

Investigaciones mediante espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica en la degradación de la mezcla PS/PP (80/20) 30wt% SBS con 0,1% Recyclostab 811, irradiada con rayos gamma, después de 4 años de almacenamiento en atmósfera de oxígeno

Ernesto Davidson^{1*}, Jacobo Reyes-Romero², Delfín Moronta³ y Rosalba Sciamanna³

¹Escuela Básica, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Los Chaguaramos. P.O. BOX 48.303. Caracas 1041 A, VENEZUELA. ²Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, VENEZUELA. ³Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Recibido: 26-07-05 Aceptado: 13-10-06

Resumen

Con el fin de reforzar la conexión química de las mezclas de polímeros se utilizan frecuentemente otras macromoléculas denominadas compatibilizantes. Se sabe además, que la irradiación gamma y el almacenamiento en atmósfera de oxígeno inducen mecanismos de degradación en los homopolímeros y sus mezclas. En el presente trabajo estudiamos el efecto del envejecimiento, después de 4 años de almacenamiento en atmósfera de oxígeno, sobre la mezcla PS/PP (80/20), utilizando como compatibilizante Estireno-Butadieno-Estireno(SBS), en proporciones de 30% en peso con 0,1% de antioxidante Ciba-Recyclostab 811, irradiándola con rayos gamma provenientes de una fuente de ⁶⁰Co, a una tasa de dosis de 4,8 KGy/h y a dosis integrales de 10, 25 y 50 KGy en presencia de aire y a 24°C. La mezcla se estudió mediante espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). Se investigó la dependencia del ancho de la línea de resonancia, H_{pp}, su factor de forma, K, así como la medida de la concentración relativa de radicales libres, %S, con relación a las dosis integrales de irradiación, D. La concentración relativa de radicales libres (la doble integral de la línea de resonancia, %S), fue calculada directamente para un grupo de líneas caracterizadas por el mismo factor giromagnético g. Se discute el origen de los radicales libres en las muestras y se realizaron estudios cinéticos simples para ellos, mediante ecuaciones obtenidas partir de los ajustes a las curvas experimentales.

Palabras clave: Mezclas de polímeros; Polímeros irradiados; PP; PS; radiación gamma; RPE.

* Trabajo presentado en el V Congreso de la Sociedad Venezolana de Física, La Universidad del Zulia. Nucleo Punto Fijo - Edo. Falcón, Venezuela, Noviembre 2005.

* Autor para la correspondencia. E-mail: davidsonher@yahoo.com; jacoboreyesr@yahoo.com

Electronic paramagnetic resonance investigations on degradation of PS/PP (80/20) blend with 30 wt% SBS, and 0.1wt%, recyclostab 811, under gamma irradiation, after 4 years of oxygen storage

Abstract

With the purpose of reinforcing the chemical connection during the blending of polymers are used frequently others macromolecules denominates as compatibilizers. By the other hand, gamma irradiation and time storage in the presence of oxygen induce degradation of polymeric materials. In this paper our attention is focused on degradation processes induced by ageing and gamma irradiation on Polystyrene/Polypropylene (PS/PP) (80/20) blends with and without Recyclostab 811-Ciba commercial antioxidant at 0.1wt%, and with and without styrene-butadiene-styrene (SBS) at 30 wt% after 4 years of air storage irradiated with gamma rays from a ^{60}Co source at a dose rate of 4.8 kGy/h and at a integral irradiation dose of 10, 25 and 50 kGy in the presence of air and at room temperature, RT (24°C). The effect of ageing, Recyclostab 811 antioxidant, SBS and gamma irradiation were measured by electron paramagnetics resonance (EPR) spectroscopy after 7 days of gamma irradiation. Dependence of resonance line, Hpp, resonance line shape, K, and radicals concentrations, %S, on degradation integral dose, D, is investigated. The free radicals concentration, the double integral of the resonance line, %S, has been estimated at room temperature, for a group of single lines characterized by the same giromagnetic, g, value by direct double integration. The nature of the free radicals is discussed. Simple kinetic adjustments were carry out by means of mathematical equations.

Key words: Gamma irradiation; EPR; polymers blends; PP; PS.

