

00579

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO COMPARATIVO DE NUEVOS INICIADORES Y COAGENTES
EMPLEADOS EN LA INJERCIÓN DE ANHÍDRIDO MALEICO SOBRE
POLIPROPILENO ISOTÁCTICO AL ESTADO FUNDIDO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
P R E S E N T A
EMILIO ORTIZ ALBA

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

RESUMEN

Se evaluaron comparativamente las eficiencias de injercción y el poder degradativo de distintos iniciadores en la reacción de injercción de anhídrido maléico sobre polipropileno isotáctico al estado fundido en una cámara de mezclado.

Este estudio incluyó analizar el efecto de distintas variables de operación como: el modo de adición de los reactivos, la concentración de anhídrido maléico, la temperatura de la cámara y la velocidad de los rotores, así como evaluar el efecto de agentes estabilizantes de radicales (como la p-benzoquinona) y los comonomeros bifuncionales (como la m-fenilen-bismaleimida) sobre la degradación y la eficiencia de injercción.

Para caracterizar los productos se emplearon las técnicas de análisis por FTIR, GPC, DSC titulación ácido-base y potenciométrica, análisis elemental y FMI, y para las mezclas con Nylon 6 se efectuó microscopía electrónica.

Los resultados indican que el peróxido de diteramilo y los iniciadores azo permiten obtener productos con menos degradación y alcanzar grados de injercción que, aunque son menores a los obtenidos con peróxidos de dialquilo, son suficientemente altos como para utilizarse como compatibilizantes.

Así mismo se encontró que el uso de p-benzoquinona permite disminuir la degradación del polipropileno sin afectar considerablemente el grado de injercción. Con respecto a la m-fenilen-bismaleimida se encontró que ésta puede aumentar considerablemente el proceso degradativo si no se trabaja en la relación adecuada con respecto al peróxido pero si se usa en la concentración apropiada produce un descenso en la degradación.

Por último, la microscopía electrónica puso en evidencia que los polipropilenos modificados obtenidos por las rutas alternativas propuestas en este trabajo, son igualmente efectivos que los productos comerciales en cuanto a su uso como compatibilizantes en mezclas con Nylon 6 pero ofrecerán mejores propiedades mecánicas al estar menos degradados.

CONTENIDO

Pag.

CAPITULO I Antecedentes y Generalidades.

1.1 Alcance del Trabajo	2
1.2 Introducción	2
1.3 Modificación Reactiva	4
1.3.1 ¿Qué es la Extrusión Reactiva?	4
1.3.2 Características del proceso REX	5
1.3.3 Ventajas de la Extrusión Reactiva	5
1.3.4 Tipos de Reacciones en Extrusión Reactiva	6
1.3.5 Aplicaciones de la Extrusión Reactiva	7
1.4 Trabajos Anteriores	7
1.4.1 Funcionalización de Polietileno	8
1.4.2 Funcionalización de Polipropileno	11
1.4.3 Otras Patentes y Artículos Relacionados	14
1.5 Mecanismo de Reacción en la Funcionalización del PP	16
1.5.1 Esquema Cinético	16
1.5.2 Generadores de Radicales Libres	18
1.5.3 Peróxidos de t-Amilo	19
1.5.4 Estabilización de Macroradicales	21
1.6 Aplicaciones del Polipropileno Funcionalizado	22
1.6.1 Mezclas Poliméricas	23
1.7 Objetivos del Estudio	25
1.8 Diagrama de flujo de las etapas del trabajo	26

CAPITULO II Detalles Experimentales.

2.1 Reactivos	28
2.2 Equipo	30

	Pag.
2.2.1 Descripción	30
2.2.2 Secuencia de Carga y Descarga	30
2.3 Diseño Experimental	33
2.3.1 Preparación de las mezclas Nylon 6 / MAN-g-PP.	34
2.4 Caracterización	37
2.4.1 Purificación de los Materiales	37
2.4.2 Contenido de MAN	38
2.4.3 Índice de Fluidéz en Fundido	41
2.4.4 Distribución de Pesos Moleculares	41
2.4.5 Análisis Térmicos	42
2.4.6 Espectroscopia de IR	43
2.4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión	46
2.4.8 Otros Análisis	46
CAPITULO III Análisis y Discusión de Resultados.	
3.1 Degradación de polipropileno	48
3.1.1 Efecto del tipo y concentración de peróxido	48
3.2 Injerción de MAN sobre polipropileno	53
3.2.1 Efecto de la concentración de MAN sobre la degradación de polipropileno	53
3.2.2 Efecto de la concentración MAN sobre la eficiencia de injerción	59
3.2.3 Efecto del modo de adición de MAN sobre la eficiencia de injerción	61
3.2.4 Efecto del contenido de MAN en el copolímero sobre las propiedades térmicas del polipropileno	63
3.2.5 Efecto del tipo de peróxido sobre la degradación.	64
3.2.6 Efecto del tipo de peróxido sobre la eficiencia de injerción	68

	Pag.
3.3 Injerción de MAN sobre polipropileno en presencia de p-Benzquinona	70
3.4 Injerción de MAN sobre polipropileno en presencia de m-Fenilen-bis-maleimida	74
3.4.1 Efecto de la m-Fenilen-bis-maleimida sobre la degradación de polipropileno	75
3.4.2 Efecto de la m-Fenilen-bis-maleimida sobre la eficiencia de injerción	79
3.4.3 Efecto de la relación m-Fenilen-bis-maleimida / MAN sobre el contenido de MAN en el copolímero	82
3.5 Mezclas de Nylon 6 / MAN-g-PP	83
 CAPITULO IV Conclusiones y Recomendaciones.	
4.1 Conclusiones	90
4.2 Recomendaciones	91
 Bibliografía	 93
 Apendices	 97

1.1 ALCANCE DEL TRABAJO.

El alcance del presente trabajo consistió en estudiar rutas alternativas (principalmente el uso de iniciadores no convencionales y la presencia de coagentes) para efectuar la funcionalización del polipropileno isotáctico mediante la injercción de anhídrido maléico, con el fin de disminuir la degradación asociada al proceso de funcionalización vía radicales libres durante la extrusión reactiva y así obtener un polipropileno carboxilado susceptible de ser utilizado como compatibilizante en la formulación de mezclas poliméricas para plásticos de ingeniería.

1.2 INTRODUCCION.

La modificación reactiva en los últimos 30 años ha cobrado mucho interés en el área de investigación de polímeros. La funcionalización de los polímeros mediante este proceso permite obtener a partir de plásticos de uso ordinario, conocidos como '*commodity plastics*', nuevos materiales con mejores propiedades y un valor agregado más alto, a la vez que permite un ahorro en el número de etapas de proceso.

El polipropileno isotáctico (iPP) es, de las poliolefinas, quizá la más utilizada en la fabricación de piezas moldeadas, fibras y películas dada su excelente combinación de propiedades térmicas, mecánicas y de resistencia al intemperismo.⁽¹⁾

A pesar de sus cualidades, la falta de grupos polares reactivos en la estructura del polímero ha limitado sus potenciales

aplicaciones no solo como matriz de materiales reforzados con cargas inorgánicas⁽²⁾ (talco, mica, carbonatos, fibra de vidrio, pigmentos, etc.), sino también en el área de adhesivos 'hot melt' y como compatibilizante para mezclas con otros polímeros.

Para combatir esta desventaja se ha empleado con éxito la funcionalización del IPP con monómeros vinílicos funcionales como los ácidos carboxílicos insaturados y sus anhídridos, entre los cuales el anhídrido maléico (MAN) ha recibido especial atención por su bajo costo y porque su estructura química lo hace altamente reactivo.⁽³⁾

La funcionalización de las poliolefinas generalmente se lleva a cabo en el estado fundido, aunque puede efectuarse en solución lo que eliminaría las ventajas de la extrusión reactiva en cuanto al ahorro de etapas de proceso.

En la funcionalización reactiva siempre existen distintos problemas a vencer para obtener un producto de calidad dependiendo del material que se este utilizando.

