

b)

Vac-Low PC-Std. 10 kV x 130 200 µm 006051  
TECNOPARQUE-ASTIN

Vac-Low PC-Std. 10 kV x 130 200 µm 006131  
TECNOPARQUE-ASTIN mantenimiento despues

d)

e)

# Métodos de Síntesis novedosos para Polímeros

**Revista Informador Técnico, Volumen 82 n2 - Suplemento I- 2018**

**IV Simposio de Materiales Poliméricos - 13 y 14 de Septiembre de 2018, Cali - Colombia**

## CONTENIDO

|                                                                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Metalizado de acrilonitrilo-butadieno-estireno con Cr/CrN mediante la técnica de PVD Magnetron sputtering.....</b>                                    | <b>59</b> |
| Daniela Guerrero, María F. Ramos, Isabel C. Arango                                                                                                       |           |
| <b>Mecanismo de reacción de la degradación de copolímeros de cicloolefinas en presencia de agentes prodegradantes.....</b>                               | <b>63</b> |
| Helia Bibiana León Molina, Mario Humberto Gutiérrez Villareal, Ricardo Acosta                                                                            |           |
| <b>Extrusión de polipropileno con anhídrido maléico propiciando la funcionalización en fundido con 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butilperoxi) hexano.....</b> | <b>67</b> |
| Ginna Marcela Parra Rodríguez, Angélica Vélez Saker, Leda Pernett Bolaño, Jorge Vélez Hoyos                                                              |           |

# Metalizado de acrilonitrilo-butadieno-estireno con Cr/CrN mediante la técnica de PVD Magnetron sputtering

## Acrylonitrile-butadiene-styrene metallization with Cr / CrN using the PVD technique Magnetron sputtering

**Modalidad:** Póster

Daniela Guerrero<sup>1</sup>  
María F. Ramos<sup>2</sup>  
Isabel C. Arango<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Productos GIDEMP, Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria.- ASTIN.

Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Productos GIDEMP, Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria.- ASTIN.

Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Productos GIDEMP, Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria.- ASTIN. [\\*iarango@sena.edu.co](mailto:*iarango@sena.edu.co)

### Resumen

Los metalizados a sustratos poliméricos surgen con el propósito de proteger y mejorar propiedades superficiales; donde los métodos de obtención en general son económicos, pero con coste ambiental alto por la materia prima ( $H_2CrO_4$ ) que usan y residuos generados, siendo perjudiciales para la salud. Esta investigación propone una solución mediante recubrimientos por PVD-magnetron sputtering. Se utilizó sustratos de ABS, caracterizándolos fisicoquímicamente mediante DSC y TGA. Posteriormente se depositó Cr/CrN(2.6 $\mu$ m), activando la superficie por bombardeo iónico a diferentes tiempos de activación ( $t_{act}$ ). Se evaluó las propiedades mecánicas, tribológicas y de adherencia mediante técnicas de nanoindentación, pin-on-disc y scratch, encontrando un aumento de la dureza, carga crítica de falla, resistencia al rayado y disminución de desgaste a medida que el  $t_{act}$  incrementa.

**Palabras claves:** ABS, adhesión, metalizado, Sputtering.

### Introducción

Los plásticos metalizados son usados en diferentes aplicaciones, desde empaques para dispositivos en microelectrónica hasta recubrimientos usados en industrias automotriz, aeronáutica y espacial (Grimberg, Bouaifi, Draigeñates, Soifer, y Weiss, 1994). No se requieren propiedades con altas durezas y altas resistencia al desgaste para las múltiples posibles aplicaciones (Mittal, 2013). La combinación de alta resistencia (recubrimientos duros de materiales metálicos y/o cerámicos) y baja densidad (sustrato plástico) hace nuevas oportunidades y posibilidades en aplicaciones para plásticos metalizados (Mittal, 1998). El CrN es un excelente recubrimiento por su alta dureza, alta resistencia al desgaste y a la corrosión, bajo coeficiente de fricción, estable químicamente y con un llamativo color plata (Cabrera *et al.*, 2011). Con el fin de depositar CrN en sustratos poliméricos de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), encontramos varios desafíos reportados, uno de ellos es la adhesión del recubrimiento con el sustrato: en donde puede ser superado mediante una activación de superficie (métodos químicos o físicos) y el depósito de una capa de acople que fortalecen el enlace con el sustrato polimérico (Kupfer y Wolf, 2000; Charbonnier y Romand, 2003). Otro desafío reportado es referente a la temperatura, el recubrimiento debe ser depositado a bajas temperaturas, por debajo de su transición vítrea, de modo que el sustrato polimérico no presente alteraciones como deformación o degradación. La activación de superficie puede promover diferentes mecanismos de adhesión (adhesión de tipo mecánica, química y polar) en función del método que se lleve a cabo. Por ejemplo, el galvanizado es el método más implementado, pero usa reactivos tóxicos como el  $H_2CrO_4$ , que involucra el cromo hexavalente (Cr VI), sustancia que ha sido

demostrada como generadora de diferentes tipos de cáncer y mutaciones, además de ser altamente contaminante (Kupfer, Hecht y Ostwald, 1999). Nuestra investigación propone dar una solución a este problema mediante recubrimientos por PVD (deposición física en fase vapor) específicamente con la técnica de magnetron sputtering asistida con RF, técnica que ha sido muy llamativa y estudiada últimamente. Utilizamos sustratos de material polimérico como el Acrilonitrilo-Butieno-Estireno (ABS), al cual se le realiza una caracterización fisicoquímica mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA). Posteriormente se realiza el depósito de Cr/CrN(2.6 $\mu$ m) realizando una activación de superficie por bombardeo iónico a diferentes  $t_{act}$ . Se evaluó las propiedades mecánicas, tribológicas y de adherencia mediante técnicas de nanoindentación, pin on disc y scratch, encontrando una mejora de la dureza, aumento en la carga crítica de falla, disminución de desgaste y aumento a la resistencia al rayado en la medida que el  $t_{act}$  varia de 0 min a 20 min.

