

# Efecto de los pigmentos en la estabilidad atmosférica de dos formulaciones industriales de plásticos de PVC para aislantes de cables eléctricos

Gonzalo Téllez, Leida García, Olga Lidia Gil,\* Carlos de Diego\*\* y Ana María Barreto.

Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6880, Ciudad de La Habana, Habana 10600, Cuba. \*Fábrica de Conductores Eléctricos y Telefónicos "Conrado Benítez". \*\*Fábrica de Tuberías Rígidas "Capitán Readigo" Plinex.

Recibido: 20 de marzo de 1998. Aceptado: 12 de julio de 1999.

Palabras clave: pigmento, estabilidad, envejecimiento, cloruro de polivinilo.  
Key words: pigment, stability, ageing. PVC (polyvinyl chloride).

**RESUMEN.** Durante cinco años fue investigado el envejecimiento atmosférico de muestras de dos formulaciones industriales de plásticos de PVC para aislantes de cables eléctricos en las condiciones del clima tropical-húmedo de Cuba. Durante años, estos aislantes de PVC, han sido empleados, en la industria cubana, con resultados satisfactorios. Las muestras naturales y las pigmentadas (verde, rojo y negro), fueron expuestas en tres estaciones de ensayo diferentes (rural, marina e industrial). En las estaciones rural y marina, las muestras fueron expuestas a la intemperie y bajo techo. En la industrial, fueron expuestas solamente a la intemperie. Los cambios en las propiedades de los materiales durante el envejecimiento, fueron controlados sistemáticamente mediante inspección visual, ensayos físico-mecánicos, dieléctricos y biológicos. Las muestras pigmentadas en negro, a la intemperie, mantuvieron mejor comportamiento en cuanto a las propiedades físico-mecánicas durante un mayor período de tiempo. Las muestras pigmentadas en verde y rojo mantuvieron un comportamiento ligeramente superior a las muestras no pigmentadas (natural). Sin embargo, después de dos años de exposición, a la intemperie, el pigmento negro no garantizó, en la zona costera, la misma acción protectora que en las zonas rural e industrial. Mediante ensayos microbiológicos, se comprobó, que la acción de los microorganismos no afecta las propiedades físico-mecánicas ni las dieléctricas, en las condiciones bajo techo, durante 5 años de exposición. También pudo determinarse, que la acción climática de las diferentes estaciones de ensayo, no siempre se manifiesta de igual forma para un mismo material.

**ABSTRACT.** The atmospheric ageing of two industrial formulations of PVC plastic for insulating electric cable has been studied for five years in the Cuban tropical humid conditions. The PVC isolator was employed in the Cuban industry for years. The natural and pigmented samples (green, red and black) were exposed at the three different test stations (country, marine and industrial). At the country and marine stations the sample was exposed to outdoors and sheltered conditions. At the industrial station the sample was exposed outdoors only. The variation of the properties of material during ageing was studied by visual control, physical-mechanical, dielectrical and biological tests. The sample with black pigment, had a better behaviour during a longer period outdoors. The samples containing green and red pigments presented a slight superior behaviour than the natural samples. The samples containing black pigment, after two years exposure, in marine conditions do not have the same protection as in industrial and country environmental conditions. By microbiological test was determined that the microorganisms do not change the physical-mechanical, dielectrical properties, in the sheltered conditions for five years. The climatic actions in the different test stations do not always behave in the same way for the same material.

## INTRODUCCION

La degradación de los materiales poliméricos, en condiciones naturales y artificiales, ha sido tratada por muchos especialistas,<sup>1-20</sup> sin embargo, sobre la base de los ensayos acelerados, a pesar de las ventajas de este método, no es posible predecir el comportamiento de nuevas formulaciones sólo por esta vía.

