

## CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA FT-IR DEL PVC SOMETIDO A DEGRADACIÓN TERMOQUÍMICA EN MEDIO ÁCIDO OXIDANTE

X. Colom\*, M.J. Lis\*\*, J. Valldeperas\*\*\*, F. Carrillo\*\*\*\*

### 0.1. Resumen

El presente estudio pretende profundizar en los efectos que provoca la exposición con  $\text{HNO}_3$  sobre la estructura del PVC. A tal fin se han sometido una serie de probetas a exposición en medio  $\text{HNO}_3$  a distintas concentraciones (0, 6, 30 y 60 % en peso) durante un período de tiempo hasta 90 días a temperaturas comprendidas entre  $-15$  y  $60^\circ\text{C}$ . La técnica utilizada para medir los cambios químicos y microestructurales que han experimentado las probetas sometidas a estas condiciones de degradación es la espectrofotometría FT-IR.

**Palabras clave:** PVC, degradación, espectroscopia FT-IR..

### 0.2. Summary: CHARACTERIZATION, USING FT-IR SPECTROPHOTOMETRY OF PVC SUBMITTED TO THERMOCHEMICAL DEGRADATION IN OXIDANT MEDIUM

This work studies the effects caused by  $\text{HNO}_3$  exposition in PVC's structure. The samples of PVC have been submitted to different concentration (0,6,30 y 60% in weight), temperatures (between  $-15$  and  $60^\circ\text{C}$ ) and different periods of exposition. The extent of degradation was determined by evaluating the chemical changes and microstructural changes in PVC by means of FT-IR spectrophotometry.

**Key words:** PVC, degradation, spectrophotometry, FT-IR.

### 0.3. Résumé: CARACTÉRISATION PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE FT-IR DU PVC SOUMIS À UNE DÉGRADATION THERMOCHIMIQUE EN MILIEU ACIDE OXYDANT

Ce travail vise à approfondir l'étude des effets de l'exposition au  $\text{HNO}_3$  sur la structure du

PVC. Pour ce faire, plusieurs éprouvettes ont été exposées au  $\text{HNO}_3$  à différentes concentrations (0,6, 30 et 60% de poids) sur une période de 90 jours maximum, à des températures comprises entre  $-15$  et  $60^\circ\text{C}$ . La spectrophotométrie FT-IR a été la technique utilisée pour mesurer les modifications chimiques et micro-structurelles observées dans les éprouvettes soumises à ces conditions de dégradation.

**Mots clé:** PVC, dégradation, spectrophotométrie, FT-IR.

### 1. INTRODUCCIÓN

El policloruro de vinilo (PVC) es uno de los termoplásticos más versátiles y uno de los polímeros comerciales más utilizados en la actualidad. La gran variedad de propiedades que presenta se debe a la alta rigidez y la relativa tenacidad resultantes de la estructura de su cadena así como a la posibilidad de reducir la interacción entre cadenas mediante el empleo de plastificantes.

El PVC también ofrece la posibilidad de modificaciones estructurales mediante reacciones como cloración, Friedel Crafts, entrecruzamientos, etc., lo que aumenta considerablemente el número de sus aplicaciones.

En el sector textil estos materiales se conocen como clorofibras siendo las más conocidas el Saran y el Vinyon. Entre sus características más relevantes cabe destacar la gran resistencia a la intemperie y a los agentes biológicos degradativos, su inercia a la mayoría de productos químicos y su excelente comportamiento ignífugo.

Sin embargo, la propia estructura del polímero así como determinadas anomalías de la misma, son responsables del principal inconveniente de este polímero: su degradabilidad térmica, termoquímica y fotoquímica.

La importancia industrial del PVC continúa siendo enorme pese a las innumerables tentativas de búsqueda de nuevos materiales que puedan ser competitivos. La problemática de su degradación, objeto de múltiples trabajos de investigación<sup>(1-5)</sup> cada vez adquiere un mayor relevancia debido a que es un material muy adecuado para adaptarse a los requisitos tecnológicos en áreas tan importantes y tan diversas como la construcción, la automoción, la agricultura y en menor medida el sector textil<sup>(6)</sup>. La creciente demanda de materiales poliméricos de carácter técnico exige la fiabilidad total en las propiedades específicas de cada material, hecho que comporta que los procesos de degradación

\* Dr. Ing. Xavier Colom. Fajula. Catedrático de Escuela Universitaria. Departamento de Ingeniería Química (U.P.C.)

