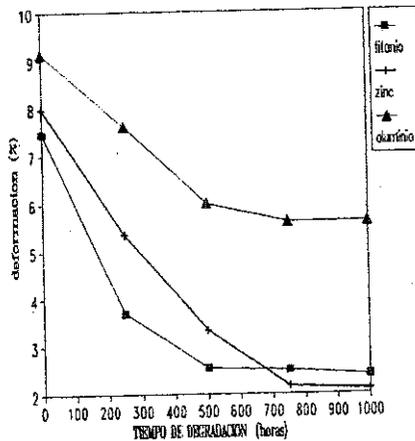


Figura 7. Deformación vs. Tiempo de degradación para las formulaciones PVC más los óxidos de Titanio, Zinc y Aluminio.

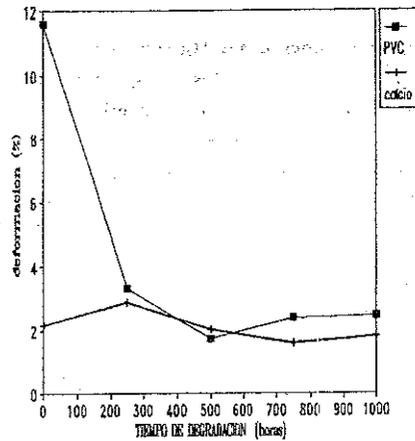


Figura 9. Deformación vs. Tiempo de degradación para el PVC más el óxido de calcio.

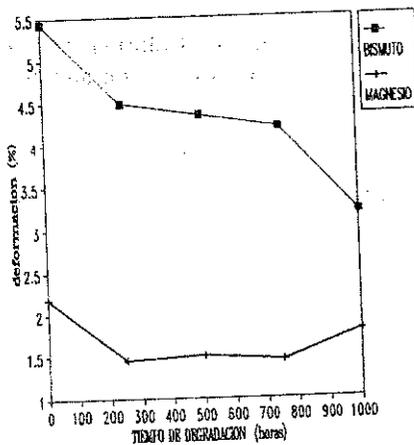


Figura 8. Deformación vs. Tiempo de degradación para las formulaciones PVC más los óxidos de Bismuto y Magnesio.

Otro parámetro evaluado fue el módulo de elasticidad. Al contrario de lo observado con las otras propiedades mecánicas, no existe una tendencia definida en el proceso degradativo. Debido a que el módulo es en sí una medida de la capacidad de deformación, sería obvio pensar que el endurecimiento demostrado del material afecte el módulo final del material. Sin embargo, la experiencia parece indicar que además del efecto fotoatenuador de los óxidos utilizados, estos podrían estar actuando como rellenos, de acuerdo con su tamaño de partícula. Algunas de las formulaciones presentan comportamientos a primera vista inconsistentes, pero que se han observado en otro tipo de estudios. Las figuras 10 a 12 ilustran este comentario.

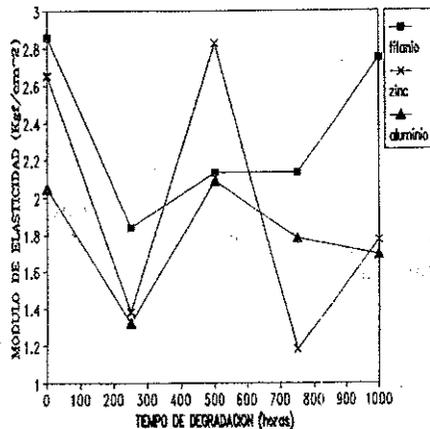


Figura 10. Módulo de elasticidad vs. Tiempo de degradación para las formulaciones PVC más los óxidos de Titanio, Zinc y Aluminio.

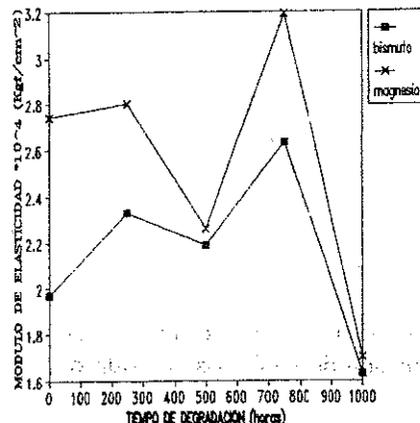


Figura 11. Módulo de Elasticidad vs. Tiempo de degradación para las formulaciones PVC más los óxidos de Bismuto y Magnesio.