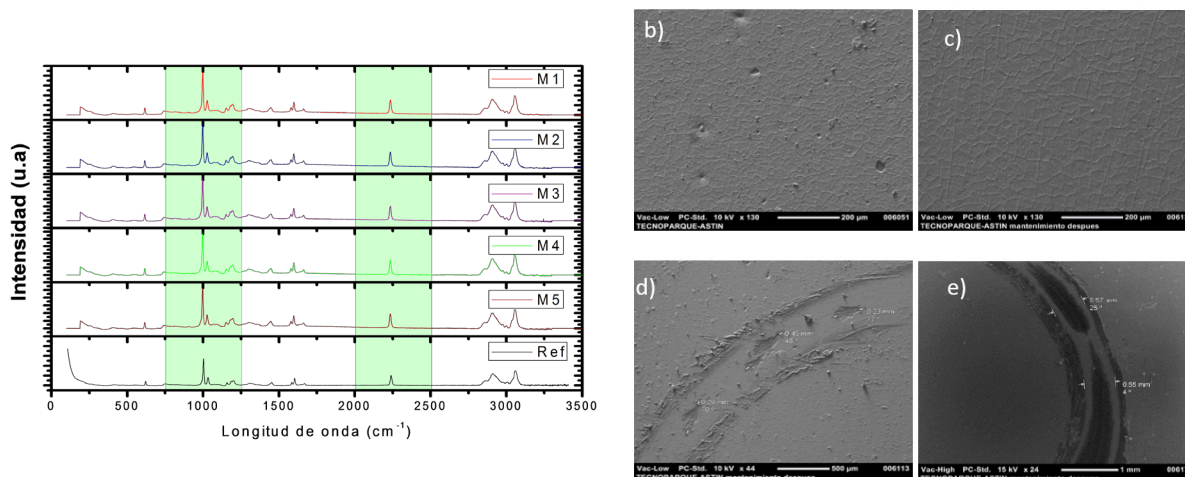
## Materiales y Métodos

Se depositaron monocapas de CrN en sustratos de ABS (70 mm \*10 mm \* 5 mm), los cuales fueron limpiados con propanol en un baño de ultrasonido durante 20min. Los recubrimientos fueron obtenidos por la técnica de magnetron sputtering asistida por RF (13,56MHz). Para este proceso se utilizó un blanco de Cr de 4" de diámetro y alta pureza (99,9 %). Los parámetros de deposición utilizados fueron: una potencia de 350W, sin aplicar temperatura al sustrato, una mezcla de gas de Ar(90 %)/N<sub>2</sub>(10 %) con una presión de trabajo de 6x10<sup>-3</sup> mbar. Con el fin de estudiar la influencia del tiempo de activación por plasma y la adhesión, previo al depósito, variamos los tiempos de activación desde 0min hasta 20 min trabajando en una atmosfera saturada de nitrógeno (25 sccm) y usando un voltaje polarización bias aplicado al sustrato de -100 V. Se realizó ensayos de espectroscopia Raman a los sustratos sometidos a los diferentes tiempos de activación. Se realizó una caracterización morfológica por AFM y SEM para determinar la rugosidad cuadrática media (RMS) y la calidad de los recubrimientos, respetivamente. Adicionalmente, se determinó la dureza de las diferentes muestras por nanoindentación. Para determinar propiedades tribológicas y adherencia se realizaron ensayos de pin-o-disc y rayado.

## Resultados y discusiones

La activación por plasma en sustratos ABS, consiste en aplicar una potencia hasta alcanzar la energía de disociación de los enlaces c-c del butadieno (monómero del ABS). Creando radicales libres que reaccionan con la atmosfera de nitrógeno formando grupos aminas y amidas. Estos grupos pueden crear enlaces más fuertes con el cromo usado como capa de acople para mejorar la adherencia. Sin embargo, en este proceso es posible degradar o dañar la estructura del polímero si la potencia aplicada es más alta que la requerida (Kaminska y Kaczmarek, 2002). Por esta razón, se realizó espectroscopia RAMAN para los diferentes tiempos de activación ( $T_{act}$ ) del sustrato ABS (Figura 1 a)). Los espectros RAMAN muestran los picos característicos para los tres componentes, una banda asociada al grupo nitrilo correspondiente del acrilonitrilo a 2238 cm<sup>-1</sup>, el anillo aromático del componente estireno a 1603, 1584 y 1003 cm<sup>-1</sup>, y el doble enlace del butadieno a 1667cm<sup>-1</sup>, similar a lo reportado por otros autores (Lobo y Bonilla, 2003). En los espectros no se evidencia daños asociados al proceso descrito.

En la figura 1 b) y c), se observa micrografías SEM correspondiente a las muestras recubiertas con dos  $T_{act}$ . Estas micrografías evidencian agrietamientos en toda la superficie de las muestras, esto puede ser relacionado a la acumulación de estrés en el sustrato debido al proceso de obtención del mismo (proceso de inyección) y la baja energía superficial del ABS. Sin embargo, cuando se incrementa el  $T_{act}$  es posible observar como decrece la porosidad, aglomeraciones y defectos superficiales, aunque las grietas continúan. Fue posible determinar el espesor mediante SEM transversal de las muestras,  $t=2,6 \mu$ m. Para estudiar la adherencia de los recubrimientos de CrN en sustratos de ABS y el efecto del  $T_{act}$  se desarrollaron ensayos de pin on disc usando un pin de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un radio de 4mm con una carga de 5N y una distancia total de recorrido de 1000 m. En la figura 1 c) y d), se muestra las micrografías de las muestras ensayadas por pin on disc. En estas es posible evidenciar material particulado (debris) sobre la superficie, debido a la abrasión generada entre el pin (material duro) y la muestra durante el ensayo. Adicionalmente, es posible apreciar cuando decrece el ancho de camino con el aumento del  $T_{act}$  desde 0,78 mm hasta 0,56 mm, representado hasta un 28 % menos de desgaste y mejora en la adherencia con el tratamiento.