En el caso de las poliolefinas el principal problema a vencer son las reacciones laterales como el rompimiento de cadena⁽⁴⁾ y el entrecruzamiento,⁽⁵⁾ ya que no solo reducen la eficiencia de injercción sino que también perjudican las propiedades mecánicas y reológicas del polímero. Es por esto que la búsqueda de reactivos que minimicen el efecto de estas reacciones laterales resulta de particular interés.

1.3 MODIFICACION REACTIVA. ^(6,7)

La generación de nuevos polímeros ha disminuido considerablemente debido a que la tarea de los investigadores en el área de polímeros ya no se enfoca a la búsqueda de nuevos materiales; ahora se enfrentan al reto de subsanar las deficiencias que limitan las aplicaciones de la gran diversidad de materiales plásticos existentes mediante la modificación reactiva, mezclado reactivo, reforzamiento y otros métodos que mejoren sus propiedades.

Como resultado de esta nueva tendencia, se ha venido incrementando el uso de los extrusores mono y doble husillo como reactores de flujo continuo para la modificación de polímeros.

1.3.1 ¿Qué es la Extrusión Reactiva ?.

La modificación reactiva puede definirse como la introducción de ciertos cambios químicos que provocan la aparición o mejoramiento de las propiedades deseadas en el material modificado, tales como: el incremento de la estabilidad térmica, mejoramiento de las propiedades mecánicas, adhesivas y ópticas, etc.

La extrusión reactiva (REX) puede clasificarse como una especialidad de ingeniería que combina dos operaciones tradicionalmente separadas: (1) las reacciones químicas para la síntesis o modificación de macromoléculas poliméricas y (2) el procesamiento del polímero para fabricar productos terminados. Gracias a esta combinación, la extrusión reactiva es considerada como un medio eficiente para polimerizar monómeros o modificar polímeros

existentes en forma continua.

1.3.2 Características del Proceso REX.

Una vez fundido el material, el proceso REX involucra la adición de agentes reactivos, un buen mezclado de los componentes y que se proporcione el tiempo suficiente para completar la reacción.

En un proceso de extrusión reactiva típico, los reactivos se alimentan a la extrusora a través de la tolva aunque pueden existir puertos de inyección para reactivos líquidos o gaseosos en puntos específicos a lo largo del cañon de la extrusora. La mezcla reactiva es transportada a lo largo del extrusor mientras la reacción se lleva hasta el grado de conversión deseado. En este punto se remueven los monómeros residuales y subproductos volátiles por devolatilización en el venteo, y el polímero fundido se bombea a través del dado, se enfría y se peletiza.

1.3.3 Ventajas de la Extrusión Reactiva.

Las ventajas asociadas a la extrusión reactiva de polímeros pueden ser planteadas con base en distintos criterios tales como:

a) Mejoras en el control del proceso.-

Los problemas de transferencia de masa y calor, que usualmente se tienen en un reactor de polimerización debido al incremento de la viscosidad, pueden ser disminuidos en grado suficiente mediante el uso de extrusores gracias a la capacidad de estos equipos para formar capas delgadas de polímero en su superficie en forma continua, lo que

minimiza los gradientes de temperatura, además de proporcionar un mezclado más intenso.

Otro factor sobre el que se tiene un buen control con el uso de extrusores es el tiempo de residencia en el sistema, el cual es sustancialmente menor comparado con el que se requiere en un reactor por lotes para la misma reacción.

b) Factores económicos.-

La capacidad de los extrusores para manejar materiales con altas viscosidades sin el empleo de disolventes resulta en una considerable reducción en los gastos de materias primas y en el equipo para recuperación de disolventes además del hecho ya mencionado de que el extrusor cumple en un solo equipo las funciones de reactor y equipo de procesamiento.

1.3.4 Tipos de Reacciones en Extrusión Reactiva.

En una forma bastante completa todas las reacciones que se pueden efectuar en extrusión reactiva pueden ser clasificadas en seis grupos:

- a) Polimerización por radicales libres, aniónica, catiónica y por condensación de monómeros u oligómeros, para obtener polímeros de alto peso molecular.
- b) Modificación de la distribución de pesos moleculares de un polímero (usualmente poliolefinas) por degradación o entrecruzamiento controlados, mediante el empleo de iniciadores de radicales libres.

- c) Funcionalización de plásticos ordinarios para obtener materiales que puedan ser utilizados para injercción.
- d) Modificación de polímeros mediante injercción de un monómero o mezclas de monómeros en la cadena principal con el propósito de mejorar propiedades del polímero virgen. La injercción puede ser iniciada por radicales libres o por radiaciones ionizantes.
- e) Copolimerización intercadenas de polímeros que contienen grupos funcionales reactivos susceptibles de reaccionar entre sí para dar lugar a enlaces químicos.
- f) Reacciones de acoplamiento que involucran la reacción de un homopolímero con un agente polifuncional de acoplamiento o de condensación que incrementa el peso molecular mediante reacciones de ramificación o acoplamiento de cadenas.

1.3.5 Aplicaciones de la Extrusión Reactiva.

Como ya se ha mencionado, las posibles aplicaciones del proceso de extrusión reactiva son muy amplias dada la gran variedad de reacciones que pueden efectuarse.

En la tabla 1-1 se mencionan algunos de los polímeros que pueden obtenerse mediante extrusión reactiva, así como los reactivos que se emplean en cada caso y el tipo de reacción.

1.4 TRABAJOS ANTERIORES.

La injercción de monómeros vinílicos y en especial la del anhídrido maléico (MAN) sobre poliolefinas (polietileno de alta y

Tabla 1 - 1

Aplicaciones Típicas de Extrusión Reactiva.

Reactivos	Tipo de Reacción	Producto
Poliol, diisocianato y diamina aromática.	Poliadición	Poliuretano
Bis(hidroxitil) tereftalato.	Policondensación	PET
Caprolactama	Polimerización iónica.	Nylon 6
Estireno y acrilonitrilo prepolimerizado.	Copolimerización por R.L.	SAN
Poliestireno y anhídrido maléico.	Injerción	MAN-g-PS
1,3-dieno y compuestos vinil aromáticos.	Polimerización aniónica.	Copolímero bolque
Desechos de poliuretano.	Hidrolisis	Poliol y aminas

baja densidad (HDPE, LDPE) y polipropileno (PP) mediante el uso de peróxidos ha sido estudiada por varios autores desde hace algunos años.

1.4.1 Funcionalización de Polietileno.

Hamielec et al.⁽⁸⁾ han descrito el uso de oligómeros de copolímeros del anhídrido maléico como agentes de modificación para el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). En su estudio trabajaron a 230°C, con una concentración de copolímero de MAN máxima del 10% y una concentración de peróxido del 0.2%. Bajo estas condiciones se reportaron eficiencias de injerción del orden de 57% a 70%, mucho más altas que las reportadas cuando se utiliza el monómero del MAN directamente, aunque los autores hacen notar que la

distribución del MAN en el polietileno es muy distinta cuando se usan los copolímeros del MAN en lugar del MAN monomérico.

Gaylord et al.^(9,10,11) han hecho varias publicaciones referentes a la funcionalización de HDPE con MAN mediante el uso de peróxidos. Sus estudios se han enfocado al uso de compuestos que inhiben la homopolimerización del MAN con lo cual disminuyen el grado de entrecruzamiento del polietileno sin detener la injercción del MAN.

Los peróxidos empleados en estos trabajos fueron el t-butil cumil peróxido (TBCP) y el peróxido de diteramilo (DTAP) a concentraciones máximas del 0.125% en peso obteniendo eficiencias de injercción de aproximadamente 50 y 57% y un contenido de geles del 44 y 38.6%, respectivamente, para los dos iniciadores en ausencia de aditivos donadores de electrones. Con el uso de 0.5% de compuestos como la N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y el tri(nonilfenil)fosfito, el contenido de geles se reduce a un 5% máximo para el DTAP y a 0% para el TBCP, en estas reacciones se obtuvieron eficiencias de injercción de 24% y 29% respectivamente.

