



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR
TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MÉRIDA



**“ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE UNA
RESINA DE PVC RÍGIDO”**

OPCIÓN I
(TESIS PROFESIONAL)

PARA OPTAR AL GRADO DE:
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:
NORA MAGALLY MOO TUN

BIBLIOTECA 

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO
2007

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCION	1
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS PARTICULARES	3
CAPITULO I. FUNDAMENTOS TEORICOS	
1.1 Historia	5
1.2 Obtención del monómero	6
1.2.1 Estructura del monómero	6
1.3 Clasificación de la resina de Cloruro de Poli Vinilo (PVC)	7
1.3.1 Clasificación de acuerdo a la polimerización	7
1.3.2 Clasificación de acuerdo al peso molecular	9
1.3.3 Clasificación por el tipo de monómero	10
1.3.4 Clasificación como compuesto	11
1.4 Propiedades de la resina del Cloruro de Poli Vinilo (PVC)	11
1.4.1 Propiedades físicas	12
1.4.2 Propiedades térmicas	12
1.4.3 Propiedades químicas	12
1.4.4 Propiedades eléctricas	13
1.5 Aplicaciones	13
1.5.1 Aplicación del Segmento rígido	13
1.5.2 Aplicación del Segmento flexible	14

1.6 Degradación de la resina del Cloruro de Poli Vinilo (PVC)	14
1.6.1 Degradación térmica	15
1.6.1.1 Deshidrocloración	15
1.6.1.2 Mecanismo auto catalítico	17
1.6.1.3 Auto-oxidación	19
1.7 Aditivos para la resina del Cloruro de Poli Vinilo, PVC.	20
1.7.1 Clasificación de los aditivos para el Cloruro de Poli Vinilo	20
1.7.2 Estabilizadores al calor	21
1.7.3 Mecanismo de estabilización	22
1.7.4 Estabilizadores orgánico-estaño	23
CAPITULO II. MATERIALES Y MÉTODOS EMPLEADOS	
2.1 Materiales utilizados	27
2.2 Equipos empleados	27
2.2.1 Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	27
2.2.2 Equipo Termogavimétrico empleado	28
2.2.3 Equipo Cromatográfico por Permeación en Gel (GPC) empleado	28
2.3 Procedimientos	29
2.3.1 Degradación térmica del Cloruro de Poli Vinilo (PVC) y Cloruro de Poli Vinilo estabilizado con un compuesto Orgánico a base de Estaño (PVC-Sn)	29
2.3.2 Caracterización espectroscópica con FTIR	30
2.3.3 Caracterización termogravimétrica	30
2.3.4 Caracterización Cromatográfica por Permeación en Gel	31
2.4 Descripción de técnicas empleadas	31

2.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier	31
2.4.2 Técnica Termogravimétrica	34
2.4.3 Descripción de la técnica Cromatografía por Permeación en Gel (GPC)	35
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES	
3.1 Determinación de la Liberación del HCl	38
3.2 Análisis espectroscópico.	38
3.2.1 Análisis espectroscópico de la resina de PVC	38
3.2.2 Análisis espectroscópico de las muestras PVC-Sn	43
3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	47
3.3.1 Análisis termogravimétrico de la resina del PVC	47
3.3.2 Análisis Termogravimétrico de las muestras PVC-Sn	48
3.4 Análisis Cromatográfico por Permeación en Gel, GPC	50
CONCLUSIONES	53
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICA	54
ANEXOS	
ANEXO 1.- Aditivos de proceso	58
ANEXO 2.- Aditivos funcionales	59
ANEXO 3.-Coloración de la resina	60
ANEXO 4.-Termogramas PVC y PVC-Sn	61
ANEXO 5.- Distribución del peso molecular del PVC y PVC-Sn	63
ANEXO 6.- Glosario	66

RESUMEN

El Cloruro de Poli Vinilo (PVC por sus siglas en inglés), obtenido a partir de la polimerización del monómero cloruro de vinilo ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) es el polímero termoplástico con un mayor número de aplicaciones a nivel mundial, solamente superado por los polietilenos. Al momento de ser procesado el PVC presenta una severa degradación en sus propiedades químicas y físicas, y además puede ocasionar daños a los equipos de procesamiento debido a un subproducto de esta degradación que es el Cloruro de Hidrógeno (HCl). Con el fin de evitar tal degradación se le adicionan aditivos entre los que podemos citar a los estabilizadores térmicos, plastificantes, lubricantes, mejoradores de impacto, entre otros. Sin duda los aditivos más importantes en el procesado del PVC son los denominados estabilizadores térmicos ya que éstos permiten controlar las reacciones de degradación durante su procesado a altas temperaturas. Los estabilizadores térmicos más eficientes y usados a nivel industrial están formulados a base de sales metálicas de plomo y cadmio lo cual hace que los productos de PVC, al final de su vida útil, representen un potencial riesgo de contaminación ambiental.