**Figura 1. (a)** Espectro RAMAN para cada muestra a los diferentes  $T_{act}$ . **(b)** Imágenes SEM para  $T_{act}=0$  min **(c)** y  $T_{act}=20$  min **(d)** Imágenes SEM de la huella de desgaste generada en el ensayo de pin on disc para los  $T_{act}=0$  min **(e)** y  $T_{act}=20$  min.

**Fuente:** Los autores

## Conclusiones

La deposición de recubrimientos mediante la técnica PVD magnetron sputtering es una potente alternativa para modificación superficial (metalizado) de materiales poliméricos. Fue posible probar el efecto del  $t_{act}$  de superficie mediante bombardeo iónico en el desempeño final de los recubrimientos de CrN en polímeros ABS. Para todos los  $t_{act}$  de superficie, los recubrimientos de CrN presentan agrietamiento e incluso otros defectos superficiales (poros y clusters). Sin embargo, cuando se incrementa el  $t_{act}$  (0 min -20 min) la película empieza a ser más uniforme y densa, disminuyendo estos defectos superficiales alrededor de un 50 %. Se encuentra que uno de los parámetros que influye drásticamente en las propiedades de estos recubrimientos es el tiempo expuesto al voltaje de polarización negativo r.f. aplicado al sustrato. El resultado obtenido nos dice que el tiempo más apropiado de voltaje de polarización de -100 V es de 20 min donde nos produce capas con mejores propiedades mecánicas. De los análisis de las pruebas mecánicas y tribológicas de los recubrimientos obtenidos a los diferentes  $t_{act}$ , por técnicas de nanoindentación, pin on disc, rayado, encontramos, un incremento de la dureza, aumento a la resistencia al rayado en la medida en que el  $t_{act}$  varía de 0 min a 20 min. Se puede evidenciar un aumento en la carga crítica de falla de los recubrimientos y disminución de desgaste a medida que se incrementa el tiempo de bombardeo iónico.

## Referencias

- Cabrera, G., Caicedo, J., Amaya, C., Yate, L., Muñoz Saldaña, J., y Prieto, P. (2011). Enhancement of mechanical and tribological properties in AISI D3 steel substrates by using a non-isostuctural CrN/AlN multilayer coating. *Materials Chemistry and Physics*, 125, 576-586. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.014>
- Charbonnier, M., y Romand, M. (2003). Polymer pretreatments for enhanced adhesion of metals deposited by the electroless process. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 23, 277-285. doi: [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(03\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00045-9)
- Grimberg, I., Bouaifi, B., Draigeñates, U., Soifer, K., y Weiss, B. (1994). Microstructure and adhesion mechanisms of TiN coatings on metallized acrylonitrile-butadiene-styrene. *Surface and Coatings Technology*, 68, 166-175. doi: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)90155-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)90155-4)



- Kaminska, A., y Kaczmarek, H. K. (2002). The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. *European Polymer Journal*, 38, 1915-1919. doi: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00059-9)
- Kupfer, H., y Wolf, G. (2000). Plasma and ion beam assisted metallization of polymers and their application. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 166, 722-731. doi: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)01192-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)01192-1)
- Kupfer, H., Hecht, G., y Ostwald, R. (1999). Ecologically important metallization processes for high-performance polymers. *Surface and Coatings Technology*, 112, 379-383. doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00782-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00782-8)
- Lobo, H., y Bonilla, J. V. (2003). *Handbook of plastics analysis* (Vol. 68). CRC Press. doi: <https://doi.org/10.1201/9780203911983>
- Mittal, K. L. (1998). *Metallized Plastics 5&6: Fundamental and Applied Aspects*. Utrecht: VSP. doi: <https://doi.org/10.1201/b11958>
- Mittal, K. L. (2013). *Metallized plastics 2: fundamentals and applied aspects*. New York: Springer Science & Business Media.

# Mecanismo de reacción de la degradación de copolímeros de cicloolefinas en presencia de agentes prodegradantes

## Mechanism of reaction of the degradation of cycloolefin copolymers in the presence of prodegradantes agents

**Modalidad:** Póster

Helia Bibiana León Molina<sup>1</sup>  
Mario Humberto Gutiérrez Villareal<sup>2</sup>  
Ricardo Acosta<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidad ECCI, grupo de investigación, Cra 19 N° 49 -20, Bogotá, Colombia. [hleonm@ecci.edu.co](mailto:hleonm@ecci.edu.co)

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Boulevard Enrique Reyna N° 140 Colonia San José de los Cerritos. C.P.25294, Saltillo, México.

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Boulevard Enrique Reyna N° 140 Colonia San José de los Cerritos. C.P.25294, Saltillo, México.