Para explicar estos resultados los autores proponen un mecanismo de injercción donde los oligómeros de MAN promueven el entrecruzamiento por lo que, al evitar la formación de estos oligómeros mediante el uso de compuestos donadores de electrones, se elimina ésta reacción indeseada.

Callais et al.⁽¹²⁾ trabajaron con LDPE y LLDPE sobre los cuales injertaron anhídrido maléico utilizando peróxidos de alquilo, peróxidos de diacilo y percetales en una extrusora monohusillo. Los

autores reportan que para una concentración dada de peróxido, se obtiene un mayor entrecruzamiento del PE en presencia de MAN. También reportan que el contenido de MAN injertado es función de la concentración de MAN, aunque la eficiencia de injercción decrece conforme se incrementa la concentración de MAN en la alimentación. El efecto de la concentración de peróxido sobre la injercción es el de un aumento de ésta última conforme se incrementa la concentración de peróxido hasta un cierto valor, arriba del cual, los efectos son más considerables en el entrecruzamiento que en la injercción. Los autores concluyen que los peróxidos con mayor estabilidad térmica son los más apropiados para la injercción y que los peróxidos que promueven una mayor injercción también son los que producen el mayor entrecruzamiento.

Liu et al.⁽¹³⁾ estudiaron la funcionalización de PE en solución de dicloro benceno (DCB) bajo atmósfera de aire sin peróxidos y de nitrógeno con peróxidos de dialquilo obteniendo resultados positivos en ambos casos. Sus resultados ponen en evidencia que el PE injertado contiene unidades individuales de anhídrido succínico en lugar de cadenas de polianhídrido maléico como lo ha propuesto Gaylord⁽¹¹⁾. Sus resultados en cuanto a la relación entre la eficiencia de injercción y la concentración de peróxido y la de MAN concuerdan con lo reportado por todos los otros trabajos.

Ganzeveld et al.⁽¹⁴⁾ realizaron un estudio sobre la influencia de las condiciones de extrusión (velocidad del husillo, temperatura del extrusor y concentración de peróxido y MAN) sobre la eficiencia

de injercción de MAN sobre PE utilizando una extrusora doble husillo. En su estudio los autores comprueban la existencia de limitaciones difusionales sobre la reacción de injercción, lo cual está de acuerdo con el esquema cinético propuesto por Gaylord et al.⁽¹¹⁾; además recomiendan el uso de bajas concentraciones de MAN en la alimentación lo que resulta en una mayor eficiencia de injercción. La concentración de peróxido que debe utilizarse esta limitada por el porcentaje de geles que se acepten en el producto final. El incremento en la temperatura incrementa la eficiencia de injercción al incrementar la velocidad de descomposición del iniciador y disminuir las limitaciones difusionales por descenso de la viscosidad.

1.4.2 Funcionalización de Polipropileno.

Hogt⁽¹⁵⁾ estudió la injercción de MAN en LDPE, EPDM y PP en cámara de mezclado y en extrusora doble husillo utilizando peróxidos de alquilo y cumilo. Sus resultados muestran que el % de MAN injertado en el PE muestra un máximo en función de la concentración inicial de MAN. Este valor máximo varía dependiendo del tipo de iniciador lo cual atribuyen a los distintos coeficientes de partición del peróxido entre la fase apolar (PE) y la fase polar (MAN) dependiendo de la estructura química del peróxido.

En la funcionalización del PP Hogt reporta que para una concentración dada de MAN, el % de injerto aumenta conforme la concentración de peróxido se incrementa, pero también se observa un incremento en el índice de fluidez en fundido (FMI). En general, sus

resultados indican que la eficiencia de injercción se incrementa como una función de la relación peróxido/MAN, pero las eficiencias para el PP son las más bajas siendo de 90%, 40% y 20% máximo para LDPE, EPDM y PP respectivamente.

Ho et al.⁽¹⁶⁾ estudiaron la injercción de MAN en PP utilizando peróxido de dicumilo (DCP) como iniciador en una cámara de mezclado. Sus resultados muestran que el rompimiento de cadena es mucho mas severo cuando se trabaja a bajas concentraciones de anhídrido maléico que cuando se trabaja a concentraciones elevadas de éste. Este resultado está de acuerdo con los resultados de Hogt y Gaylord. Por otro lado, los autores coinciden en señalar que el contenido de injerto es función directa de la concentración de MAN en la alimentación. En base a sus resultados ellos proponen el uso de bajas concentraciones de peróxido y altas concentraciones de MAN.

Gaylord et al.⁽⁴⁾ estudiaron el rol que juega la homopolimerización del MAN en el rompimiento de cadena del PP durante la funcionalización en extrusión reactiva. Su trabajo incluye el uso de N,N-dialquilamidas que evitan la homopolimerización del MAN con lo que logran disminuir la degradación, aunque también se disminuye el % de injerto alcanzado. De sus resultados concluyen que la homopolimerización del MAN interviene en un alto grado en la degradación del PP.

Minoura et al.⁽¹⁷⁾ efectuaron un estudio cinético de la funcionalización de IPP con MAN en solución y encontraron que la rapidez de reacción es directamente proporcional al producto de la

concentración de MAN por la del IPP por la raíz cuadrada de la concentración de iniciador. Así mismo demostraron que la injercción puede efectuarse aún en ausencia de peróxido pero a velocidades muy pequeñas y con conversiones muy bajas. Los autores reportan que la eficiencia de los iniciadores estudiados es en orden decreciente DCP > DTBP > BPO > AIBN y sugieren que la estabilidad y polaridad de los radicales generados por el peróxido afecta la reacción de abstracción de hidrógeno.

Callais et al.⁽¹⁸⁾ estudiaron comparativamente varios iniciadores empleados en la injercción de MAN sobre PP. Sus resultados muestran que los peróxidos con las mejores eficiencias de injercción son también los que produjeron la mayor degradación. Las eficiencias de los peróxidos empleados a una misma concentración en peso tienen el siguiente orden decreciente: 2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperoxi)-3-hexino > bis(terbutilperoxiisopropil)benceno > 2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperoxi)hexano > 2,5-dimetil-2,5-di(teramilperoxi)hexano > peróxido de dicumilo. En ese estudio no se encontró ningún peróxido con una estructura que produzca una buena eficiencia de injercción sin provocar una degradación considerable.

Watanabe et al.⁽¹⁹⁾ funcionalizaron PP con MAN utilizando peróxido de benzoilo (BPO) en un extrusor. Su estudio se centró en las propiedades térmicas y adhesivas del PP modificado. Los autores reportan un corrimiento en la temperatura a la que empieza la fusión del material conforme se incrementa el contenido de MAN injertado en el PP, aunque la temperatura en el pico de fusión permanece

practicamente sin cambio. El poder adhesivo del PP sobre sustratos metálicos como el aluminio se incrementa hasta alcanzar un valor donde se hace asintótico en función del % de MAN injertado.

Shyu et al.⁽²⁰⁾ publicaron una patente relativa al uso de estireno como comonomero en la funcionalización de PP con MAN y de aminas terciarias, que funcionan como catalizadores en la reacción de injercción, la cual la efectúan en estado sólido trabajando abajo del punto de fusión del PP. Lo innovador de esta patente es el hecho de que con su proceso se alcanzan eficiencias de injercción de hasta 41% para una concentración inicial de MAN del 5% trabajando en estado sólido y del 28% trabajando en fundido. Como referencia, el proceso convencional solo alcanza eficiencias del 16% para la misma concentración inicial de MAN.

1.4.3 Otras Patentes y Artículos Relacionados.

Además de todos los trabajos ya comentados existen una gran cantidad de patentes y artículos relacionados con la funcionalización de poliolefinas con monómeros vinílicos carboxílicos como el MAN y sus derivados.

Para la fuuncionalización de poliolefinas con dobles ligaduras residuales como el polibutadieno (PB) o los copolímeros etileno-propileno (EPDM), se ha empleado con mucho éxito el anhídrido sulfomaléico^(21, 22, 23, 24). Este monómero exhibe mucho mayor reactividad hacia las dobles ligaduras que el MAN por lo que hace más fácil la funcionalización.

ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

En la tabla 1-2 se enlistan algunas de las patentes publicadas relacionadas con la funcionalización de poliolefinas, así como la aplicación a la que se enfocan.

Tabla 1-2
Patentes Sobre Funcionalización de Poliolefinas.

Poliolefina	Monómero Funcional	Iniciadores	Tipo de Proceso	Propiedades Mejoradas	Ref.
C ₃	MAN	HPA	Solución	Adhesión y pigmentación.	25
C ₂ -C ₈	ACI	PDA	Extrusión	Dispersión de cargas inorgánicas.	26
C ₂ -C ₄	MV	COM y PDA	Suspensión	Incremento en el % de injercción.	27
C ₂	ACI	PDA y HPA	Cámara de mezclado	Compatibilidad en mezclas con Nylon.	28
C ₂ -C ₃	MAN	PDA	Cámara de mezclado	Disminución del entrecruzamiento.	29
C ₃ -C ₁₀	ACI	PDA y HPA	Extrusión	Adhesión en Aluminio	30
C ₂ -C ₃	ACI	PDA	Extrusión		31
C ₂	MAN	PDA	Extrusión	Adhesión a Metales	32
C ₃	MAN	PDA	Extrusión	Propiedades Mecánicas.	33
C ₂ -C ₃	MAN	PDA	Extrusión	Compatibilidad en mezclas con Nylon.	34

C_n : α -olefina de n carbonos base de la poliolefina

MAN : Anhídrido Maléico

ACI : Ácidos carboxílicos insaturados de C₃ a C₁₀ y sus derivados.

MV : Monómeros vinílicos, acrilatos y metacrilatos.

HPA : Hidroperóxidos de alquilo, acilo y/o cumilo

PDA : Peróxidos de dialquilo, acilo y/o cumilo

COM : Compuestos organometálicos

En la tabla 1-2 se enlistan algunas de las patentes publicadas relacionadas con la funcionalización de poliolefinas, así como la aplicación a la que se enfocan.

Tabla 1-2
Patentes Sobre Funcionalización de Poliolefinas.

Poliolefina	Monómero Funcional	Iniciadores	Tipo de Proceso	Propiedades Mejoradas	Ref.
C ₃	MAN	HPA	Solución	Adhesión y pigmentación.	25
C ₂ -C ₈	ACI	PDA	Extrusión	Dispersión de cargas inorgánicas.	26
C ₂ -C ₄	MV	COM y PDA	Suspensión	Incremento en el % de injercción.	27
C ₂	ACI	PDA y HPA	Cámara de mezclado	Compatibilidad en mezclas con Nylon.	28
C ₂ -C ₃	MAN	PDA	Cámara de mezclado	Disminución del entrecruzamiento.	29
C ₃ -C ₁₀	ACI	PDA y HPA	Extrusión	Adhesión en Aluminio	30
C ₂ -C ₃	ACI	PDA	Extrusión		31
C ₂	MAN	PDA	Extrusión	Adhesión a Metales	32
C ₃	MAN	PDA	Extrusión	Propiedades Mecánicas.	33
C ₂ -C ₃	MAN	PDA	Extrusión	Compatibilidad en mezclas con Nylon.	34

C_n : α -olefina de n carbonos base de la poliolefina

MAN : Anhídrido Maléico

ACI : Ácidos carboxílicos insaturados de C₃ a C₁₀ y sus derivados.

MV : Monómeros vinílicos, acrilatos y metacrilatos.

HPA : Hidroperóxidos de alquilo, acilo y/o cumilo

PDA : Peróxidos de dialquilo, acilo y/o cumilo

COM : Compuestos organometálicos

1.5 MECANISMO DE REACCION EN LA FUNCIONALIZACION DE POLIPROPILENO.

1.5.1 Esquema Cinético

Como ya se mencionó, los dos mayores problemas que se presentan durante la funcionalización de poliolefinas son el entrecruzamiento para el polietileno y sus copolímeros y el rompimiento de cadena para el polipropileno.

Haciendo un análisis completo del sistema reaccionante cuando se funcionaliza polipropileno en extrusión mediante el uso de peróxidos se tiene el siguiente grupo de reacciones presentes:

- 1) Injerción de MAN en PP
- 2) Rompimiento de cadena de PP
- 3) Homopolimerización de MAN
- 4) Oxidación de PP
- 5) Hidrólisis del grupo anhídrido del MAN

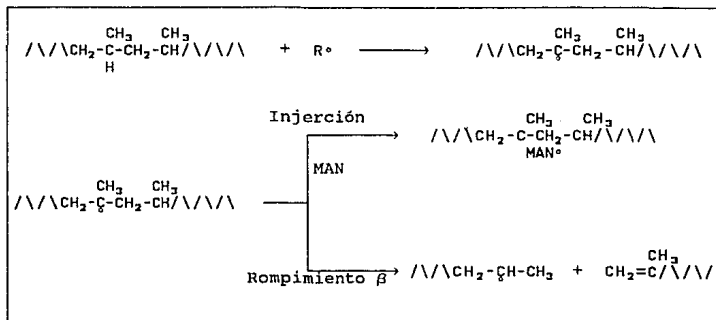
De estas cinco reacciones se pueden eliminar las últimas dos con medidas relativamente sencillas, como trabajar la cámara de mezclado totalmente llena para evitar la presencia de aire dentro de la misma, o trabajar bajo atmósfera de nitrógeno de ser posible. La hidrólisis se puede evitar secando los materiales antes de efectuar la funcionalización y trabajando en atmósfera de nitrógeno. Bajo estas condiciones, las únicas reacciones que entran en competencia son las tres primeras.

La homopolimerización del MAN es indeseable por varios factores, en primer lugar esta reacción consume el MAN sin favorecer la injerción en el PP, y en segundo lugar algunos autores como Gaylord⁽⁴⁾ han reportado que las especies formadas durante la

homopolimerización del MAN incrementan el rompimiento de cadena del PP y han encontrado que compuestos donadores de electrones como la dimetil formamida (DMF), inhiben la homopolimerización. Por otro lado se sabe que la homopolimerización del MAN es muy difícil de promover y requiere de concentraciones de peróxido muy altas para formar los complejos de transferencia de carga (CTC),⁽³⁾ a los que Gaylord ha denominado "excímeros".⁽⁴⁾

Es por ésto que la reacción que se considera como el principal problema a vencer es el rompimiento de cadena.

Como se puede observar en el esquema 1, tanto en la injercción como en el rompimiento de cadena el primer paso de reacción es la abstracción de un hidrógeno por un radical libre para formar un macroradical en la cadena de PP. Una vez formado el macroradical éste puede injertar una molécula de MAN por adición vinílica o sufrir un rompimiento β dando lugar a dos cadenas más pequeñas.



Esquema 1. Injercción y rompimiento sobre PP

La abstracción de hidrógeno se presentará preferentemente sobre un carbono terciario por exigir menos energía, aunque puede existir abstracción de hidrógeno en carbono secundario si el peróxido utilizado genera radicales con la energía necesaria para efectuar dicha abstracción.

En la tabla 1-3 se enlistan las energías de disociación de enlace para distintos tipos de hidrógeno, así como la estabilidad del radical formado. ⁽³⁵⁾

TABLA 1-3
Energías de Disociación de Enlace

Tipo de Radical	Energía de Disociación de Enlace (kcal/mol)	
(R) ₃ -C-H	91	↑ Incremento en estabilidad de radicales.
(R) ₂ -CH-H	95	
R-CH ₂ -H	98	
CH ₃ -H	104	
RO-H	105	
C ₆ H ₅ -H	112	

1.5.2 Generadores de Radicales Libres.

Normalmente los compuestos empleados para generar radicales libres pertenecen a uno de dos grupos: peróxidos orgánicos o compuestos azo.

Los compuestos azo ofrecen algunas ventajas sobre los peróxidos, como el generar radicales más selectivos, pero también presentan varias desventajas como son:

- 1) Los azonitrilos simétricos son sólidos con solubilidades muy limitadas en los disolventes más comunmente utilizados.
- 2) Algunos azonitrilos forman subproductos tóxicos por recombinación.