1. Introducción

El uso de materiales poliméricos es cada día más importante debido a la gama de uso de estas macromoléculas en diferentes campos que abarcan el industrial, científico y tecnológico, tanto a nivel nacional como internacional. Por otra parte el uso de la radiación nuclear es cada vez más interesante en el procesamiento de estos materiales ya que permite modificar la estructura molecular sin tener que utilizar aditivos químicos que involucran mayores costos y pueden causar daños ambientales durante el procesado y usos posteriores, lo cual aumenta el atractivo de uso de esta forma de energía, ya que abre las puertas a nuevos campos en la investigación científica en áreas que son vitales para el desarrollo humano como la física nuclear, bioquímica, biomedicina y bioingeniería.

Muchos polímeros se utilizan con la finalidad de crear nuevos materiales, el efecto de la radiación sobre estos materiales es aprovechado para modificar satisfactoriamente mezclas y compuestos de matriz polimérica; como es el caso de la mezcla de poliolefinas a base de PP y PEAD irradiada con rayos gamma, donde un 20% de PEAD en la estructura modifica satisfactoriamente las propiedades mecánica de la mezcla en relación al homopolímero PP (1) y mezclas de PP/PS donde el efecto de la radiación gamma induce a una gran diversidad de aplicaciones (2). Sin embargo el efecto de la radiación nuclear sobre mezclas de poliolefinas no ha sido ampliamente estudiado a nivel mundial.

Debido al éxito actual que tiene el uso de materiales poliolefínicos, sus mezclas y compuestos, muchos científicos se han dado a la tarea de investigar su comportamiento mediante una diversi-

dad de herramientas de alta tecnología, entre las cuales destaca el uso de la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica, RPE, la cual permite la identificación y cuantificación de los radicales libres que aparecen como consecuencia de la radiación nuclear y además contribuye en la investigación de los procesos degradativos de los polímeros. El presente estudio tiene como finalidad estudiar el efecto de la radiación gamma sobre mezcla 80 PS/ 20 PP, con 0,1% wt de recyclostab 811, como antioxidante y 30% wt de SBS, como estabilizante a dosis integrales de 10 KGy, 25 KGy y 50 KGy, a una rata de dosis de 4,8KGy/h, en atmósfera de oxígeno después de haber estado 4 años almacenado en presencia de oxígeno a temperatura ambiente.

2. Parte Experimental

Se utilizaron en el presente estudio polipropileno J300, PP (MFI=1,6 g/10min, a 200°C y 5 kg de carga), suministrado por Propilvén; poliestireno (PS) (MFI= 2,3 g /10min a 200°C y 5 kg de carga) suministrado por Estizulia y el copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno, SBS-Styrolux (MFI= 11g /10min a 200°C y 5 kg de carga 48 % en peso de estireno), suministrado por BASF. El Recyclostab 811 de Ciba Geigy fue añadido al polímero como un aditivo para inhibir o demorar los procesos de descomposición.

Las mezclas fueron preparadas en una proporción 80/20 wt% PS/PP. La cantidad de copolímero estireno-butadieno-estireno, fue del 30wt% con respecto a la mezcla, y fue utilizado como un agente modificador en la mezcla. Estas escogencias se basaron en investigaciones previas sobre el comportamiento mecánico de mezclas de PS/PP 80/20 (3).

Las mezclas se irradiaron con rayos gamma provenientes de una fuente de ^{60}Co perteneciente al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) a dosis integrales de 10 KGy, 25 KGy y 50 KGy, a una rata de dosis de 4,8 KGy/h, después de 4 años de almacenamiento en atmósfera de oxígeno, a temperatura ambiente de 25°C. Las medidas experimentales se hicieron 7 días después de ser irradiadas las muestras almacenadas en atmósfera de oxígeno, utilizan-

do un espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), Varian E-line X, a una frecuencia de modulación de 100KHz, realizándose todas las medidas a la temperatura de 24°C en una cavidad rectangular TE-102 y a una frecuencia de microonda de 30mW.