\*\* Dr. Ing. Manuel José Lis Arias. Prof. Titular de Escuela Universitaria. Dpto. de Ingeniería Química (U.P.C.)

\*\*\* Dr. Ing. José Valldeperas Morell, Prof. Titular de Universidad. Dpto. de Ingeniería Textil y Papelera. Jefe del Laboratorio de Tecnología Textil Química.-Control de Calidad del INTEXTER (U.P.C.)

\*\*\*\* Dr. Ing. Fernando Carrillo Navarrete, Profesor Asoc. de Escuela Univ. Dpto. de Ingeniería Química (U.P.C.)

sean considerados prioritarios en su investigación y en la búsqueda de soluciones.

La deshidrocloración, la formación de dobles enlaces y la pérdida de propiedades mecánicas son los parámetros que se ven más afectados en la degradación térmica y fotoquímica del PVC<sup>2,3</sup>. El ataque por lluvia ácida (generada en atmósferas ricas en SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>), constituye otro tipo de degradación muy frecuente en ciertas aplicaciones del PVC.

El presente estudio pretende poner de manifiesto los efectos que provoca el HNO<sub>3</sub> generado en entornos industriales altamente contaminados sobre la estructura de un PVC comercial. A tal fin, se ha utilizado la técnica espectrofotométrica FT-IR que permite, mediante un adecuado tratamiento de los espectros obtenidos del material objeto de estudio, apreciar mínimas variaciones en su microestructura.

Existen precedentes que confirman la aplicación de esta técnica en el estudio de la degradación del PVC<sup>7</sup>, de materiales compuestos de refuerzo celulósico<sup>8</sup>, de polietileno sometido a degradación medioambiental<sup>9</sup>, de polietileno sometido a degradación acelerada en cámara de radiaciones UV<sup>10</sup> así como otros trabajos de investigación realizados por Koenig y D'Esposito<sup>11</sup>. Otros estudios más recientes sobre HDPE correlacionan cambios microestructurales de configuración y cristalinidad con la variaciones de determinadas prestaciones mecánicas de dicho material<sup>12</sup>.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Características del material utilizado

Para la realización de los ensayos se ha dispuesto de probetas de PVC comercial, con un alto contenido en cargas y aditivos. La densidad del material a 23°C es 1460 kg/m<sup>3</sup>.

### 2.2. Condiciones de degradación a las que se han sometido las probetas

Las probetas se han sometido a exposición en medio ácido (HNO<sub>3</sub>) a concentraciones de 0, 6, 30 y 60% en peso durante un período de tiempo de 30, 60 y 90 días, bajo unas condiciones de temperatura de -15, 20, 40 y 60°C. La planificación factorial completa ha dado lugar a 48 probetas que se han sometido a análisis.

Se han utilizado altas concentraciones de HNO<sub>3</sub> para compensar los cortos períodos de exposición a los que se han sometido las probetas. La vida útil del PVC está garantizada alrededor de 20-25 años<sup>6</sup> y para poder extrapolar los resultados obtenidos a las condiciones reales de tiempo de exposición ha sido necesario incrementar las concentraciones de HNO<sub>3</sub>.

### 2.3. Técnica utilizada

La técnica utilizada para medir los cambios químicos y microestructurales, que han experimentado las diferentes probetas sometidas a estas condiciones de degradación, es la espectrofotometría FT-IR. El instrumento utilizado es el espectrofotómetro Nicolet 510 M con óptica de Csl. Las condiciones de registro de los espectros fueron de 100 barridos y una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.

