

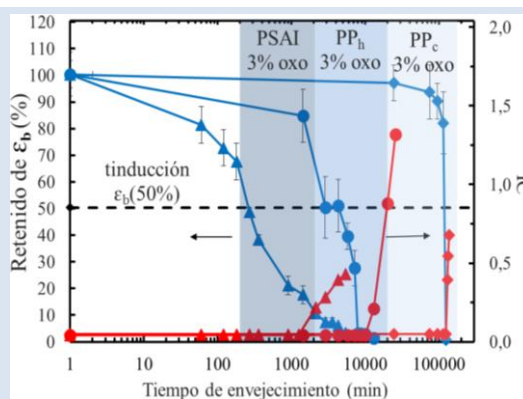
ESTUDIO DEL EFECTO DE ADITIVOS PRO-OXIDANTES “OXO” EN EL PROCESO ABIÓTICO DE OXODEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

Francisco J. Arráez^{1,2}, Mayrim Ávila², María Luisa Arnal^{2*}, Alejandro J. Müller^{2,3,4}

1: Dpto. de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia. 2: Grupo de Polímeros USB y Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89.000 Caracas 1080 A, Venezuela. 3: POLYMAT and Polymer Science and Technology Department, University of the Basque Country UPV/EHU, Donostia-San Sebastián.

4: IKERBASQUE, Basque Science Foundation, Bilbao, Spain.

*e-mail: marnal@usb.ve



RESUMEN

En este trabajo se presenta la influencia de aditivos pro-oxidantes en la degradación acelerada de muestras de polipropileno homopolímero (PPh), polipropileno copolímero (PPc) y poliestireno alto impacto (PSAI). Se prepararon películas por extrusión y con contenidos de aditivo de 0 y 3% w/w. Éstas fueron envejecidas en un horno a 60°C por 100 días. Las modificaciones físico-químicas fueron evaluadas por: espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, Calorimetría Diferencial de Barrido y ensayos de tracción. Los valores de temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_m) y transición vítrea (T_g) resultaron ser los parámetros más sensibles para detección temprana de cambios estructurales. Todos los materiales aditivados con oxo exhibieron una reducción significativa en la elongación a la ruptura y se hicieron frágiles a tiempos variables. Se apreció mediante FTIR la aparición de señales atribuidas a grupos carbonilo e hidroxilo. El material más sensible fue el PSAI con 3% de aditivo oxo.

Palabras Claves: Polipropileno; poliestireno de alto impacto; aditivos pro-oxidantes; envejecimiento térmico.

STUDY OF THE INFLUENCE OF PRO-OXIDANT ADDITIVES DURING THE OXODEGRADATION OF POLYPROPYLENE AND HIGH IMPACT POLYSTYRENE FILMS

ABSTRACT

This article investigates the influence of pro-oxidant additives on the accelerated degradation of samples of polypropylene homopolymer (PPh), polypropylene copolymer (PPc) and high impact polystyrene (HIPS). Extruded films were prepared with two amounts of a pro-oxidant (0% and 3% w/w). The films were subjected to air oven aging (60 °C) tests for 100 days. The chemical and physical changes induced by aging were monitored by: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and tensile tests. For accelerated degradation, a complete loss of mechanical properties (i.e., strain at break) was obtained although at different exposure times. DSC values of T_c , T_m and T_g were shown to be the most sensitive parameters since they evidenced early structural changes during degradation. HIPS samples with 3% prooxidant exhibited increased susceptibility to oxidative degradation. For all materials with prodegradant additive signals characteristics of carbonyls and hydroxyl functional groups were observed by FTIR analysis.

Keywords: polypropylene; high impact polystyrene; pro-oxidant additives; thermal ageing.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos, especialmente las poliolefinas, han tenido un incremento significativo de su demanda durante las últimas décadas debido a su bajo costo, buena procesabilidad, adecuadas propiedades mecánicas, bajo peso, alta estabilidad química y durabilidad [1]. Se estima que la producción anual de materiales plásticos se ubica en 300 millones de toneladas métricas y el 50% de esta cantidad se destina a la elaboración de productos descartables a corto plazo [2]. Entre los métodos de recuperación y deposición de desechos plásticos se incluyen al reciclaje, la incineración y la deposición en rellenos sanitarios [2, 3].

El reciclaje de plásticos plantea grandes dificultades logísticas principalmente por la necesidad de efectuar la clasificación de los desechos con la finalidad de favorecer un mezclado efectivo de los materiales y evitar de esta manera la separación en fases que pueda dificultar la transmisión de esfuerzos en los productos finales. Entre las limitantes que presenta el reciclaje también se incluye al transporte de los materiales a las plantas de procesamiento y limpieza de los mismos, así como el uso de aditivos para conseguir un producto final de utilidad. Como resultado, se incrementan los costos de producción. Por su parte, la incineración de plásticos, como alternativa para reducir la cantidad de desechos ambientales y para obtener energía, ha generado gran controversia debido a las significativas emisiones de gases, cenizas y sustancias tóxicas (por ejemplo, dioxinas y furano, amoníaco, formaldehído entre otros) que se forman como productos de la combustión, por lo que no es un método del todo aceptable. Finalmente, la deposición de desechos plásticos en rellenos sanitarios ha generado graves afectaciones en diversos ecosistemas debido a la acumulación de éstos. Adicionalmente, su carácter bio-inerte confiere a estos desechos plásticos una alta resistencia para ser degradados por los microorganismos tales como hongos y bacterias, ya que son hidrofóbicos, contienen altos pesos moleculares y no presentan grupos funcionales que puedan ser sitios reactivos para el inicio de reacciones catalizadas por exoenzimas u otras sustancias excretadas por microorganismos. En consecuencia, estos polímeros constituyen un problema ambiental una vez desechados [4, 5].

Una de las técnicas de mayor crecimiento a nivel industrial empleada para combatir los problemas de acumulación de desechos plásticos, consiste en el uso de materiales biodegradables los cuales se diseñan para oxo-degradarse una vez que el periodo de vida útil del material plástico ha culminado, con la finalidad de generar cambios químicos en la estructura polimérica como resultado de la oxidación en aire causando la ruptura de la molécula en fragmentos de menor peso molecular y la introducción de grupos funcionales como ésteres, ácidos, alcoholes y cetonas que favorezcan la interacción con microorganismos en el medio ambiente, de manera que los polímeros de cadena carbonada oxidados se transformen en materiales bio-asimilables. [5, 6]. Esto se logra a partir de la incorporación de aditivos prodegradantes constituidos por metales con más de un estado de oxidación, tales como: Fe, Mn, Co añadidos en forma de estearatos u otros complejos orgánicos cuya función es promover la degradación del material al cual es incorporado [1, 6].