Para prolongar la vida útil de los materiales poliméricos, además de los beneficios en la utilización de diferentes estabilizantes (absorbentes, apantallantes de la luz UV, desactivadores de estados excitados, atrapadores de radicales libres y descomponedores de peróxidos); se trabaja, como en el caso del PVC, en el esclarecimiento de las causas primarias de la iniciación de la degradación, con el objetivo de mejorar la calidad de los polímeros industriales e incrementar la durabilidad de diferentes materiales poliméricos.<sup>21-26</sup> No siempre son tomados en consideración los cambios morfológicos que experimentan los materiales poliméricos en los procesos industriales durante la obtención de diferentes artículos; sin embargo, en las zonas heterogéneas de la estructura, transcurren procesos fundamentales de degradación. Los factores que propician el envejecimiento, conducen a las modificaciones estructurales de la masa polimérica en cualesquiera de sus múltiples aspectos.<sup>10,13</sup>

Los pigmentos generalmente son utilizados con fines decorativos y en la identificación de artículos poliméricos y permiten disponer de gran diversidad de coloraciones, para satisfacer las demandas de la industria. También son utilizados como estabilizantes, interfieren el paso de la luz UV, evitando su absorción por la matriz polimérica. Ellos son incorporados de conjunto con otros aditivos, por sus limitadas posibilidades estabilizadoras en el complejo sistema -estabilizante que requiere el PVC para aislantes de cables eléctricos. Sin embargo, la necesidad de los pigmentos en los artículos, que requieren una durabilidad prolongada (20-30 años), hacen atractiva la investigación de la posible influencia de algunas coloraciones en la estabilidad del PVC en un clima tropical-húmedo.

Si bien los artículos objeto de estudio no se encuentran sometidos a la acción directa de la luz UV, sí estarán sometidos de forma prolongada a la luz indirecta, que de conjunto con otros factores (oxígeno, ozono, humedad, etc.), van a incidir en las propiedades útiles de este tipo de material.

Entre los pigmentos de mayor empleo se encuentran el óxido de titanio (rutilo) que refleja la luz UV en una longitud de onda superior a los 340-360 nm y el carbonato de calcio que lo hace entre los 300 y 400 nm, además de ser utilizado como carga. Otro de mayor uso en poliolefinas y PVC es el negro de humo por sus buenas propiedades estabilizadoras contra la luz UV. Sin embargo, su color limita su empleo en muchos casos.<sup>5,6,8,9,26</sup> Es conocido, que algunos pigmentos en determinadas concentraciones perjudican la estabilidad de la matriz polimérica que se pretende proteger, por lo que los trabajos relativos a los problemas de estabilización y pigmentación mantienen su vigencia.<sup>26</sup>

Los resultados de muchas investigaciones indican que el pigmento negro ofrece buena protección y el blanco es el de menos posibilidades. La figura 1 muestra el efecto de algunos pigmentos en la fotoestabilización a la luz UV del polietileno.<sup>3</sup> Ha sido interés, de esta investigación comprobar el efecto protector de algunos pigmentos (verde, rojo, negro) en dos formulaciones industriales de plásticos de PVC, bajo techo y a la intemperie en las condiciones del clima tropical-húmedo de Cuba.

## MATERIALES Y METODOS

### Preparación de las muestras

Fueron preparadas muestras de dos formulaciones industriales (A,B) de plásticos de PVC para aislantes de cables eléctricos, que durante años han mantenido un buen comportamiento en las condiciones del clima tropical-húmedo de Cuba. Las láminas para los ensayos fueron preparadas en un molino mezclador de laboratorio a 160 °C durante 5 min .

Las muestras fueron colocadas en tres estaciones de ensayos (rural, marina e industrial), a la intemperie, de frente al sur y con un ángulo de 45°. En las condiciones bajo techo las muestras fueron expuestas solamente en las estaciones rural y marina, en casetas de madera según la norma ISO 8565<sup>32</sup> (Tabla 1).

La resistividad volumétrica ( $\rho_v$ ,  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) fue determinada en un teahmetro tipo E6-13A (Rusia). Para cada medición fueron utilizadas tres muestras, que siempre fueron las mismas durante los cinco años de exposición. La resistencia a la tracción ( $\sigma$ , Mpa) y la elongación relativa ( $\epsilon$ , %) fueron determinadas en un dinamómetro Suzpecar (España), a una velocidad de 100 mm/min, to-