### 2.4. Preparación de las muestras

El método utilizado consiste en dispersar la superficie de la probeta finamente dividida en una matriz de KBr, dispersión que posteriormente se compacta para consolidarla en forma de pastilla. Se han preparado las muestras con una mezcla de 300 mg de KBr y 6 mg de las distintas probetas de PVC, mezclas que se introducen en un molde a una presión de 167 MPa durante 2 min.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a las características del PVC estudiado, el espectro obtenido y utilizado como referencia no corresponde al propio del PVC puro, sino que todos los estudios comparativos se realizan con el espectro característico del PVC comercial con cargas y aditivos, el cual se muestra en la figura 1 con las bandas propias de los aditivos (1735 cm<sup>-1</sup>, 1170 cm<sup>-1</sup> y 877 cm<sup>-1</sup>) que lo diferencian del PVC puro.

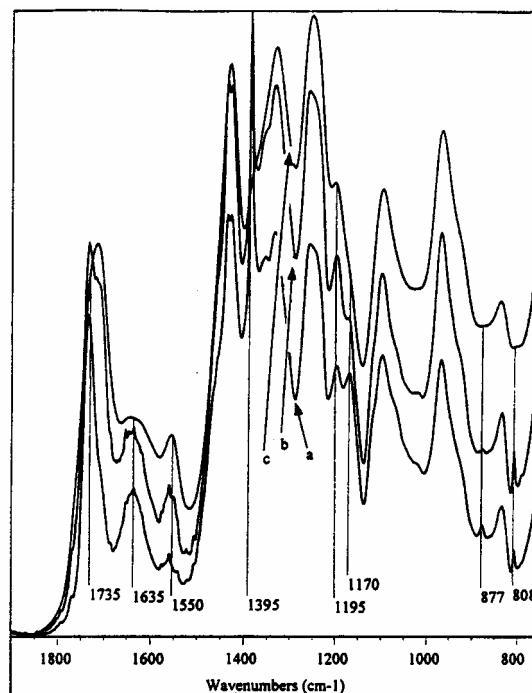


FIGURA 1: (a) Espectro del PVC puro (Hummel) y (b) espectro característico del PVC comercial utilizado como referencia donde se muestran algunas de las bandas propias de los aditivos que

lleva incorporados (1735, 877 y 1169  $\text{cm}^{-1}$ ).

La tabla 1 muestra las bandas más significativas que han sido estudiadas y analizadas, así como el correspondiente grupo funcional que las caracteriza. Cabe añadir que estas bandas no son exclusivas del PVC sino que algunas pertenecen a los aditivos característicos del PVC

(estabilizantes a la radiación UV, lubricantes y pigmentos).

Para efectuar el estudio particular de cada banda se mantiene constante una de las variables (concentración) centrando la evolución del grupo funcional en función de las otras variables (tiempo y temperatura).

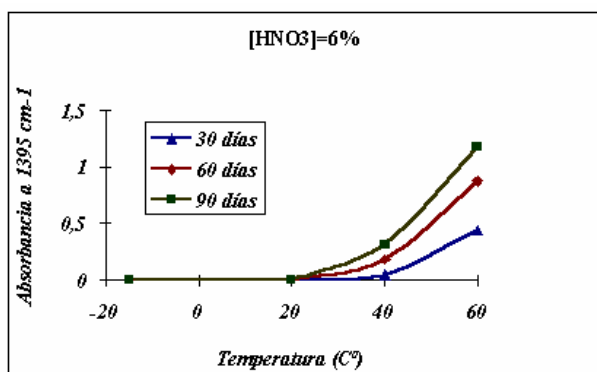
**TABLA 1**  
 Bandas espectrales más significativas del PVC que aparecen en el espectro FT-IR.