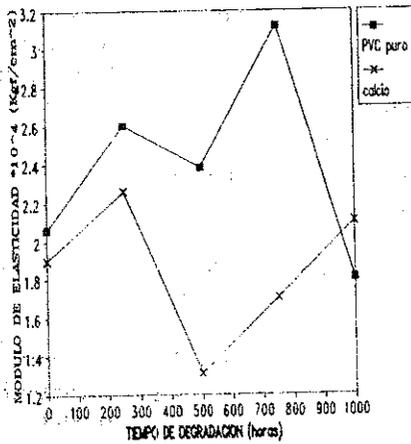


Figura 12. Módulo de Elasticidad vs. Tiempo de degradación para el PVC puro y la formulación PVC más el óxido de Calcio.

La última propiedad fisicomecánica del material que se midió experimentalmente, se refiere a su dureza superficial, medida en un Durómetro Shore tipo D. En las anteriores observaciones, es claro un predominio de la tendencia del endurecimiento aparente del material, pero a costa también de su mayor fragilidad. Las figuras 13 a 15 ilustran lo anterior.

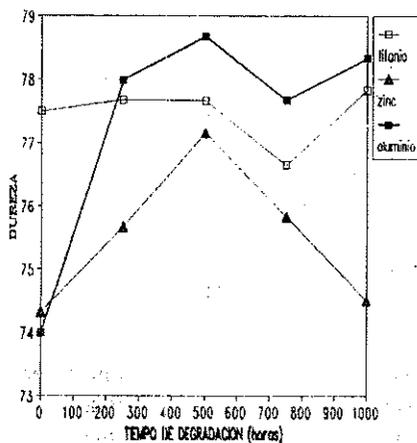


Figura 13. Comportamiento dureza vs. Tiempo de degradación para las formulaciones PVC más los óxidos de Titanio, Zinc y Aluminio.

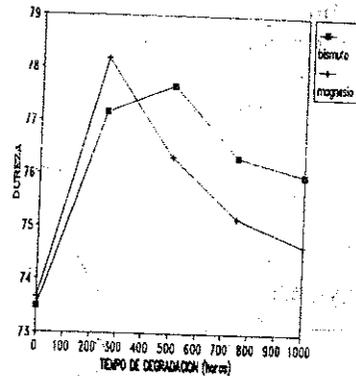


Figura 14. Comportamiento dureza vs. Tiempo de degradación para la formulación de PVC más los óxidos de Bismuto y Magnesio.

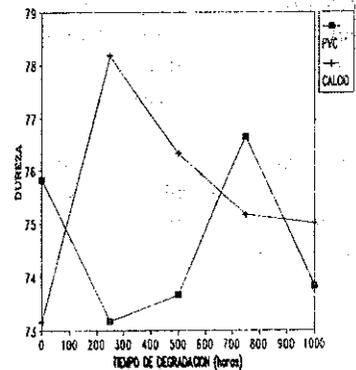


Figura 15. Comportamiento dureza vs. Tiempo de degradación para el PVC puro y la formulación PVC más el óxido de calcio.

Para algunas formulaciones se incrementa drásticamente la propiedad (Ver casos de Aluminio y Calcio). Sin embargo, existen comportamientos no muy específicos como los del zinc y magnesio. Pero en general, puede afirmarse que ninguno de los materiales degradados artificialmente en la cámara disminuye su dureza superficial.

Pruebas Químicas.

Desprendimiento de HCl.

La prueba se realiza para las probetas testigo (Sin degradación) y para las probetas que permanecieron en la cámara de ensayo por espacio de 1000 horas.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Estabilidad térmica después de la degradación.

OXIDO ADICIONADO	Tiempo (min)		
	0 horas	1000 horas	% variación
Titanio	85	2.00	97.6
Zinc	40	11.00	72.5
Aluminio	68	2.00	97.0
Bismuto	28	1.25	95.5
Magnesio	90	2.25	97.5
Calcio	113	2.50	97.8

La tendencia general en el comportamiento del polímero estudiado es la de disminuir el tiempo requerido para la emisión de vapores ácidos por efecto de la temperatura.

