

3
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION DE SISTEMAS
RETICULADOS A BASE DE
POLIPROPILENO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A I
R E N E A N T A Ñ O L O P E Z



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D.F.

1993



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INDICE	1
INTRODUCCION	6
OBJETIVOS	9
ANTECEDENTES	11
Producción Industrial de Polipropileno	13
Estructura y Propiedades	14
Aplicaciones	18
Reactividad Química	19
Degradación	21
Degradación Térmica	21
Degradación Fotoquímica	22
Estabilización	23
Reticulación	26
Reticulación Química con Peróxidos	26
Reticulación de Copolímeros del PP	29
Reticulación por Irradiación	31
Reticulación Química con Reactivos Polifuncionales	31

EXPERIMENTAL	35
Reactivos y Equipo	35
Procedimiento	36
Preparación de Bismaleimidas	36
Reticulación en solución	37
Reticulación en fase heterogénea	37
Determinación de % de reticulado	38
Caracterización espectroscópica	39
Caracterización térmica	39
RESULTADOS Y DISCUSION	41
Reticulación en Solución	41
Reticulación de Polipropileno sin Bismaleimida	41
Reticulación de Polipropileno con Bismaleimida	47
Reticulación en Fase Heterogénea	54
Estudio de Variables de la Reacción	60
Variación de la Cantidad de Peróxido	60
Variación de la Cantidad de Agente Reticulante	65
Influencia de la Naturaleza del Agente Reticulante	68
CONCLUSIONES	72

INDICE	3
<hr/>	
APENDICE	74
Caracterización Espectroscópica por Infrarrojo de Bismaleimidodifenilmetano . . .	75
Caracterización Espectroscópica por Infrarrojo de Bismaleimidodifenileter	76
Caracterización Espectroscópica por Infrarrojo de Bismaleimidodisulfodianilina	77
Caracterización Espectroscópica por Infrarrojo de m-Fenilbismaleimida	78
 BIBLIOGRAFIA	 80

INTRODUCCION

El polipropileno (PP) es un polímero sintético termoplástico de enorme importancia industrial gracias a las notables propiedades físicas y químicas que presenta. Su alta temperatura de fusión y su resistencia al ataque de agentes químicos le confieren gran versatilidad, lo que hace posible su aplicación en una amplia variedad de artículos.

El interés por mejorar algunas características del PP para su uso en aplicaciones específicas ha propiciado en años recientes la aparición de trabajos dedicados al estudio de su reticulación y a los factores que la afectan; principalmente a la reticulación por radicales libres.

La reticulación es una de las reacciones más importantes que se da entre moléculas poliméricas y que consiste básicamente en el entrecruzamiento de las cadenas moleculares de un polímero por formación de enlaces covalentes. Tales uniones covalentes dan origen a una molécula gigante con una estructura de red tridimensional que genera un cambio sensible en las propiedades del polímero.

La reticulación provoca que el polímero se vuelva insoluble en todo disolvente, pero adquiere la capacidad (dependiendo del grado de entrecruzamiento) de hincharse en un buen disolvente, formando un gel.

Los polímeros denominados termofijos se encuentran tan altamente reticulados que no pueden hincharse en ningún disolvente. Por obvias razones siempre conservan la forma de los moldes en que fueron producidos.

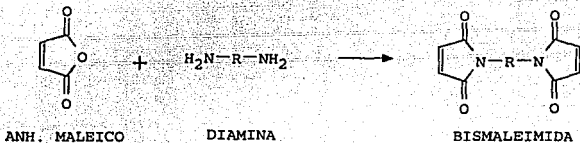
Si se quiere obtener un material flexible, el número de enlaces intermoleculares debe ser suficiente como para mantener a las cadenas poliméricas originales en una estructura de red, pero deber conservarse una longitud suficientemente grande de cadena molecular entre cada punto de reticulación. Al someterlos a esfuerzos estos materiales se deforman, pero una vez liberados de tal esfuerzo tienden a recuperar su estado inicial.

En forma típica, un polímero termoplástico reticulado no funde ni se vuelve un líquido viscoso a altas temperaturas; en lugar de esto, adquiere características de un sólido elástico. En general los polímeros reticulados poseen mejores propiedades mecánicas y térmicas que los polímeros sin reticular de los cuales provienen.

El ejemplo más común de un proceso de reticulación es la vulcanización del hule, llevada a cabo por intervención del azufre en la formación de puentes intermoleculares.

Un tipo de compuestos polifuncionales que se presentan como candidatos idóneos para ser utilizados como agentes reticulantes del PP son las "bismaleimidias", producto de

la reacción del anhídrido maléico con diaminas y que presentan dos dobles enlaces susceptibles de reaccionar vía radicales libres.



Es conocida la alta estabilidad de la estructura química en estos compuestos, por lo que en principio pueden funcionar como puentes de entrecruzamiento muy fuertes. Esto permitiría la obtención de mejores sistemas reticulados.

Además, debido a sus propiedades térmicas, las bismaleimidas pueden soportar las condiciones normales de procesado de polipropileno (temperaturas cercanas a $200^{\circ}C$); característica muy conveniente para su aplicación en este sistema.

OBJETIVOS

En este contexto, el presente trabajo de tesis se ha desarrollado con el propósito de generar el conocimiento básico acerca de la reticulación del polipropileno, utilizando bismaleimidas como agentes reticulantes.

Este documento recoge la evaluación experimental del desempeño de diferentes bismaleimidas en condiciones específicas de reticulación y el efecto de algunas variables importantes en el producto de reacción y en la reacción misma.

Se pretende con ello establecer un estudio introductorio de la reticulación del polipropileno, a fin de originar las bases experimentales que permitan el desarrollo de sistemas aislantes eficientes a partir de este tipo de materiales.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

Hasta antes de los años cincuenta sólo se había obtenido polipropileno de alto peso molecular en bajo rendimiento; mediante la polimerización por radicales libres o con catalizadores catiónicos del tipo Friedel-Craft. Sin embargo estos polímeros siempre resultaban amorfos por efecto del acomodo entre cadenas y de las varias posibilidades de reacción del monómero (Fig 2).

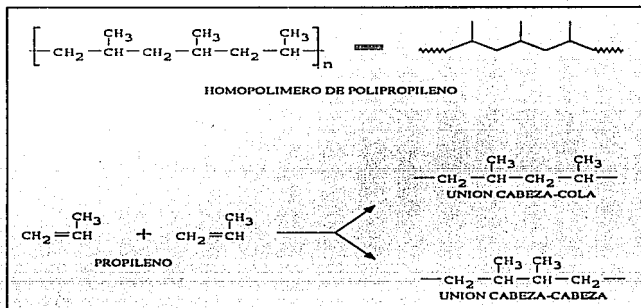


FIG 2. Estructura del homopolímero de Polipropileno y algunas posibilidades de reacción del monómero.

En 1954 Natta y sus colaboradores obtienen con buenos rendimientos polímeros de punto de fusión elevado, alta cristalinidad y alto peso molecular; utilizando el catalizador desarrollado por Ziegler para la polimerización del polietileno.

Este catalizador fue preparado por la reacción entre compuestos de metales de transición (como $TiCl_4$) y organometálicos de metales de los grupos I, II y III de la tabla periódica (p. ej. alquilo de aluminio). Su empleo en la polimerización a baja presión del etileno tuvo bastante éxito.

Al aplicarlo en la polimerización del polipropileno Natta encontró que los catalizadores preparados de triálquil aluminio y tetrácluro de Titanio daban buenos rendimientos del producto con un alto grado de cristalinidad.

Como consecuencia de este descubrimiento se instaló poco después la primera planta industrial para la producción de polipropileno en Ferrara, Italia. Su capacidad era de 5000 toneladas por año, aunque en el primer año únicamente se produjeron unos cuantos cientos de toneladas.

Sólo unos meses más tarde entró en operación una planta de Hércules en Estados Unidos, a la que le siguieron otras de diferentes compañías. Desde entonces el crecimiento de su producción anual ha sido grande en promedio.

Los países que desarrollaron aceleradamente la producción y el consumo de PP fueron además de Italia, Estados Unidos, Japón y Gran Bretaña.

En los años 60 la producción de Polipropileno tuvo la más rápida velocidad relativa de crecimiento de todos los polímeros del tipo adición. Para 1970 el consumo mundial de PP había ascendido a 1.3 millones de toneladas, es decir, un poco más del 16% del

consumo de poliolefinas y alrededor del 4% del consumo total de los plásticos. Entre 1974 y 1985 al aumento de su consumo fue mayor que el de toda la industria de los plásticos, creciendo a una velocidad anual del 8%.

Su desarrollo ha sido sobresaliente al entrar en competencia en muchas aplicaciones con otros plásticos mayores (Polietilenos, Poliestirenos y PVCs por ejemplo). Se ha estimado por esto que el consumo de PP seguirá creciendo más rápido que el promedio durante los próximos años.

Producción Industrial de Polipropileno

El Polipropileno es sintetizado actualmente mediante la polimerización del propileno con el catalizador de Ziegler-Natta ya mencionado. Esta reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo aniónico coordinado con el que se obtiene arriba del 90% de PP isotáctico. Los sistemas catalíticos usados hoy en día para la producción comercial del PP son esencialmente los mismos que utilizó por primera vez Natta en 1954.

En su producción industrial se utilizan tres tipos de procesos. El primero y más importante es aquel en que se desarrolla la polimerización por emulsión. Este proceso es muy parecido al utilizado para la producción de Polietileno de alta densidad e inclusive existen plantas intercambiables que pueden producir ya sea polietileno o polipropileno, haciendo sólo ligeras modificaciones.

Los otros dos procesos de producción de PP incluyen la polimerización en solución con un catalizador sólido y la polimerización en fase gaseosa, ambos similares a los desarrollados para el polietileno.

Estructura y Propiedades

Las variaciones de algunas características estructurales del PP tales como el arreglo configuracional de las unidades monoméricas repetidas influyen notablemente en las propiedades del polímero, por lo cual su estudio es de gran relevancia.

Se ha establecido la existencia de tres estereoisómeros del PP, especificados por el ordenamiento de los carbonos asimétricos en la cadena:

- En el PP Isotáctico los grupos metilo se localizan de un mismo lado del plano que forma la cadena polimérica extendida. Este ordenamiento de configuraciones permite un alto grado de cristalinidad.

- En el PP Sindiotáctico los metilos se encuentran alternados hacia uno y otro lado del plano de la cadena. En este arreglo se ha observado una cristalinidad media.

- En el PP Atáctico los metilos se localizan al azar en ambos lados de la cadena. El producto resultante es un sólido amorfo.

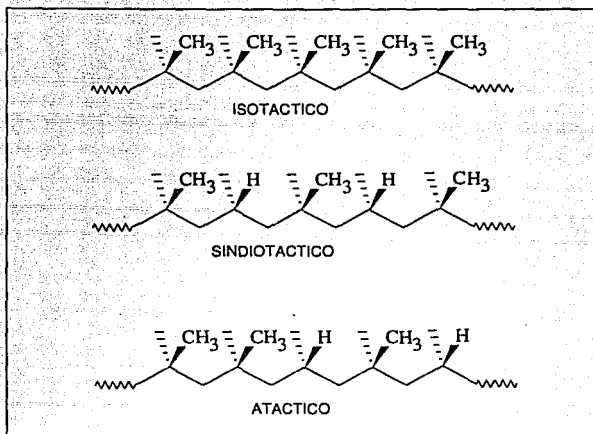


FIG 3. Estereoisómeros del Homopolímero de Polipropileno.

De estos isómeros el más destacado es el isotáctico, debido a la alta cristalinidad que presenta. La porción isotáctica de los polipropilenos comunes se observa como un sólido incoloro, transparente a translúcido y con una superficie brillante, mientras que la fracción no cristalina del polímero es un hule viscoso.

