

EVALUACIÓN DE UN ADITIVO OXO-DEGRADABLE EN UNA MATRIZ DE POLIPROPILENO SOMETIDO A DEGRADACIÓN TÉRMICA ACELERADA E INTEMPERIE

Naymar Méndez, María L. Arnal*, Johan J. Sánchez, Alejandro J. Müller

Grupo de Polímeros USB, Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080-A, Venezuela

* e-mail: marnal@usb.ve

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el efecto de un aditivo “oxo” en el comportamiento físico-químico de un PP, a diferentes tiempos de termodegradación acelerada (60°C) y de exposición a la intemperie. Se extruyeron películas de espesor 60 ± 5 μm , con 0; 1,5 y 3,0 % de aditivo “oxo” y se caracterizaron por FTIR, DSC, TGA, RMN y ensayos tensiles. Se observó una disminución del peso molecular hasta valores del orden de 10^3 g/mol causada por la escisión de cadenas y la aparición de grupos alcohol, carbonilo y dobles enlaces; una disminución de las temperaturas de fusión (10-18°C) y cristalización ($\approx 30^\circ\text{C}$) y cambios en la endoterma múltiple de fusión obtenida luego de un fraccionamiento térmico (SSA). También se apreció un comportamiento frágil luego de 5 días en el horno para un contenido de aditivo “oxo” de 3,0%. Las muestras sometidas a la intemperie presentaron resultados similares pero con menor velocidad de oxidación con respecto a las sometidas a termodegradación.

Palabras Claves: Polipropileno, Oxo-degradación, Aditivo pro-oxidante.

ABSTRACT

This work evaluated the effect of an “oxo” additive on the physicochemical behavior of PP at different times of accelerated thermodegradation (60°C) and natural weathering. Extruded films with thickness of 60 ± 5 μm , mixed with 0; 1,5; and 3,0 % of “oxo” additive were prepared and characterized by FTIR, DSC, TGA, NMR and tensile tests. A decrease of the molecular weight to values in the order of 10^3 g/mol caused by chain scission and appearance of alcohol, carbonyl groups and double bonds were observed, as well as a decrease in melting temperatures (10-18°C) and crystallization temperatures ($\approx 30^\circ\text{C}$) and changes in the multiple melting endotherm that was observed by thermal fractionation (SSA). Tensile tests showed a fragile behavior after 5 days in the oven for a content of “oxo” additive of 3,0%. The samples subjected to environmental conditions showed similar results with lower oxidation rates than those subjected to thermodegradation.

Keywords: Polypropylene, Oxo-degradation, Pro-oxidant additive.

1. INTRODUCCIÓN

Una gran cantidad de productos están hechos de polímeros sintéticos derivados del petróleo; éstos presentan inercia química y biológica que los hace resistentes a la degradación, generando problemas de contaminación. El uso de materiales oxo-degradables podría ser una solución para reducir su acumulación en el medio ambiente. Estos materiales contienen sustancias pro-oxidantes o aditivos “oxo” que promueven la degradación oxidativa catalizada por radiación ultravioleta y/o calor [1-3]. En este trabajo se evalúan los cambios físico-químicos en un PP comercial (en pellets) y en polvo (obtenido del reactor de polimerización) luego de incorporar aditivos oxo y someter los materiales a degradación en horno y a la intemperie.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un Polipropileno (PP) homopolímero, con índice de fluidez (2,16/230) de 3,0 dg/min, en pellets y en polvo obtenido del reactor de polimerización. Se prepararon películas extruidas con formulaciones de 0; 1,5 y 3,0% de aditivo oxo de los dos tipos de PP; a las muestras en polvo se les añadió 1000 ppm de un antioxidante fenólico y 350 ppm de estearato de calcio para su procesamiento. La oxodegradación se llevó a cabo en un horno de convección a 60°C y a la intemperie.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las muestras de PP en polvo y pellets sin aditivo oxo, no experimentaron degradación térmica, por lo que no se observa ningún cambio químico o estructural y sus espectros IR permanecen invariables a los diferentes tiempos de envejecimiento térmico. Por el contrario, las muestras que contenían aditivo pro-degradante