### Resumen

Se estudió la degradación de copolímeros de etileno norborneno en presencia de agentes prodegradantes. Se empleó la técnica de termogravimetría - cromatografía de gases/ espectroscopía de masas (TGA-GC/MS) complementada con espectroscopía de infrarrojo (IR) y se encontró que los datos arrojados por el análisis de TGA – GC/MS sugirieron que los productos evolutivos de la reacción de termo oxidación son fundamentalmente compuestos de 5 a 8 carbonos de tipo alquenos u oxigenados, mientras que el FTIR mostró que durante el proceso degradativo se forman cetonas, aldehídos, alcoholes, ácidos carboxílicos y éteres. Aunque se demostró que la presencia de agentes prodegradantes facilita la reacción de degradación, los copolímeros en presencia de agentes prodegradantes, no evidencian biodegradabilidad

**Palabras claves:** Copolímeros de cicloolefinas, mecanismo de reacción, agentes prodegradantes, TGA-GC-MS..

### Introducción

Los copolímeros de cicloolefinas (COC) son materiales amorfos basados en olefinas lineales y olefinas cíclicas. Debido a la presencia de grupos voluminosos en la cadena principal, se obtienen materiales que no poseen orden molecular, son translúcidos, rígidos, con altas temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), mayor resistencia térmica y mecánica, bajas contracciones, baja absorción de humedad y baja birrefringencia. Estos materiales han encontrado diversas aplicaciones tecnológicas, sin embargo, su baja absorción de humedad y excelentes propiedades ópticas, los hacen una interesante opción como materiales de empaque, por lo que es de interés estudiar su comportamiento degradativo (Shin, Park, Liu, y He, 2005).

### Degradabilidad de Polímeros

Es conocido que los materiales poliméricos sintéticos con cadenas alifáticas saturadas, que no poseen heteroátomos como el oxígeno o grupos funcionales como hidroxilos o ácidos, no se consideran materiales biodegradables, es decir, que su descomposición en condiciones ambientales requiere largos tiempos de degradación (Ammala *et al.*, 2011). Como solución se ha probado la introducción de grupos funcionales oxigenados en las cadenas poliméricas, o la adición de agentes oxidantes que aceleren el proceso de degradación (Ammala *et al.*, 2011; Roy, Surekha, Rajagopal, y Choudhary, 2007; Roy, Surekha, Raman, y Rajagopal, 2009). El presente trabajo tiene como objetivo proponer el mecanismo de reacción de la degradación de copolímeros etileno – norborneno y relacionarlo con el comportamiento observado durante el seguimiento realizado a la termoxidación.



## Materiales y Métodos

Se emplearon dos grados comerciales de copolímeros etileno norborneno, fabricados por Advanced Polymers GmbH bajo el nombre comercial Topas, con diferencia en el porcentaje de unidades cíclicas que contiene cada uno en la cadena principal, siendo este contenido de 55 % mol (A) y 38 % mol (B). Como agentes prodegradantes se emplearon estearato de hierro (F) y estearato de manganeso (M), fabricados por Santa Cruz Biotechnology, Inc.

Se extruyeron películas de los copolímeros puros y formulados de  $50 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$  de espesor. Para esto se empleó un extrusor mono husillo KILLION modelo KTS-100. Las formulaciones obtenidas se reportan la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición de las películas COC - prodegradante empleadas en estudio. Contenido de norborneno en la cadena principal de la resina base (N), tipo de prodegradante (P), contenido de prodegradante (C).

| Formulación | N (%mol) | P                      | C (% m/m) |
|-------------|----------|------------------------|-----------|
| A           | 55       | -                      | -         |
| AF2         | 55       | Estearato de hierro    | 0,5       |
| AM2         | 55       | Estearato de manganeso | 0,5       |
| B           | 38       | -                      | -         |
| BF2         | 38       | Estearato de hierro    | 0,5       |
| BM2         | 38       | Estearato de manganeso | 0,5       |

Fuente: Los autores

## Determinación del Mecanismo de Reacción

Con la finalidad de proponer las posibles reacciones de termo oxidación de los copolímeros etileno norborneno puros y en presencia de agentes prodegradantes, se realizaron ensayos de TGA-GC/MS y FTIR. Durante el TGA-GC/MS, el polímero fue sometido a calentamiento desde 0 a 600 °C, en presencia de 2 % de oxígeno, obteniendo información acerca de los productos de descomposición de la degradación una vez que comienza la pérdida de peso de la muestra. En cuanto al FTIR, las muestras se calentaron de 50 °C a 550 °C extrayendo muestras cada 25 °C a las que se les realizó el ensayo. Así se obtuvo información de los grupos funcionales que se forman antes del inicio de la descomposición y de lo que permanece en la muestra una vez ha comenzado la pérdida de peso a través de la liberación de volátiles.

## Resultados y discusiones

La tabla 2 muestra los productos más probables de la degradación de acuerdo con la comparación de los espectros de masas con la base de datos NIST.