Un criterio de clasificación divide a los plásticos del PP en tres categorías: El homopolímero no modificado, que es la variedad más antigua; los polipropileno modificados con cargas (asbestos, talco, fibra de vidrio, etc.) y los copolímeros tipo propileno, de alto y medio impacto.

Una de las propiedades más sobresalientes del homopolímero es su baja densidad, que lo sitúa entre los polímeros más ligeros conocidos hoy en día. Sin embargo, presenta una pobre resistencia al impacto, sobre todo a bajas temperaturas.

Los copolímeros del PP tienen una mejor resistencia al impacto pero su dureza y su módulo flexural son menores. Por otro lado, la modificación del PP con cargas mejora su rigidez y disminuye su expansión térmica.

Si se compara con los polietileno de alta densidad, se observa que el homopolímero de PP presenta mayor resistencia tensil, mayor dureza de superficie y resistencia al calor, así como más alta temperatura de distorsión [1].

TABLA 1.- PROPIEDADES DEL PP VS PE

	Densidad (g/cm ³)	Temp Fusión (°C)	Temp Vicat (°C)	K Dieléctrica (a 1 kHz)	Resist. Tensil (MPa)
PP	0.91	171	138 - 155	2.2 - 2.3	29.3 - 38.6
PE	0.96	138.5	112 - 132	2.32	17.9 - 33.1

Los puntos de fusión cercanos a 167°C para muchos tipos comerciales de PP permiten su empleo a temperaturas relativamente altas. Adicionalmente provee mejor resistencia química, más baja expansión térmica, mejor claridad, un excelente brillo y menor permeabilidad a gases.

Siendo un polímero no polar, el polipropileno muestra magníficas propiedades dieléctricas, por lo cual es empleado en la implementación de sistemas eléctricos; por ejemplo, en el aislamiento de conductores. Su resistencia al calor amplía considerablemente su uso en este campo. Se sabe que el PP tiene un muy buen desempeño en aplicaciones electrónicas por sus propiedades bastante aceptables a altas frecuencias.

En cuanto a su resistencia al ataque de reactivos químicos, el polipropileno es inerte a la mayoría de ellos, tanto orgánicos como inorgánicos, a excepción de las sustancias fuertemente oxidantes como el ácido sulfúrico concentrado y el ácido nítrico. El polímero isotáctico es insoluble en todos los disolventes a temperatura ambiente. Sólo se disuelve en pequeña proporción con algunos hidrocarburos aromáticos a temperaturas mayores de 100 °C [2].

Aplicaciones

Los principales usos del PP se dan en artículos moldeados por inyección y en numerosos materiales extruidos. En estas áreas su procesamiento no está limitado a un campo específico, sino que abarca un amplio rango de aplicaciones.

Por ejemplo, puede ser usado para la producción de fibras textiles, películas muy delgadas para empaquetado y usos eléctricos, artículos reforzados, artículos moldeados de gran tamaño, para el hogar e industriales, etc.

Ejemplos de artículos moldeados por inyección son materiales de laboratorio, jeringas, maletas, ventiladores, juguetes, rejillas y cajas de baterías, entre otros.

Los filamentos y fibras del PP extruido se utilizan en la producción de hilos, cuerdas, sogas y tejidos. Por otro lado, el PP también se extruye para hacer tuberías, ductos, películas para envoltura de alimentos, recubrimientos anticorrosivos de tanques y contenedores y recubrimientos aislantes para cables.

El PP se ha utilizado también en la fabricación de botellas moldeadas por soplado. Estas presentan la ventaja de no producir problemas de contaminación como los que pueden originar al ser quemados los recipientes similares de PVC.

A pesar de que el PP presenta diversas características que lo hacen susceptible de un uso industrial muy variado, también presenta algunos inconvenientes, como p. ej. una pobre resistencia al impacto y su particular sensibilidad a la oxidación causada por altas temperaturas, radiación luminosa o agentes oxidantes.

Su baja resistencia al impacto es consecuencia de la isotacticidad del PP. En general la resistencia al impacto se ve fuertemente afectada por el grado de cristalinidad del polímero y específicamente por el tamaño de los núcleos de cristalización (esferulitas) formados al solidificarse el polímero fundido. Cuando estos núcleos son grandes, como sucede en el polipropileno, la resistencia al impacto se abate en forma pronunciada.

Reactividad Química

La sensibilidad del PP a la oxidación se debe a su estructura química: La cadena polimérica contiene átomos de hidrógeno enlazados a carbonos terciarios. Dichos sitios generan fácilmente radicales libres, los que una vez formados conducen la reacción por dos direcciones posibles:

- El radical terciario da origen al rompimiento de la cadena, mediante una β -escisión, provocando en consecuencia la degradación del polipropileno.

- Por otro lado, los carbonos terciarios propician también la funcionalización y/o la reticulación del polímero; ya sea por recombinación de radicales entre diferentes cadenas poliméricas o por reacción de los mismos con grupos funcionales susceptibles a su ataque (FIG 4).

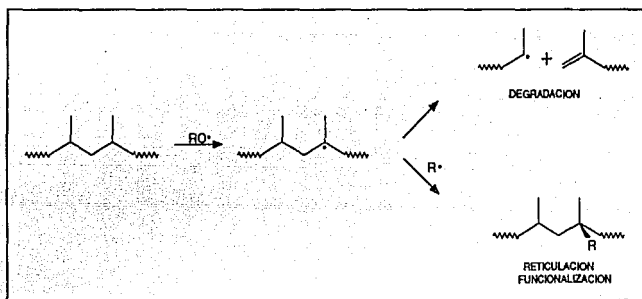


FIG 4. Reacción de Reticulación vs. degradación.

Esto implica una competencia entre las reacciones de degradación y las de reticulación siempre que hay formación de radicales libres en la estructura del polímero. La primera reacción se favorecerá generalmente en presencia de oxígeno, aunque también se presenta en ausencia de éste.

En ciertas condiciones la segunda opción puede ser la predominante; lo que es de suma importancia porque produce en general una mejora en las propiedades del polímero.

TABLA 2.- EFECTO DE LA RETICULACION EN LAS PROPIEDADES DEL PP

PROPIEDAD MODIFICADA	AGENTE RETICULANTE	VARIACION DE LA PROPIEDAD	REFERENCIA C.A.
MODULO FLEXURAL	DIVINILBENCENO	1.27 VECES MAYOR	106 : 177501x
RESISTENCIA AL IMPACTO IZOD	ACRILATOMETACRILATO DE GLICERINA	1.15 VECES MAYOR	106 : 177501x
TEMPERATURA DE DISTORSION	VINILSILANO	40°C MAS ALTA	113 : 213603n

Degradación

El efecto de agentes externos como la temperatura y la radiación luminosa favorece la oxidación del polipropileno; que es en realidad el fenómeno químico que lleva a su degradación.

Degradación Térmica

El PP empieza a perder compuestos volátiles de descomposición a 310 °C cuando se calienta en atmósfera de Nitrógeno y al llegar a 320 °C la descomposición aumenta rápidamente.

En general el oxígeno nunca está del todo ausente por lo que puede ocurrir una degradación parcial del polímero a temperaturas más bajas. La degradación procede por formación de grupos peróxido, originados en la reacción del oxígeno con los sitios de la cadena lábiles a la oxidación; en este caso los carbonos terciarios.

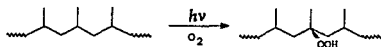
El grado de difusión del oxígeno en el polímero es dependiente de la estructura física y del grosor de la muestra e influye de manera determinante en la cantidad de polímero degradado.

Se ha visto que el oxígeno ataca preferentemente las fracciones amorfas del polímero (El período de inducción del PP atáctico a 110 °C es de 4.5 h, mientras que para el isotáctico es de 7.5 h), algo bastante razonable si pensamos que la penetración del oxígeno en la parte cristalina es más difícil, de tal manera que su ataque es menos marcado.

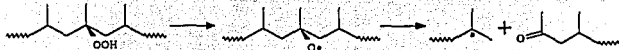
Degradación Fotoquímica

En la degradación del PP la radiación luminosa actúa únicamente como catalizador de la oxidación. Su acción se desarrolla en dos etapas:

La primera etapa es la iniciación, en la que ocurre la formación de hidroperóxidos en las cadenas por reacciones fotoquímicas.



La segunda etapa es propiamente la degradación, derivada de la fotólisis de los hidroperóxidos que conduce al rompimiento de los radicales alcoxi. El resultado global es la ruptura de las cadenas del polímero:

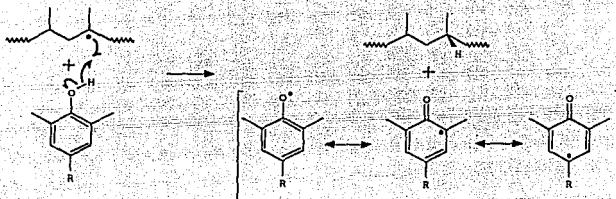


Estabilización

Existen compuestos denominados estabilizadores, que impiden al menos por cierto tiempo la oxidación del polímero. Los estabilizadores disminuyen en forma notable las pérdidas de peso molecular y la modificación de las propiedades físicas causadas por la degradación.

Los estabilizadores se utilizan para proteger al polipropileno durante el secado y almacenamiento en las plantas de producción, así como en su procesado a altas temperaturas y para su aplicación final. En base a la etapa en la que se va a emplear se escoge la naturaleza y cantidad del estabilizador.

Los compuestos más utilizados como antioxidantes son los fenoles de alto peso molecular con impedimentos estéricos (p. ej. Irganox 1010, Topanol CA y Goodrite 3114). Su acción consiste en limitar la propagación de los radicales libres por el mecanismo ilustrado a continuación:



Otros compuestos como los fosfitos y los ésteres del ácido tiopropiónico transforman los peróxidos formados en la oxidación del polipropileno en productos estables de baja actividad.

Existen también estabilizadores que impiden la fotodegradación del PP. Dentro de estos se incluyen las piperidinas con impedimento estérico, los compuestos que absorben luz ultravioleta y los compuestos que disipan calor y absorben la energía de excitación electrónica de grupos cromóforos.

Ejemplos de absorbentes de radiación UV son el negro de humo, el óxido de zinc y los derivados de hidroxibenzofenona. Los quelatos de Níquel y otros compuestos organometálicos que absorben energía de cromóforos excitados son estabilizadores muy efectivos, aunque imparten un color azul o verde al PP.

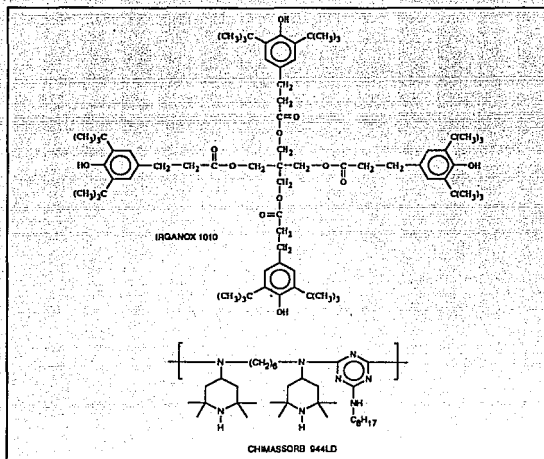


FIG 8. Estructura química de un antioxidante y un estabilizador a la luz

En los párrafos anteriores se ha mencionado que existen estabilizadores específicos tanto para disminuir la oxidación como para evitar la fotodegradación. Sin embargo, las formulaciones de estabilización más satisfactorias combinan antioxidantes con estabilizadores de ultravioleta para aprovechar efectos sinérgicos originados con esta mezcla y lograr una estabilización más eficiente del Polipropileno.

Reticulación

Los métodos ensayados para reticular el polipropileno se pueden dividir en tres tipos:

- Reticulación química con peróxidos
- Reticulación química con agentes polifuncionales
- Reticulación por irradiación

A continuación se revisa cada uno de ellos.