3. Resultados Experimentales y Discusiones

En la mezcla PS/PP (80/20), con 30% wt de compatibilizante SBS-Styrolux, y 0,1% wt de antioxidante recyclostab 811 (Figura 1d), después de 4 años de almacenamiento en atmósfera de oxígeno y a temperatura ambiente, no se observa señal del espectro RPE a 0 KGy. Similar comportamiento fue apreciado en el PP, PS, y la mezcla PS/PP sin compatibilizante, figuras 1a, 1b, 1c, respectivamente. Este resultado es indicativo de que el envejecimiento de 4 años en atmósfera de oxígeno no afecta las matrices de los polímeros investigados, lo que permite inferir que el antioxidante recyclostab 811 con 0,1% en peso, evita los procesos degradativos, actuando como un agente destructor de radicales libres tipo peróxido. Adicionalmente no se observaron cambios de coloración ni en las mezclas ni en los homopolímeros bajo investigación. Por otra parte en la mezcla PS/PP (80/20), 30% wt de SBS y 0,1% wt de recyclostab 811, a dosis integrales de 10 KGy; 25 KGy y 50 KGy, se observan señales con estructuras hiperfínicas "a" asimétricas incompletamente resueltas con valores de "a"= 29×10^{-4} T a 10 KGy; "a"= 50×10^{-4} T a 25 KGy y 50 KGy, que son atribuidos a radicales fenilos y ciclohexadienilos (4, 5). Por otro lado los valores promedio del factor giromagnético $g=2,022 \pm 0,0038$ a 10 KGy; $g=2,041 \pm 0,0038$ a 25KGy y 50 KGy, son atribuidos a radicales alquilos, alilos y peróxidos, provenientes del butadieno del compatibilizante SBS, que alcanzan su máxima producción a 10 KGy, los cuales se recombinan a dosis mayores favoreciendo los procesos de entrecruzamiento (5, 2). Las Figuras 1b y 1c, muestran espectros asimétricos que son atribuidos a los radicales fenilos, observados tanto en el PS cristal, como en la mezcla PS/PP (80/20) sin compatibilizante con valores de "a"= 11×10^{-4} T; "a"= 13×10^{-4} T, y g promedio de 2,019; valor cercano al electrón libre a 10 KGy (2). Adicionalmente el parámetro hiperfínico

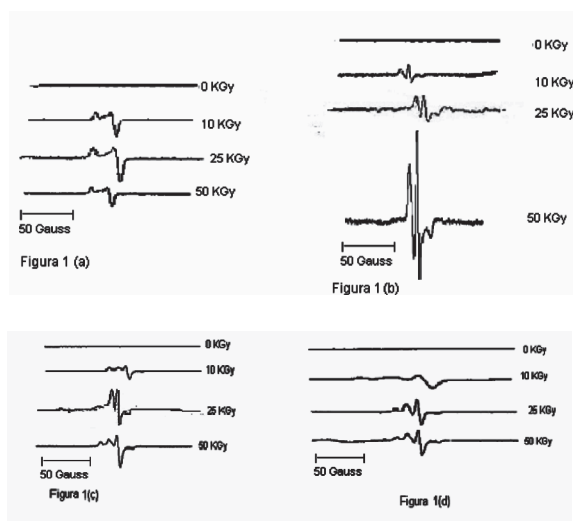


Figura 1. Espectros de RPE (a) PP con 0,1% en peso de antioxidante; (b) PS, con 0,1%, en peso de antioxidante; (c) PS/PP, 0,1% en peso de antioxidante, sin estabilizante, (d) PS/PP, 0,1% en peso de antioxidante, 30% en peso de SBS-styrolux.

es de 21×10^{-4} T, con valores promedios de g de 2,019; 2,022 a 25 KGy y 50 KGy respectivamente. Por otra parte, en la Figura 1a los espectros RPE a 10 KGy, 25 KGy y 50 KGy, para el polipropileno muestran singletes asimétricos, característicos de los radicales peróxidos que causan la degradación por ruptura de cadena del PP (6). Los tipos de radicales libres observados en la mezcla bajo estudio son similares a los mostrados por la mezcla PS/PP (80/20) con 0,1% en peso de recyclostab 811 con 7,5% de SBS, como estabilizante (2), lo cual indica que tanto el envejecimiento así como la irradiación gamma en atmósfera de oxígeno después de 4 años, inducen por un lado la formación de los radicales peróxidos producidos por la reacción de los radicales, alquilos y alilos con el oxígeno, que favorecen la formación de procesos degradativos (6), mientras que, por otra parte la reacción química entre radicales alquilos, alilos, fenilos y ciclohexadienilos entre si, favorecen los mecanismos de entrecruzamientos en la mezcla bajo estudio. Adicionalmente la presencia masiva de dobles enlaces insaturados en los segmentos

de cadenas del butadieno del compatibilizante elastomérico SBS (7), inducen a una competencia entre los mecanismos de degradación por ruptura de cadena y de entrecruzamiento, ya que las insaturaciones presentes en el styrolux, sirven como puentes de anclaje para el entrecruzamiento. A su vez la reacción de los dobles enlaces con el oxígeno, producen radicales peróxidos e hidroperóxidos, que son indicativos de procesos degradativos por depolimerización (8).