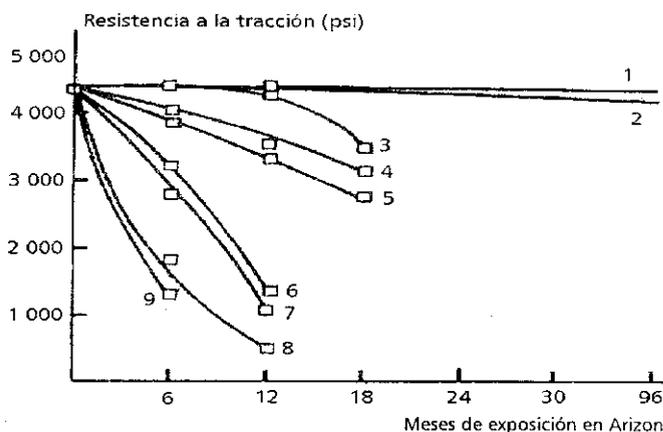
mando finalmente el valor promedio de cinco probetas.

### Ensayos biológicos

Para la realización de los ensayos biológicos las muestras fueron lavadas con agua corriente y con una disolución de hipoclorito de sodio 1 %, y finalmente, con agua destilada estéril. Las muestras fueron sembradas en medio PDA (papa-dextrosa-agar). Los hongos fueron depurados, colocados en tubos PDA en planos inclinados. Posteriormente, los cultivos fueron observados al microscopio óptico y al electrónico.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Las muestras (A,B) expuestas bajo techo, durante cinco años no mostraron tener una buena protección contra los microorganismos. A partir de los 6 meses de exposición, en la superficie de todas ellas tuvo lugar el crecimiento de hongos, dándole un aspecto no idóneo para la comercialización de estos tipos de materiales, lo cual se hizo aún más evidente después del primer año de exposición, sin embargo, no fueron observados cambios ni en la superficie ni en la coloración de las muestras. Los hongos identificados sobre



**Fig. 1.** Efecto de los pigmentos en la fotoestabilización a la luz UV de PE (sin ningún fotoestabilizante).<sup>3</sup>

1. 1 % negro de carbono. 2. 1 % óxido de carbono. 3. 1 % ftalocianina verde. 4. 1 % rojo cadmio. 5. 1 % amarillo cadmio. 6. 1 % ftalocianina azul. 7. 1 %  $\text{TiO}_2$  (rutilo). 8. 1 %  $\text{TiO}_2$  (enatasa). 9. Natural.

**Tabla 1.** Características de las estaciones climáticas.

Estaciones	Rural	Marina	Industrial
Humedad (%)	82	79	79
Radiación solar promedio ( $\text{MJ/m}^2$ )	17,75	17,75	17,85
Insolación (h/mes)	234,2	238,16	274,96
Temperatura promedio (°C)	24,1	24,8	24,9
Salinidad ( $\text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$ )	5,83	547,99	4,9
$\text{SO}_2$ ( $\text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$ )	11,46	46,41	13,3

la superficie de las láminas de PVC fueron los siguientes: *Aspergillus Sydowi*, *Aspergillus Niger* (Figuras 2 y 3). El resto de los hongos aislados fueron cosmopolitas. Es conocida la disminución de las propiedades dieléctricas por la acción de los hongos,<sup>27</sup> no obstante, la variación de los valores de  $\rho_v$  en los materiales ensayados bajo techo no fueron significativas (Tabla 2).

Las variaciones de la  $\rho_v$  de las muestras ensayadas a la intemperie no fueron significativas. Esto pudiera estar relacionado con la pérdida del plastificante, lo que incrementaría la magnitud de esta propiedad, con la fotodegradación de las muestras, que tiene lugar fundamentalmente en la superficie de la matriz polimérica (0,2 mm), no degradando el material en su profundidad durante el ensayo y con la adsorción de humedad, que no desaparece durante el acondicionamiento de los materiales para los ensayos dieléctricos. También, debe tenerse en cuenta que algunos de los productos que se forman en la degradación de los aislantes de PVC para cables eléctricos no son conductores de la electricidad.