Reticulación Química con Peróxidos

Este método consiste en obtener el reticulado adicionando al PP únicamente el peróxido iniciador [3], en un proceso similar al curado de polietileno. El mecanismo postulado se ilustra a continuación:

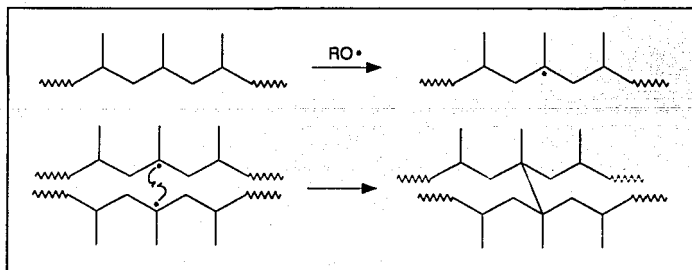


FIG 9. Mecanismo de reticulación de PP con Peróxidos

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la degradación del polímero compete grandemente con la reticulación, ya que la mayor parte de los macrorradicales formados decaen por fragmentación y desproporción (FIG 10), originando con ello rendimientos pobres.

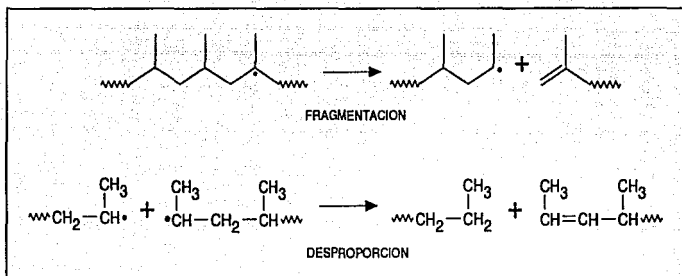


FIG 10. Reacciones de fragmentación y desproporción en el PP

Por otro lado, se requiere utilizar una elevada proporción de iniciador y atmósfera inerte para obtener un rendimiento significativo.

Las cantidades de peróxido empleadas para llegar al punto de gel son muy altas en comparación con las cantidades usuales para otros polímeros. Esto se debe a la necesidad de mantener una alta concentración de radicales libres durante el transcurso de la reacción para que predomine la reticulación sobre la degradación:

De acuerdo con las expresiones de la cinética química, la recombinación es una reacción de segundo orden, mientras que la fragmentación es de primer orden. En consecuencia, un aumento de macroradicales en la mezcla de reacción produce un incremento de la recombinación a expensas de una disminución de la fragmentación.

Una variable que afecta marcadamente la eficiencia de la reticulación es la naturaleza del iniciador, en particular su tiempo de vida media. Un peróxido con menor tiempo de vida media provocará una más alta velocidad de iniciación y por lo mismo un aumento en la concentración instantánea de radicales libres, con lo que se favorecerá el predominio de la reticulación sobre las reacciones secundarias. Otras características importantes del iniciador son la reactividad de los radicales primarios a los que da origen, su velocidad de difusión y su sensibilidad a la descomposición inducida [4].

La temperatura es también otro parámetro importante que influye en la relación fragmentación-reticulación. Se ha postulado que la ruptura de macroradicales tiene más alta energía de activación que la recombinación de los mismos y como consecuencia, una disminución de temperatura afectará en forma más marcada a la fragmentación. Sin embargo, también la velocidad de descomposición del peróxido es menor en estas condiciones, lo que afecta negativamente a la reticulación.

Además de todo lo anterior, la reticulación del PP únicamente con peróxido, modifica de manera substancial sus características químicas: Se origina, entre otras cosas, una disminución del peso molecular, la ramificación de cadenas poliméricas lineales y un aumento en la cantidad de enlaces insaturados.

Reticulación de Copolímeros del PP

Se han hecho estudios de reticulación de los copolímeros de propileno y etileno; también mediante peróxidos formadores de radicales libres [5].

En este caso la reticulación es más eficiente debido a que se lleva a cabo en la parte proveniente del etileno en la cadena (FIG 11). Aún así, la degradación aumenta en función al contenido de unidades monoméricas de propileno en el copolímero.

Trabajos previos señalan que la eficiencia de la degradación en copolímeros de etileno-propileno (EP) varía como una función exponencial del contenido de propileno [6].

Ejemplo del material obtenido mediante esta técnica es el reticulado de copolímero de EP grafeado con silanos, el cual se emplea en aislamientos eléctricos de bajo y medio voltaje. Sin embargo, para voltajes mayores, el tiempo necesario para llevar a cabo la reticulación es tan largo que hace incosteable el proceso.

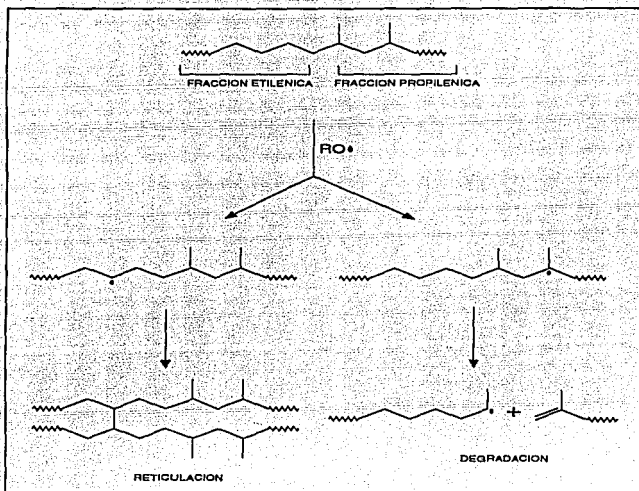


FIG 11. Reticulación vs. Degradación en Copolímeros de EP

Se debe señalar además que, a excepción de su comportamiento a bajas temperaturas, estos copolímeros no superan las propiedades que se obtienen con el homopolímero de propileno.

Reticulación por Irradiación

Se ha producido con resultados aceptables la reticulación del polipropileno por irradiación de alta energía [7,8], aunque presenta la desventaja de utilizar altas dosis de radiación en comparación con el curado de otros polímeros. Se sabe que la reacción procede esencialmente por un mecanismo de radicales libres.

Reticulación Química con Reactivos Polifuncionales

Una opción para mejorar la reticulación es la presencia de un reactivo polifuncional (agente reticulante) en la mezcla de reacción. Numerosos estudios reportan el ensayo de diversos agentes reticulantes en el curado de PP, de entre los cuales se incluyen reactivos como el azufre [9], compuestos vinílicos polifuncionales [10,11], y silanos [12, 13]. En la Tabla 3 se dan algunos ejemplos:

Se ha encontrado que los agentes con mayor número de grupos funcionales son los más efectivos, aunque aún bajo estas condiciones la eficiencia de la reticulación es pequeña.

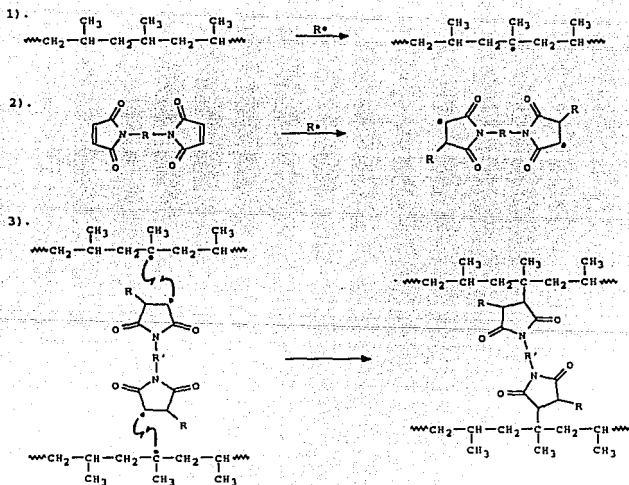
TABLA 3.- AGENTES RETICULANTES DEL PP

AGENTE RETICULANTE	INICIADOR	REFERENCIA C.A.
AZUFRE	PEROXIDO DE DICUMILO	103 : 142501h
TIOUREA	TERBUTOXIDO DE BENZOILO	114 : 123236m
TETRAMETACRILATO DE PENTAERITRITOL	PEROXIDO DE BENZOILO	98 : 90527c
HIDROQUINONA	PERBENZOATO DE TERBUTILO	98 : 73405u
CIANURATO DE TRIALILO	2,5-BIS(TER-BUTILPEROXI)2,5-DIMETILHEXANO	98 : 161852t
VINILSIANO	PEROXIISOPROPIL-CARBONATO DE TERBUTILO	113 : 173001f

El presente documento muestra el estudio de la reticulación del PP con un tipo de agentes polifuncionales: Las bismaleimidias. Estas son prospectos excelentes para el fin perseguido, por sus particulares características químicas.

Ya antes se han hecho intentos por reticular el polipropileno con bismaleimidias [14, 15], pero los conocimientos hasta ahora obtenidos son todavía escasos, por lo que se hace necesario profundizar en el estudio de estos sistemas.

En base a lo dicho antes acerca de la reticulación por radicales libres, se propone a continuación un mecanismo de reacción para la reticulación del polipropileno con bismaleimidás:



CAPITULO III

EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

Reactivos y Equipo

Para las pruebas de reticulación se utilizó polipropileno isotáctico Novolen 1100N (BASF) de Fluidez 11. Los peróxidos utilizados fueron de grado comercial:

Peróxido de Dicumilo (DICUP)

Peróxido de Benzoilo (BP)

Las bismaleimidas empleadas como agentes reticulantes se sintetizaron a partir de anhídrido maléico y las correspondientes diaminas:

4,4'-Metilendianilina (MDA)

4,4'-Sulfonildianilina (SDA)

4,4'-Oxidianilina (ODA)

m-Fenilendiamina (FDA)

También se utilizó en esta reacción trietanolamina y acetato de cobalto grado reactivo (catalizador).

Los disolventes empleados fueron de grado reactivo:

Xileno, Acetona, Seudocumeno, Decalina, Anhídrido Acético, Metanol

Cuando fue necesario se utilizó Nitrógeno de alta pureza para mantener atmósferas inertes.

En la caracterización de las muestras se utilizó un espectrofotómetro de Infrarrojo de dispersión de luz (PYE UNICAM SP3-300) y un calorímetro de barrido diferencial (DSC 910 DuPont Instruments). En la determinación de temperaturas de fusión se utilizó adicionalmente un aparato de Fisher-Johns. Los últimos espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro con Transformada de Fourier (Nicolet 710 FT-IR Spectrometer).

Para la reticulación en fase heterogénea se utilizó un molde metálico de forma cúbica, con tapa hermética y capacidad para 1 g de muestra; en el cual se introducía la mezcla de reacción para ser calentada.

Procedimiento

Preparación de Bismaleimidas.- Se disolvieron en acetona 7.84g de anhídrido maléico y por otro lado la cantidad estequiométrica correspondiente de la diamina.

Con un embudo de adición se dosificó en una hora la solución de diamina al anhídrido maléico, manteniendo una agitación constante. Después de la adición se siguió agitando durante una hora y se filtró con vacío el precipitado obtenido.

El precipitado ya seco se pasó a un matraz y se agregaron 200 ml de anhídrido acético, 40 ml de trietanolamina y 0.8g de Acetato de Cobalto (II). Esta solución se dejó en agitación durante dos horas.

Enseguida se vertió la solución sobre agua con hielo y se agitó nuevamente durante

20 min. El precipitado se filtró, se lavó con agua y se secó con vacío. La caracterización espectroscópica de los productos obtenidos se presenta en el apéndice.

Reticulación en solución.- Se disolvió el polipropileno en un disolvente apropiado como xileno (a 130°C) o pseudocumeno (a 170°C). Una vez disuelto, se agregó el agente reticulante (bismaleimida) y el iniciador (peróxido). Se mantuvo la reacción en ebullición y con agitación constante durante dos horas. A continuación se enfrió la solución, se filtró y el precipitado se lavó varias veces con acetona para eliminar el xileno. Una vez seco, a una cantidad pesada del precipitado se le hizo extracción con xileno caliente para determinar la cantidad de producto insoluble.