presentaron un período de inducción de 7 días con excepción de la mezcla en polvo con 3,0% oxo, cuyo periodo de inducción fue de 2 días. Luego, comenzó la aparición de grupos carbonilos y grupos hidroxilos productos del proceso de degradación, los cuales se incrementaron con el aumento de los días de exposición térmica. En general, se observó la disminución de la temperatura de cristalización (entre 10 y 18°C) y fusión (~30°C) para todas las muestras con aditivo oxo expuestas a 3 y 6 meses de termodegradación. Asimismo, se observaron cambios en la forma de la endoterma de fusión, presentando la aparición de nuevas señales, como consecuencia de un proceso de escisión de cadenas que genera segmentos de cadenas de menor peso molecular. Se realizó fraccionamiento térmico por SSA [4] a la muestra más estable, es decir pellets con 0% de aditivo oxo a tiempo cero y a la muestra más degradada es decir PP en polvo con 3,0% de aditivo oxo luego de 6 meses de degradación térmica (Figura 1). Luego del fraccionamiento a través de SSA, la muestra sin aditivo oxo a tiempo cero presentó la formación de una nueva población de lamelas de mayor espesor posiblemente asociadas a una fracción de alta isotacticidad y una de menor espesor lamelar asociada a una fracción de baja isotacticidad. Los barridos de las muestras degradadas presentaron la desaparición de las poblaciones lamelares iniciales y la formación de seis poblaciones con menores temperaturas de fusión (disminución entre 33 y 50°C) y, por lo tanto, de menores espesores lamelares, comprobando que la degradación mediante escisión de cadena no solo ocurre en las zonas amorfas sino también en regiones que inicialmente eran cristalina.

Los ensayos de TGA mostraron reducciones de alrededor de 100 °C en las temperaturas de inicio de la degradación en atmosfera inerte para las muestras en pellets y polvo con aditivo oxo luego de ser sometidas a la termodegradación. Los ensayos tensiles mostraron que la deformación a la ruptura de las muestras en pellets, con aditivo oxo de 1,5% y 3% disminuyó de 600% a tiempo cero a 5 y 4% respectivamente luego de 8 días en horno a 60 °C. Asimismo, para las muestras en polvo con 1,5 y 3,0% de aditivos oxo, la deformación a la ruptura disminuyó de 600 a 5% para ambas concentraciones luego de 5 días en el horno. Los ensayos realizados muestran la susceptibilidad del PP luego de la incorporación de aditivos oxo a la degradación oxidativa y su efecto en el comportamiento del material.

Agradecimientos: Los autores agradecen el financiamiento a través del proyecto LOCTI 49N-2039 y también al Ing. Nicolino Bracho de PROPILVEN por la donación del PP en polvo y en pellets.

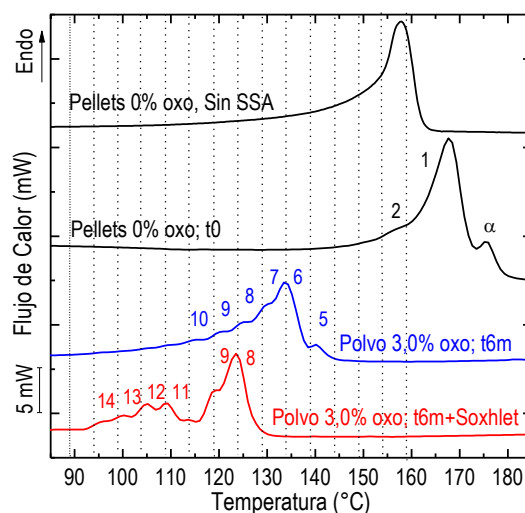


Figura 1. Barrido de calentamiento luego del SSA de muestras de pellets 0% oxo, polvo 3,0% de aditivo oxo sin y con extracción.

4. REFERENCIAS

- [1]. Chiellini E, Corti A, Swift G. Polym. Degrad. Stab. 2003; 81 (2): 341-351.
- [2]. Scott G. "Why Biodegradable Polymers". En: Scott G. (ed.), Degradable Polymers Principles and Applications, 2da Ed. Dordrecht (Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 2002, Cap. 1.
- [3]. Benitez A, Sánchez JJ, Arnal ML, Müller AJ, Rodriguez O, Morales G. Polym. Degrad. Stab. 2013; 98 (2): 490-501.
- [4]. Müller AJ and Arnal ML. Prog. Polym. Sci. 2005; 30 (5): 559-603.