Los principales trabajos enfocados en el estudio de polímeros oxo-degradables se concentran en los distintos tipos del polietileno, ya que alrededor de un 60 – 64% de los productos plásticos se fabrican con este tipo de materiales. Entre éstos se encuentran los estudios de oxo-degradación de muestras de polietileno lineal de baja densidad y polietileno de baja densidad llevados a cabo en el Grupo de Polímeros USB [7, 8]. En el caso de otros materiales como el polipropileno y el poliestireno de alto impacto, se han llevado a cabo varios estudios sobre la biodegradación en estos tipos de polímeros, pero el conocimiento de la influencia de los prodegradantes sobre la oxo-degradación de estos materiales y la relación de estructura propiedades se encuentra aún muy limitada [6, 9, 10].

El objetivo del presente trabajo es evaluar la efectividad de la incorporación de un aditivo prodegradante en resinas de polipropileno isotáctico y poliestireno de alto impacto, sometidas a degradación térmica mediante la caracterización de los cambios físicos y químicos de éstas en función del tiempo de exposición.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los materiales empleados en este estudio fueron: polipropileno isotáctico homopolímero (PP_h) grado

extrusión, designado comercialmente como PP F-404 empleado para la elaboración de películas biorientadas, con un índice de fluidez másico (*MFI*) de 3,0 dg/min; polipropileno isotáctico copolímero (PP_c) grado inyección de piezas industriales y con excelente estabilidad térmica, designado comercialmente como PP J-643 copolímero de propileno y etileno, con un *MFI* de 8 dg/min; poliestireno de alto impacto (PSAI) grado extrusión, designado comercialmente como PS 4600, con un *MFI* de 3 dg/min. Las resinas de polipropileno fueron producidas por Propilenos de Venezuela, PROPILVEN, S.A. y el PSAI por ESTIZULIA SERVICIOS TÉCNICOS, C.A. Además, se emplearon como aditivos prodegradantes: un aditivo oxo identificado bajo el código PDQ-M suministrado por la empresa BURBUPLAST, C.A., representante en Venezuela de WILLOW RIDGE PLASTICS Inc.; un aditivo oxo d₂w® elaborado por la empresa Symphony Environmental Technologies. Los componentes activos de ambos aditivos son estearatos y estabilizadores metálicos y, mediante un análisis preliminar por la técnica de absorción atómica a la llama efectuado en un espectrofotómetro de absorción atómica por atomización a la llama, modelo Avanta, se determinó el contenido de metales: para el aditivo PDQ-M: Fe 47 ± 2 ppm y Mn 0,78 ± 0,01%; para el aditivo d₂w®: Fe 56,71 ± 0,41 ppm y Mn 0,65 ± 0,02%.

2.2 Acondicionamiento de Muestras

Se estudiaron formulaciones del PP_h con el aditivo oxo PDQ-M y de las resinas del PP_c y el PSAI con el aditivo oxo d₂w®. En todos los casos, se elaboraron mezclas físicas de las muestras poliméricas con 0% y 3% p/p del aditivo prodegradante correspondiente. Se empleó un sistema de extrusión modular Thermo Scientific PolyLab OS compuesto por cuatro secciones: zona de alimentación; zona de compresión; zona de dosificación; zona de cabezal. El perfil de temperaturas empleado en las cuatro secciones del equipo de extrusión modular para el procesamiento de los respectivos materiales fue de: 200°C, 220°C, 230°C y 220°C para las muestras de PP_h; 190°C, 210°C, 190°C y 185°C para las muestras de PP_c; 180°C, 210°C, 190°C y 220°C para las muestras de PSAI. Además, la temperatura del sistema de halado se mantuvo en 19°C. De esta manera se pudieron obtener películas planas con espesores de 60 ± 5 µm

para todas las formulaciones de polipropilenos y de 50 ± 5 µm para el PSAI.

2.3 Estudio de la Degradación Térmica en Horno

La exposición de las películas poliméricas se llevó a cabo empleando un horno de convección marca JISICO, modelo J-300M a la temperatura de 60°C. El estudio se llevó a cabo con base en la norma ASTM D5510-94(2001) [11].

2.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los ensayos de FTIR se realizaron en el equipo Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier, marca THERMO SCIENTIFIC, modelo Nicolet 380 en el rango de número de onda de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹ a temperatura ambiente. Se realizaron 32 barridos por cada espectro con una resolución de 2 cm⁻¹ y las mediciones se efectuaron en modo absorbancia. No obstante, los resultados presentados en este artículo se encuentran en modo transmitancia para facilitar la visualización de los cambios correspondientes.

2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El estudio de las propiedades térmicas de las muestras de polipropileno y poliestireno de alto impacto con aditivo prodegradante se llevó a cabo a partir de barridos estándares no-isotérmicos de calentamiento y enfriamiento, realizados en el equipo marca PERKIN ELMER, modelo Pyris I DSC. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza. Se analizaron 5,0 ± 0,2 mg de muestra, colocados en cápsulas de aluminio. Los rangos de estudio fueron de -20 °C a 200 °C para las muestras de polipropileno homopolímero y copolímero y de -20°C a 150°C para las muestras de poliestireno de alto impacto. La calibración del equipo se llevó a cabo con estándares de indio y zinc a la velocidad de barrido antes mencionada.

2.6 Ensayos de Tracción

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo con base en la norma ASTM D638-08[12]. Se troquelaron probetas tipo Halterio V en dirección longitudinal (*MD*) a partir de las películas poliméricas con aditivo oxo para lo que se usó un troquel marca CEAST. La velocidad de ensayo fue de 50 mm/min para las muestras de polipropileno y de 10

mm/min para el PSAI. Asimismo, se evaluaron 15 probetas con la finalidad de obtener un mínimo de 11 probetas válidas. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente en una máquina de ensayos universales *JJ Lloyd Instruments* modelo T5003 equipada con una celda de carga con capacidad máxima de 500N.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del Envejecimiento Térmico Mediante FTIR

Mediante el análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se estudiaron los cambios estructurales en las resinas poliméricas con aditivo oxo en función del tiempo de exposición en horno a 60°C. En las Figs. 1(a) y 1(b) se presentan los espectros de las muestras de polipropileno homopolímero (PP_h) y copolímero (PP_c) con 3% de aditivo oxo. Como se puede apreciar, los cambios estructurales se evidencian en la evolución de señales de transmitancia correspondientes a los grupos funcionales carbonilo (>C=O) e hidroxilo (-OH) en las regiones comprendidas entre 1800-1600 cm⁻¹ y 3600-3100 cm⁻¹, respectivamente.