Reticulación en fase heterogénea (fundido).- Como primer paso se realizó la obtención de PP en polvo. Para esto se disolvieron pellets de PP en xileno* caliente (3g se disuelven en 100 ml de xileno a ebullición) manteniendo en la disolución un flujo de nitrógeno, con el fin de tener una atmósfera inerte y evitar en lo posible la degradación del PP. La solución se dejó enfriar hasta que precipitó el PP, se filtró y se secó con vacío.

El PP en polvo se mezcló cuidadosamente con la bismaleimida y el peróxido en un mortero. Para asegurar una mezcla homogénea se adicionó un poco de acetona (el peróxido y la bismaleimida son solubles en ella) y se continuó con el mezclado. A

* Se puede utilizar también decalina o pseudocumeno

continuación y una vez evaporada la acetona, se acondicionó la mezcla para hacerla reaccionar:

Las paredes interiores del molde metálico se recubrieron con hojas de aluminio y se introdujo en él un gramo de muestra. El molde se cerró con una prensa y se puso en el horno de convección durante dos horas a 185°C. Enseguida se sacó la muestra del molde y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Es importante hacer notar que el manejo de peróxidos en volúmenes altos implica un gran peligro debido a la inestabilidad de estos, por lo que cabe remarcar que durante la experimentación se trabajó con cantidades pequeñas de reactivos (en el caso de los peróxidos las cantidades fueron siempre menores de 0.5 g).

Determinación de % de reticulado.- A una porción pesada de la muestra se le hicieron extracciones con xileno a ebullición y lavados con acetona, hasta obtener un peso constante (después de evaporado el disolvente con vacío). Con la diferencia de pesadas se calculó el porcentaje de producto insoluble.

Las extracciones se realizaron sumergiendo directamente un cartucho de soxhlet en xileno a ebullición. Al xileno se le adicionó 0.1% de antioxidante fenólico (Irganox 1010) para evitar la degradación de las cadenas poliméricas durante el tiempo de extracción.

No se hizo la extracción continua con el montaje tradicional del soxhlet debido a que se observó experimentalmente que el PP usado como materia prima (PP no reticulado)

no se disuelve a temperaturas menores de la de ebullición del xileno, y por lo tanto no se puede extraer de esta forma.

Caracterización espectroscópica.- En el caso de los espectros de infrarrojo obtenidos por dispersión de luz se tomó al aire como referencia y las muestras se prepararon en forma de pastilla con KBr. Los espectros de FTIR se corrieron bajo atmósfera de nitrógeno y se colectaron 32 barridos para la obtención de cada espectro.

Caracterización térmica.- Las corridas en el DSC se realizaron a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, poniendo las muestras en cápsulas herméticas de aluminio y haciendo pasar una corriente de nitrógeno de alta pureza a través de la celda del calentamiento.

Cuando se estudiaron reacciones dentro del calorímetro se procedió de la siguiente forma: Se mezclaron cuidadosamente en un mortero las cantidades pesadas de los componentes, agregando un poco de acetona para lograr una mezcla homogénea. La muestra ya sin acetona se comprimió para formar una pastilla de aproximadamente 2 mm de espesor. Una fracción de la pastilla se pesó y encapsuló para correr los análisis en el DSC. A cada muestra preparada se le hicieron dos corridas consecutivas bajo atmósfera de nitrógeno.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

RESULTADOS Y DISCUSION

Reticulación en Solución

A. Reticulación de Polipropileno sin Bismaleimida

La reticulación en solución se inició haciendo reaccionar el polipropileno con peróxido de dicumilo y sin agregar bismaleimida, a efecto de obtener un producto reticulado de la manera que reportan Kovacic y Hein [16]. La síntesis de este material se realizó para obtener un material de referencia de polipropileno reticulado que sirviera de comparación a los productos que se obtuvieran con bismaleimida.

Se disolvió el PP en xileno caliente y se agregó 0.5% de Peróxido de dicumilo (DICUP). Después de mantener la solución a ebullición durante 5 horas no se observó ningún cambio y la solución permaneció transparente aún después de ser enfriada.

Se repitió el mismo ensayo pero ahora con atmósfera de nitrógeno, para evitar la posible degradación del PP con el oxígeno del aire, pero tampoco de esta manera se obtuvo precipitado alguno.

Los autores citados antes se refieren en su trabajo al PP reticulado como un gel de poca consistencia, obtenido con sólo calentar la solución de PP, sin agregar peróxido y en atmósfera de nitrógeno.

Sin embargo, al reproducir la reacción en estas mismas condiciones se obtuvo el mismo resultado de las ocasiones anteriores, es decir, no se formó precipitado.

Cabe señalar que el PP isotáctico es soluble en xileno a ebullición pero a temperaturas menores se precipita, quedando embebido el disolvente en él. Esto da origen a un tipo de gel que fácilmente se disuelve si se vuelve a calentar. Este gel no debe confundirse con el PP reticulado.

Se ensayaron diferentes proporciones de peróxido pero en todos los casos la solución permaneció transparente y sin formación de precipitado, antes bien, se observó que el polipropileno se hizo más soluble en el disolvente frío.

El espectro de infrarrojo de este producto (Figura 14) muestra modificaciones en la altura relativa de las bandas más intensas con respecto al espectro del PP de referencia (Figura 13).

Adicionalmente, un termograma de polipropileno puesto a reaccionar con DICUP en el calorímetro (Figura 15) muestra una disminución de la temperatura de fusión del producto en relación al punto de fusión del PP materia prima (Figura 16). Estos hechos nos indican la degradación de las cadenas del Polímero.

También se probó otro peróxido de menor vida media (peróxido de benzoilo) con el fin de favorecer la reticulación sobre la degradación de las cadenas, por aumento de la concentración instantánea de radicales libres a la misma temperatura. Sin embargo, con esta modificación tampoco se obtuvo producto reticulado.

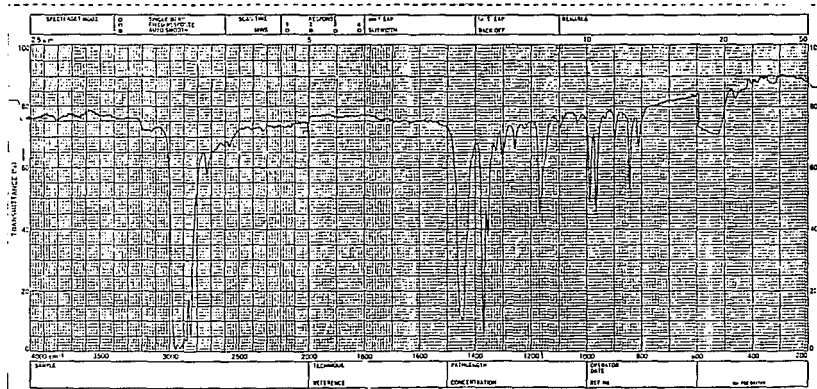


Figura No. 13.- Espectro de infrarrojo por dispersión de luz de Polipropileno isotáctico (Novolen 1100N) utilizado como materia prima en las reacciones de reticulación.

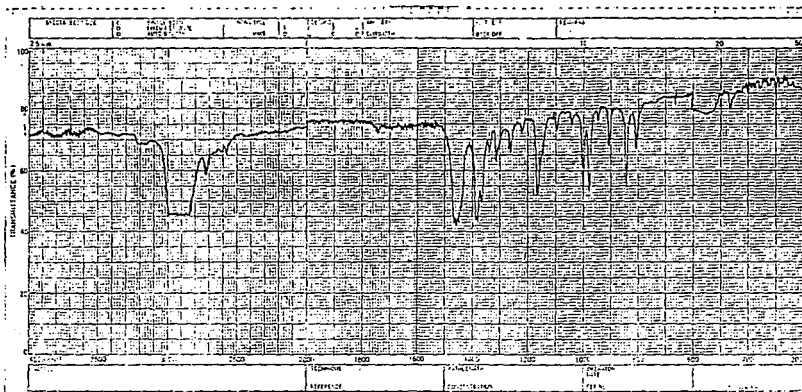


Figura No. 14.- Espectro de infrarrojo por dispersión de luz del producto obtenido al eliminar el disolvente (xileno) en la reacción de Polipropileno con Peróxido de Dicumilo.

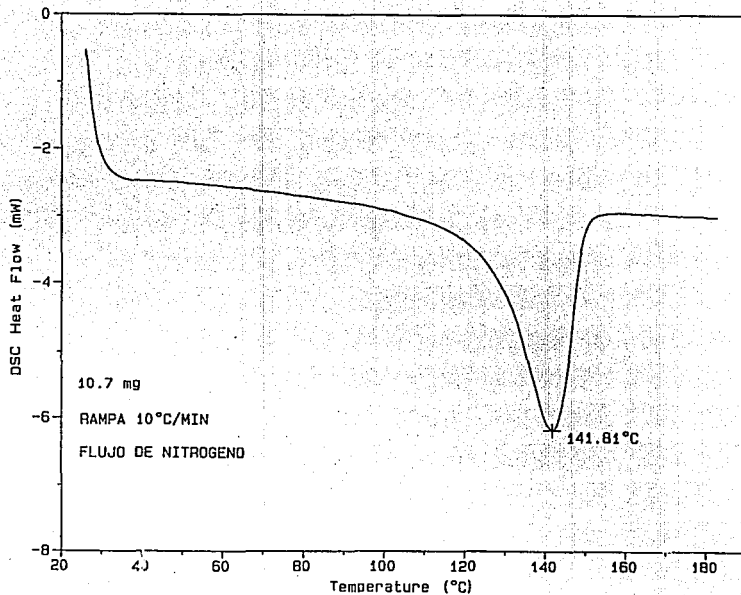


Figura No. 15.- Termograma (2a. corrida) del producto de la reacción en cápsula hermética de Polipropileno con 5% de Peróxido de Dicumilo.

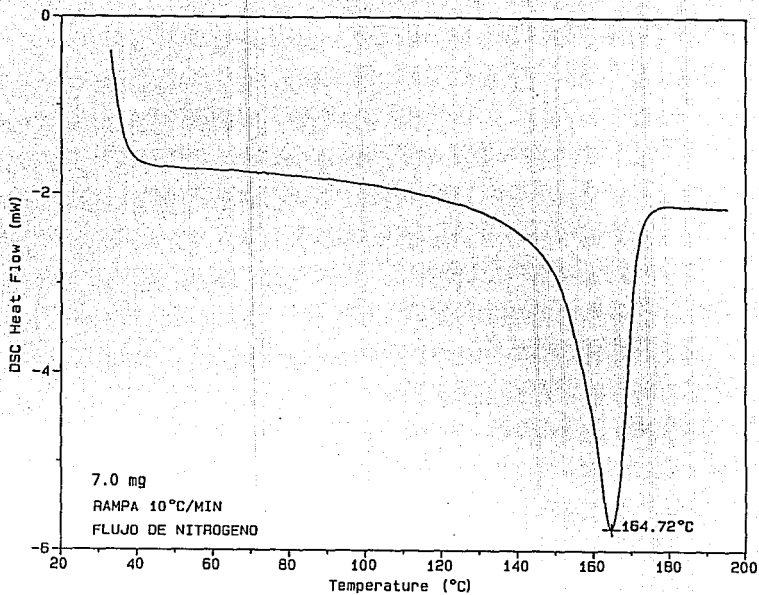


Figura No. 16.- Punto de fusión de Polipropileno isotáctico (Novolen 1100N) utilizado como materia prima en las reacciones de reticulación.