En la Tabla 1 se puede observar el comportamiento del factor de forma asimétrico K , obtenido a través del método de las tangentes (4) conjuntamente con el del ancho de línea H_{pp} , para la mezcla PS/PP con 0,1% en peso de recyclostab 811 con 30% en peso de SBS, en donde se refleja en los valores de K , un comportamiento gaussiano puro a 0 KGy ($K = 2,2$). Posteriormente a dosis mayores comprendidas entre 10 KGy y 50 KGy, se aprecia una clara tendencia hacia líneas lorentzianas ($K \geq 4$), resultado que indica el predominio de las interacciones de intercambio sobre las interacciones dipolo-dipolo magnéticas (9) en el intervalo de dosis integrales comprendidas entre 10 KGy y 50 KGy, el cual es confirmado por los valores obtenidos en el ancho de línea (H_{pp}) para esta mezcla. Este resultado difiere del obtenido en los valores de K , para la mezcla PS/PP, 0,1% wt de recyclostab 811 y 7,5% wt de SBS no envejecida, a dosis integrales entre 10 KGy y 1300 KGy, investigada por Reyes et. al 2003, en donde se observó una tendencia hacia líneas gaussianas puras, prevaleciendo las interacciones dipolares magnéticas.

En la Figura 2 se observa el comportamiento de la concentración relativa de radicales libres, %S, para la mezcla con 0,1% en peso de recyclostab 811, 30% en peso de SBS, en función de la dosis integral de irradiación D , observándose un fuerte aumento en el intervalo de dosis comprendido entre 0 KGy y 10 KGy, alcanzando un valor máximo %S= 43%; disminuyendo posteriormente en el intervalo de dosis de 10 KGy a 50 KGy a %S= 14,5%. La alta producción de radicales libres en el intervalo entre 0 KGy y 10 KGy, se explica por la presencia del butadieno en el compatibilizante SBS, que genera la aparición de los radicales alquilos, alilos y peróxidos, los cuales se recombinan posteriormente a dosis mayores a 10

Tabla 1

DOSIS (KGy)	0	10	25	50
K	2,2	5,2	4,5	4,5
Hpp (Tx 10 ⁻⁴)	0	33	16	14

KGy, donde se sucede una competencia entre los mecanismos de degradación por ruptura de cadena y de entrecruzamiento. De este análisis se concluye que el envejecimiento en combinación con la radiación gamma en atmósfera de oxígeno induce tanto a procesos degradativos motivado a la aparición de radicales peróxidos, que son de baja estabilidad y reaccionan rápidamente con el oxígeno, transformándose en carbonilos (4, 5), así como también a la formación de mecanismos de entrecruzamientos sobre esta mezcla a la dosis estudiadas, resultado que es concordante con el análisis matemático del valor de la concentración relativa de radicales, % S, en función de la dosis integral D, y que esta representada por la ecuación 1: $%S = 8D - 0,4D^2 + 0,006D^3$, que muestra un proceso complejo de tercer orden (doble bimolecular) predominando el entrecruzamiento en el rango de dosis integrales de 0 KGy a 10 KGy, y de 25 KGy a 50 KGy; mientras que el mecanismo de degradación por ruptura de cadena prevalece en el intervalo de dosis integrales comprendido de 10 KGy a 25 KGy. Del comportamiento observado se puede inferir que la irradiación y envejecimiento en atmósfera de oxígeno para la mezcla bajo estudio conduce a la formación de mecanismos de injerto diferentes entre los radicales alilos y alquilos, producidos por el PP y el butadieno, con el terpolímero en bloque SBS, y el oxígeno atmosférico. El mecanismo se inicia preferentemente por la conversión de radicales alquilos, que se encuentran en la superficie de los cristales a radicales alilos (Takamatsu and Kaibara, 1965). Los radicales alilos llevan a cabo un mecanismo de iniciación y propagación de injerto diferente al de los radicales alquilos. En la atmósfera de un monómero de injerto, los radicales alquilos atrapados en la región cristalina del polímero, migran hasta alcanzar la superficie de los cristales, reaccionando posteriormente con el monómero circundante, lo que origina la propagación de radicales libres, que aceleran las