En este trabajo se estudió la degradación térmica de un PVC rígido usado en la producción de tubería eléctrica tipo CONDUIT con un estabilizador térmico orgánico de estaño menos tóxico con el fin de reducir la contaminación ambiental ocasionada al final de la vida útil del producto.

El estabilizador empleado en este estudio esta formulado a base de un catión metálico y un anión orgánico; estos estabilizadores contiene un enlace Estaño-Azufre (Sn-S). Teóricamente estos estabilizadores reaccionan con el HCl evitando de esta manera la catálisis de la reacción de degradación, la eficacia de estos estabilizadores es debido a la neutralización del HCl además de destruir ciertas estructuras anómalas en la macromolécula del PVC siendo estos los sitios activos para la iniciación de la degradación.

Las técnicas empleadas tanto para el estudio de la degradación térmica de la resina de PVC rígido como para la formulada con el estabilizador de estaño la cual se ha denominado PVC-Sn fueron las siguientes:

La degradación térmica de la resina se llevó a cabo en un baño de aceite térmico a una temperatura de 180 °C en donde se colocó un tubo de ensaye conteniendo 1 gr. de resina y a diferentes tiempos de exposición se determinó la cantidad de HCl liberado mediante volumetría.

Una vez degradadas las muestras se realizaron análisis de espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), para analizar el crecimiento o disminución de las secuencias de polienos (C=C) centradas en la región de absorbancia de 1600 cm^{-1} , así como el incremento de los grupos carbonilos (C=O) siguiendo la banda en 1738 cm^{-1} indicando el crecimiento en la formación de estructuras inestables y/o la oxidación de la resina, además esta técnica nos proporcionó información sobre el comportamiento de las vibraciones de los átomos de Carbono-Cloro localizadas en la región $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Es importante mencionar que los datos presentados se obtuvieron normalizando los espectros obtenidos y utilizando una línea base para obtener resultados reales de cada espectro. Esta técnica proporciona los grupos presentes en la cadena del PVC.

Así mismo, se analizó la estabilidad térmica de las muestras tratadas previamente a 180 °C mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) en un rango de temperatura de 40 a 600 °C utilizando una atmósfera inerte (flujo de N_2) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Estos resultados arrojaron mayor estabilidad cuando la resina esta estabilizada y cuando es tratada por un tiempo de 30 minutos en la primera fase (fase de deshidrocloración) la cual ocurre en un rango de 260 a 350 °C.

La evaluación o comportamiento del peso molecular promedio (M_w) fue monitoreada utilizando el método de Cromatografía por Permeación en Gel (GPC por sus siglas en inglés) en la cuál con los datos obtenidos se calculó el índice de polidispersidad (relación entre el peso molecular ponderal promedio (M_w) y el peso molecular numeral promedio (M_n)). Un número mayor a la unidad en este índice indica que existe una gran cantidad de pesos moleculares diferentes en el polímero.

Es importante mencionar de acuerdo a los análisis organolépticos realizadas a las muestras envejecidas se pudo comprobar la alteración de las propiedades físicas: la coloración de la resina, el olor desagradable que desprende al ser degradada, además del endurecimiento; la coloración se presenta en el primer instante de degradación cuando no esta estabilizada y a los 30 minutos cuando contiene el estabilizador; esta coloración asociada a la formación de las secuencias de polienos se va tornando de un color rosa hasta un color rojo oscuro cuando es tratada a tiempos mayores de exposición mientras que cuando es estabilizada el color que presentó fue de amarillo a verde olivo; estos colores varía de acuerdo al tipo de resina y al estabilizador bajo estudio.

Puede concluirse que el estabilizador actúa eficazmente ya que retarda la degradación ampliando el tiempo de coloración de la resina teniendo así un efecto curativo; retardando y disminuyendo la cantidad liberada de HCl evitando un efecto auto catalítico mayor, también tiene una función antioxidativa la cual permite retardar la formación de estructuras que causan la degradación del polímero.