B. Reticulación de Polipropileno con Bismaleimida

La evaluación de la bismaleimida de MDA (bismaleimidodifenilmetano) como agente reticulante del PP en solución, se desarrolló de la siguiente forma:

El PP se disolvió en xileno y se le agregó simultáneamente bismaleimida de p-difenilmetano (5%) y DICUP (0.5%). Las proporciones mencionadas se eligieron tomando como referencia los trabajos de Chodak y Lazar (op. cit. [4]).

La solución se mantuvo 12 horas a ebullición (127°C), registrando durante este tiempo cualquier cambio notorio. Poco después de agregar la bismaleimida y el peróxido, la solución transparente se puso turbia y blanquecina, pero no se depositó ningún precipitado al enfriarse.

Se intentó entonces llevar a cabo la reacción utilizando seudocumeno (1,2,4-trimetilbenceno) como disolvente para elevar la temperatura de reacción. A 150°C la solución transparente se volvió turbia y ya no cambió después de 2 horas a ebullición (163°C). Tampoco aquí se depositó precipitado alguno.

A continuación se intentó la reticulación en atmósfera de nitrógeno con seudocumeno como disolvente. Se observó que la solución se hizo muy turbia antes de ebullición y se mantuvo así durante el tiempo restante de la reacción. La solución final se apreciaba

ligeramente viscosa y al empezar a enfriarse se formaron pequeños núcleos blancos inmersos en la matriz del PP embebido con xileno. Uno de estos núcleos se calentó en xileno a ebullición y no se disolvió.

La mezcla de reacción resultante de la reticulación en pseudocemento se filtró y enseguida se tomó en un aparato de Fisher-Johns el punto de fusión del precipitado completo. Se considera, de acuerdo con la reacción que dicho precipitado es una mezcla del PP de partida (sin reticular) más la fracción reticulada.

Se observó que esta muestra funde paulatinamente en un rango de temperatura entre 165°C y 171°C, quedando un líquido con cierta turbidez. Esta turbidez ya no desaparece al seguir elevando la temperatura. A manera de contraste se determinó el punto de fusión del PP materia prima y se observó que fundía a 157-158°C, formando un líquido totalmente transparente.

A continuación se hizo la extracción con xileno sobre el precipitado completo, para obtener la fracción reticulada de Polipropileno (insoluble en xileno caliente). Las cantidades obtenidas de producto insoluble fueron mínimas.

Se procedió entonces a determinar en el aparato de Fisher-Johns el punto de fusión del producto ya extraído. Se elevó la temperatura hasta 275°C sin que se observara la fusión de la muestra, pero se notó un ligero oscurecimiento de esta.

Del mismo producto extraído se corrió un termograma en el DSC y se obtuvo una gráfica (Figura 17) en donde se observa una pequeña endoterma atribuible a un punto de fusión. El espectro de infrarrojo muestra una señal de carbonilo muy intensa en 1720 cm^{-1} , pero también algunas señales atribuibles al PP (Figura 19). No se puede adjudicar la señal de carbonilo mencionada a polipropileno parcialmente oxidado ya que es demasiado intensa.

Aparte se hizo reaccionar bismaleimida de MDA con 1% de DICUP en seudocueno a ebullición durante una hora y se obtuvo un precipitado amarillo, que debe corresponder a la polibismaleimida. De este producto se obtuvo su espectro de infrarrojo (Figura 20) y un termograma en el DSC (Figura 18).

Comparando los espectros de IR del producto extraído con el de la polibismaleimida observamos que los espectros presentan cierta similitud, aunque difieren en las bandas a $3000\text{-}2800$, 1460 , 1270 y 800 cm^{-1} , provenientes de las cadenas de PP.

Lo hechos señalados en los párrafos anteriores nos llevan a pensar que el producto insoluble extraído con xileno es predominantemente un polímero de bismaleimida unido a pequeñas fracciones reticuladas de PP, en una especie de compatibilización química. Existe, sin embargo, la posibilidad de que las señales mencionadas sean de PP residual que no haya logrado extraerse con xileno.

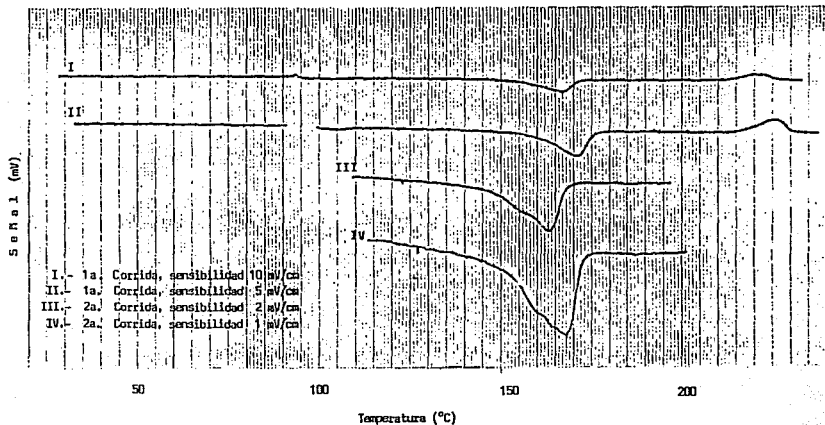


Figura No. 17.- Termograma del producto insoluble aislado (después de las extracciones con xileno) en la reacción en solución de Polipropileno con Bismaleimidodifenilmetano y Peróxido de Dicumilo. La escala de temperatura mostrada es válida para las curvas I y III, la escala de temperatura para las curvas II y IV se encuentra desplazada 4°C hacia la derecha.

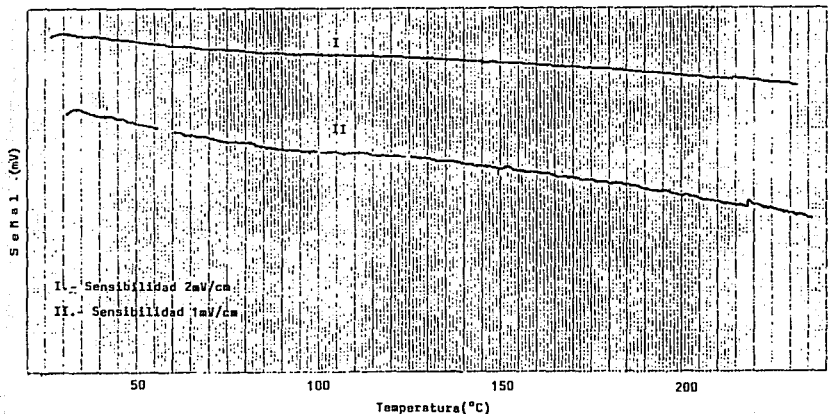


Figura No. 18.- Termograma del producto de la reacción de Bismaleimidodifenilmetano con Peróxido de Dicumilo en seudocumeno a ebullición. La escala de temperatura mostrada es válida para la curva I, la escala para la curva II se encuentra desplazada 4°C hacia la derecha.

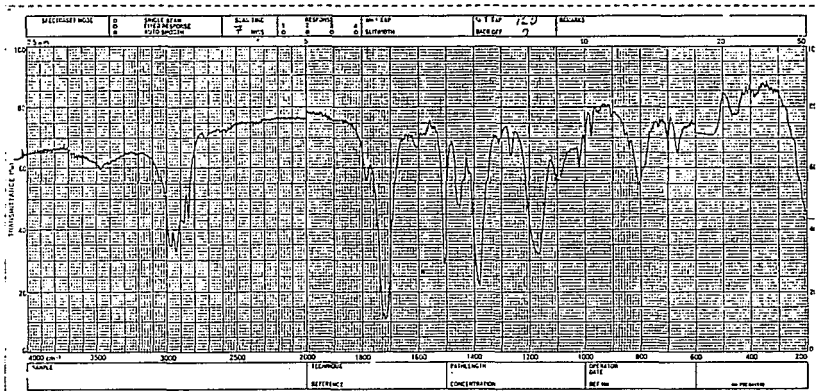


Figura No. 19.- Espectro de infrarrojo del producto insoluble aislado, por extracción con xileno, en la reacción de Polipropileno con Bismaleimidodifenilmetano y DICUP en pseudocumeno a ebullición.

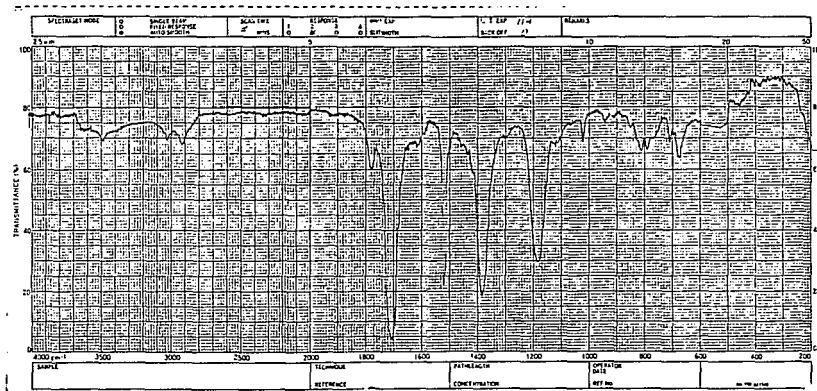


Figura No. 20.- Espectro de infrarrojo del producto de la reacción de Bismaleimidodifenilmetano y Peróxido de Dicumilo en ebullición.

Reticulación en Fase Heterogénea

La reticulación en fase heterogénea (componentes fundidos) se realizó mezclando PP en polvo, bismaleimida de MDA y peróxido iniciador (DICUP) y poniendo a reaccionar esta mezcla a 185°C en un horno de convección.

(El PP en polvo se obtuvo disolviendo pellets en decalina caliente, enfriando enseguida la solución y filtrando el precipitado. Se obtuvo un polvo blanco cuyo espectro de infrarrojo muestra las señales características del PP, Figura 21)

Después de terminado el tiempo de reacción de las muestras, se les hicieron las siguientes pruebas:

Para determinar el porcentaje de producto insoluble se realizó la extracción con xileno a ebullición y se llevó el residuo a peso constante. Durante las extracciones se observó que dicho producto insoluble se hinchaba en xileno formando un gel. Por otro lado, se determinó que el polímero de la bismaleimida no sufre este fenómeno, con lo que descartamos que el producto aislado sea polibismaleimida.

Se obtuvo el espectro de IR del producto insoluble (Figura 22) y en él sobresalen, entre otras, las bandas características del polipropileno a 3000-2800 y 1460 cm^{-1} (metilos y metilenos alifáticos). Notemos que estas bandas no se encuentran presentes en el espectro de la polibismaleimida (figura 20), lo que nos conduce a afirmar que no se trata del mismo compuesto, sino que realmente es polipropileno reticulado.

En el espectro del producto insoluble destacan también las bandas a 1720, 1514 y 1170, que se consideran provenientes de la bismaleimida integrada como agente de entrecruzamiento.

Una prueba más que confirma la obtención del PP reticulado es el hecho de que al someter este producto a calentamiento en el aparato de Fisher-Johns, se observa que no funde al llegar al punto de fusión reportado del PP, ni a temperaturas mayores. Sólo se tiene un ligero ablandamiento del material después de un cierto tiempo de calentamiento (~20 min), adquiriendo características de material elástico. Este comportamiento es típico de los materiales termoplásticos reticulados.

Se corrió un termograma de la muestra (Figura 23) y se encontró una endoterma de fusión a 139°C (25 grados abajo del punto de fusión del PP de referencia).

Como se aprecia en el termograma, esta endoterma es menor que la registrada para el PP materia prima y su aparición en el producto reticulado se explica de dos maneras:

a).- Que dicho punto de fusión pertenezca a las cantidades residuales de PP no reticulado en la reacción y que se encuentre mezclado con PP reticulado. Esto nos indica que la extracción con xileno no elimina la cantidad total del polímero no reticulado, sino que deja una porción sin extraer. Estamos hablando entonces de polímero no reticulado atrapado en la red de polipropileno entrecruzado.

b).- Que hayan quedado dentro del material reticulado zonas cristalinas que originen el punto de fusión observado. Se debe tener en cuenta que una baja densidad de reticulado produce amplias zonas no entrecruzadas en las cadenas del polímero. En estos sitios es probable la generación de ordenamientos regulares que provoquen la aparición de un punto de fusión.