Al inicio, no se registraron cambios en los espectros infrarrojos de las muestras de PP con 3% de aditivo oxo sometidas a degradación. Como resultado se pudo establecer el tiempo de inducción (*t_{id}*) del proceso termo-oxidativo a 60°C. Los cambios comenzaron a ser visibles a partir de una exposición de 9 días de las muestras de PP_h con 3% oxo y de 91 días de exposición de las muestras de PP_c con 3% de aditivo prodegradante. La marcada diferencia en los tiempos de inducción de ambos polipropilenos se relaciona principalmente con el tipo de aplicación para el cual han sido diseñados. El PP_h F-404 se utiliza en la fabricación de películas biorientadas para empaques de alimentos, textiles y cigarrillos y posee en su formulación un antioxidante fenólico (700 ppm), mientras que el PP_c J-643 se emplea comúnmente en la inyección de piezas industriales y automotrices (carcasas para baterías) y se caracteriza por presentar excelente estabilidad térmica. Aunque no se tenía información sobre el contenido de antioxidantes y/o estabilizadores térmicos en las resinas de polipropileno copolímero, se puede inferir que éste es superior al reportado para el polipropileno homopolímero, el cual se fabrica para aplicaciones menos severas y, es por ello que las muestras de PP_c con 3% oxo presentan

mayor estabilidad y mayor tiempo de inducción que las muestras de PP_h con 3% oxo.

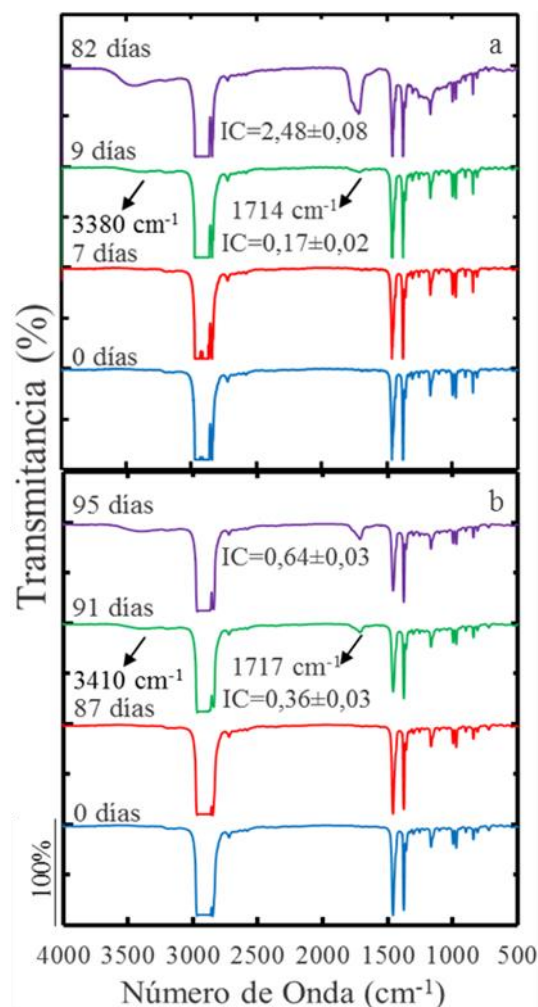


Figura 1. Selección de espectros FTIR de las (a) muestras de PP_h /3% oxo y (b) muestras de PP_c /3% oxo degradadas en horno a 60°C.

Además en las Fig. 2 se presenta la ampliación de la región del espectro infrarrojo correspondiente al grupo funcional carbonilo. En éstas figuras se observa la aparición simultánea de 3 picos producto de los diferentes compuestos carbonílicos que se forman durante la termo-oxidación de las muestras poliméricas en consideración. Las bandas en 1714 cm⁻¹ [Fig. 1(b)] y 1717 cm⁻¹ [Fig. 2(b)] corresponden a las cetonas (R'-CO-R) y/o los ácidos carboxílicos (R-COOH); las bandas de 1738 cm⁻¹ y 1734 cm⁻¹ pertenecen a los ésteres (R'-CO-O-R) y/o aldehídos (R-CO-H) y; los picos en 1770 cm⁻¹ y 1772 cm⁻¹ son característicos de las γ -lactonas (.

Además, se observa un pico de transmitancia muy ancho centrado en 3390 cm^{-1} y 3410 cm^{-1} para las muestras de PP_h y PP_c con 3% de aditivo oxo, respectivamente, que corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) producto de la formación de hidroperóxidos, ácidos carboxílicos y alcoholes (R-OH) [6, 13].

También, se determinó el índice de carbonilo (IC) con la finalidad de evaluar la extensión de la degradación. El IC se define como la relación o cociente entre la absorbancia de la banda del grupo carbonilo (se tomaron las bandas de 1714 cm^{-1} y 1717 cm^{-1}) y la absorbancia de una banda característica del polímero que no presente cambios durante la exposición de los materiales, en este caso la banda centrada en 841 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces carbono-carbono (νCC_{b}) de la cadena polimérica principal y los enlaces carbono-metilo ($\nu\text{C-CH}_3$), así como a las vibraciones de flexiones asimétricas en el plano (balanceo o *rocking*) de los grupos metileno y metilo (ρCH_2) y (ρCH_3) [14]. De esta manera, se pudo observar que a medida que avanzaba el envejecimiento térmico de la mezcla con aditivo oxo el IC se incrementaba gradualmente. Las muestras de PP puro no presentaron ninguna variación en el espectro infrarrojo durante los tiempos máximos de exposición evaluados para cada tipo de polipropileno.

Igualmente, los resultados correspondientes a la caracterización mediante análisis FTIR de las muestras de PSAI con 3% de aditivo oxo sometidas a envejecimiento térmico se presentan en las Figs. 3 y 4. Como se aprecia, los cambios en la estructura química de las muestras de PSAI con 3% aditivo Oxo sometidas a degradación comienzan a ser visibles transcurridas 36 horas (1,5 días) de exposición y éstos se manifiestan en la evolución de picos de transmitancia en las regiones correspondientes a los grupos hidroxilo ($3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$), carbonilo ($1800\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$) y en la reducción de la banda correspondiente a la deformación fuera del plano del isómero *trans* - 1,4 (965 cm^{-1}) de la fase de polibutadieno, sin que exista modificación de los espectros fuera de los límites de estas regiones. En la Fig. 4 se aprecia la evolución de una banda ancha centrada aproximadamente en 1717 cm^{-1} y un pequeño hombro centrado aproximadamente en 1775 cm^{-1} . La banda centrada en 1717 cm^{-1} se describe como el resultado de la

combinación y acumulación de señales correspondientes a cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres alifáticos y/o aldehídos. Asimismo, el hombro descrito con centro en 1775 cm^{-1} se atribuye a la combinación de señales propias de, perésteres y γ -lactonas. Nuevamente, la banda ancha de transmitancia centrada en 3450 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) producto de la formación de hidroperóxidos, ácidos carboxílicos y alcoholes durante la oxidación del PSAI. Una vez más, no se detectaron cambios mediante el análisis FTIR de las muestras de polímero sin aditivo prodegradante (PSAI 0% oxo) sometidas a envejecimiento térmico durante el tiempo máximo de exposición [15, 16].