3) Los compuestos azo sólo están disponibles en un intervalo limitado de tiempos de vida media.

4) Los compuestos azo son relativamente ineficientes, ya que hasta un 50% de los radicales formados se recombinan para formar especies no-iniciadoras.

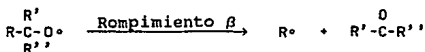
Los peróxidos e hidroperóxidos usualmente empleados en la funcionalización de polipropileno forman radicales del tipo $R\dot{O}$ que, debido a su inestabilidad, son fuertes abstractores de hidrógeno por lo que forman muchos macroradicales dando lugar a numerosos rompimientos β , ya que todos los macroradicales que no injerten, forzosamente rompen la cadena.

1.5.3 Peróxidos de t-Amilo.⁽³⁵⁾

Existe una familia de peróxidos que ofrece una combinación muy interesante de las ventajas de los compuestos azo y los peróxidos de dialquilo y que además ha sido poco estudiada en la funcionalización del PP. Dicha familia comprende los peróxidos de t-amilo.

Lo que diferencia a estos peróxidos de los demás es el tipo de radicales a que dan lugar. Aunque todos los peróxidos sufren un rompimiento inicial del enlace oxígeno-oxígeno, los rompimientos de otros enlaces pueden presentarse en forma simultanea o posteriormente al rompimiento del enlace oxígeno-oxígeno.

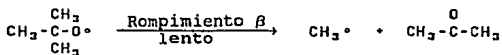
El rompimiento β es una de las reacciones que pueden seguir al rompimiento del enlace oxígeno-oxígeno.



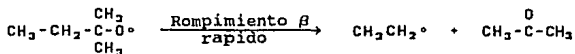
En el rompimiento β uno de los grupos R se separa formando una cetona y un radical alquilo. El grupo que se separa es aquel que forma el radical más estable. Si el radical formado es más estable que el radical alcoxi, el rompimiento β será rápido y la especie predominante será el radical alquilo en lugar del radical alcoxi.

En el esquema 2 se puede observar que para los peróxidos de t-butilo el rompimiento β es lento por lo que la especie predominante es el radical t-butoxi; en caso de que se presentara el rompimiento β se generaría un radical metilo. Ambos radicales son fuertes abstractores de hidrógeno debido a su baja estabilidad como puede observarse en la tabla 1-3.

radical t-butoxi:



radical t-amiloxi:



Esquema 2. Rompimiento β de radicales t-alcoxi

Por el otro lado, los radicales t-amiloxi sufren un rompimiento β casi instantáneamente formando un radical etilo que es un radical relativamente más estable, por lo que su capacidad para abstraer

hidrógenos es menor.

Los peróxidos de t-amilo ofrecen un intervalo de actividad muy amplio ya que las temperaturas de $t_{1/2} = 10$ hr para estos peróxidos van desde los 45°C hasta los 125°C además de que los radicales que forman no se terminan a si mismos por recombinación como es el caso de los radicales generados por los compuestos azo.

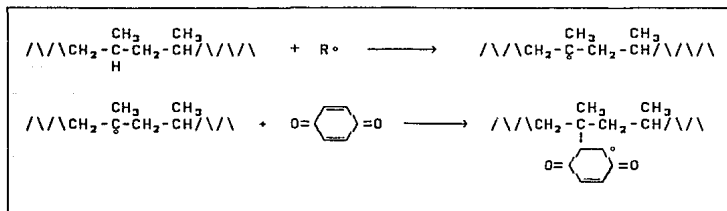
1.5.4 Estabilización de Macroradicales.

La única forma efectiva de evitar el rompimiento de cadena del polipropileno una vez que se han formado los macroradicales por abstracción de hidrógeno, (sin importar cual haya sido la especie abstractora), es la estabilización de ese macroradical haciéndolo reaccionar con una molécula capaz de deslocalizar el radical libre despegándolo de la cadena de polipropileno, dando lugar a que el macroradical pueda reaccionar con otras especies presentes.

El empleo de coagentes que estabilicen los macroradicales ha sido enfocado a la obtención de polipropileno entrecruzado. Trabajos como el de Chodak et al.⁽³⁶⁾ reportan que los coagentes más efectivos son aquellos que poseen dos o más centros activos.

Los monómeros polifuncionales como el divinil benceno, dimetacrilato de dietilen glicol, maleato de dialilo, ésteres insaturados del pentaeritritol, etc. han sido los coagentes más empleados en presencia de peróxidos para entrecruzar el polipropileno, aunque la eficiencia de entrecruzamiento se ve afectada principalmente por la homopolimerización del coagente.

Otros compuestos como la p-benzoquinona y el bisfenol también han sido reportados como coagentes de entrecruzamiento para el polipropileno.⁽³⁶⁾ En el esquema 3 puede observarse como es que la p-benzoquinona, gracias a su estructura química, puede fácilmente deslocalizar el radical libre dentro del anillo bencénico evitando de esta manera el rompimiento de cadena del polipropileno.



Esquema 3. Estabilización de Macroradicales con p-Benzoquinona

En la funcionalización del polipropileno el empleo de este tipo de coagentes podría ayudar a vencer el rompimiento de cadena sin afectar la formación de macroradicales necesarios para la injercción.

1.6 APLICACIONES DEL POLIPROPILENO FUNCIONALIZADO.

Las principales aplicaciones del polipropileno funcionalizado con anhídrido maléico (MAN-g-PP) se han enfocado a las mezclas con otros polímeros como el polietileno tereftalato,⁽³⁷⁾ policarbonatos⁽³⁸⁾ y principalmente con Nylon.⁽³⁹⁻⁴²⁾

Otras aplicaciones del polipropileno funcionalizado incluyen su uso en mezclas con elastómeros^(43,44) y con ceras poliolefinicas⁽⁴⁵⁾

para proporcionarles propiedades adhesivas a sustratos metálicos y plásticos.

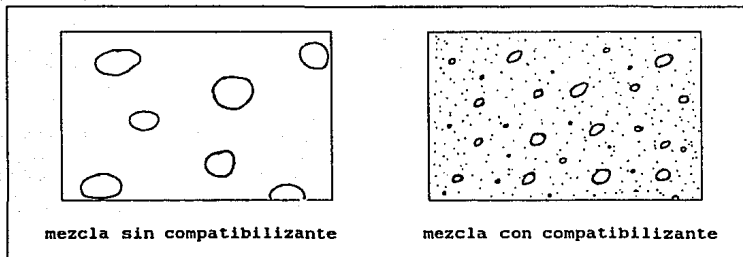
Finalmente, el uso de MAN-g-PP como compatibilizante en la formulación de polipropilenos con cargas inorgánicas como carbonatos, talco, fibra de vidrio y pigmentos también resulta de interés en la fabricación de piezas moldeadas para la industria automotriz.⁽⁴⁶⁾

1.6.1 Mezclas Poliméricas.

Los materiales poliméricos generalmente son inmiscibles pero, a pesar de esto, las mezclas de polímeros inmiscibles son atractivas desde un punto de vista ingenieril, ya que en éstas se puede lograr una combinación de las mejores propiedades de cada componente.

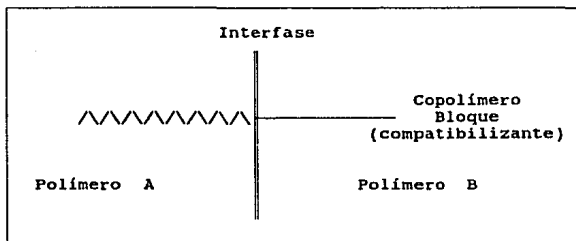
La clave para obtener mezclas con buenas propiedades radica en abatir la tensión interfacial e incrementar la adhesión entre las dos fases. De esta manera es posible obtener una fase más finamente dispersa, incrementar la resistencia a la separación y lograr una mejora global en las propiedades. En el esquema 4 se muestra el efecto del uso de compatibilizantes sobre el tamaño de las partículas dispersas.