Se pudo apreciar que, la variación de  $\rho_v$  a la intemperie, durante cinco años, es poco significativa y no permite conocer, en un tiempo relativamente corto, el grado de envejecimiento del PVC, como se pudiera lograr mediante la evaluación de  $\epsilon$  y mediciones de la pérdida dieléctrica y calorimétricas (Figuras 4 y 5).<sup>29</sup>

Los cambios de  $\epsilon$  de los materiales expuestos a la intemperie, en la zona costera, demostraron que el pigmento negro no garantiza igual protección que en las zonas rural e industrial (Figuras 6 a 9). En la zona costera, la acción protectora del pigmento negro resultó un poco significativa para las dos formulaciones estudiadas (Figuras 10 y 11). El mecanismo de difusión de las disoluciones acuosas en los polímeros, en un elevado grado, lo determina la intensidad de interacción de las moléculas del agua con las del polímero.<sup>28</sup> La difusión del agua en el PVC, disminuye con el incremento de la concentración de cloruro de sodio en la disolución, lo que determina una mayor durabilidad del PVC que con la difusión de agua pura.<sup>30</sup> Sobre la base de estos resultados, era de esperar que las muestras expuestas a la intemperie, en la zona costera, envejecieran con mayor lentitud. En un ensayo anterior de envejecimiento atmosférico, para películas de



Fig. 2. Hongo Aspergillus Niger.

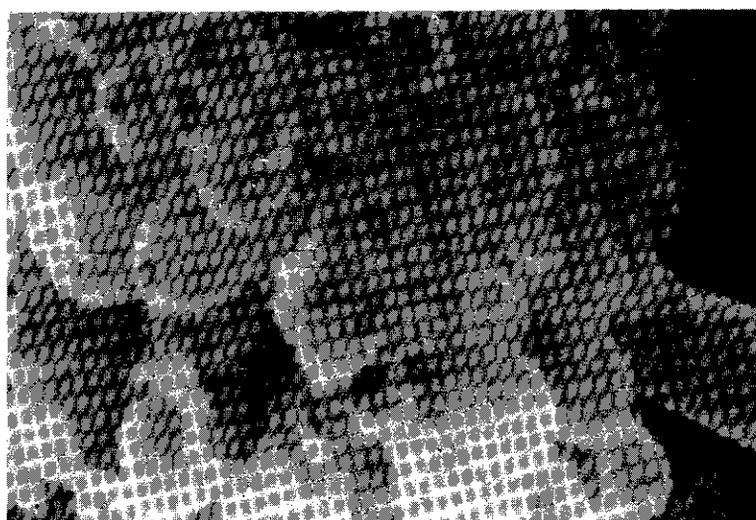


Fig. 3. Hongo Aspergillus Sydowi.

Tabla 2. Resistividad volumétrica de las muestras al inicio y después de cinco años de exposición en las condiciones bajo techo.

Muestras	$\rho_v \cdot 10^{14} (\Omega \cdot \text{cm})$			
	Estado inicial		Cinco años de exposición	
	Estaciones			
	Rural	Marina	Rural	Marina
A Blanco	4,92 ± 0,12	6,13 ± 0,68	6,02 ± 0,12	2,66 ± 0,40
A Verde	2,97 ± 0,10	3,89 ± 0,86	2,53 ± 0,09	1,74 ± 0,23
A Rojo	5,77 ± 0,19	4,63 ± 0,52	4,67 ± 0,41	2,84 ± 0,17
A Negro	8,13 ± 0,93	7,97 ± 0,12	11,4 ± 0,50	3,23 ± 0,42
B Blanco	3,13 ± 0,50	6,40 ± 0,26	6,45 ± 0,73	7,06 ± 0,55
B Verde	1,79 ± 0,52	2,69 ± 0,44	9,26 ± 0,02	3,77 ± 0,12
B Rojo	3,15 ± 0,20	2,00 ± 0,22	7,3 ± 0,89	2,45 ± 0,75
B Negro	3,74 ± 0,48	3,49 ± 0,40	6,42 ± 0,82	6,24 ± 0,31

polietileno<sup>31</sup> se reportó que en la zona rural este proceso es mucho más acelerado que en la zona costera, como resultado de una mayor contribución del factor microbiológico. La

menor velocidad de degradación en la zona costera fue atribuida al papel plastificante del aerosol marino. Sin embargo, en opinión de los autores, a la intemperie, en la zona ru-