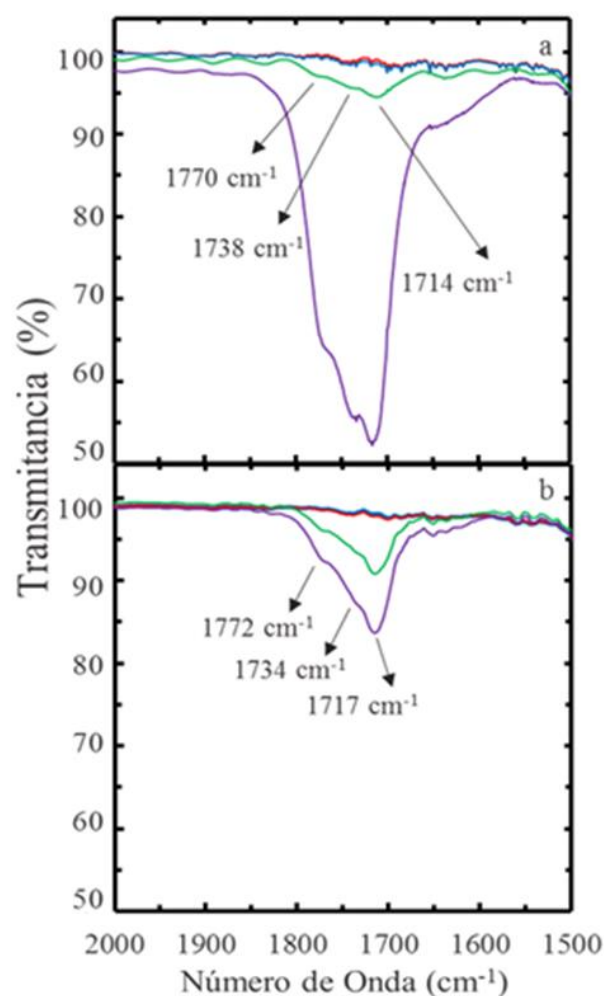


Figura 2. Ampliación de espectros FTIR en la región del grupo carbonilo de las (a) muestras de PP_h/3% oxo y (b) muestras de PP_c/3% oxo degradadas en horno a 60°C .

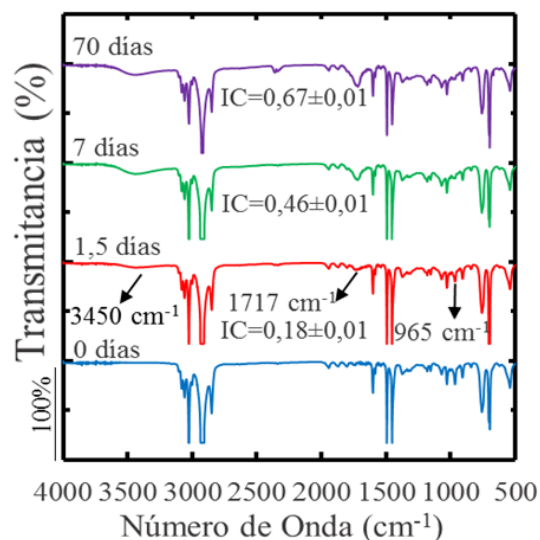


Figura 3. Selección de espectros FTIR de las muestras de PSAI con 3% de aditivo oxo degradadas en horno a 60°C.

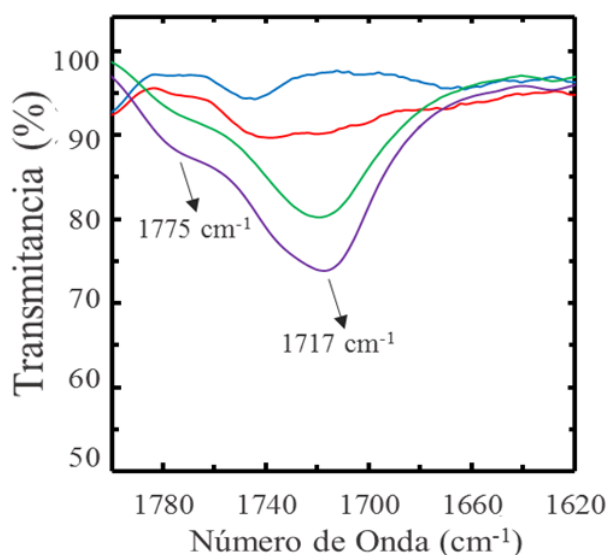


Figura 4. Ampliación de espectros FTIR en la región del grupo carbonilo de las muestras de PSAI/3% oxo degradadas en horno a 60°C.

El aditivo prodegradante es capaz de acelerar la degradación del material plástico por aportar un ion metálico que exhibe más de un estado de oxidación. La principal función de un aditivo oxo es promover la degradación de la cadena polimérica a través de su participación en reacciones de óxido-reducción que conllevan a la generación de radicales libres. Estos reaccionarán con las especies reactivas presentes en el sistema entre ellos insaturaciones, hidroperóxidos y grupos lábiles presentes en el sistema, de esta manera se promueven escisiones de

cadena e incorporación de grupos polares y ocurre por tanto una disminución del peso molecular y un incremento de la polaridad y la reactividad del polímero [1, 17].

3.2 Caracterización Mediante Ensayos de DSC no-isotérmicos

En las Figs. 5(a) y 5(b) se presentan los barridos de enfriamiento y segundo calentamiento de las muestras de PP_h con 0% y 3% de aditivo oxo antes y después de la exposición térmica en horno por 82 días. Igualmente, en las Fig. 5(c) y 5(d) se presentan los barridos no-isotérmicos de DSC correspondientes a las muestras de PP_c con 0% y 3% de aditivo oxo sin degradar y luego de 95 días de envejecimiento térmico a 60°C.

En primer lugar, en las Figs. 5(a) y 5(c) se aprecia el desplazamiento significativo a bajas temperaturas de las exotermas de cristalización de las muestras de polipropileno (homopolímero y copolímero) con 3% de aditivo prodegradante para los tiempos máximos de exposición aquí presentados. Este comportamiento podría indicar que las reacciones de descomposición oxidativa que toman lugar durante el envejecimiento térmico de las muestras poliméricas con prodegradantes promueven el acortamiento de la longitud de las secuencias isotácticas cristalizables y, por consiguiente, una disminución de la temperatura de cristalización. En cambio, las muestras de polipropileno sin aditivo oxo no presentaron cambios apreciables (PP_h con 0% oxo) o significativos (PP_c con 0% oxo) durante la exposición a la condición termo-oxidativa en estudio.

