

## EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ADITIVOS PRO-OXIDANTES EN PELÍCULAS DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

Francisco J. Arráez<sup>1,2</sup>, Mayrim Ávila<sup>2</sup>, María Luisa Arnal<sup>2\*</sup>, Alejandro J. Müller<sup>2,3,4</sup>

1: Departamento 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.

\*email: marnal@usb.ve

**RESUMEN**

El objeto de este trabajo es realizar un estudio comparativo de los procesos abióticos de termo-oxidación en poliolefinas, en particular polipropileno (PP) y poliestireno alto impacto (PSAI). La elongación a la ruptura es muy sensible a los procesos de degradación oxidativa. En términos relativos la velocidad de termo-oxidación medida a través del inverso del tiempo necesario para la pérdida del 50% de la deformación a la ruptura es diez veces mayor en el PSAI que en el PP.

*Palabras Claves:* Degradación termo-oxidativa, Polipropileno, Poliestireno alto impacto, ensayos mecánicos.

## EFFECT OF THE INCORPORATION OF PRO-OXIDANT ADDITIVES IN POLYPROPYLENE AND HIGH IMPACT POLYSTYRENE FILMS

**ABSTRACT**

The objective of this paper is to make a comparative study of abiotic thermo-oxidative degradation in polyolefins: polypropylene (PP) and high impact polystyrene (HIPS). Elongation at break is very sensitive to oxidative degradation processes. In relative terms, the rate of thermo-oxidation measured by the inverse of the time required for the loss of 50% strain at break is ten times higher in HIPS than in PP.

*Keywords:* thermo-oxidative degradation, polypropylene, high impact polystyrene, mechanical properties.

**1. INTRODUCCIÓN**

Las poliolefinas son la familia de polímeros de mayor importancia comercial debido a la facilidad de fabricación de estos materiales a bajos costos, sus excelentes propiedades mecánicas, peso ligero y durabilidad. Estos materiales en algunas de las áreas de aplicación como es el caso de los empaques pueden tener una vida útil relativamente corta comparada con el tiempo de degradación del material [1]. Por esta razón, los productos en base a polímeros sintéticos se acumulan en el ambiente a un ritmo de 25 millones de toneladas métricas por año, lo que ha traído consigo grandes problemas ambientales. Entre los métodos de recuperación y disposición de desechos plásticos se incluyen el reciclaje, la incineración y la disposición en vertederos. Uno de los inconvenientes que se deriva del manejo de materiales plásticos en vertederos es la dificultad de estos materiales para degradarse en el ambiente por la combinación de elevado peso molecular y estar constituida la cadena exclusivamente por enlaces C-C (carbono – carbono) los cuales son resistentes a la biodegradación [2, 3].

Una manera de evitar la acumulación de desechos plásticos y en particular de poliolefinas (polietileno, polipropileno y resinas a base de estireno) consiste en la incorporación de aditivos prodegradantes durante el proceso de transformación final (e.g., obtención de películas o envases rígidos). La incorporación de estos aditivos persigue garantizar que después de concluido el período de vida de servicio del material, se dé inicio a la oxo-degradación del polímero, cuyo mecanismo involucra dos etapas. La primera etapa corresponde a la degradación oxidativa del material, la cual transcurre de forma abiótica y en donde se introducen grupos carbonilos y ácidos o sus derivados ( $C=O$  y  $COOH$ ) en la cadena polimérica y se reduce el peso molecular. La

segunda etapa hace referencia a la biodegradación propiamente dicha, en donde microorganismos hacen uso de los productos de oxidación como fuentes de carbono por lo que terminan de degradar a los polímeros, reduciendo así la contaminación ambiental por efectos de la acumulación de desechos. [3, 4].