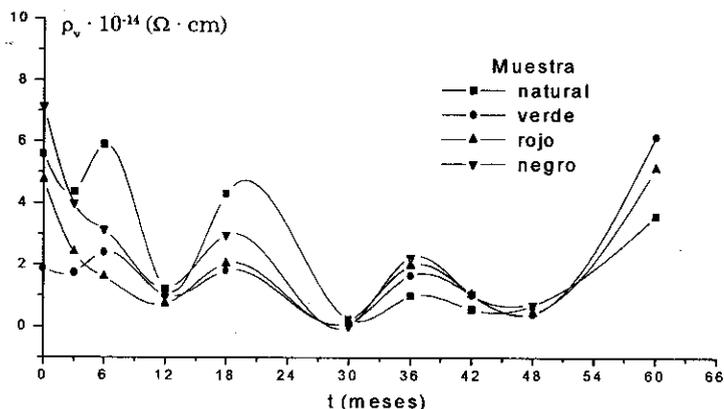


Fig. 4. Resistividad volumétrica de la muestra A. Estación rural. Intemperie.

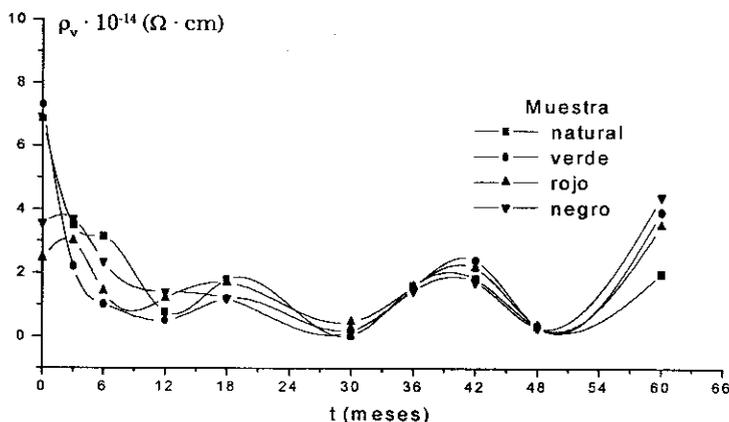


Fig. 5. Resistividad volumétrica de la muestra B. Estación rural. Intemperie.

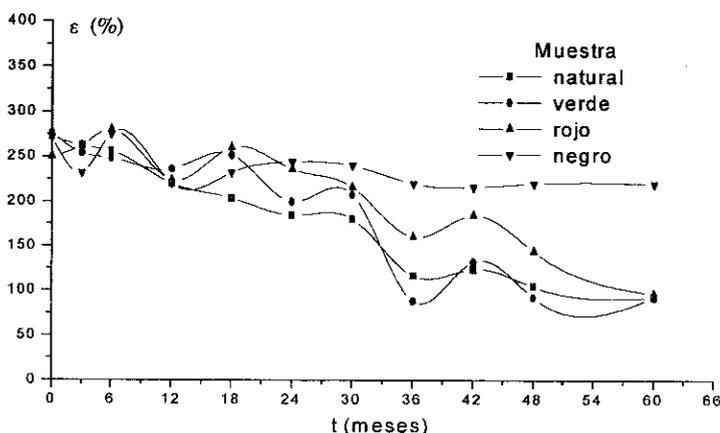


Fig. 6. Elongación relativa de la muestra A. Estación rural. Intemperie.

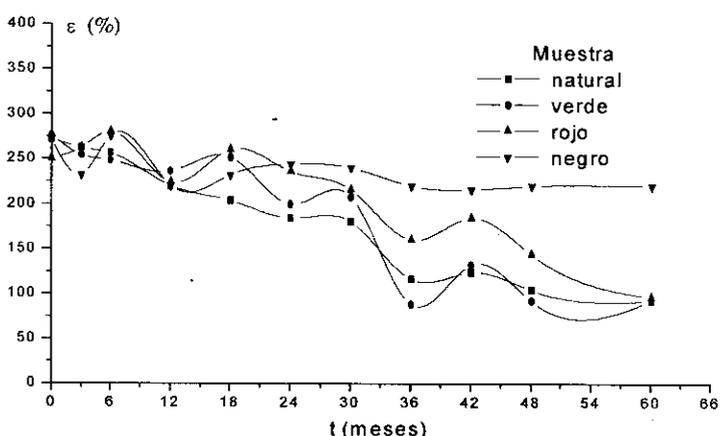


Fig. 7. Elongación relativa de la muestra A. Estación industrial.