De igual manera, en las Figs. 5(b) y 5(d) se observa el desplazamiento de las endotermas de fusión a menores temperaturas para los tiempos finales de 82 y 95 días, respectivamente, así como la obtención de endotermas de fusión bimodales. Estos cambios en la forma de las endotermas de fusión de las muestras de polipropileno con 3% oxo se deben a las reacciones de escisión de cadena y a la incorporación e incremento en la concentración de grupos polares (aparición de grupos carbonilo e hidróxilo) producto de la oxidación. Estos dos eventos tienen como consecuencia una reducción de la longitud de las secuencias cristalizables (que a su vez promueve una reducción en los espesores lamelares que se pueden alcanzar), por tanto las señales de fusión se encuentran ubicadas a menores

valores de temperatura. Los barridos de calentamiento reflejan el proceso de fusión de todas las estructuras cristalinas que coexisten en la matriz polimérica (estructuras originales así como las formadas por secuencias cristalizables más cortas). De nuevo, las muestras de PP sin aditivo oxo no presentaron variaciones en las curvas de fusión durante los tiempos evaluados del envejecimiento térmico a 60°C.

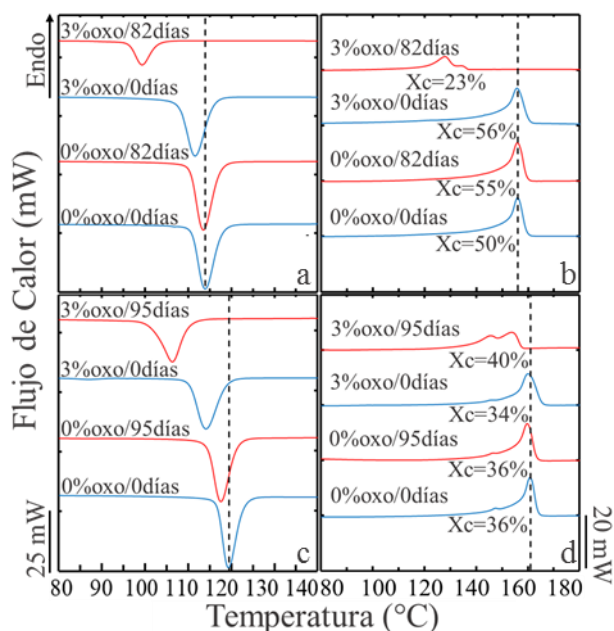


Figura 5. Barridos dinámicos mediante DSC de las muestras poliméricas con aditivos pro-oxidantes sometidas a envejecimiento térmico a 60°C: (a) PP_h enfriamiento; (b) PP_h segundo calentamiento; (c) PP_c enfriamiento; (d) PP_c segundo calentamiento.

Las muestras de PP_h con 3% de aditivo oxo presentaron reducciones máximas de 12°C y 23°C de las temperaturas de cristalización y fusión, respectivamente, luego de 82 días de degradación en comparación con las temperaturas iniciales correspondientes. Por su parte, las muestras de PP_c con 3% oxo exhibieron variaciones máximas de 9°C y 15°C de las temperaturas de cristalización y fusión, luego de 95 días de degradación.

Se estimó el porcentaje de cristalinidad (X_c) de las muestras poliméricas en estudio a partir de las curvas de segundo calentamiento mediante la expresión:

$$X_c[\%] = \frac{\Delta H_{f(\text{medida})}}{\Delta H_{f(100\% \text{ cristalina})}} \times 100\% \quad (1)$$

en donde ΔH_f (*medida*) se refiere al calor de fusión cristalina de las muestras de polipropileno analizadas ΔH_f (100% *cristalina*) es el calor de fusión cristalina asociada a una muestra de polipropileno 100% cristalina, reportado en la literatura como 209 J/g [18].

En las Figs. 5(b) y 5(d) se presentan los porcentajes de cristalinidad iniciales y finales de las muestras de PP_h y PP_c con 0% y 3% de aditivo oxo, respectivamente. Al evaluar la cristalinidad a tiempos muy bajos de termo-degradación de las muestras de PP_h con aditivo oxo no se observó una tendencia clara y todos los valores encontrados se hallaban dentro del rango de error de la técnica. A partir de 82 días dentro del horno de convección, la mezcla de PP_h 3% oxo experimentó una disminución considerable de la cristalinidad alcanzando un valor de 22%. En la Fig. 1 se observan evidencias significativas de oxidación de las muestras de PP_h con 3% oxo a los 82 días de exposición, en consecuencia, la reducción del porcentaje de cristalinidad de esta muestra está relacionado principalmente con este fenómeno. A diferencia de las muestras de polipropileno homopolímero, en las muestras de PP_c 3% oxo se pudo observar un leve incremento en los valores de cristalinidad a los 87 días de exposición (X_c : 45%), y un leve descenso posterior (X_c : 40% a los 95 días); estos cambios se reflejan en la Fig. 5(b). Rabello y White [19] han establecido que los procesos iniciales de escisión de cadena traen como consecuencia el incremento de la movilidad de segmentos moleculares y por consiguiente de la capacidad de reorganización de las cadenas poliméricas favoreciendo los procesos de cristalización y por tanto, el aumento del porcentaje de cristalinidad. Las reacciones posteriores de oxidación de las cadenas poliméricas promueven el incremento en la concentración de impurezas y defectos químicos tales como grupos oxigenados, especies químicas con dobles enlaces, entre otros, que causan la reducción en la regularidad molecular del polipropileno y, en consecuencia, limitan los procesos de cristalización lo que se traduce en la disminución del porcentaje de cristalinidad de las muestras.

En la Fig. 6 se presentan los barridos no isotérmicos de primer y segundo calentamiento de las formulaciones de PSAI con aditivo oxo sometidas a envejecimiento térmico en horno a 60°C por un

máximo de 70 días.

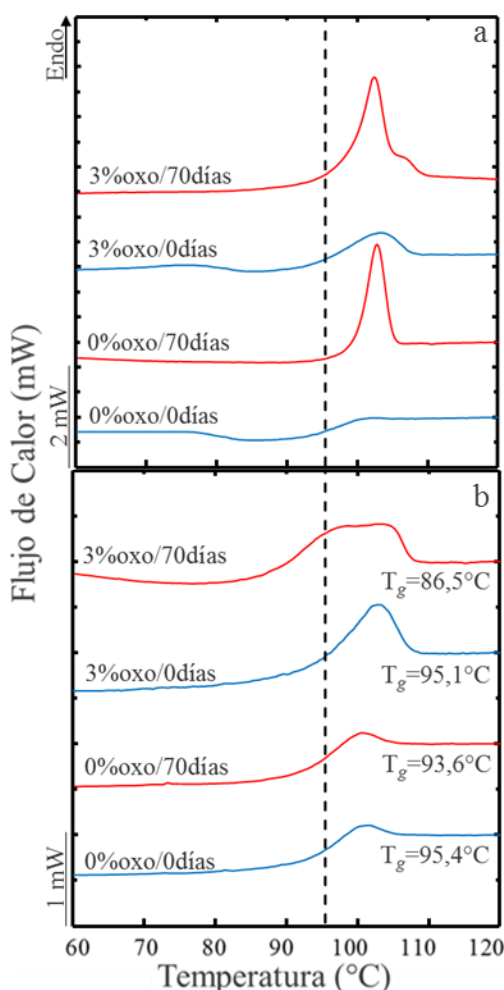


Figura 6. Barridos dinámicos de (a) primer calentamiento y (b) segundo calentamiento de las muestras de PSAI con aditivo oxo sometidas a envejecimiento térmico a 60°C.