**Tabla 2.** Compuestos identificados en los espectros de masas de B, BF2 y BM2, a través de la biblioteca NIST.

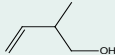
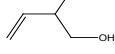
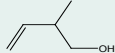
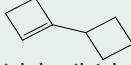
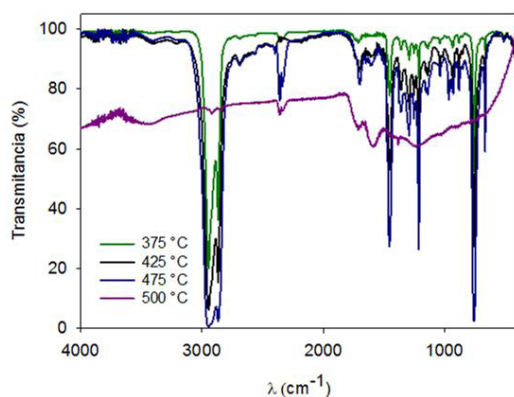
| Muestra | R.T. en TIC (min) | Temperatura en TGA (°C) | Compuesto Identificado | Estructura Química                                                                  |                                                                                     |
|---------|-------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| B       | 77,263            | 397                     | 1,3-ciclopentadieno    |  |                                                                                     |
|         | 86,237            | 442                     | 2-metil-3-buten-1-ol   |                                                                                     |  |
|         | 86,266            | 442                     | Ciclopenteno           | 1,3 Ciclopentadieno                                                                 | 2-metil-3-buten-1-ol                                                                |
|         | 86,335            | 442                     | 1,3-ciclohexadieno     |  |  |
|         | 86,715            | 442                     | 1,3-ciclohexadieno     | Ciclopenteno                                                                        | 1,3 ciclohexadieno                                                                  |
| BF2     | 81,266            | 416                     | 1,3-ciclohexadieno     |  |  |
|         | 86,231            | 442                     | 2-metil-3-buten-1-ol   | 1,3 Ciclopentadieno                                                                 | 2-metil-3-buten-1-ol                                                                |
|         | 86,269            | 442                     | Ciclopenteno           |  |  |
|         | 86,338            | 442                     | 1,3-ciclohexadieno     | Ciclopenteno                                                                        | 1,3 ciclohexadieno                                                                  |
|         | 86,718            | 442                     | 1,3-ciclohexadieno     |                                                                                     |                                                                                     |
| BM2     | 81,263            | 416                     | 1,3-ciclopentadieno    |  |  |
|         | 86,231            | 441                     | 2-metil-3-buten-1-ol   | 1,3 Ciclopentadieno                                                                 | 2-metil-3-buten-1-ol                                                                |
|         | 86,266            | 441                     | Ciclopenteno           |  |  |
|         | 86,338            | 441                     | Ciclobutilciclobuteno  | Ciclopenteno                                                                        | 1-ciclobutilciclobuteno                                                             |
|         | 90,274            | 461                     | Exo-Norborneol         |  |  |

Tabla 2. Compuestos identificados en los espectros de masas de B, BF2 y BM2, a través de la biblioteca NIST. La Figura 1 muestra los espectros IR de la formulación AM2. Se observa la banda en la zona de los carbonilos, ubicada en  $1715\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente con el estiramiento de los enlaces C=O. Esta banda crece durante todo el seguimiento, indicando la formación de enlaces C=O, como producto del proceso termo oxidativo. La banda ubicada en  $1456\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente con la flexión del enlace C-H (Ali *et al.*, 2016), se mantiene hasta los  $475\text{ °C}$ , sin embargo, a los  $500\text{ °C}$  es posible notar que prácticamente desaparece, así como las bandas alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes con el estiramiento del enlace C-H (Miwa, Kikuchi, Ohtake, y Tanaka, 2011). Esto puede indicar la ruptura de la cadena debido al progreso de la termo oxidación, en la que se da la transformación de unos grupos funcionales en otros, y la generación de productos volátiles de bajo peso molecular. Este fenómeno fue observado previamente (Dixit, Dixit, y Verma, 2016), para la termo oxidación de desechos de PE mezclados con fibras naturales de yute.



**Figura1.** Espectros IR de la formulación AM2, sometida a las temperaturas de descomposición.  
**Fuente:** Los autores



## Conclusiones

La reacción de termo oxidación ocurre vía radicales libres a través de la escisión molecular y el entrecruzamiento, simultáneamente, en al menos tres etapas.

El TGA-GC/MS permitió concluir que los productos evolutivos de la termo oxidación son moléculas carbonadas de 5 a 8 carbonos, de tipo alquenos y oxigenados.

Los grupos funcionales que se forman durante la termo oxidación son: aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, alcoholes y ésteres.

## Referencias

- Ali, S. S., Qazi, I. A., Arshad, M., Khan, Z., Voice, T. C., y Mehmood, C. T. (2016). Photocatalytic degradation of low density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 5, 44-53. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2016.01.001>
- Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., . . . Leong, K. H. (2011). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 36(8), 1015-1049. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>
- Dixit, S., Dixit, G., & Verma, V. (2016). Thermal degradation of polyethylene waste and jute fiber in oxidative environment and recovery of oil containing phytol and free fatty acids. *Fuel*, 179, 368-375. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.004>
- Miwa, S., Kikuchi, T., Ohtake, Y., y Tanaka, K. (2011). Surface degradation of poly(ethylene-co-propylene-co-5-ethylidene-2-norbornene) terpolymer by ozone in water. *Polymer Degradation and Stability*, 96(8), 1503-1507. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.001>
- Roy, P. K., Surekha, P., Rajagopal, C., y Choudhary, V. (2007). Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant. *Express Polym. Lett*, 1(4), 208-216.
- Roy, P. K., Surekha, P., Raman, R., y Rajagopal, C. (2009). Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, 94(7), 1033-1039. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.025>
- Shin, J., Park, J. Y., Liu, C., y He, J. (2005). Chemical Structure and Physical Properties of Cyclic Olefin Copolymers (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 77(5), 14.

# Extrusión de polipropileno con anhídrido maléico propiciando la funcionalización en fundido con 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butilperoxi) hexano

## Extrusion polypropylene with maleic anhydride propitiating the melt functionalization with 2,5-dimethyl-2,5-di (tert-butylperoxy) hexane

**Modalidad:** Comunicación oral

Ginna Marcela Parra Rodríguez<sup>1</sup>

Angélica Vélez Saker<sup>2</sup>

Leda Pernet Bolaño<sup>3</sup>

Jorge Vélez Hoyos<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidad del Atlántico, Catálisis heterogénea, Km 7 vía Puerto, Barranquilla, Colombia. [gmparra@mail.uniatlantico.edu.co](mailto:gmparra@mail.uniatlantico.edu.co)

<sup>2</sup> Universidad del Atlántico, Catálisis heterogénea, Km 7 vía Puerto, Barranquilla, Colombia. [avelezs@mail.uniatlantico.edu.co](mailto:avelezs@mail.uniatlantico.edu.co)