Las evidencias experimentales discutidas antes nos llevan a señalar que el producto insoluble obtenido después de la extracción con xileno es polipropileno reticulado con bismaleimida. El paso siguiente es conocer otros aspectos de la naturaleza de este producto reticulado y de sus entrecruzamientos.

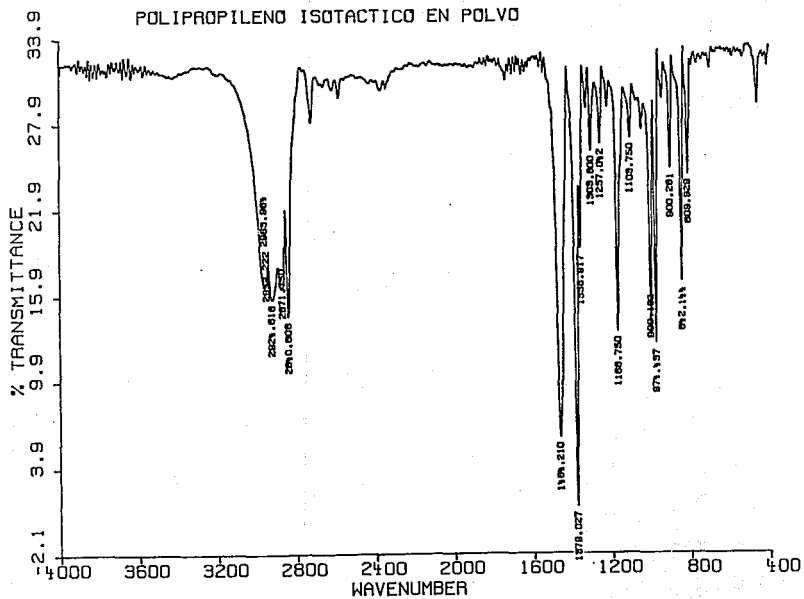


Figura No. 21.- Espectro de infrarrojo (FTIR) de Polipropileno isotáctico en polvo obtenido por disolución de pellets en decalina caliente y precipitación por enfriamiento.

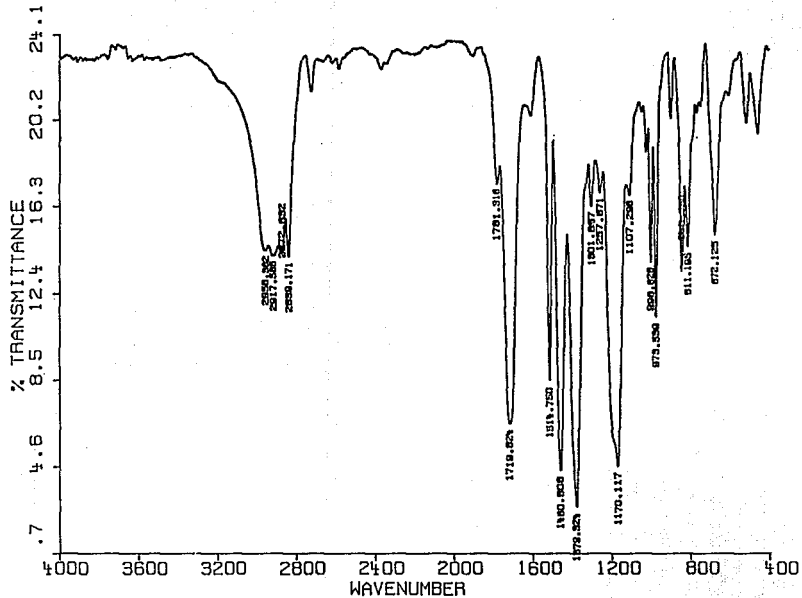


Figura No. 22.- Espectro de infrarrojo (FTIR) del producto de la reacción en fase heterogénea de Polipropileno con 10% de Bismaleimidodifenilmetano y 5% de Peróxido de Dicumilo.

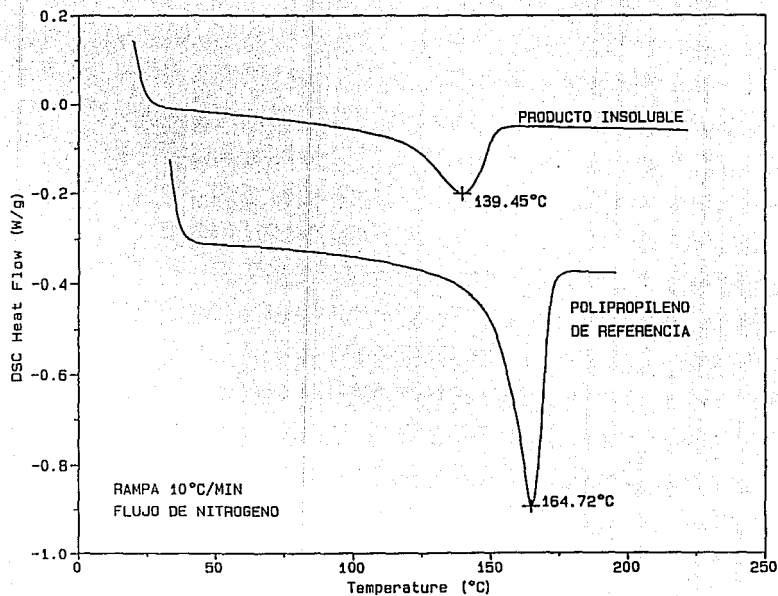


Figura No. 23.- Termograma del producto de la reacción en fase heterogénea de PP con 10% de Bismaleimida de MDA y 5% de DICUP. Se presenta también el punto de fusión del PP materia prima.

Estudio de Variables de la Reacción

Con el fin de obtener más información acerca de la reticulación del PP, se llevó a cabo el estudio de la influencia de tres variables en la reacción: Cantidad de peróxido, cantidad de bismaleimida y naturaleza del agente reticulante.

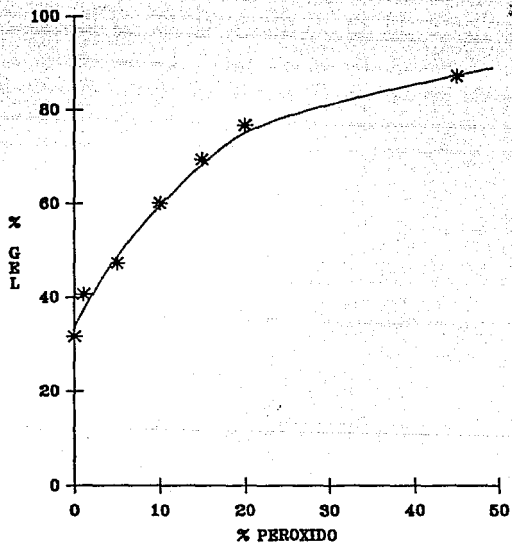
Los resultados se exponen a continuación.

Variación de la Cantidad de Peróxido

Se efectuó el estudio de variación de porcentaje de gel en función de la cantidad de peróxido, realizando experimentos de reticulación en fase heterogénea en la forma ya descrita.

Se agregaron diferentes cantidades de peróxido cada vez y se determinó para cada caso el % de gel insoluble obtenido en xileno a ebullición. En todos los ensayos se empleó 10% de bismaleimidodifenilmetano (bismaleimida de MDA).

La Gráfica I recoge los resultados obtenidos.



Gráfica I. Variación de % de gel obtenido vs cantidad de iniciador agregado. Se utilizó DICUP como iniciador y 10% de bismalimidodifenilmetano como agente reticulante.

Se observa en la gráfica que la cantidad de polímero insoluble se eleva al aumentar la concentración de peróxido, aunque a concentraciones altas el aumento es menos marcado.

Como ya se ha mencionado, el PP se degrada fácilmente en presencia de peróxido, pero si se agrega un agente reticulante la reticulación entra en competencia con la degradación. Analizando las expresiones de las velocidades de reacción se deduce que habrá mayor probabilidad de reticulación si existe una concentración instantánea alta de radicales libres durante el transcurso de la reacción. Esto explicaría en principio por qué aumentando la cantidad de peróxido aumenta la cantidad de polímero insoluble.

El aumento del % de gel con cantidades muy altas de peróxido es menos marcado debido a que se ve influenciado por la cantidad empleada de agente reticulante, es decir, existe un valor límite de % de gel determinado por la cantidad de bismaleimida utilizada en la reticulación.

En la gráfica anterior se evidencia también la formación de producto insoluble aún sin agregar el peróxido iniciador, lo que da lugar a dos posibilidades: Que la reticulación se esté llevando a cabo en estas condiciones por la generación térmica de radicales libres en el polímero y en el reticulante, o bien, que se esté realizando exclusivamente la polimerización térmica de la bismaleimida.

El hecho de que este producto insoluble se hinche en xileno caliente nos lleva a inclinarnos por la primera posibilidad, puesto que, como se dijo antes el polímero de bismaleimida no se hincha en xileno.

Además, la cantidad obtenida de producto insoluble es mayor que la cantidad de bismaleimida agregada, por lo que se descarta que se esté obteniendo únicamente el polímero de la bismaleimida.

Una corrida en el DSC de una mezcla de PP más bismaleimida (Figura 24) muestra la aparición de una exoterma justo después del punto de fusión de la mezcla, indicio que confirma la existencia de reacción aún en ausencia de peróxido.

También se nota que la endoterma de fusión del PP se encuentra más pronunciada en la parte final (después del mínimo en la curva) lo que nos indica que la reacción empieza en el momento de fundirse el polipropileno. Una segunda exoterma a temperaturas más altas (230°C) nos indica un entrecruzamiento adicional del producto ya reticulado (consideremos que una molécula de bismaleimida puede formar hasta cuatro enlaces).

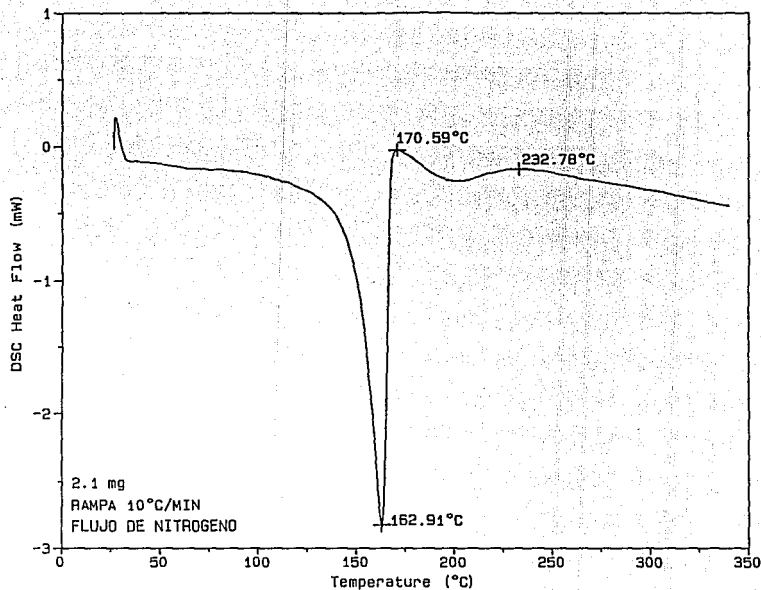
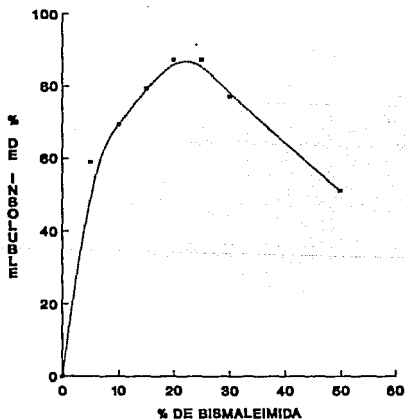


Figura No. 24.- Termograma de una mezcla de Polipropileno en polvo con 10% de Bismaleimidodifenilmetano (no se agregó peróxido).