Para lograr la compatibilización de mezclas inmiscibles se adiciona un tercer componente a la mezcla denominado agente compatibilizante, el cual, haciendo una analogía con los sistemas líquido-líquido, cumple con las funciones de un tensoactivo al tener una porción afin a cada una de las fases.



Esquema 4. Efecto del uso de compatibilizantes sobre el tamaño de las partículas dispersas.

Los agentes compatibilizantes generalmente son copolímeros bloque o injerto con segmentos capaces de interactuar eléctrica o químicamente con los componentes de la mezcla (esquema 5), aunque también puede ser un componente capaz de reaccionar durante el mezclado de las fases en fundido para formar enlaces químicos que cumplan con la misma función del copolímero.



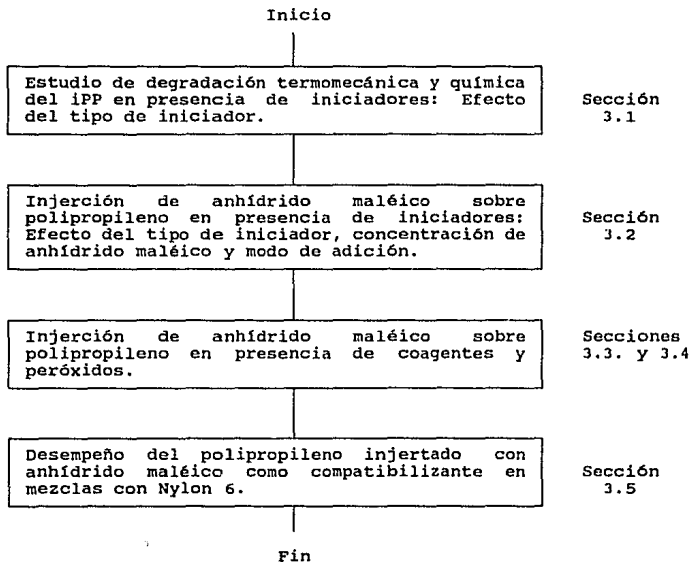
Esquema 5. Distribución del compatibilizante en la mezcla.

1.7 OBJETIVOS DEL ESTUDIO.

En base a todo lo expuesto anteriormente los objetivos principales de este trabajo son los siguientes:

1. Cuantificar la eficiencia de injercción de los iniciadores azo de alta temperatura y de los peróxidos de t-amilo.
2. Cuantificar el efecto de los iniciadores azo de alta temperatura y de los peróxidos de t-amilo en el rompimiento de cadena del iPP en presencia y ausencia de MAN.
3. Determinar el efecto sobre el rompimiento de cadena del uso de la p-benzoquinona y la m-fenilenbismaleimida como coagentes estabilizantes de macroradicales durante la injercción de MAN en iPP.
4. Cuantificar el efecto sobre la eficiencia de injercción del uso de coagentes estabilizantes de macroradicales (p-benzoquinona y m-fenilenbismaleimida).
5. Establecer comparativamente con los peróxidos de dialquilo y diacilo la posición de los iniciadores azo de alta temperatura y los peróxidos de t-amilo.
6. Analizar el efecto del grado de funcionalización del iPP sobre la morfología de las mezclas Nylon 6 / MAN-g-PP.

1.8 DIAGRAMA DE FLUJO DE LAS ETAPAS DEL TRABAJO.



2.1 REACTIVOS.

A continuación se enlistan las características y proveedoras de todos los reactivos y materiales empleados en este estudio.

Resina.-	La resina base que se utilizó fue polipropileno isotáctico con un flujo de 5.24 g/10 min. (190°C, 2.16 kg), proporcionado por Lyondell Polymers.
Nylon.-	Nylon 6 vendido por Allied Signal Inc. bajo el nombre de Capron 8207F.
Modificadores Reactivos.-	1.- Anhídrido Maléico 98% de pureza proporcionado por DEMSA 2.- Nourymix MA-915 (mezcla física 50% MAN 50% PP) de Akzo Chemie.
Iniciadores.-	Se emplearon 5 iniciadores cuyas características se resumen en la tabla 2-1.
Coagentes.-	Se utilizaron dos tipos de coagentes: un agente entrecruzante y un comonomero bifuncional. 1.- p-Benzoquinona 98% de pureza, MERCK. 2.- m-Fenilenbismaleimida 99.8% de pureza, sintetizada en el departamento de química orgánica por la Dra. Martha Albores.
Disolventes.-	Los disolventes empleados para la purificación y caracterización de los materiales fueron: xileno y acetona, ambos grado reactivo analítico.

TABLA 2-1
Peróxidos Orgánicos

Iniciador	Nombre Químico	T(°C) t _{1/2} =10h	t _{1/2} (s) @ 190 °C	A	Ea Kcal/mol
Lupersol ² 130	2,5-di(t-butilperoxi)- 2,5-dimetil-3-hexino	128.37	71.3	3.98e15	37.32
Perkadox ¹ 14	bis(t-butilperoxi isopropil)benzeno	115.4	37.4	6.41e13	32.93
DTAP ²	peróxido de di t-amilo	123.0	35.2	1.23e16	37.71
VR-110 ³	2,2'-Azobis (2,4,4- trimetil pentano)	110.0	20.7	1.10e14	32.88
V-30 ³	2-(carbamoilazo)- isobutironitrilo	103.9	8.4 _v 18.8	6.68e14	33.71

Proveedores: (1) Hexaquimia, (2) Pennwalt Co., (3) Wako Chemicals USA, Inc.
Y tiempo de vida media a 180 °C

TABLA 2-1 (cont)

Iniciador	Peso Molecular	radicales mol	Formula Química
Lupersol 130	286	4	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$
Perkadox 14	338	4	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}- & \text{C}_6\text{H}_4 & -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$
DTAP	174	2	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$
VR-110	254	2	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$
V-30	140	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{CONH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array}$

2.2 EQUIPO.

2.2.1 Descripción

Las reacciones se llevaron a cabo a 190°C en un equipo HBI SYSTEM 90 con cámara de mezclado Haake Buchler modelo 600 , dotada de rotores de alto esfuerzo cortante. La velocidad de los rotores fue de 60 rpm en algunas corridas y de 180 rpm en las restantes.

La capacidad de la cámara es función del tipo de rotores y de la densidad del material. Para el caso de rotores de alto esfuerzo y utilizando polipropileno isotáctico la capacidad es de aproximadamente 50g.

En la figura 2.1 se muestra un esquema simplificado de la cámara de mezclado.

2.2.2 Secuencia de carga y descarga

La secuencia de carga de la cámara fue básicamente la misma para todas las corridas a excepción de aquellas en las que se estudió el efecto del modo de adición del MAN.

En la figura 2.2 se muestra un diagrama representativo de las reacciones efectuadas en este trabajo, en el cual se señalan los momentos en los que se efectuó la inyección de peróxido (o peróxido y anhídrido maléico en las reacciones donde el maléico se adicionó en semicontinuo), así como el punto en donde se carga el material a la cámara.