ral, la adsorción de agua en ausencia de sales de sodio (sulfato y cloruro) debe tener lugar en mayor proporción y conducir a un envejecimiento más acelerado. Por otra parte, la acción de los microorganismos, a la intemperie, en la zona rural, no puede ser importante debido al efecto del componente UV de la luz solar sobre los materiales. Se comprobó con los ensayos físico-mecánicos; que la formulación A no pigmentada mantiene un comportamiento similar en las estaciones de ensayo rural y marina y que en la industrial el envejecimiento es un poco más acelerado (Fig. 12). En el caso de la formulación B no pigmentada el comportamiento fue similar en las tres estaciones de ensayo (Fig. 13). Por estas razones, la mayor velocidad de envejecimiento de las muestras pigmentadas de negro, en la zona costera, está relacionada con la disminución del carácter protector del pigmento negro como resultado de su interacción con el electrólito que difunde en la masa polimérica durante la exposición a la intemperie. Ha sido reportado que la neutralización de la acidez del negro de humo disminuye su actividad como antioxidante.<sup>16</sup>

**CONCLUSIONES**

En las condiciones del clima tropical-húmedo de Cuba el pigmento negro, a la intemperie, ofrece el mejor efecto protector. En el caso de los pigmentos verde y rojo este efecto es bajo. En la zona costera, el pigmento negro utilizado ofrece un pobre efecto protector.

La acción de los microorganismos no afecta las propiedades físico-mecánicas y dieléctricas de estos materiales en las condiciones bajo techo durante cinco años de exposición.

La acción climática de las diferentes estaciones de ensayo no siempre se manifiesta de igual forma para un mismo material.

**BIBLIOGRAFIA**

1. Lacosta Berna J. M. *Revista de Plásticos Modernos*, 125, enero, 1991.
2. Mutterer F *Revista de Plásticos Modernos*, 627, mayo, 1979.
3. Catalina F Allen N. S, Chirinos-Padrón A. *Revista de Plásticos Modernos*, 99, enero, 1991.
4. Martín L, Santolino S, Tapia G. *Revista de Plásticos Modernos*, 465, octubre, 1980.
5. Chevassus F. *Revista de Plásticos Modernos*, 418, abril, 1980.
6. Longuet M. *Revista de Plásticos Modernos*, 325, marzo, 1979.

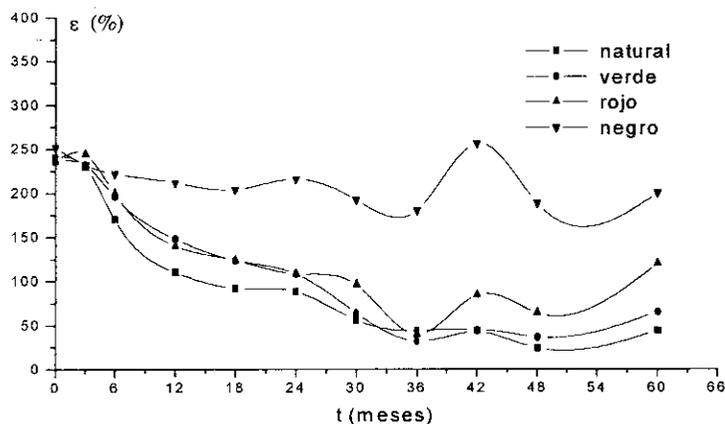


Fig. 8. Elongación relativa de la muestra B. Estación rural. Intemperie.