Los barridos de primer calentamiento de las muestras de PSAI con 0% y 3% oxo [ver Fig. 6(a)] muestran la evolución de una señal endotérmica de relajación entálpica como resultado de la exposición de éstas a la condición termo-oxidativa en horno a 60°C. El estado vítreo del material se ve afectado cuando se expone a temperaturas inferiores pero cercanas a la temperatura de transición vítrea (T_g). Un recocido por debajo de la T_g produce un proceso de envejecimiento físico asociado a la densificación molecular que ocurre mientras las cadenas intentan aproximarse al equilibrio [20]. Por ello se aprecia en el barrido térmico una señal endotérmica, ver la Fig. 6(a), a 70 días de exposición de las muestras de

PSAI/oxo que está asociada a la recuperación de la entalpía perdida durante el envejecimiento por debajo de T_g .

De manera similar, en la Fig. 6(b) se presentan los barridos de segundo calentamiento de las muestras de PSAI con 0% y 3% de aditivo prodegradante. En primer lugar, no se observaron cambios en la transición vítrea de las muestras de PSAI (sólo se presenta la transición vítrea de la fase de poliestireno del PSAI) sin aditivo oxo sometidas a envejecimiento térmico. Este comportamiento es cónsono con los resultados obtenidos a partir del estudio de FTIR en donde no se registraron modificaciones estructurales en las muestras de PSAI 0% oxo. En cambio, las muestras de PSAI con 3% oxo exhibieron una clara disminución de la T_g como resultado de las reacciones de degradación termo-oxidativa que toman lugar a partir de la exposición de éstas en horno a 60°C. Varios autores [21, 22] han establecido la dependencia de la T_g del PS con el peso molecular y, con base en sus planteamientos se puede establecer que la reducción de la temperatura de transición vítrea durante la degradación del PSAI con 3% oxo a 60°C se relaciona principalmente con la disminución del peso molecular como resultado de las reacciones de escisión de cadena que toman lugar en la matriz polimérica del PSAI. En todos los casos, sólo se reporta la variación de la T_g de la fase de poliestireno (PS) del PSAI. La evolución de la fase cauchosa no fue explorada por esta técnica.

Por último, se evaluó el tiempo de inducción del proceso oxo-degradativo de las diferentes formulaciones de polipropileno y poliestireno de alto impacto con aditivo oxo mediante los estudios no-isotérmicos de DSC. El tiempo de inducción se determinó a partir del instante en el que se registró una reducción mayor o igual a dos grados Celsius ($\Delta T \geq 2^\circ\text{C}$) en la temperatura pico de fusión (T_{pm}) y temperatura pico de cristalización (T_{pc}) de las muestras de polipropileno homopolímero y copolímero y, en la temperatura de transición vítrea (T_g) del PSAI. Las muestras de PP_h con 3% de aditivo oxo presentaron tiempos de inducción de 9 y 7 días con base en el comportamiento de las temperaturas de cristalización y fusión, respectivamente, mientras que las muestras de PP_c con 3% oxo exhibieron cambios significativos a partir de los 66 y 52 días de exposición en horno según se determinó a partir de los barridos de

enfriamiento y segundo calentamiento. Por su parte, se comprobó que las muestras de PSAI con 3% de aditivo oxo presentaron reducciones significativas en la T_g a partir de la primera hora (1 hora) de exposición.

Estos resultados indican que los ensayos no-isotérmicos de DSC ofrecen un mayor nivel de sensibilidad para monitorear los cambios de las resinas poliméricas con aditivo oxo sometidas a degradación termo-oxidativa, en comparación con los análisis de FTIR y sugieren que las reacciones de escisión de cadena en las cuales no hay un cambio significativo del tipo de grupos químicos promueven cambios detectables en el comportamiento físico de estos materiales.

3.3 Ensayos Tracción en Dirección MD

Con la finalidad de monitorear los cambios en el desempeño mecánico de las diferentes formulaciones de polipropilenos y poliestireno de alto impacto con aditivo oxo, se llevó a cabo el estudio de las propiedades tracción de las muestras en dirección MD, en función del tiempo de exposición en horno a 60°C. En específico, el monitoreo estuvo enfocado en el comportamiento de la deformación a la ruptura de las muestras poliméricas con prodegradantes en estudio.

En la Figs. 7 y 8 se presentan los valores de la deformación a la ruptura retenida en términos porcentuales en función del tiempo de envejecimiento ($\varepsilon_{r,b}$) de las muestras de PP_h y PP_c con 3% oxo en función del tiempo de envejecimiento térmico a 60°C. Las muestras de PP_h/3% (Fig. 7) oxo exhibieron un decaimiento progresivo de $\varepsilon_{r,b}$ con el incremento del tiempo de envejecimiento. Además, se determinó que el tiempo de inducción luego de una reducción del 50% en el valor inicial de $\varepsilon_{r,b}$ se ubicaba entre $2 < t_{id} < 4$ días de exposición. En cambio, las muestras de PP_c/3% (Fig. 8) presentaron una transición abrupta desde un estado de comportamiento dúctil caracterizado por un mecanismo de deformación de fluencia por corte localizada a un comportamiento frágil con la pérdida total de la componente plástica de la deformación del material y el tiempo de inducción del proceso se ubica entre $80 < t_{id} < 87$ días de envejecimiento. Para tiempos de envejecimiento inferiores a 80 días, sólo se registró un decaimiento moderado del nivel de deformación de las muestras de PP_c con 3% de aditivo prodegradante con una

reducción aproximada del 20% (se conserva el $\varepsilon_{r,b}$ en 80%); es decir que las muestras continúan exhibiendo un comportamiento dúctil hasta alrededor de 80 días de envejecimiento. Por su parte, las muestras de PP con 0% oxo no mostraron cambios en los porcentajes de deformación a la ruptura con respecto a los valores a tiempo cero; en otras palabras las muestras sin aditivo exhibieron un comportamiento dúctil en la escala de tiempos ensayada.