Se observa que el óxido que le confiere mayor estabilidad térmica a la formulación antes de la degradación es el de calcio, mientras que el de menor aporte es el óxido de bismuto. Sin embargo, es interesante anotar que la estabilidad inicial aportada por el óxido de calcio, se pierde casi en su totalidad al cabo de las 1000 horas de degradación, en forma similar a lo observado con los óxidos de magnesio, titanio y aluminio.

Después de la degradación, la situación cambia drásticamente; la mejor respuesta la presenta la formulación del óxido de zinc y la respuesta más indeseable el óxido de bismuto. La respuesta con el óxido de Zinc es aproximadamente cinco veces la de los otros óxidos, aunque inicialmente el Zinc no mejoraba sustancialmente la estabilidad al calor.

El tiempo gastado en presentarse emisión de vapores de HCl para una muestra de PVC con estabilizante pero sin óxido fue de 26 minutos, por lo tanto la presencia de óxido aumenta la estabilidad en más de un 100%, como es el caso de los óxidos de Titanio, Aluminio, Magnesio y Calcio. Los óxidos de Bismuto y Zinc sólo aportan un 7.7% y 35% respectivamente de incremento en esta propiedad.

Témporatura de Transmisión vítrea y punto de inducción.

Esta prueba se realizó sin degradar y a muestras con 1000 horas de exposición en la cámara. El punto de inducción inicial corresponde a la temperatura a la cual se inicia la degradación, y el final corresponde a la temperatura a la cual el material está completamente degradado. Los valores obtenidos para probetas sin degradar se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Temperatura de Transición vítrea antes de la degradación.

OXIDO ADICIONADO	Transición Vítrea (°C)	Punto de Inducción	
		Inicial (°C)	Final (°C)
Titanio	77	252	257
Zinc	77	232	237
Aluminio	77	249	255
Bismuto	77	229	235
Magnesio	77	252	257
PVC puro	77	235	242
Calcio	74	242	249
PVC estab.	77	242	247

Para probetas con 1000 horas de degradación se reportan los siguientes datos.

Tabla 3. Temperatura de transición vítrea después de la degradación.

OXIDO ADICIONADO	Transición Vítrea (°C)	Punto de Inducción	
		Inicial (°C)	Final (°C)
Titanio	72	229	245
Zinc	71	207	217
Aluminio	72	223	231
Bismuto	72	217	227
Magnesio	72	227	237
PVC puro	77	222	234
Calcio	74	225	235

Como podemos observar, en el tiempo cero (0) de degradación, el único óxido utilizado que altera la temperatura de transición vítrea (que en los demás casos fue de 77°C) fue el de Calcio, que la disminuye 74°C. El punto de inducción para el material correspondiente a los óxidos de Titanio, Aluminio, Magnesio y Calcio es mayor que el hallado para la resina pura, lo que quiere decir que

el material requiere una mayor temperatura para degradarse; los óxidos de Bismuto y Zinc presentan un punto de inducción más bajo, por lo tanto se degradan a una temperatura menor.

Después de expuestos por 1000 horas en la cámara de envejecimiento, las formulaciones presentan una disminución gradual de estas propiedades; aunque la temperatura de transición vítrea se mantiene constante para la resina pura y para el óxido de Calcio, para los demás materiales disminuye al igual que los puntos de inducción, presentando el menor valor. Por otra parte, los óxidos de titanio y magnesio muestran las temperaturas de inducción más altas, lo que significa que estos materiales requieren mucha más energía para llegar a la degradación total de la estructura reticular.