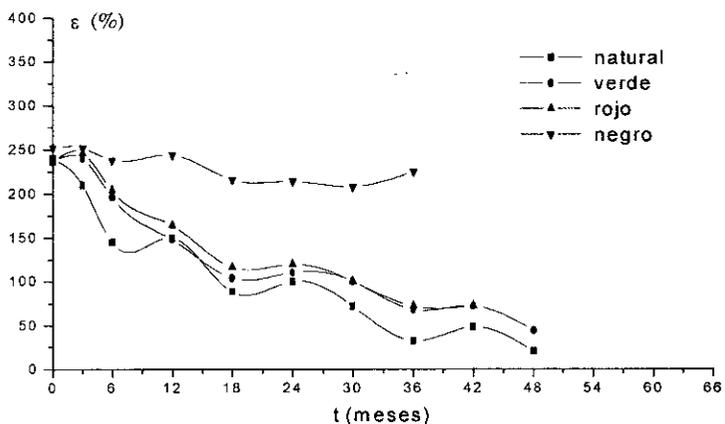


Fig. 9. Elongación relativa de la muestra B. Estación industrial.

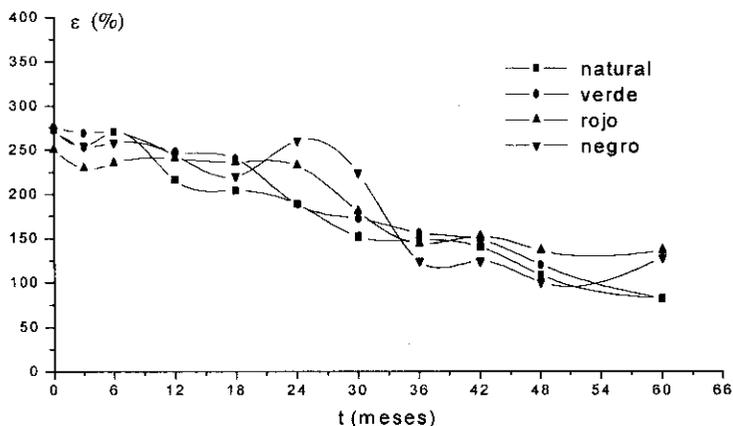


Fig. 10. Elongación relativa de la muestra A. Estación marina. Intemperie.

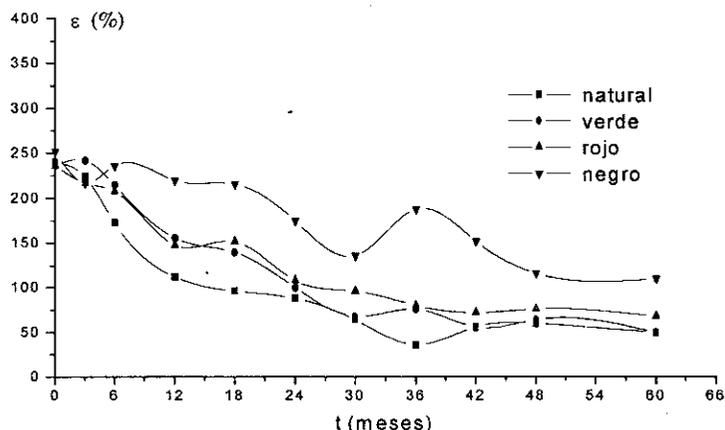


Fig. 11. Elongación relativa de la muestra B. Estación marina. Intemperie.