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. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

Los materiales empleados en este estudio se presentan a continuación: polipropileno isotáctico homopolímero (PP<sub>h</sub>) grado extrusión designado comercialmente como PP F-404 el cual presenta un índice de fluidez másico (*MFI*) de 3,0 dg/min; poliestireno de alto impacto (PSAI) grado extrusión designado comercialmente como PS 4600 con un *MFI* de 3 dg/min. La resina de polipropileno fue producida 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 d<sub>2</sub>w® 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 en llama se determinó el contenido de metales: aditivo PDQ-M Fe  $47 \pm 2$  ppm y Mn  $0,78 \pm 0,01\%$ ; aditivo d<sub>2</sub>w® Fe  $56,71 \pm 0,41$  ppm y Mn  $0,65 \pm 0,02\%$ .

### 2.2 Acondicionamiento de Muestras

Se estudiaron formulaciones del PP<sub>h</sub> con el aditivo oxo PDQ-M y del PSAI con el aditivo oxo d<sub>2</sub>w®. 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, con la finalidad de obtener películas planas con espesores de  $60 \pm 5$  µm para todas las formulaciones de polipropilenos y de  $50 \pm 5$  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) [5].

### 2.4 Espectroscopia 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  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Se realizaron 32 barridos por cada espectro con una resolución de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### 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  $5.0 \pm 0.2$  mg de muestra, colocados en cápsulas de aluminio. Los rangos de estudio fueron de -20 °C a 200 °C para la muestra de polipropileno homopolímero 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 Tensiles

Los ensayos se llevaron a cabo con base en la norma ASTM D638-08 [6]. 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 la muestra 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.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las muestras de PP con 3% aditivo pro-oxidante sometidas a degradación en horno pierden el 50% de su deformación a la ruptura en dos días (48 horas) la medición de índice de carbonilo resulta apreciable a partir de los siete días. (ver Figura 1)

En el caso del PSAI envejecido en horno a 60°C pierde el 50% de la deformación a la ruptura en alrededor de 4 horas y media de exposición a la combinación de temperatura y atmosfera oxidante. (ver Figura 2)

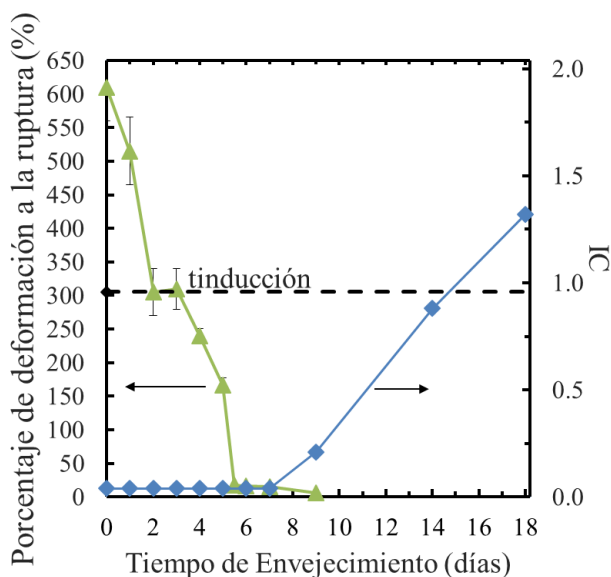


Figura 1. Variación porcentual de la deformación a la ruptura e índice de carbonilo de formulación de PP con 3% de aditivo pro-oxidante.

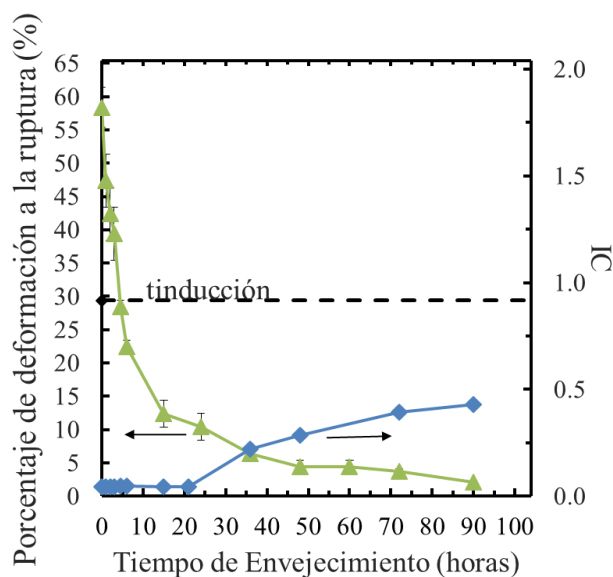


Figura 2. Variación porcentual de la deformación a la ruptura para PSAI en función del tiempo de termodegradación en horno a 60°C.

