

EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN ADITIVO “OXO” EN UN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD GRADO PELÍCULA

Ana G. Gallo, Mayrim N. Avila, María L. Arnal*, Johan J. Sánchez, Alejandro J. Müller

Grupo de Polímeros USB (GPUSB), Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

* email: marnal@usb.ve

RESUMEN

En este estudio se evaluó el efecto que tiene un aditivo pro-oxidante en el comportamiento físico-químico de un polietileno de baja densidad (PEBD) sin antioxidantes a diferentes tiempos de degradación en un horno. Se prepararon películas con contenidos de 0,5%, 1% y 2% de aditivo, respectivamente. Se realizaron ensayos mecánicos a tracción, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se encontró que el período de inducción para iniciar la degradación es afectado por la ausencia de antioxidantes en el polímero. Luego de este tiempo, crecen en forma gradual picos característicos del grupo carbonilo e hidroxilo. Estos grupos se forman a través de reacciones vía radicales libres que conllevan a escisiones de cadenas en las zonas amorfas. La cristalinidad de las muestras se incrementa con el tiempo de degradación a consecuencia de las reacciones de escisión. Los ensayos de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) permiten apreciar cambios en la distribución de espesores lamelares con el tiempo de degradación.

Palabras claves: Polietilenos, Termodegradación, Aditivo oxo, FTIR, DSC, propiedades tensiles.

ABSTRACT

In this study, the effect of a pro-oxidant additive on the physico-chemical behavior of a low density polyethylene (LDPE) without anti-oxidants at different degradation times in an oven was evaluated. The films were prepared with contents of 0.5%, 1% and 2% of the pro-oxidant additive. Tensile tests, Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed. It was found that the induction time to initiate the degradation is affected by the absence of antioxidants in the neat polymer. After this time, the amount of carbonyl and hydroxyl groups increases. These groups are formed through reactions via free radicals leading to chain scission in the amorphous regions. The crystallinity of the samples increases with time of degradation and after successive self-nucleation and annealing tests (SSA), changes in the distribution of lamellar thickness with time of degradation were observed.

Keywords: Polyethylenes, Thermodegradation, Oxo additive, FTIR, DSC, tensile properties.

1. INTRODUCCIÓN

La acumulación de desechos plásticos en el ambiente representa un problema ambiental. El estudio de la incorporación de aditivos pro-oxidantes (conocidos comercialmente como aditivos “oxo”) en termoplásticos de propósito general luce como una alternativa prometedora aun cuando la biodegradabilidad de este enfoque es objeto de controversia. En este trabajo se evaluaron los cambios físicos y químicos que se producen luego de la incorporación de aditivo pro-oxidantes en diferentes contenidos, en un polietileno de baja densidad, PEBD (que no poseía antioxidantes), al ser sometido a un envejecimiento térmico acelerado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se estudió un PEBD comercial grado película producido en Venezuela. En una extrusora monotornillo con cabezal de lámina, se extruyeron películas con un espesor de $70 \pm 5 \mu\text{m}$, con contenidos de aditivo pro-oxidante de 0,5%, 1% y 2%. De las películas, se troquelaron probetas halterio ASTM D638-08 tipo V, que se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado en un horno de convección a 60°C . A las muestras se le realizaron ensayos tensiles (a 50 mm/min), análisis de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) para ocho tiempos de degradación; y análisis térmico por calorimetría diferencia de barrido (DSC) para dos tiempos de degradación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A medida que el material se envejece térmicamente comienzan a presentarse las bandas características del grupo carbonilo (1715 cm^{-1}) e hidroxilo (3400 cm^{-1}) como consecuencia de las reacciones de oxidación [1]. En la figura 1 se presenta la evolución del índice de carbonilo, considerado un indicador del proceso de degradación. El PEBD presentó un período de inducción de 19 horas para las formulaciones de 0,5 y 1% de aditivo oxo respecto a la formulación de 2% de aditivo cuyo período de inducción fue de 40 horas, esta

diferencia se debe a que el aditivo posee un paquete protector de antioxidantes para evitar la degradación durante el procesamiento y a su vez actúa como protector de la resina. Además, el incremento del índice de carbonilo es rápido debido a la posible presencia de ramificaciones largas y cortas.