CARACTER QUÍMICO	Nº DE ONDA	TIPO DE VIBRACIÓN	
Compuestos oxigenados	1735 $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Grupo carbonilo
	1635 $\text{cm}^{-1}$ (*)	$\nu(\text{C}=\text{O})$	
	1395 $\text{cm}^{-1}$ (*)	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	Grupo alcohólico
	1169 $\text{cm}^{-1}$ (*)	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	
877 $\text{cm}^{-1}$ (*)	$\nu(\text{O}-\text{O}-)$		
Compuestos nitrogenados	1550 $\text{cm}^{-1}$ (*)	$\nu(-\text{C}-\text{NO}_2)$	Grupo nitro
Alcanos	1195 $\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{CH})$	
	808 $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{C})$	

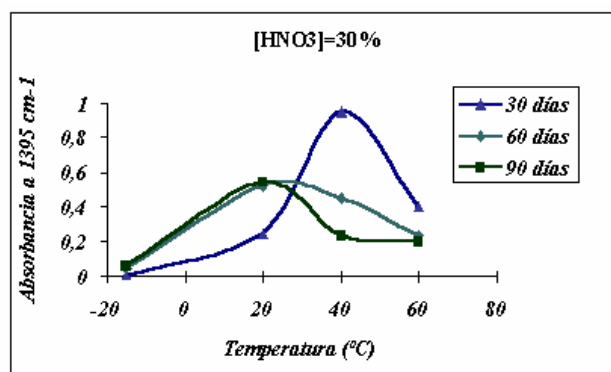
\* Bandas espectrales más afectadas por la degradación

Las figuras 2, 3 y 4 muestran la evolución de la banda a 1395  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a  $\nu(\text{C}-\text{OH})$ <sup>13)</sup>, para concentraciones de  $\text{HNO}_3$  del 6, 30 y 60% respectivamente. En estas figuras se observa que aparece el grupo alcohol debido a un proceso de oxidación que sufre el PVC al permanecer durante un cierto período de tiempo en un medio altamente oxidante y muy agresivo. El grupo aparece con concentración de ácido nítrico medias y altas a cualquier temperatura (incluso a  $-15^\circ\text{C}$ ) y a medida que aumenta la temperatura ( $20^\circ\text{C}$  y  $40^\circ\text{C}$ ) hay una progresión importante del mismo en función del tiempo de exposición. El proceso que tiene lugar es la oxidación de dobles enlaces

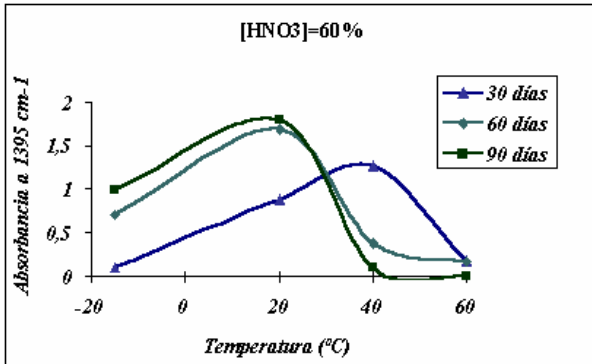
existentes en la cadena de PVC que son propios del polímero o que se han formado debido a la deshidrocloración del mismo al someter el polímero a degradación térmica<sup>3,5)</sup>. El comportamiento a temperaturas superiores a  $40^\circ\text{C}$  sufre un cambio de tendencia, más acentuada cuanto mayor es la concentración, y el grupo alcohol empieza a disminuir. Esto se debe a una posterior oxidación del grupo alcohol al pasar a aldehído. De hecho, en las condiciones más drásticas (60%,  $40^\circ\text{C}$  y 90 días), el grupo alcohol desaparece completamente tal como muestra la figura 5.



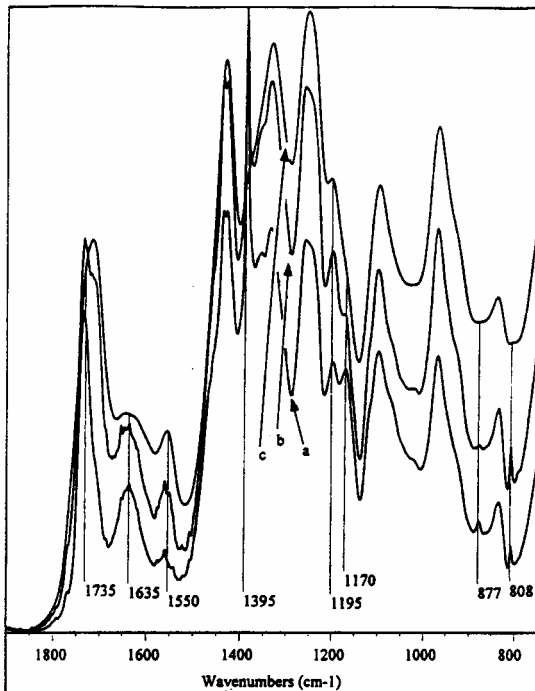
**FIGURA 2:** Evolución de la banda de 1395  $\text{cm}^{-1}$  con una concentración constante de  $\text{HNO}_3$  del 6%