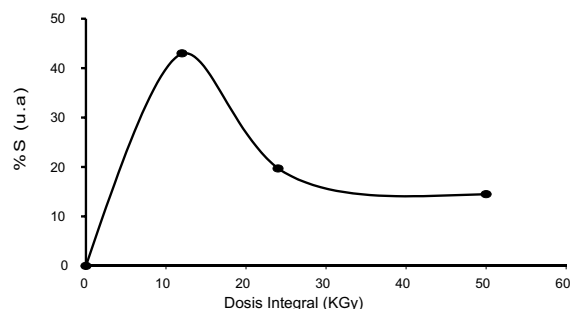


Figura 2. Variación del %S, para la mezcla PS/PP 0,1%wt antioxidante con 30% wt de styrolux con la dosis integrales utilizando PP 0,1% antioxidante a 25 KGy como patrón.

reacciones de terminación por acoplamiento, debido a que el estireno es bastante efectivo en la reducción de radicales alquilos (10, 11). Por otra parte los radicales alilos son fácilmente atacados por el oxígeno, originando radicales peróxidos e hidroperóxidos (8), que a su vez reaccionan con los monómeros del estabilizante SBS, y con los radicales alilos y alquilos de la superficie de la muestra favoreciendo las reacciones de terminación.

4. Conclusiones

- En la mezcla investigada los tipos de radicales libres observados son: alquilos, alilos, ciclohexadienilos, peróxidos y fenilos.
- Tanto el factor de forma asimétrico K, como los valores del ancho de línea Hpp, muestran el predominio de interacciones de intercambio en la mezcla investigada.

- Del análisis matemático, para la mezcla investigada, se observa que posterior a la irradiación en atmósfera de oxígeno y del envejecimiento durante 4 años, predominan los procesos de depolimerización en el intervalo de dosis integrales entre 10 y 25 KGy, mientras que para el rango de dosis de irradiación de 0 a 10 KGy, y de 25 a 50 KGy, prevalece un mecanismo de entrecruzamiento.
- No se observaron centros de color en la mezcla irradiada.
- Del estudio realizado sobre la degradación causada tanto por el envejecimiento como por la irradiación en atmósfera de oxígeno, se infiere que existen diferencias en los mecanismos de formación de injertos entre los radicales alquilos y alilos. En los radicales alquilos el mecanismo se inicia y se propaga mediante reacción química con el compatibilizante SBS, mientras que los radicales alilos inician el mecanismo debido al ataque del oxígeno al doble enlace.

Referencias Bibliográficas

1. ALBANO C., REYES J., GONZÁLEZ J., ICHAZO M., POLEO R., DAVIDSON E. **Polymer Degradation and Stability** 73: 39-45, 2001.
2. REYES J., ALBANO C., CLARO M., MORONTA D. **Radiation Physics and Chemistry** 67: 453-457, 2003.
3. SCIAMANNA R., ALBANO C., ARRIBAS G. Feasibility of the use of Polystyrene/ Polypropylene. **Antec '99**, Vol. III. New York (USA), pp. 3916-3919.
4. RÂNBY B., RABEK J.F. **ESR Spectroscopic in Polymer Research** Springer Berlin (Alemania), pp. 18, 206-207, 1977.
5. BENON H.J., BIELSKI, J., GEBICKI M. **Atlas of Spin Resonance Spectra**, Academic Press, New York (USA), pp. 492-495, 1967.
6. CHAPIRO, A. **Radiation Chemistry of Polymeric Systems**, Interscience, London (England) Vol XXV, pp. 443-445, 1962.
7. CHIEN-CHAO R., YANG W., TSAI M. **Polymer** 40: 6351-6360, 1999.
8. MINODORA L. **Physical Chemistry of Macromolecules**, Editura Universitatii din Bucuresti (Rumania), pp. 75-76, 2003.
9. CHIPARA M.I. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research** B 131: 180-187, 1997.
10. SEGUCHI T., TAMURA N. **Large Radiation Sources for Industrial Processes**. International Atomic Energy Agency, Viena (Austria), pp 353, 1969.
11. SEGUCHI T., TAMURA N. **Journal Physics Chemistry** 77: 40, 1973.
- 12.