<sup>3</sup> Universidad del Atlántico, Catálisis heterogénea, Km 7 vía Puerto, Barranquilla, Colombia. [ledapernett@mail.uniatlantico.edu.co](mailto:ledapernett@mail.uniatlantico.edu.co)

<sup>4</sup> ESENTTIA, Departamento I&D, Zona ind. Mamonal, Kilómetro 8, Cartagena, Colombia. [jorvel@jorgevelez.co](mailto:jorvel@jorgevelez.co)

### Resumen

Para mejorar las propiedades de las poliolefinas se implementó la funcionalización. El presente trabajo procesó polipropileno con anhídrido maléico como agente compatibilizante utilizando una extrusora convencional. Se caracterizó la muestra con análisis de FTIR, evidenciando presencia de grupos carbonilos en la matriz polimérica, e índice de fluidez, indicando que el material reprocesado tuvo mayor grado de injerto cambiando de MFI 153 a 142 g/10 min. Se procesó Masterbatch con fibra de vidrio, al 3, 6 y 9 %, de PP-AM. Las pruebas mecánicas demostraron el aumento de resistencia al impacto, tensión y elongación máxima a la cedencia un 4,6 %. La prueba del módulo de Young y 1 % secante incrementó el módulo elástico un 9,3 %. La espectrofotometría corroboró un bajo índice de amarillamiento.

**Palabras claves:** Polipropileno, anhídrido maléico, peróxido, funcionalización, extrusora y modificación.

### Introducción

La no polaridad de las poliolefinas da como resultado una excelente resistencia química, aunque también representa una desventaja en aplicaciones que requieren afinidad y adhesión entre estas y moléculas polares (Diop y Torkelson, 2013). Se ha usado la funcionalización como un método de modificación para potencializar diferentes tipos de polímeros termoplásticos. Este método consiste en la inserción de grupos funcionales vía radicales libres usando un peróxido como iniciador (Guzmán y Murillo, 2014). La inserción se da con la reacción entre el polímero y un monómero vinílico, como lo es el anhídrido maléico, el cual es uno de los más utilizados a nivel mundial (QYResearch Maleic anhydride grafted compatibilizer Research Center, 2014) debido a que es un poderoso receptor de electrones, capaz de formar injertos en la cadena polimérica (Rosestela, 1999). La modificación química cobra gran importancia, ya que resulta ser una forma rápida y económica de sintetizar polímeros con las propiedades deseadas. Es por esto que realizar este tipo de procesamientos en extrusoras monohusillo no diseñadas para procesos de alta mezcla, se convierte en un atractivo para la industria al existir la posibilidad de producir este injerto a gran escala con equipos usualmente utilizados en producción de composites.

## Materiales y Métodos

### Materiales

Polipropileno homopolímero con índice de fluidez 3.0 (g/10min) así como el paquete de aditivos estabilizadores estándar, el peróxido en estado líquido usado, 2,5-dimetil- 2,5di(terc-butilperoxi)hexano (DHBP) y el Polybond 7200 (Muestra A), material usado para hacer la comparación del proceso metodológico. Fibra de vidrio usada como relleno para el proceso de obtención del Masterbatch en la caracterización del material.

### Método

Se homogenizó resina de polipropileno con los aditivos estabilizadores, peróxido y anhídrido maleico en un mixer. El material obtenido se alimentó a la tolva, sometiéndose a un proceso de fundición en la extrusora monohusillo durante 5 minutos, con una temperatura 200-230-220 °C a lo largo de las zonas de la extrusora y a una velocidad de 202 rpm. Se realizó un proceso de molienda (Muestra B). Se alimentó nuevamente a la tolva de la extrusora (Muestra C) material proveniente de la primera extrusión con las mismas condiciones. Se pesaron las cantidades de resina, fibra de vidrio y polipropileno funcionalizado con anhídrido maléico para la obtención del Masterbatch. Cada muestra se extruyó a las condiciones aplicadas en las extrusiones anteriores. Se procedió a realizar un proceso de dilución utilizando polipropileno homopolímero en el Masterbatch obtenido en la etapa anterior. Se caracterizó la muestra obtenida.

## Resultados y discusiones

### Análisis FTIR

La figura 1 muestra la comparación entre los espectros. De acuerdo a la literatura reportada para los espectros de transmitancia de este tipo de moléculas la banda de 1.860 cm<sup>-1</sup> se manifiesta debido a la acción de los grupos carbonílicos (Gallego, López, y Gartner, 2006; Chongprakobkit, Opaprakasit, y Chuayjuljit, 2007). La banda de 1.780 cm<sup>-1</sup> es característica de los grupos carbonílicos para el anhídrido injertado como un anillo (Gartner, Suárez, y López, 2008). La banda de 1.710 cm<sup>-1</sup> corresponde a los grupos carboxílicos extendidos sobre la cadena polimérica insertándose en forma de ácido (Hoyos, Fina, Carniato, Prato, y Monticelli, 2011).