Variación de la Cantidad de Agente Reticulante

En el estudio de la variación de por ciento de insoluble en función de la cantidad de agente reticulante, se hicieron ensayos de reticulación modificando la proporción de agente reticulante (bismaleimidodifenilmetano) y manteniendo constante la cantidad de iniciador: Se agregó en cada experimento 15% de DICUP con respecto al peso del PP.

Los resultados obtenidos se ilustran en la siguiente gráfica:



Gráfica II. Variación de la cantidad de insoluble en función de la proporción de agente reticulante. Se empleó bismaleimidodifenilmetano y 15% de DICUP.

Como se puede apreciar en la gráfica, con pequeñas cantidades de agente reticulante el incremento del producto insoluble es pronunciado, llega a un punto máximo y después disminuye. Que el aumento sea pronunciado al principio nos da una idea de la eficacia de la bismaleimida como agente reticulante en este rango de concentraciones.

Ahora bien, la presencia de un máximo y una disminución posterior de la cantidad de producto insoluble nos lleva a pensar en la existencia de reacciones en competencia.

De las reacciones posibles, las principales a considerar son la reticulación del PP, la polimerización del agente reticulante (formación de polibismaleimida) y por supuesto la degradación del PP.

Interpretando la gráfica anterior en base a las reacciones en competencia, se infiere que a bajas cantidades de bismaleimida la reacción predominante es la reticulación del PP, y por lo tanto se obtiene un producto que se hincha en xileno caliente.

Sin embargo, al aumentar la cantidad de bismaleimida se propicia su polimerización, de tal manera que después del máximo en la gráfica lo que se ve favorecido es la formación de polibismaleimida. En consecuencia hay una disminución de la reticulación.

Al mismo tiempo la degradación también está presente y compitiendo con el entrecruzamiento de cadenas, lo que contribuye también a la disminución de la reticulación.

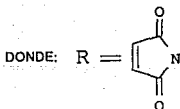
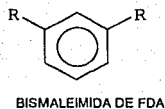
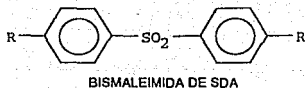
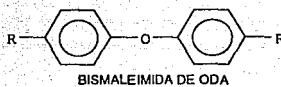
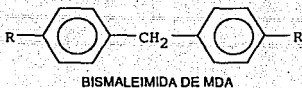
En resumen, La caída de la curva con cantidades mayores de bismaleimida sugiere una mínima reticulación del PP en este rango y un predominio de la degradación, junto con la polimerización de la bismaleimida. La degradación, como ya sabemos, trae consigo la disminución del peso molecular por el rompimiento de las cadenas de polipropileno.

De este modo el producto insoluble obtenido a cantidades grandes de agente reticulante debe ser principalmente Polibismaleimida. Esta afirmación se ve reforzada por el hecho experimental de que el producto obtenido presenta un color café oscuro semejante al de la polibismaleimida de MDA. Además, es un material quebradizo y no se hincha en xileno caliente.

De cualquier forma, es pertinente implementar un método que nos permita separar la polibismaleimida del polipropileno reticulado, probablemente mediante extracción selectiva (aunque esta funcionaría sólo en el caso de que la polibismaleimida no se encuentre entrecruzada consigo misma).

Influencia de la Naturaleza del Agente Reticulante

Se hicieron pruebas de reticulación con diferentes bismaleimidias para determinar su eficacia en la reacción. La estructura de cada una de ellas se ilustra a continuación.



Para todos los casos se agregó 15% de DICUP y la misma cantidad molar de bismaleimida: 0.139 mmol por gramo de PP. La tabla 4 recoge los resultados obtenidos.

TABLA 4.- CANTIDAD DE INSOLUBLE CON DIFERENTES BISMALEIMIDAS.

BISMALEIMIDA	PESO MOLECULAR	CANTIDAD AGREGADA	INSOLUBLE
p-MDA	358.35	0.139 mmol/g de PP	69.43%
SDA	408.39	*	36.32%
m-FDA	268.23	*	19.74%
ODA	360.33	*	18.84%

Aquí vemos que la bismaleimida de 4,4'-metilendianilina produce la mayor cantidad de producto insoluble en las condiciones de reacción estudiadas. Los productos obtenidos con bismaleimida de MDA y de SDA son materiales flexibles que se hinchan notoriamente en xileno a ebullición mientras que los obtenidos con las bismaleimidias de FDA y ODA son quebradizos y se hinchan muy poco.

Aparentemente en estos dos últimos casos se ha favorecido que los puentes de entrecruzamiento esten formados por varias unidades de bismaleimida, lo cual provoca que las propiedades del reticulado tiendan a las de la polibismaleimida.

La obtención de diferentes rendimientos de producto insoluble se debe a la distinta reactividad de las bismaleimidias empleadas. Para que se lleve a cabo la reacción de reticulación, la densidad electrónica de los dobles enlaces C=C de las bismaleimidias debe

estar suficientemente disponible al ataque de radicales libres, lo cual está determinado por los efectos inductivos y de resonancia inherentes a su estructura.

Analizando las posibles estructuras resonantes de las bismaleimidias vemos que los dobles enlaces etilénicos no se ven involucrados directamente en los movimientos electrónicos, a excepción de la resonancia con los grupos carbonilo, pero esta resonancia es la misma para todas las bismaleimidias. Se piensa por esto que los efectos resonantes tienen poca influencia en la reactividad de los dobles enlaces.

En cuanto a efecto inductivo la literatura [17] reporta el siguiente orden de mayor a menor poder donador de nube electrónica:



por lo que podríamos esperar que el orden de reactividad de bismaleimidias y por tanto de rendimiento de producto insoluble en la reticulación del PP sea:



Las determinaciones experimentales (Tabla 4) muestran un orden semejante, a excepción de la reticulación con bismaleimida de sulfodianilina, que presenta un comportamiento extraño: Produce más producto insoluble que las bismaleimidias de m-FDA y ODA. Sin embargo, no se encontró algún argumento estructural, estereoquímico o de resonancia que explique este comportamiento.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se confirmó que es posible la reticulación del PP con bismaleimidias en fase heterogénea (componentes fundidos); no así en solución en donde la reticulación se ve poco favorecida.
2. La reticulación en solución del polipropileno únicamente con peróxidos y en atmósfera inerte y a presión normal no se lleva a cabo por predominio de la degradación del polímero.
3. La reticulación se puede realizar con distintas bismaleimidias aunque varía la cantidad de gel obtenido de acuerdo con la bismaleimida utilizada. Se encontró que la bismaleimida de metilendianilina (bismaleimidodifenilmetano) produce el más alto porcentaje de reticulado.
4. Se necesitan cantidades altas de peróxido (>10%) para obtener buenos rendimientos de producto reticulado.
5. En las condiciones de reacción estudiadas, el rango óptimo de bismaleimida en cuanto a rendimiento de reticulado se encuentra entre 5 y 20% con respecto al peso del polipropileno.

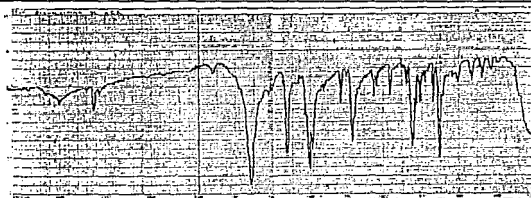
6. Se desconoce aún si los entrecruzamientos están formados por sólo una molécula de bismaleimida o si son puentes de dos o más moléculas de bismaleimida. Para esclarecer este punto se requiere estimar antes la densidad de reticulado del producto y determinar la cantidad de bismaleimida integrada al reticulado.

7. Se han obtenido los conocimientos básicos de manejo experimental del polipropileno y de sus productos reticulados, queda ahora continuar el proyecto tomando como siguiente paso la caracterización mecánica y eléctrica de los reticulados de Polipropileno, para evaluarlos como materiales dieléctricos.

APENDICE

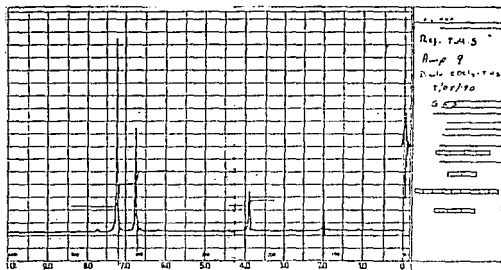
Caracterización Espectroscópica por Infrarrojo de Bismaleimidodifenilmetano

No. Onda (cm-1)	Intensidad	Asignación	No. Onda (cm-1)	Intensidad	Asignación
3100	corta	C-H aromát.	1500	intensa	C-N
3030	corta	C-H vinílico	1466	intensa	C=C-H alifát.
1910	corta	patrón aromát.	1200	intensa	C=C-H aromát.
1700	intensa	C=O	1150	intensa	C-N
1600	corta	C=C vinílico	830	intensa	sustit. "para"



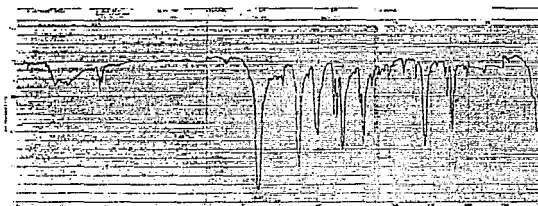
Caracterización Espectroscópica por R.M.N. Protónica de Bismaleimidodifenilmetano

PPM	Tipo de señal	Asignación
7.3	simple	protones aromáticos
6.75	simple	protones vinílicos
3.9	simple	protones metilénicos



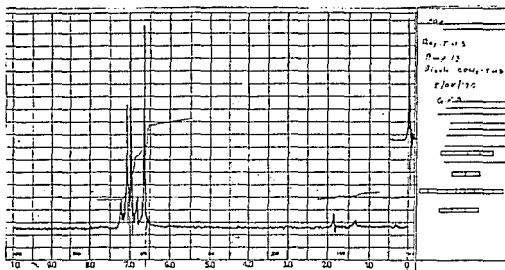
Caracterización Espectroscópica por Infrarrojo de Bismaleimidodifenileter

No. Onda (cm-1)	Intensidad	Asignación	No. Onda (cm-1)	Intensidad	Asignación
3100	corta	C-H aromát.	1400	Intensa	C=C-H vínflico
1730	corta	C=O	1270	intensa	C-O-C
1600	corta	-C=C- vínflico	1160	intensa	C-N
1500	intensa	C-N	830	intensa	sustit. "para"



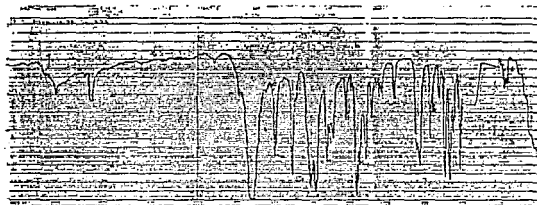
Caracterización Espectroscópica por R.M.N. Protónica de Bismaleimidodifenileter

PPM	Tipo de señal	Asignación
7.0	simétrica sistema AB	protones aromáticos
6.7	simple	protones vínflicos



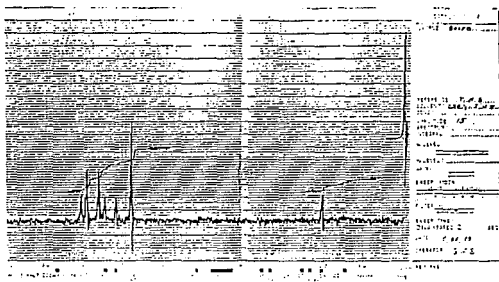
Caracterización Espectroscópica por Infrarrojo de Bismaleimidodisulfodianilina