En esta figura se presentan las curvas de torque y temperatura en función del tiempo, donde se puede observar el descenso de la temperatura y el aumento de torque al momento de cargar el material

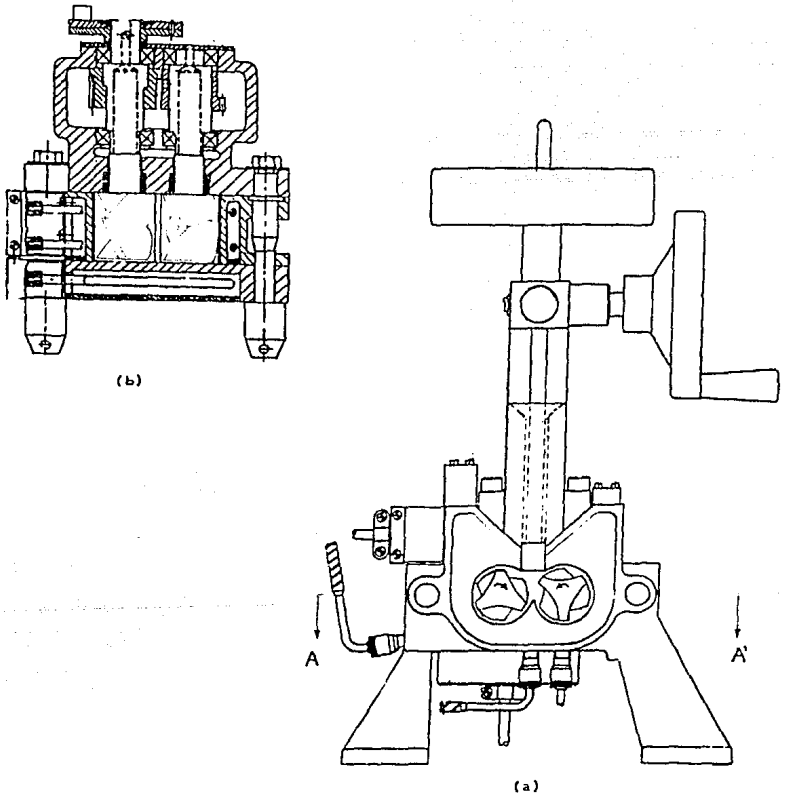


Figura 2.1: Cámara de mezclado (a) Vista frontal de la cámara destapada, (b) Vista superior de la cámara sección A-A'.

por lo que se forman picos correspondientes al periodo de fusión del material, el cual toma de 30 a 60 segundos.

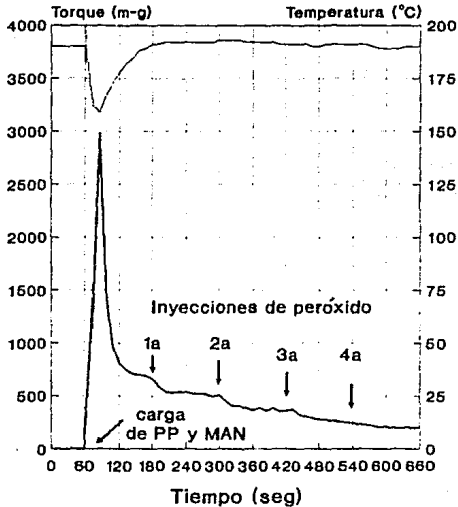


Figura 2.2: Diagrama Torque-tiempo representativo de la funcionalización de polipropileno en cámara de mezclado.

La cámara se calienta hasta la temperatura deseada y una vez estabilizada se ponen en marcha los rotores y se coloca la tolva de alimentación dando un minuto para que los rotores alcancen la velocidad programada y todo el sistema se equilibre. Una vez

estabilizado el sistema se alimenta el polipropileno y el Nourymix MA-915 (este momento se considera como el tiempo cero de reacción), se retira la tolva de alimentación y se dan dos minutos de mezclado para fundir el material antes de la primera inyección de peróxido.

El iniciador se adiciona en 4 inyecciones a intervalos de 2 min. usando acetona como vehículo para los peróxidos sólidos.

Después de la última inyección se continúa el mezclado por 2 minutos (el tiempo total de la prueba es de 10 minutos), después de los cuales se abre la cámara y el material se retira con una espátula antes de que pase al estado sólido.

Los materiales obtenidos mediante este procedimiento se prensaron en forma de placas delgadas y se molieron para facilitar el manejo de las muestras.

En las corridas donde el maléico se adicionó en semicontinuo se preparó una solución de MAN en acetona y se inyectó en cuatro porciones a intervalos de dos minutos al mismo tiempo que el iniciador.

2.3 DISEÑO EXPERIMENTAL.

El trabajo se dividió en cuatro etapas: (1a) La degradación de PP en presencia de peróxidos, (2a) la injercción de MAN en PP en presencia de peróxidos, (3a) la injerccion de MAN en PP mediante el uso de peróxidos y coagentes y (4a) la evaluación de los materiales obtenidos al utilizarlos como compatibilizantes en mezclas con Nylon.

Los diseños experimentales de las tres primeras etapas se resumen en las tablas 2-2, 2-3 y 2-4 respectivamente.

Para analizar el efecto del grado de funcionalización del PP sobre la morfología y propiedades de las mezclas MAN-g-PP / Nylon 6 se prepararon siete mezclas utilizando PP con distinto grado de injerción. Los detalles se resumen en la tabla 2-5.

2.3.1 Preparación de las Mezclas Nylon 6 / MAN-g-PP.

El nylon se secó en estufa a vacío por 24 horas a una temperatura de 80°C antes de preparar las mezclas, y una vez preparadas las siete mezclas se guardaron en bolsas de polietileno para evitar que los materiales absorbieran humedad de la atmosfera.

Las condiciones de mezclado para todas las mezclas fueron 240°C y 60 rpm, la cámara se cargó a un 80 % de su capacidad máxima y los materiales se mezclaron durante 15 min utilizando Irganox 1076 como antioxidante.

Los materiales obtenidos se analizaron por microscopia electrónica para observar los cambios en la morfología de las mezclas.

TABLA 2-2
DEGRADACION DE PP POR PEROXIDOS

Exp	Peróxido	[Peróxido] % peso	Vel. rpm	Temp. C
1	L-130	0.01	60	190
2	L-130	0.10	60	190
3	L-130	0.50	60	190
4	PKX-14	0.01	60	190
5	PKX-14	0.10	60	190
6	PKX-14	0.50	60	190
7	DTAP	0.01	60	190
8	DTAP	0.10	60	190
9	DTAP	0.50	60	190

TABLA 2-3

INJERCION DE MAN SOBRE PP MEDIANTE EL USO DE PEROXIDOS

Exp	Peróxido	[Peróxido] % peso	[MAN] % peso	Modo de Adicion	Vel rpm	Temp. C
10	---	---	1	m.b.	180	190
11	---	---	5	m.b.	180	190
12	L-130	0.05	1	m.b.	180	190
13	L-130	0.10	1	m.b.	180	190
14	L-130	0.15	1	m.b.	180	190
15	L-130	0.20	1	m.b.	180	190
16	L-130	0.10	5	m.b.	180	190
17	L-130	0.20	5	m.b.	180	190
18	L-130	0.50	5	m.b.	180	190
19	L-130	1.00	5	m.b.	180	190
20	L-130	0.10	1	s.c.	60	190
21	L-130	0.20	1	s.c.	60	190
22	L-130	0.10	1	btc	60	190
23	PKX-14	0.10	5	m.b.	180	190
24	PKX-14	0.20	5	m.b.	180	190
25	PKX-14	0.60	5	m.b.	180	190
26	PKX-14	1.20	5	m.b.	180	190
27	DTAP	0.10	5	m.b.	180	190
28	DTAP	0.20	5	m.b.	180	190
29	DTAP	0.60	5	m.b.	180	190
30	DTAP	1.20	5	m.b.	180	190
31	VR-110	0.10	5	m.b.	180	190
32	VR-110	0.20	5	m.b.	180	190
33	VR-110	0.75	5	m.b.	180	190
34	VR-110	1.50	5	m.b.	180	190
35	V-30	0.10	5	m.b.	180	180
36	V-30	0.20	5	m.b.	180	180
37	V-30	0.50	5	m.b.	180	180
38	V-30	1.00	5	m.b.	180	180

m.b. : "Master Batch" , concentrado al 50% en PP polvo.

s.c. : Semicontinuo , 4 inyecciones de solucion de MAN en acetona.

btc. : Batch , 1 inyección de solución de MAN en acetona.