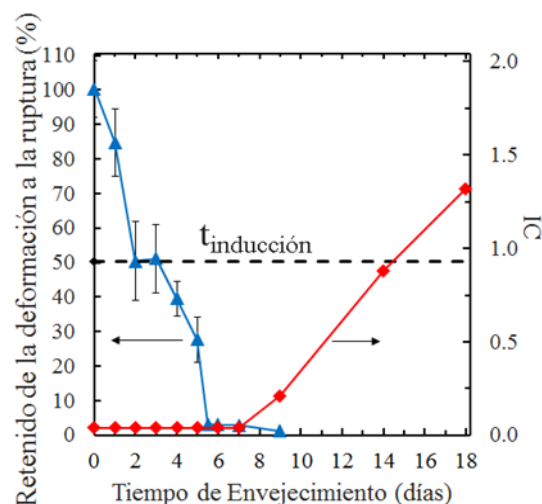


Figura 7. Deformación retenida porcentual a la ruptura e índice de carbonilo a todos los tiempos de envejecimiento térmico estudiados de las muestras de PP_h con 3% de aditivo oxo.

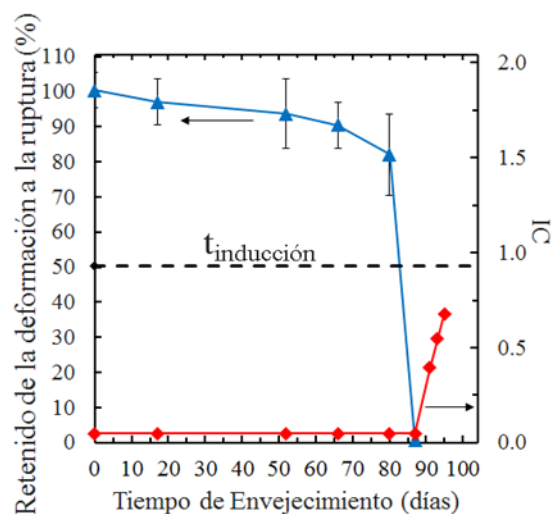


Figura 8. Deformación retenida porcentual a la ruptura e índice de carbonilo a todos los tiempos de envejecimiento térmico estudiados de las muestras de PP_c con 3% de aditivo oxo.

El comportamiento obtenido en el parámetro mecánico a lo largo del tiempo de envejecimiento demuestra que la presencia del aditivo oxo de manera conjunta con el paquete de aditivación de las muestras de PP juega un papel importante en el proceso degradativo del polímero pues reduce el tiempo que tarda el material en auto-oxidarse. En los polímeros semicristalinos, como es el caso del polipropileno, la zona interlamelar está constituida por cadenas no cristalizadas y por cadenas conectoras que actúan como puentes entre cristales vecinos. Estas conexiones interlamelares son cruciales en las propiedades mecánicas ya que permiten transmitir esfuerzos entre los cristales permitiendo activar el mecanismo de deformación plástica del material [23]. Por tanto, las cadenas conectoras influyen en una gran variedad de propiedades mecánicas tales como ductilidad, tenacidad y esfuerzo. A medida que ocurren las reacciones de escisión de cadena disminuye la densidad de cadenas conectoras y con ello se crean microvacíos locales que conducen a la fragilidad prematura del material [23, 24].

También se caracterizó el comportamiento mecánico de las muestras de PSAI con aditivo oxo en función del tiempo de envejecimiento térmico. A diferencia, del polipropileno, el comportamiento dúctil del PSAI se debe a un mecanismo de deformación por múltiples crazes y, como resultado, las muestras de PSAI con 3% de aditivo oxo exhiben valores de deformación a la ruptura (ϵ_b) cercanas al 60% en contraste con niveles de deformación cercanos al 600% exhibidos por las muestras de PP con 3% oxo antes de la exposición en horno.

En la Fig. 9 se presentan los valores de $\epsilon_{r,b}$ de las muestras de PSAI con 3% oxo en función del tiempo de envejecimiento térmico a 60°C. En ésta se observa la pérdida progresiva de la deformabilidad del material polimérico hasta que finalmente se observa la completa fragilización del polímero a partir de las 90 horas. Al igual que para las muestras de PP, se pudo determinar el tiempo de inducción con base en el desempeño mecánico de las muestras de PSAI y éste se ubica alrededor de las 4,5 horas de exposición en horno a la temperatura correspondiente.

Asimismo, en las Figs. 7, 8 y 9 se observa que el tiempo de inducción del proceso termo-oxidativo determinado a partir del estudio del desempeño mecánico de todas las muestras poliméricas es

inferior al determinado a partir de los ensayos de FTIR. Estos resultados indican que la fragilidad de los materiales en estudio ocurre en etapas tempranas del proceso oxidativo en donde no se detecta la presencia de productos de oxidación, bien sea porque las reacciones de oxidación de las cadenas poliméricas no han tenido lugar o porque la concentración de especies oxigenadas es muy baja como para ser detectadas a partir del estudio de espectroscopía infrarroja.

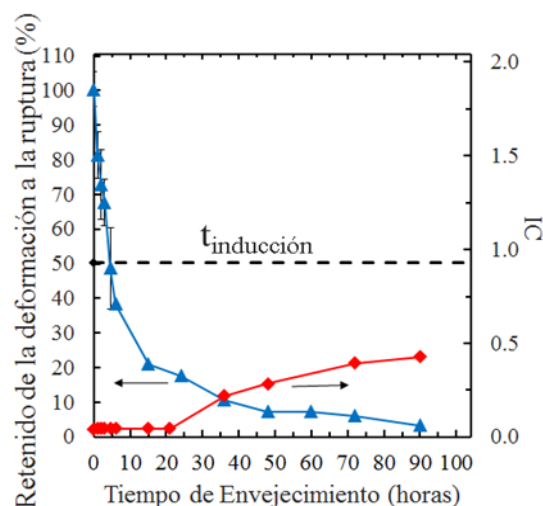


Figura 9. Deformación retenida porcentual a la ruptura e índice de carbonilo del PSAI con 3% de aditivo oxo para todos los tiempos de envejecimiento térmico estudiados.

Además, el tiempo de inducción luego de la pérdida del 50% del retenido porcentual de la deformación a la ruptura de las muestras de PP_h con 3% de aditivo prodegradante fue menor al t_{id} determinado por DSC. No así, para las muestras de PP_c y PSAI con 3% de aditivo oxo, en donde se observó que el t_{id} determinado por DSC con base en la variación de los procesos de fusión y transición vítrea, respectivamente, es inferior al determinado a partir de los ensayos tracción, esta información se resume en la Tabla 1. No obstante, el comportamiento observado en todos los casos sugiere un nivel leve de ocurrencia de reacciones de escisión de cadena las cuales tienen la capacidad de promover cambios importantes en la distribución de pesos moleculares y por lo tanto modifican los mecanismos de deformación plástica de los materiales estudiados en este trabajo.

Tabla 1. Comparación de los tiempos de inducción de las muestras poliméricas con aditivo pro-oxidantes sometidas a envejecimiento en horno a 60°C determinados por diferentes técnicas.