**FIGURA 3:** Evolución de la banda de 1395  $\text{cm}^{-1}$  con una concentración constante de  $\text{HNO}_3$  del 30%



**FIGURA 4:** Evolución de la banda de 1395 cm<sup>-1</sup> con una concentración constante de HNO<sub>3</sub> del 60%



**FIGURA 5:** Espectro comparativo del PVC sometido a un proceso de degradación (HNO<sub>3</sub> 60% y temperatura de 40°C) en función del tiempo de exposición (a) 30, (b) 60 y (c) 90 días

La banda a 1635 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>13)</sup> se analiza siguiendo el mismo criterio que la banda de 1395 cm<sup>-1</sup>, donde las figuras 6, 7 y 8 muestran la evolución de la misma a concentraciones del 6, 30 y 60% respectivamente. Esta banda empieza a aparecer a bajas concentraciones de nítrico,

temperaturas moderadamente altas (40 y 60°C) y tiempos de exposición superiores a 30 días.

Cuando las concentraciones de nítrico son más importantes (30%), se aprecia que la aparición de la banda tiene lugar a temperaturas más bajas y con tiempos de exposición más cortos. Por el contrario si el ataque es muy agresivo (60%), la temperatura muy alta y el tiempo de exposición prolongado, el grupo cetónico disminuye hasta que desaparece, comportamiento que también queda perfectamente reflejado en el espectro que se muestra en la figura 5. El proceso de oxidación que conduce a la formación del grupo cetónico empieza a distintas temperaturas y tiempos de exposición en función de la concentración de ácido. Por ejemplo, a concentraciones del 60%, el proceso de oxidación empieza a temperaturas de -15°C, con un crecimiento proporcional al tiempo de exposición hasta 20°C; mientras que a temperaturas superiores (40°C y 60°C) y en función del tiempo de exposición la tendencia se invierte con una progresiva disminución. Este decrecimiento sucede debido a la oxidación del grupo cetónico con formación del correspondiente ácido carboxílico para pasar posteriormente a CO<sub>2</sub>.

La banda a 1550 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{C}-\text{NO}_2)$ <sup>13)</sup> aparece debido al ataque que el HNO<sub>3</sub> provoca sobre la cadena polimérica, de forma que el grupo nitro se incorpora al polímero atacando los dobles enlaces generados en el mismo proceso de degradación. La figura 9 muestra la evolución de éste grupo a una concentración de HNO<sub>3</sub> del 60%, donde queda perfectamente demostrado que cuanto mayor es la temperatura y el tiempo de exposición más intensa es la formación de grupos nitro. Dicha formación se inicia a concentraciones superiores al 30% y a temperatura superior a 20°C, con un crecimiento que es proporcional al tiempo de exposición.

La banda a 877 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{O}-\text{O})$ <sup>13)</sup> característica de algunos de los aditivos incorporados al PVC sufre un decrecimiento progresivo, debido a que el efecto oxidante provoca una rotura del enlace peroxo, tanto más acusada cuanto mayor es el tiempo de exposición y la temperatura. La figura 10 refleja la evolución de esta banda a concentraciones de HNO<sub>3</sub> del 30% en función del tiempo de exposición y de la temperatura.

La banda de 1169 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{C}-\text{OH})$ <sup>14)</sup> característica de algún lubricante incorporado al polímero, sufre una progresivo decrecimiento, según puede observarse en la figura 5, debido al proceso oxidativo que posibilita la desaparición de la misma cuando las condiciones oxidativas son extremas y el tiempo de exposición largo.