Ensayos publicados para el caso del PELBD 11Q4 grado película soplada [7], que presenta un índice de fluidez de 0,75 dg/min indican que la pérdida del 50% de la deformación a la ruptura bajo estas mismas condiciones de ensayo ocurren a los siete días de exposición a termo-oxidación (168 horas).

Los inversos de los tiempos requeridos para alcanzar una pérdida del 50% de la deformación a la ruptura pueden considerarse como una medida de la velocidad de degradación que en términos comparativos se expresaría como una velocidad de 1,0 hr<sup>-1</sup> para el PELBD, 3,5hr<sup>-1</sup> para el PP y 37,3 hr<sup>-1</sup> para el PSAI.

La mayor velocidad estimada de termo-oxidación para el caso del PSAI se debe a la facilidad con la que se degrada la fase dispersa cauchosa de este copolímero de injerto lo cual modifica los mecanismos de deformación plástica del sistema como consecuencia de reacciones sobre las insaturaciones residuales, le sigue en términos de velocidad el PP que posee un carbono terciario por cada unidad repetitiva y por último el PELBD cuya estructura está conformada principalmente por carbonos secundarios. Otros factores que pudieran incidir en la sensibilidad a la oxidación son el paquete de aditivación empleado en cada una de las

formulaciones así como el peso molecular y su distribución para cada una de las resinas estudiadas.

El empleo de la espectroscopía infrarroja para el seguimiento de los procesos termo-oxidativos arroja una menor sensibilidad que la observada en ensayos mecánicos para estimar el inicio del proceso oxidativo. La comparación de los tiempos de degradación oxidativa para el PP y el PSAI, muestran que la misma ocurre a mayor velocidad en cámara climática, seguida de ensayos térmicos y finalmente los ensayos a la intemperie. Los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido muestran una disminución de la transición vítrea de la matriz de poliestireno en el caso del Poliestireno Alto Impacto en los segundos barridos de calentamiento. En el caso del PP la  $T_m$  exhibe un leve descenso que se encuentra cercano al error de la técnica. Sin embargo, el empleo de métodos de fraccionamiento término permite apreciar modificaciones en la endoterma múltiple de fusión posterior al fraccionamiento térmico. La tendencia observada es a la disminución del área parcial asociada a las fracciones más regulares del PP.

#### 4. CONCLUSIONES

El estudio termo-oxidativo de diferentes muestras poliméricas (PP y PSAI) con y sin aditivo prodegradante permite concluir que los aditivos oxo promueven la producción de radicales libres a través de reacciones de oxido-reducción del componente metálico acelerando el proceso auto-oxidativo del polímero. Las reacciones iniciadas por radicales libres generan cambios químicos (formación del grupo carbonilo e hidroxilo) y estructurales (escisiones de cadena y disminución del pesos molecular); éstos a su vez se reflejan en variaciones en el porcentaje de cristalinidad, 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. En ambos materiales el proceso de degradación termo-oxidativo provoca una reducción de la ductilidad.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Fundación Polar proyecto 140691 y al Decanato de Investigación y Desarrollo de la USB proyecto DIDG02 por el financiamiento recibido

#### 6. 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: 1015–1049.
- [2]. Moore CJ. "Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat". *Environmental Research*. 2008; 108: 131-139.
- [3]. 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: 919-928.
- [4]. 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: 875-884.
- [5]. Norma ASTM D5510-94: "Standard practice for heat aging of oxidatively degradable plastics" Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2001.
- [6]. Norma ASTM D638-08: "Standard test method for tensile properties of plastics" Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2008.
- [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: 490-501.