Material	Tiempo de Inducción t_{id} (días)			
	FTIR	DSC		Ensayos de Tracción Uniaxial
		Enfriamiento	Fusión	
PP _h 3% oxo	9	9	7	$2 < t_{id} < 4$
PP _c 3% oxo	91	66	52	$80 < t_{id} < 87$
PSAI 3% oxo	1,5	1 hora ^a		~4,5 horas

a. El tiempo de inducción se determina con base en la variación de la T_g

4. CONCLUSIONES

El estudio realizado en muestras poliméricas (P_h, PP_c y PSAI) con y sin aditivo prodegradante presenta una aproximación del papel desempeñado por la incorporación de estos aditivos en materiales ampliamente utilizados en el sector de manufactura con múltiples propósitos. El aditivo oxo favorece la producción de radicales libres en reacciones de óxido-reducción del componente metálico acelerando el proceso auto-oxidativo del polímero. Las reacciones vía radicales libres que ocurren en el polímero generan cambios químicos (formación de grupos carbonilo e hidroxilo) y estructurales (escisiones de cadena y disminución del peso molecular); éstos a su vez se reflejan en variaciones en el porcentaje de cristalinidad y en la distribución de espesores lamelares en el caso del PP. En caso de polímeros amorfos se produce una disminución de la temperatura de transición vítrea. De manera específica se establecieron las siguientes conclusiones:

- Durante el proceso degradativo de un PP (homopolímero y copolímero) y el PSAI se generan numerosos compuestos orgánicos que contienen el grupo carbonilo, tales como cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, entre otros; los cuales pueden ser evaluados mediante FTIR al medir el IC. Estos compuestos se pueden encontrar en la región del espectro infrarrojo que va de 1800-1700 cm⁻¹. Igualmente aparece una señal en la región de 3600-3100 cm⁻¹ debido a la formación de grupos hidroxilos.
- Al estudiar el PP (homopolímero y copolímero) mediante la técnica de DSC se pudo determinar que al transcurrir la degradación del polímero semicristalino se generan variaciones significativas en la temperatura de fusión y de cristalización. La formación de segmentos de bajo peso molecular así como de compuestos orgánicos con el grupo carbonilo e hidroxilo

representan irregularidades que entorpecen el proceso de cristalización y que conllevan a materiales menos cristalinos y la formación de cristales de menor espesor lamelar. El PSAI presentó una reducción de la temperatura de transición vítrea de la matriz constituida por el PS como producto de las reacciones de escisión de cadena.

- A medida que avanza el tiempo de envejecimiento térmico la deformación a la ruptura decae abruptamente en los tres materiales estudiados como consecuencia de las escisiones de cadena que permiten reducir la densidad de cadenas conectoras y/o enredos moleculares.
- Los ensayos de DSC, en conjunto con los ensayos de tracción uniaxial presentaron un buen nivel de sensibilidad para evaluar los cambios químicos durante la primera etapa de la oxidación de los polímeros, a diferencia de los ensayos de FTIR los cuales sólo permitieron efectuar el monitoreo del grado de descomposición térmica en las resinas poliméricas una vez que la concentración de grupos oxigenados producto de las reacciones de oxidación eran significativas.

5. REFERENCIAS

- [1]. Ammalaa A, Batemana S, Deana K, Petinakisa E, Sangwana P, Wonga S, Leongb K. "An overview of degradable and biodegradable polyolefins". Progress in Polymer Science. 2011; 36(8): 1015–1049.
- [2]. North E, Halden R. "Plastics and environmental health: the road ahead". Reviews on Environmental Health. 2014; 28 (1): 1-8.
- [3]. Manufacturers. Plastic Europe. 2015. [On-Line]; [citado 23-feb-2017]. Disponible en: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf.

- [4]. Moore CJ. "Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat". *Environmental Research*. 2008; 108(2): 131-139.
- [5]. Jakubowicz I, Yarahmadi N, Arthurson V. "Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities". *Polymer Degradation and Stability*. 2011; 96(5): 919-928.
- [6]. Fontanella S, Bonhomme S, Brusson JM, Pitteri S, Samuel G, Pichon G, Delort AM. "Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co". *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98(4): 875-884.
- [7]. Benítez A, Sánchez JJ, Arnal ML, Müller A, Rodríguez O. "Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with pro-oxidant additive". *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98(2): 490-501.
- [8]. Benítez A, Sánchez JJ, Arnal ML, Müller A. "Monitoring abiotic degradation of branched polyethylenes formulated with pro-oxidants through different mechanical tests". *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98(9): 1705-1716.
- [9]. Contat - Rodrigo L. "Thermal characterization of the oxo - degradation of polypropylene containing a pro-oxidant/pro-degradant additive". *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98(11): 2117-2124.
- [10]. Ojeda T, Dalmolin E, Forte M, Jacques R, Bento F, Camargo F. "Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes". *Polymer Degradation and Stability*. 2009; 94(6): 965-970.
- [11]. Norma ASTM D5510-94: "Standard practice for heat aging of oxidatively degradable plastics" ed. 2001.
- [12]. Norma ASTM D638-08: "Standard test method for tensile properties of plastics" ed. 2008.
- [13]. Rajakumar K, Sarasvathy V, Thamarai Chelvan A, Vijayakumar C. "Effect of iron carboxylates on the photodegradability of polypropylene. II. Artificial weathering studies". *Journal of Applied Polymer Science*. 2011; 123(5): 2968-2976.
- [14]. Andreassen E. "Infrared and raman spectroscopy of polypropylene". En: *Polypropylene: An A-Z Reference*, 1ra Ed. Dordrecht: J. Karger-Kocsis. 2011, p. 320-328.
- [15]. Scheirs J, Priddy DB. "Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers". (Inglaterra): John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [16]. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. *Spectrometric identification of organic compounds*. (Estados Unidos de América): John Wiley & Sons, INC, 2005.
- [17]. Herman FM. *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3ra Ed., Vol. VI. (Estados Unidos de América): John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [18]. Wunderlich B. *Thermal analysis of polymeric materials*. (Países Bajos): Springer-Verlag, 2005.
- [19]. Rabello M, White J. "Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene-I. Chemo-crystallization". *Polymer*. 1997; 38(26): 6379-6387.
- [20]. Matsuoka S. *Relaxation phenomena in polymers*. Munich (Alemania): Hanser Publishers, 1992.
- [21]. Rudin AB. "Effects of molecular weight and chain ends on glass transition of polystyrene". *Polymer*. 1975; 16(4): 291-297.
- [22]. Claudy P, Létoffé J, Camberlain Y, Pascault J. "Glass transition of polystyrene versus molecular weight". *Polymer Bulletin*. 1983; 9(4): 208-215.
- [23]. Fayolle B, Audouin L, Verdu J. "Oxidation induced embrittlement in polypropylene - a tensile testing study". *Polymer Degradation and Stability*. 2000; 70(3): 333-340.
- [24]. Oswald H, Turi E. "The deterioration of polypropylene by oxidative degradation". *Polymer Engineering & Science*. 1965; 5(3): 152-158. Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E.M.; 1984. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106(20), 6092.