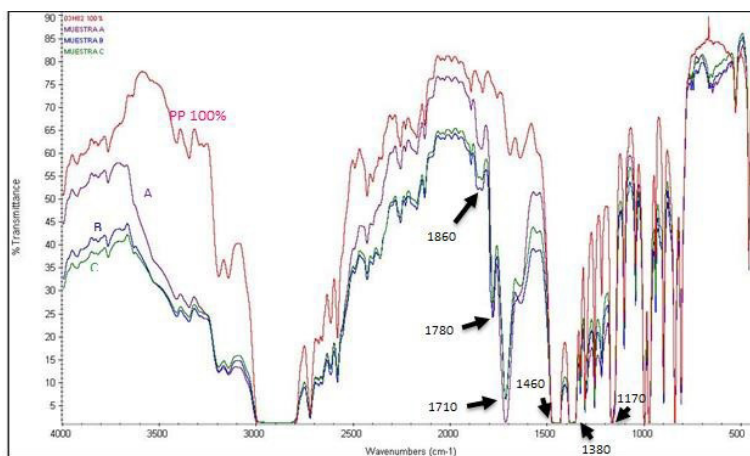
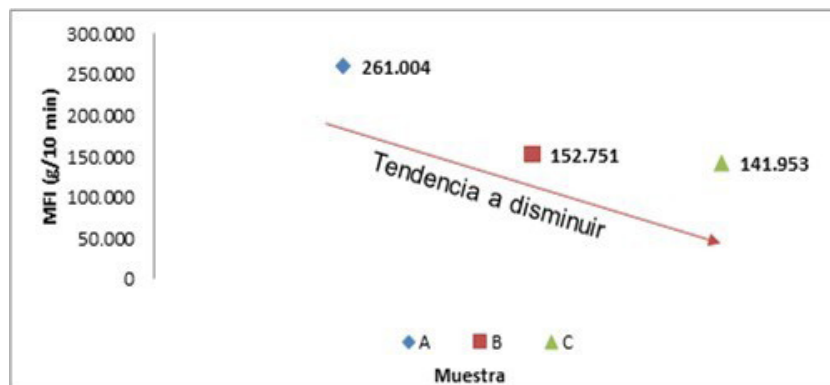


Figura 1. Espectros FTIR para cada muestra obtenida.

Fuente: Los autores.

## Análisis MFI

La figura 2 muestra la comparación entre los índices de fluidez para el Polybond 7200 (Muestra A), el polipropileno obtenido en la primera extrusión (Muestra B) y el polipropileno re-extruido (Muestra C) donde se observa una disminución del índice de fluidez en la muestra C, lo que indica que esta posee una mayor viscosidad.

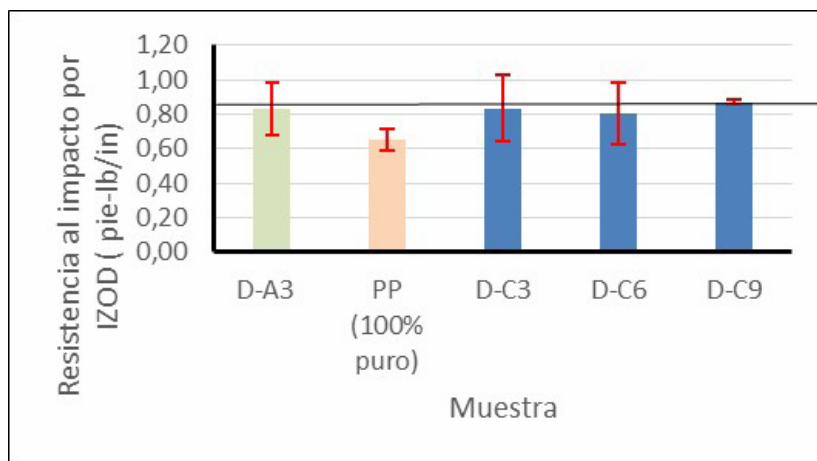


**Figura 2.** Resultados de índices de fluidez de las muestras estudiadas.

**Fuente:** Los autores

## Resistencia al impacto

En la figura 3 se muestra la media de la energía absorbida para cada muestra y se evidencia que al aumentar la cantidad de polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico al Masterbatch, aumentó la resistencia al impacto.

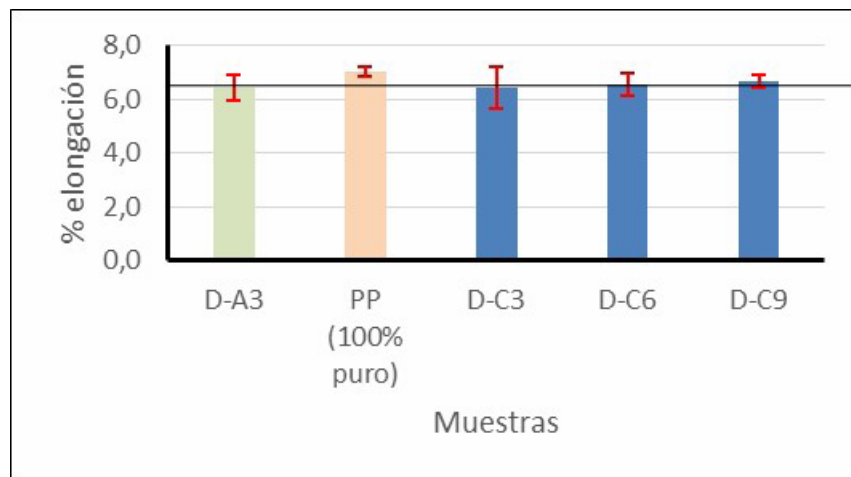


**Figura 3.** Variación de la resistencia al impacto de acuerdo al porcentaje de polipropileno funcionalizado.

**Fuente:** Los autores

## Elongación máxima a la cedencia

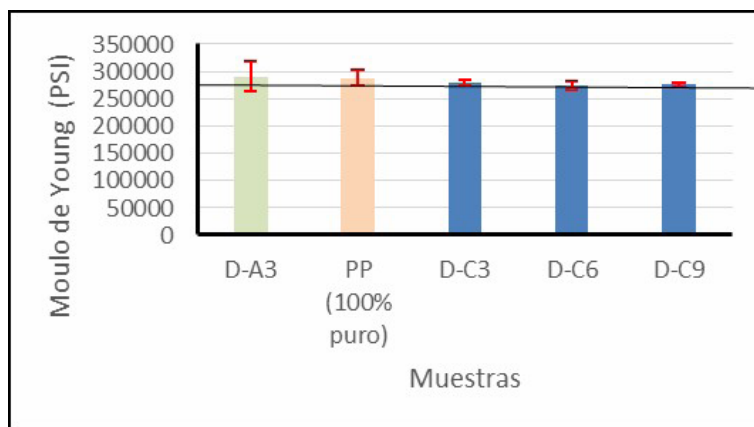
La figura 4 se evidencia que a mayor resistencia a la tensión menor elongación, dicho comportamiento propio del material se puede observar en la tendencia creciente al aumento de la elongación para las muestras con PP-AM laboratorio (D-C3, D-C6, D-C9).