No. Onda (cm-1)	Intensidad	Asignación	No. Onda (cm-1)	Intensidad	Asignación
3100	corta	C-H aromát.	1400	intensa	C=C-H vinílico
1700	intensa	C=O	1320,1150	intensa	C-SO2-C
1600	intensa	-C=C-	1220,950	intensa	C=C aromát.
1500	intensa	C-N	830	intensa	patrón "para"



Caracterización Espectroscópica por R.M.N. Protónica de Bismaleimidodisulfodianilina

PPM	Tipo de señal	Asignación
7.8	simétrica sistema AB	protones aromáticos
6.8	simple	protones vinílicos
2.0, 7.3	simple	disolventes residuales



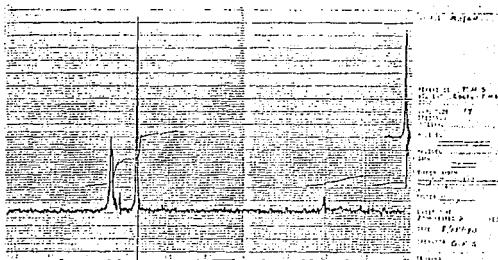
Caracterización Espectroscópica por Infrarrojo de m-Fenilbismaleimida

No. Onda (cm-1)	Intensidad	Asignación	No. Onda (cm-1)	Intensidad	Asignación
3100	corta	C-H aromát.	1370	intensa	C=C-H vinílico
1730	intensa	C=O	1150	intensa	C-N
1600	intensa	-C=C- vinílico	840	intensa	sustit. "meta"
1500	intensa	C-N			



Caracterización Espectroscópica por R.M.N. Protónica de m-Fenilbismaleimida

PPM	Tipo de señal	Asignación
7.4	múltiple asimétrica	protones aromáticos
6.8	simple	protones vinílicos



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Brandrup, J. and Immergut, E.H. **Polymer Handbook**, 3rd Ed. John Wiley & Sons. N.Y. (1989)
2. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 3rd Ed. John Wiley & Sons. N.Y. (1982)
3. Palenik, V. et al. **Crosslinking Polypropylene with Organic Peroxides**. *Czech. CS* 198,720; 15 Apr. (1982)
4. Chodak, I. and Lazar, M. **Effect of the type of Radical Initiator on Crosslinking of Polypropylene**. *Angew. Makromol. Chem.* 106: 153-60 (1982)
5. Cartasegna, S. **Silane-Grafted/Moisture-Curable Ethylene Propylene Elastomers for the Cable Industry**. *Meeting of the Rubber Division, A.C.S. N.Y.* (1986)
6. *Ibidem* Cartasegna, S.
7. Nojiri, A. and Sawasaki, T. **Radiation Crosslinking of Polypropylene**. *Radiat. Phys. Chem.* 26 [3] 339-46 (1985)
8. Burillo, G. et al. **Incremento en la Reticulación del Polipropileno Bajo Nuevas Condiciones de Reacción**. *Memorias SLAP '90: Guadalajara* (1990)
9. Capla, M.; Borsig, E. and Lazar, M. **The influence of Sulfur and its Mixtures with Polifunctional Monomers on the Efficiency of Crosslinking of Polypropylene Initiated by Dicumil Peroxide**. *Angew. Makromol. Chem.* 133: 53-62 (1985)
10. Capla, M.; Lazar, M. and Pajchortova, A. **Influence of Polyfunctional Monomers on Crosslinking of Polypropylene**. *Chem. Zvesti.* 37 [4] 561-6 (1983)
11. Chodak, I. and Lazar, M. **Peroxide Initiated Crosslinking of Polypropylene in the Presence of p-Benzoquinone**. *J. Appl. Polym. Sci.* 32: 5431-37 (1986)
12. Chisso Corp. **Silane-Crosslinked Cellular Polypropylene**. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59 51,925*; 26 Mar (1984)

13. Dainichi Nippon Cables, Ltd. Crosslinking polyolefins containing a vinylsilicon compound with a silanol condensation catalyst. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58 13,613*; 26 Jan (1983)
14. Rauer, K. et al. Crosslinking and Optionally Foaming of Polypropylene. *Res. Disc.* 212: 436 (1981)
15. Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. Crosslinkable Resins Compositions. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59,193,943*; 02 Nov. (1984)
16. Kovacic, P. and Hein, R. Cross-linking of Polymers with Dimaleimides. *J. Am. Chem. Soc.* 81: 1187-90 (1959)
17. March, J. *Advanced Organic Chemistry*. 3rd Ed. John Wiley & Sons, N.Y. (1985)
18. Capla, M.; Borsig, E. and Lazar, M. Efficiency of Polyfunctional Monomer in Polypropylene Crosslinking by Various Peroxides. *Chem. Pap.* 41 [2] 253-8 (1987)
19. Jurkiewicz, A.; Kunert, K.A. and Pislewski, N. NMR Spin-lattice Relaxation Study of the Cross-linked Polypropylene. *Ser. Fiz.* 54: 531-8 (1985)
20. Laguna, O. et al. Reacciones de Polipropileno en Fundido con Anhídrido Maleico: Estudio y Diferenciación de Mezclas Físicas y Cadenas Funcionalizadas. Morfología. *Rev. Plast. Mod.* 56 [390] 878-84 (1988)
21. Citovicky, P. et al. Chemical Modification of Isotactic Polypropylene Powder. *Czech. CS 259,591*; 15 mar (1989)
22. Ruggeri, G. et al. Some Aspects of Polypropylene Functionalization by Free Radical Reactions. *Eur. Polym. J.* 19 [10/11] 863-6 (1983)
23. Minoura, Y. et al. The Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride. *J. Appl. Polym. Sci.* 13: 1625-40 (1969)

-
24. Keluski, E.C. **Manufacture of Modified Polypropylene Compositions.** *Eur. Pat. Appl. EP 370,736*; 30 May (1990)
25. Callais, P.A. and Kazmierczak, R.T. **The Maleic Anhydride Grafting of Polypropylene With Organic Peroxides.** *Annual Technical Conference. Society of Plastics Engineering* (1990)
26. Kresser, T.O.J. **Polypropylene.** Reinhold Publishing Corporation. N.Y. (1960)
27. Bovey, F.A. and Winslow, C.H. **An Introduction to Polymer Science.** Academic Press, N.Y. (1979)
28. Braun, D. **Simple Methods for Identification of Plastics.** Hanser Publishers. Germany (1982)
29. **Encyclopedia of polymer Science and Engineering.** Vol. 13. John Wiley & Sons. N. Y. (1988)
30. Hancock, F.G. **Polypropylene and its Industrial Derivates.** Ernest Benn Ltd. London (1973)
31. Lyle, F.A. **Processes for Major Addition-Type Plastics and their Monomers.** Mc Graw-Hill Book Co. N.Y. (1974)
32. Rabek, J.F. **Experimental Methods in Polymer Chemistry.** UMI Out-of-Print (1988)
33. Flory, P.J. **Principles of Polymer Chemistry.** Cornell University Press. N.Y. (1953)
34. Mark, H. and Tobolsky, A.V. **Physical Chemistry of High Polymeric Systems.** 2nd Ed. Interscience Publishers, Inc. N.Y. (1950)

35. Rempp, P. and Merrill, E.W. **Polymer Synthesis**. 2nd Ed. Hüthig & Wepf. Heidelberg (1991)
36. **The Merck Index**. 11th Ed. Merck & Co., Inc. N.J. (1989)

ABSTRACTS

37. C.A. 106:177501x Kobayashi, T. and Akyama, K. **Crosslinking of Polypropylene Plastics and Rubbers**. *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 61,190,540*; 25 Aug (1986)
38. C.A. 113:213603n Osada, K. and Ito, K. **Manufacture of Polypropylene Foam Sheets for Use in Automobile Interiors**. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02,170,819*; 02 jul (1990)
39. C.A. 103:142501h Ibidem ref. 9
40. C.A. 114:123236m Chodak, I.; Lazar, M. and Capla, M. **Crosslinking of Polypropylene Initiated by Peroxide in the Presence of Thiourea as a Coagent**. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 29 [4] 581-3 (1991)
41. C.A. 98:90527c Borsig, E. **Polypropylene Crosslinking**. *Czech. CS 191,591*; 15 Dec (1981)
42. C.A. 98:73405u Chodak, I. and Lazar, M. **Crosslinking of Polypropylene**. *Czech CS 202,983*; 15 Oct (1982)
43. C.A. 98:161852t Rauer, K. et al. **Crosslinking and Possibly Foaming of Polypropylene**. *Ger. Offen. DE 3,133,183*; 10 Mar (1983)
44. C.A. 113:173001f Daijo, K. and Ito, K. **Crosslinking of Polypropylene with Silanes**. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02,160,852*; 20 Jun (1990)

45. C.A. 66:11429k Shepherd, T.H. Polypropylene Curing with Chloranil. *U.S.* 3,285,883; 15 Nov (1966)
46. C.A. 94:157758S Borsig, E. et al. Efficiency of Chemical Crosslinking of Polypropylene. *J. Macromol. Sci., Chem.* A16 [2] 513-28 (1981)
47. C.A. 94:192981f Nojiri, A. and Sawasaki, T. Crosslinking of Polypropylene-Processes and Properties. *Purasuchikkusu* 31 [3] 51-8 (1980)
48. C.A. 96:53137p Nojiri, A. et al. Crosslinking of Polypropylene and its application to foaming. *Furukawa Denko Jiho* [71] 81-9 (1981)
49. C.A. 96:105263y Diem, T.; Fabianowski, W. and Sakowski, M. Agent for Crosslinking of Polyolefins. *Pol. PL 109,463*; 30 Apr (1981)
50. C.A. 96:200494h Kunert, K.A. Comparison of Storage Moduli of Chemically Crosslinked Polyethylene and Polypropylene. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 20 [1] 53-6 (1982)
51. C.A. 96:200495j Kunert, K.A. et al. Physicomechanical Investigation of Crosslinked Polypropylene. *Polymer* 22 [12] 1677-82 (1981)
52. C.A. 97:217250u Nojiri, A. et al. Crosslinking of Polypropylene and application to foaming. *Furukawa Rev.* 2: 34-42 (1982)
53. C.A. 99:159324z Borsig, E.; Masler, J. and Lazar, M. Polypropylene Crosslinking. *Proc. IUPAC, Macromol. Symp.* 28th :597 (1982)
54. C.A. 100:7861y Garagnani, E.; Moro, A. and Marzola, R. Improving the Characteristics of Polyolefins Under Heat. *Eur. Pat. Appl. EP 86,159*; 17 Aug (1983)

55. C.A. 100:7871b Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. Crosslinking Expandable Propylene Resins Compositions. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58,134,133*; 10 Aug (1983)
56. C.A. 100:175460k Chodak, I. and Zimanyova, E. The effect of Temperature on Peroxide Initiated Crosslinking of Polypropylene. *Eur. Polym. J.* 20 [1] 81-4 (1984)
57. C.A. 103:23361c Spielau, P. et al. Semifinished Products or Moldings from Polypropylene. *Ger. Offen. DE 3,327,149*; 04 Apr (1985)
58. C.A. 106:139323h Beijleveld, W.M. and Verlaan, J.P. Process for Crosslinking or Degrading Polymers and Shaped Articles Obtained by this Process by Use of Unsaturated Peroxides. *Eur. Pat. Appl. EP 208,353*; 14 Jan (1987)
59. C.A. 110:232461u Deguchi, J. Crosslinking of Polypropylene and its Mechanical Properties. *Gosei Jushi* 34 [11] 59-63 (1988)
60. C.A. 111:134772x Billingham, N.C. Localization of Oxidation in Polypropylene. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 28: 145-63 (1989)