La degradación (escisión de cadenas) ocurre primordialmente en la porción amorfa de la matriz del polímero, siendo esta zona más susceptible a la reorganización molecular, lo que se refleja en un aumento de la cristalinidad del material [2]. En la tabla 1 se presenta el porcentaje de cristalinidad de las formulaciones de PEBD a distintos tiempos de degradación y que permite apreciar los incrementos en este parámetro. Este efecto es más marcado a mayor contenido de aditivo oxo. Los análisis de DSC vía fraccionamiento térmico por Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA) [3] confirman esta tendencia ya que se aprecian cambios en la distribución de espesores lamelares. Los cambios en la estructura química detectados por FTIR y los cambios en cristalinidad determinados por DSC vienen acompañados de una importante reducción de la deformación a la ruptura medida en los ensayos tensiles, corroborando este comportamiento mecánico que en las regiones amorfas ocurre escisión de cadenas, lo que reduce la densidad de puentes interconectores entre cristales, favoreciendo la pronta propagación de grietas a través de las regiones intercristalinas que conducen al fallo mecánico del PEBD.

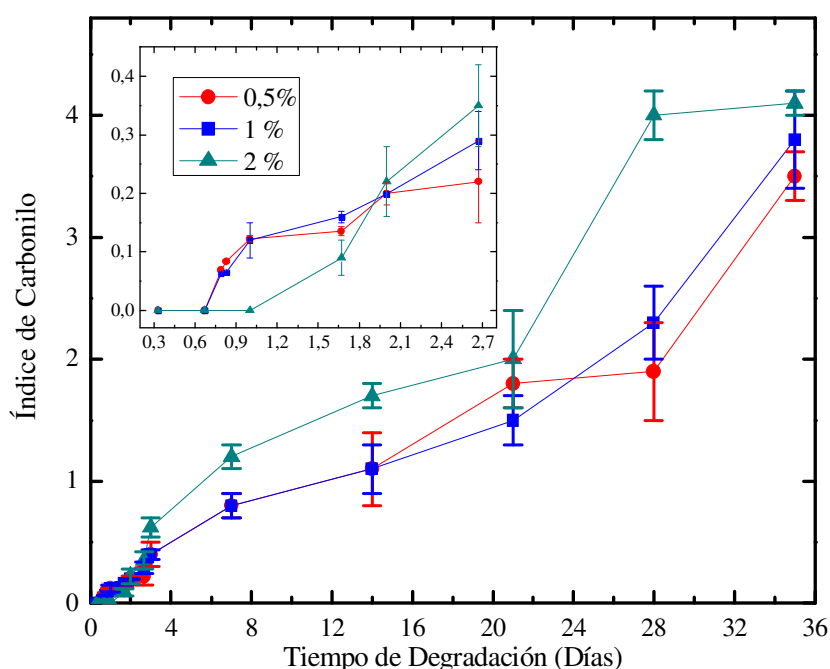


Figura 1. Curvas de Índice de Carbonilo para el PEBD a diferentes días de degradación.

Tabla 1. Cristalinidad del PEBD (en %) medida por DSC

Tiempo de Degradación	Contenido de aditivo oxo (%)			
	0	0,5	1	2
0 días	29 ± 3	26 ± 3	30 ± 3	31 ± 3
28 días	29 ± 3	34 ± 3	39 ± 4	38 ± 4

4. REFERENCIAS

- [1] Peacock A., Handbook of Polyethylene. Structures, properties, and applications. Marcel Dekker, New York, 2000.
- [2] Roy P.K., Surekha P., Raman R., Rajagopal C., Polym. Degrad. Stabil., 2009; 94 (7): 1033–1039.
- [3] Müller A.J., Arnal M.L., Prog. Polym. Sci., 2005; 30 (5): 559-603.