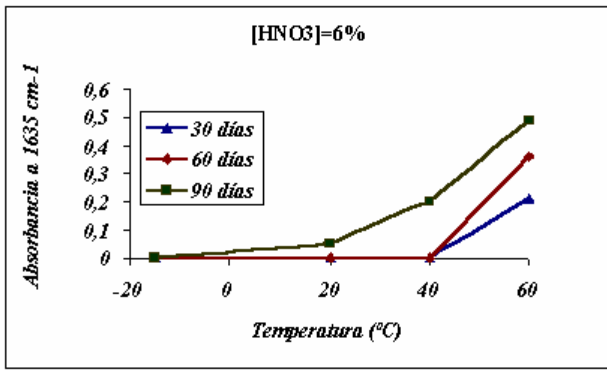


FIGURA 6: Evolución de la banda de  $1650\text{ cm}^{-1}$  con una concentración constante de  $\text{HNO}_3$  del 6%

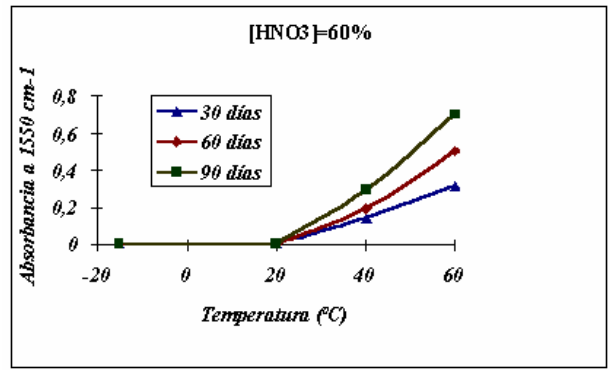


FIGURA 9: Evolución de la banda de  $1550\text{ cm}^{-1}$  con una concentración constante de  $\text{HNO}_3$  del 60%

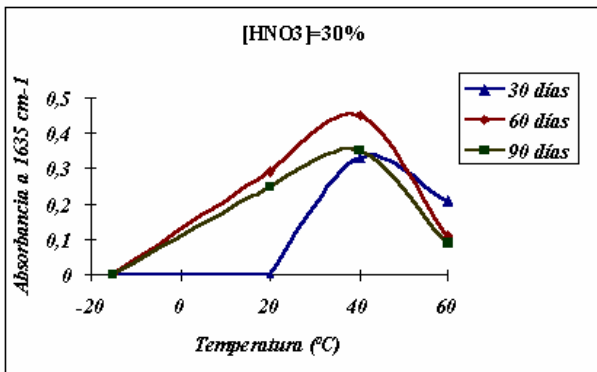


FIGURA 7: Evolución de la banda de  $1650\text{ cm}^{-1}$  con una concentración constante de  $\text{HNO}_3$  del 30%

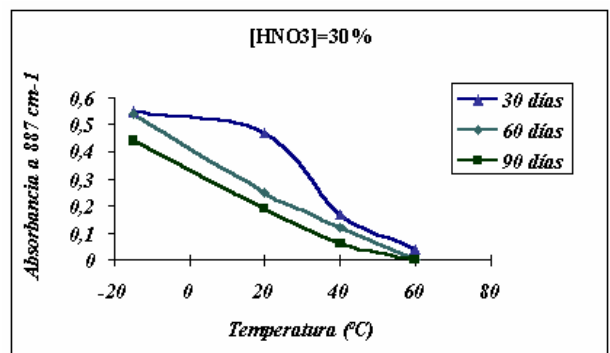


FIGURA 10: Evolución de la banda de  $877\text{ cm}^{-1}$  con una concentración constante de  $\text{HNO}_3$  del 30%