**Figura 4.** Variación de la elongación máxima a la cedencia de acuerdo al porcentaje de polipropileno funcionalizado.  
**Fuente:** Los autores

### Módulo de elasticidad o módulo de Young

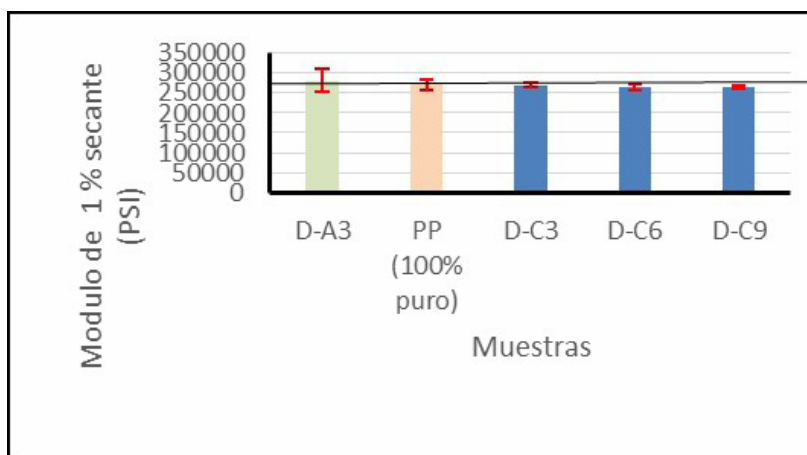
En la figura 5 se puede observar que los resultados del módulo de Young entre una muestra y otra son estadísticamente iguales, es decir, presentan una distribución normal.



**Figura 5.** Variación del módulo de Young de acuerdo al porcentaje de polipropileno funcionalizado.  
**Fuente:** Los autores.

### Módulo de flexión 1% secante

La figura 6 evidencia que los resultados entre las muestras analizadas son estadísticamente iguales lo que proporciona confiabilidad en las propiedades del material sintetizado en este estudio.



**Figura 6.** Variación del módulo de flexión 1 % secante de acuerdo al porcentaje de polipropileno funcionalizado.  
**Fuente:** Los autores.

### Índice de amarillamiento

En la figura 7, la cual representa el modelo de color CIELAB, se puede observar que a medida que se aumentó el porcentaje de anhídrido maléico en las muestras, se obtuvo una tendencia a la zona de color  $-b^*$ .



**Figura 7.** Representación del modelo de color CIELAB ( $L^*a^*b^*$ ) para cada muestra estudiada.  
**Fuente:** Los autores.

### Conclusiones

1. Es posible desarrollar la funcionalización de polipropileno con anhídrido maléico en una extrusora convencional bajo parámetros como los establecidos en este estudio.
2. Reprocesar el material sintetizado de PP-AM, disminuyó levemente en valor de MFI 153 A MFI 142 g/10 min y por ende aumentó el peso molecular y la viscosidad del producto.
3. Al aumentar el porcentaje de PP-AM a 3 %, 6 % y 9 % en un masterbatch con fibra de vidrio, aumentó la propiedad de resistencia al impacto en el compuesto final hasta en un 4,6 %.



4. El agente compatibilizante aumentó la tensión y a su vez la rigidez del material, así como disminuyó su elongación, hasta en un 9,3 % comparado con las muestras sin dicho agente.

## Referencias

- Chongprakobkit, S., Opaprakasit, M., y Chuayjuljit, S (2007). Use of PP-g-M Prepared by Solution Process as Compatibilizer in Polypropylene/Polyamide 6 Blends. *Journal of Metals, Materials and Minerals.*, 17(1), 9-16.
- Diop, M. F., y Torkelson, J. M. (2013). Maleic anhydride functionalization of polypropylene with suppressed molecular weight reduction via solid-state shear pulverization. *Polymer*, 54(16), 4143-4154. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.003>
- Gallego, K., López, B. L., y Gartner, C. (2006). Estudio de mezclas de polímeros reciclados para el mejoramiento de sus propiedades. *Revista Facultad de Ingeniería*, 37, 59-70.
- Gartner, C., Suárez, M., y López, B. L. (2008). Grafting of maleic anhydride on polypropylene and its effect on blending with poly (ethylene terephthalate). *Polymer Engineering & Science*, 48(10), 1910-1916. doi: <https://doi.org/10.1002/pen.21106>
- Guzmán, M., y Murillo, E. A. (2014). Funcionalización de polietileno de baja densidad con anhídrido maleico en estado fundido. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 24(2), 162-169. doi: <https://doi.org/10.4322/polimeros.2014.034>
- Hoyos, M., Fina, A., Carniato, F., Prato, M., y Monticelli, O. (2011). Novel hybrid systems based on poly (propylene-g-maleic anhydride) and Ti-POSS by direct reactive blending. *Polymer degradation and stability*, 96(10), 1793-1798. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.07.018>
- QYResearch Maleic anhydride grafted compatibilizer Research Center. (2014). *Market Research Report on Global and China Maleic anhydride grafted compatibilizer Industry*. China.
- Rosestela Perea, B. (1999). *Modificación de diferenetes polietilenos mediante extrusión reactiva*. (Trabajo de Ascenso para optar a la Categoría de Profesor Asociado), UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR, Sartenej.