7. Rechner L. *Revista de Plásticos Modernos*, 583, marzo, 1979.
8. Lacosta J.M. *Revista de Plásticos Modernos*, 226, febrero 1991.
9. Catalina F, Arias B. *Revista de Plásticos Modernos*, 137, febrero, 1993.
10. Enmanuel N.M, Buchachenco A.L. Física-Química del envejecimiento y estabilidad de los polímeros, Editorial Moscú, 209, 1982.
11. Gordon G.I. Estabilización de polímeros sintéticos., 208, Editorial Moscú 1963.
12. Pablov N.N. Envejecimiento de plásticos en condiciones naturales y artificiales, 110, Editorial Moscú, 1982.
13. Sliapintov V. Ia. Fotooxidación, transformación y estabilización de los polímeros, Editorial Moscú, 125, 143, 171, 1979.
14. Reitlinguer A. Permeabilidad de materiales poliméricos, Editorial Moscú, 168, 1974.
15. Misker C. Destrucción y estabilización del cloruro de polivinilo, Editorial Moscú, 45, 70, 296, 1973.
16. Voigt V.J. Estabilización de polímeros sintéticos contra la acción de la luz y el calor, Leningrado, 59, 1972.
17. Ranby B., Rabek J.F. Fotodegradación, fotooxidación y fotoestabilización de los polímeros, Editorial Moscú, 146, 294, 1978.
18. Martínez G., Mijangos C., Mellon J. *Revista de Plásticos Modernos*, febrero, 1982.
19. Martínez G., Mijangos C., Mellon J. *Revista de Plásticos Modernos*, 629, Junio 1982.
20. Vila A., Soto Morell P, Seijo A., Paz E. *Revista de Ciencia y Técnica*, VI, 13, 16, 1988.
21. Martínez G., Castillo F, Sastre R., *Revista de Plásticos Modernos*, octubre, 485, 1986.
22. Martínez G., Castillo F, Sastre R y Milián J. *Revista de Plásticos Modernos*, enero, 86, 1987.
23. Milián J., Martínez G. *Revista de Plásticos Modernos*, enero, 67, 1990.
24. Martínez G., Gómez Elvira J., Guarrotxena N., Tiemblo P y Milián J. *Revista de Plásticos Modernos*, abril, 368, 1996.
25. Martínez G., Milián J. *Revista de Plásticos Modernos*, junio, 73, 570, 1997.
26. Sánchez C.J. *Revista de Plásticos Modernos*, junio, 635, 1993.
27. Filatov I.S. Estabilidad climática de los materiales poliméricos, Editorial Moscú, 7, 1983.
28. Zaikov G.E. *Uspexii Ximii. Academia Nauk. SSSP*, 1505, 1986.
29. Braguiskii R.P. *Dacladi. Academia Nauk*, Tomo 272, No. 4, 889, 1983.
30. *Barnetv.Jimia*, 21, Editorial Moscú, 1964.
31. Ilieva K.K, Reinoso O., Makarov G., *Revista de Ciencia y Técnica*, No. 18, 19, 1989.
32. ISO 8565. Metals and alloys. Atmospheric corrosion testing. Several requirements for field test.

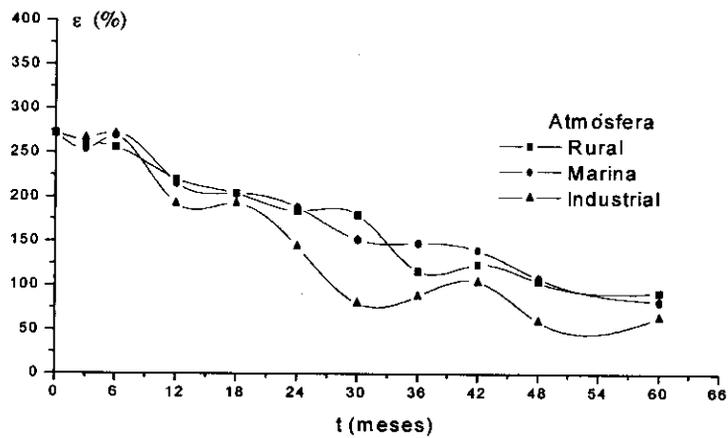


Fig. 12. Elongación relativa de la muestra A no pigmentada en las estaciones de ensayo.

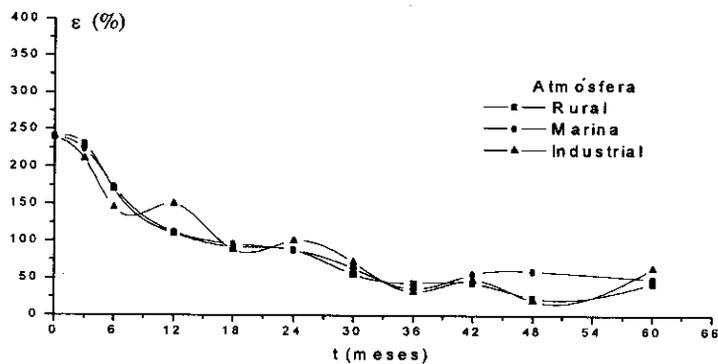


Fig. 13. Elongación relativa de la muestra B no pigmentada en las estaciones de ensayo.