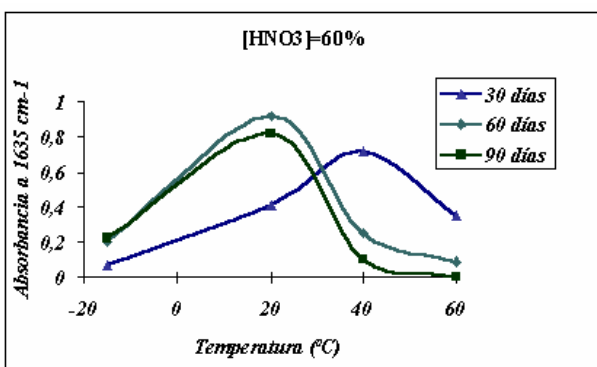


FIGURA 8: Evolución de la banda de  $1650\text{ cm}^{-1}$  con una concentración constante de  $\text{HNO}_3$  del 60%

#### 4. CONCLUSIONES

4.1. Con este trabajo se pone de manifiesto que la espectrofotometría FT-IR es una técnica de análisis de gran utilidad para estudiar cambios microestructurales causados por condiciones externas adversas a los materiales poliméricos.

4.2. Los resultados obtenidos confirman los cambios microestructurales que sufren las cadenas de PVC, al exponerse a condiciones altamente agresivas. Estos cambios vienen definidos por una serie de mecanismos que intervienen en la degradación termooxidativa del PVC, tales como:

- Fenómenos oxidativos que vienen definidos por las bandas localizadas a  $1635$ ,  $1395$  y  $1169\text{ cm}^{-1}$  que comportan la formación de grupos alcohol, cetónicos y posteriormente ácidos carboxílicos, según un mecanismo reaccional en serie
- Formación del grupo nitró definido por la banda característica de  $1550\text{ cm}^{-1}$  con un crecimiento importante a partir de concentraciones de  $\text{HNO}_3$  superiores al 30% y una temperatura superior a  $30^\circ\text{C}$ .
- Rotura del grupo peroxo correspondiente a aditivos incorporados al PVC y que se refleja en la banda de  $877\text{ cm}^{-1}$  que sufre un decrecimiento

progresivo, debido a que el efecto oxidante provoca la rotura del enlace peróxido.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. Gardette, J.L., J. Lemaire, *Journal of Vinyl Technology*, 15(2) 113-117 (1993).
2. Chatterjee, N., S. Basu, S.K. Palit, M.M. Maiti; *Journal of Polymer Science, Part A*, 32 (7), 1225-1236 (1994).
3. Guo, S., Xi Xu, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 9(6), 106-110 (1993).
4. Jiménez, A., V. Berenguer, J. López, A. Sánchez, *Journal of Applied Polymer Science*, 50(9), 1565-1573 (1993).
5. Okieimen, F.E., J.E. Ebhoaye, *Journal of Applied Polymer Science*, 48(10), 1853-1858 (1993).
6. Gacén, J. "Fibras Químicas" E.T.S.I.I.T. Terrassa, (1990).
7. Hillemans, P.H.M., M.C.J. Colemonts, R.J. Meier, B.J. Bert, *Polymer Degradation and Stability*, 42(3), 323-333 (1993).
8. Sapiuha, S., J.F. Pupo, H.P. Schreiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 233-240 (1989).
9. Colom, X., P. Pagés, J. Saurina, F. Carrasco, *Afinidad*, 52(456), 87-94 (1995).
10. Pagès, P., S. Pascual, X. Colom, F. Cañavate y F. Carrasco, *I Congreso Internacional de Materiales Poliméricos*. Terrassa, *Actas del Congreso*, Vol.I, pp. 179-280 (1997).
11. D'Esposito, L., J.L. Koenig "Applications of Fourier Transform Infrared in Synthetic Polymers and Biological Macromolecules" (Vol. I, Cap 2). Ed. J.R. Ferraro and L.J. Basile, Academic Press, N.Y. (1978).
12. Pagès, P., F. Carrasco, J. Saurina, X. Colom, *Journal of Applied Polymer Science*, 60(2), 153-159 (1996).
13. R.T. Conley, "Infrared Spectroscopy" Allyn and Bacon Inc. Boston, Massachusetts, USA (1972).
14. Nelson, M. L., R.T. O'Connor, *Journal of Applied Polymer Science*, 8, 1311-1324 (1964).