CONCLUSIONES

- En general, todos los materiales estudiados pierden sus propiedades mecánicas después de expuestas en la cámara de envejecimiento. Desaparece la zona plástica de deformación después de las primeras 250 horas de exposición y la capacidad de deformación disminuye en todos los casos.
- Los óxidos de Magnesio y Calcio le confieren a la resina de PVC las mayores características de fragilidad pues no presentan zona plástica y tienen la menor capacidad de deformación por lo tanto fallan con un menor esfuerzo.
- La estabilidad térmica de la resina estabilizada y la resina pura se ve aumentada considerablemente (más del 100%) por la presencia de los óxidos utilizados, exceptuando el óxido de zinc que sólo aumenta en un 35%. Pero después de sometidas en la cámara de envejecimiento a condiciones ambientales por 1000 horas, la degradación sufrida por el material disminuye la estabilidad térmica por encima del 95% en la mayoría de las formulaciones.
- Las Formulaciones correspondientes a los óxidos de Zinc y Bismuto se degradan a temperaturas menores y son de igual manera las que menor temperatura de transición vítrea presentan; los óxidos de Titanio, Aluminio, Magnesio y Calcio son los que requieren mayores temperaturas para su degradación.
- En esta investigación los óxidos metálicos se utilizaron como agentes estabilizantes, sin embargo es posible que actúen también como rellenos, especialmente los óxidos de aluminio, magnesio, titanio y zinc; no fue una variable de trabajo el tamaño de las partículas de los óxidos, que en el caso de los rellenos es fundamental pues de éste depende la variación en el módulo de elasticidad, que en este caso no presentó una tendencia clara, podría deberse a este factor pues las relaciones inconsistentes se presentan cuando el tamaño de partícula excede los 5 micrones.
- Comparando el comportamiento presentado por todas las formulaciones ante las propiedades evaluadas se puede en definitiva concluir que las formulaciones* correspondientes a los óxidos de titanio y aluminio fueron las que presentaron mejor comportamiento seguidas por el material correspondiente al óxido de calcio; estos óxidos son los que atenúan en mayor medida el efecto degradativo causado por la exposición del material en la cámara de envejecimiento, pues le confiere a la resina mayor resistencia a los esfuerzos y a los efectos de temperatura.
- Los óxidos de Zinc, Bismuto y Magnesio, definitivamente se descartan pues no retardan los efectos degradativos, ya que son los que más características de fragilidad le confieren a la resina.

*Correspondientes a los óxidos de Ti y Al.

ABSTRACT

In this work the mechanical and chemical behavior of several PVC compoundings were tested, (including a thermal stabilizer and a metallic oxide), in order to determine the effects to thermal and photochemical degradation. The oxides tested were aluminium oxide, titanium oxide, zinc oxide, calcium oxide, bismuth oxide and magnesium oxide. The probes were exposed in a aging device during 1000 hours. The aging process included ultraviolet radiation exposition, rain simulation and wet and dry heating. After the exposure time was completed, the probes were tested for determining the changes in the mechanical and chemical behavior of the compounding.

BIBLIOGRAFIA

1. Encyclopedia of polymer and technology, Vol. 14., J. Wiley & Sons Inc, New York, 1966.
2. F. Ferreira, S. Guevara, Estudio del envejecimiento ante la intemperie de tres polímeros utilizados en acuerdos veredales, Tesis Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, 1993.
3. B. Lacosta, envejecimiento ambiental de los materiales poliméricos. Características para su evaluación y métodos de ensayo (1ª parte), Revista de Plásticos Modernos, N° 415, 1991.
4. Envejecimiento ambiental de los materiales poliméricos. Características para su evaluación y métodos de ensayo. Revista de Plásticos Modernos, N° 416, 1991.
5. Ensayos para determinar los efectos de la temperatura sobre los materiales plásticos, Revista de Plásticos Modernos, N° 428, 1992.
6. C. Martínez, C. Castillo, D. Sastre, T. Millán, Degradación térmica y fotoquímica del PVC. Perspectivas y aportaciones más recientes, Revista de Plásticos Modernos, N° 364, 1986.
7. L. Mascia, The role of additives in plastics, Editorial Eduard Arnold, Londres, 1974.
8. T. Millán, C. Martínez, M. Mijangos, Ciencia y tecnología de los materiales plásticos. Degradación y estabilidad de polímeros (1ª parte), Revista de Plásticos Modernos, N° 356, 1986.
9. W.S. Penn, PVC Technology, tercera Edición John Wiley & Sons Inc, Nueva York, 1971.
10. R.B. Seymour, Introduction to polymer chemistry, Mc Graw Hill, New York, 1971.
11. M. Sartre, Ciencia y tecnología de los materiales plásticos, Degradación y estabilidad de los polímeros (2ª parte). Revista de Plásticos modernos, N° 357, 1986.