TABLA 2-4
 INJERCION DE MAN SOBRE PP MEDIANTE EL USO DE PEROXIDOS
 Y COAGENTES

Exp	[MAN] [†] % peso	[L-130] % peso	Coagente	[Coagente] [‡] % peso	Vel. rpm	Temp. C
39	5	1.0	p-BQ	0.10	60	190
40	5	1.0	p-BQ	0.20	60	190
41	5	1.0	p-BQ	0.50	60	190
42	5	1.0	p-BQ	0.50	60	200
43	5	1.0	p-BQ	0.50	180	190
44	5	1.0	p-BQ	0.50	180	200
45	5	1.0	p-BQ	0.75	180	200
46	10	1.0	p-BQ	0.50	60	190
47	10	1.0	p-BQ	0.50	180	200
48	10	1.0	p-BQ	0.75	180	200
49	5	0.10	m-FBM	0.50	180	190
50	5	0.20	m-FBM	0.50	180	190
51	5	0.50	m-FBM	0.50	180	190
52	5	0.75	m-FBM	0.50	180	190
53	5	1.00	m-FBM	0.50	180	190
54	5	0.50	m-FBM	1.00	180	190
55	5	0.50	m-FBM	2.00	180	190
56	5	0.50	m-FBM	3.00	180	190
57	2.5	0.20	m-FBM	0.50	180	190
58	1.25	0.20	m-FBM	0.50	180	190

† El MAN se adiciono utilizando Nourymix MA-915 (concentrado al 50% en PP)

‡ El coagente se adiciono junto con el MAN al inicio de la reacción.

TABLA 2-5
MEZCLAS DE NYLON 6 / MAN-g-PP

Mezcla	g Nylon 6	g MAN-g-PP	% MAN en MAN-g-PP
1	32	8	0
2	32	8	1.6988
3	32	8	1.9052
4	32	8	1.1958
5	32	8	1.6944
6	32	8	1.2817
7	32	8	1.1092

2.4 CARACTERIZACION.

Para la caracterización de los materiales obtenidos en este estudio se efectuaron análisis térmicos, espectroscópicos, cromatográficos, químicos y reológicos, los cuales se detallan más adelante. En la figura 2.3 se muestra un diagrama con la secuencia de caracterización y las técnicas utilizadas.

2.4.1 Purificación de los materiales injertados.

El MAN no reaccionado se eliminó disolviendo las muestras en xileno a ebullición, después de lo cual la solución se decantó sobre acetona fría para reprecipitar el polímero. El PP reprecipitado se filtró sobre gasa y se lavó repetidas veces con acetona antes de secarlo en una estufa a vacío a 120°C por 72 hr. con el fin de eliminar cualquier resto de MAN libre y regresar al estado anhidro el MAN injertado que pudiera haberse hidratado.

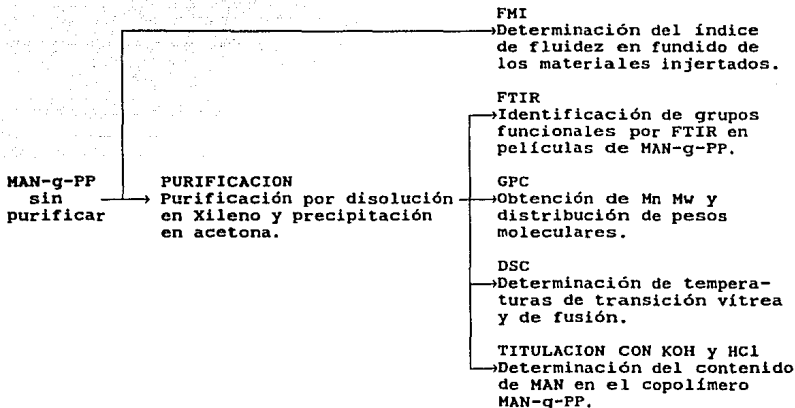


Figura 2.3: Diagrama de flujo para la caracterización de MAN-g-PP.

2.4.2 Contenido de MAN.

Para la determinación del contenido de MAN injertado existen diversas técnicas reportadas por otros autores entre las cuales se encuentran:

(1) La titulación de la muestra con un exceso de solución de KOH alcohólica y por retroceso con solución alcohólica de HCl utilizando un indicador ácido-base. Esta técnica ha sido empleada por Gaylord^(4,9-11), por Callais et al⁽¹⁸⁾, por Liu et al⁽¹³⁾ y por Minoura et al⁽¹⁷⁾ que también utilizaron una técnica gravimétrica al trabajar en ampollitas.

(2) La titulación potenciométrica de la muestra después de hacerla reaccionar con un exceso de dibutilamina utilizando para la titulación HCl en isopropanol y un electrodo combinado de vidrio y de calomel (3M LiCl en metanol), esta técnica solamente ha sido utilizada por Hogt⁽¹⁵⁾. En este trabajo se intentó reproducir esta técnica pero los resultados no fueron muy confiables ya que durante la titulación se presenta la precipitación del polipropileno al enfriarse la solución y esto crea problemas difusionales del HCl, lo que a su vez genera gradientes de concentración en la solución e impide que la determinación del punto de equivalencia tenga la precisión adecuada.

(3) Efectuar la reacción entre el polipropileno injertado y morfolina para formar una amida y después analizar la solución por Cromatografía de gases para cuantificar la concentración de morfolina residual. Esta técnica fue empleada por Callais et al⁽¹²⁾.

(4) El análisis por FTIR de las muestras en forma de película también ha sido empleado para efectuar una comparación del grado de injercción alcanzado entre las muestras mediante un parámetro definido como el índice de carbonilo que correlaciona la intensidad del pico de absorbancia característico del grupo carbonilo y del grupo metileno. Para poder emplear el FTIR como análisis cuantitativo es necesario relacionar los resultados de FTIR con los proporcionados por otro método cuantitativo con el fin de establecer una curva patrón. Este análisis ha sido empleado por Hogt⁽¹⁵⁾, Watanabe et al⁽¹⁹⁾ y por Ho et al⁽¹⁶⁾.

De todas estas técnicas se decidió emplear la titulación por

retroceso con indicadores ácido-base porque de las dos técnicas volumétricas que se probaron, ésta resultó ser la de más fácil implementación y la que proporcionó los resultados más confiables.

El % de MAN injertado en las muestras se determinó disolviendo 1 g de muestra en 100 ml de xileno a ebullición manteniendo el reflujo por el tiempo necesario para la disolución completa de la muestra. Una vez disuelta la muestra, la solución se titula a una temperatura entre 80 y 90°C utilizando de tres a cuatro gotas de azul de bromotimol al 1% en DMF como indicador. La solución se titula primero con KOH (0.05 N aprox) en etanol hasta el cambio de color de amarillo a azul y se agrega 1 ml de exceso para obtener un color azul intenso. La solución se titula por retroceso con HCl (0.05 N aprox.) en isopropanol hasta un color amarillo pálido.

Antes de mostrar la forma de cálculo del contenido de MAN en el copolímero es necesario hacer una aclaración respecto al número de equivalentes de ácido que se consideraron por mol de MAN ya que existe una aparente discrepancia con respecto a los cálculos de Gaylord⁽¹⁰⁾.

En este trabajo se consideró que un equivalente de KOH neutralizó una mol de MAN porque aunque el MAN es un diácido, bajo las condiciones en las que se efectuó la titulación (disolvente anhidro y soluciones titulantes alcoholicas) se presenta una reacción de hemiesterificación del MAN por lo que solo se tiene un sólo grupo ácido por mol de MAN.⁽³⁾

En los trabajos de Gaylord la disolución de la muestra se hace por reflujo en xileno saturado de agua por lo que al momento de

efectuar la titulación el MAN se encuentra hidratado totalmente a su forma ácida y bajo estas condiciones si se titulan los dos equivalentes ácidos por cada mol de MAN.

El % de MAN injertado se calcula en base a los equivalentes de KOH consumidos por la muestra. Las ecuaciones de cálculo son las siguientes:

$$\text{eq KOH consumidos} = \frac{(\text{ml KOH} \times \text{N KOH}) - (\text{ml HCl} \times \text{N HCl})}{1000}$$

$$\% \text{ MAN} = \frac{\text{eq KOH} \times \frac{1 \text{ mol MAN}}{1 \text{ eq KOH}} \times \frac{98 \text{ g MAN}}{1 \text{ mol MAN}}}{\text{g polímero}} \times 100$$

2.4.3 Índice de Fluides en Fundido

Los valores de FMI se determinaron sobre muestras de MAN-g-PP sin purificar utilizando un plastógrafo TINIUS OLSEN modelo U-E-4-78 en condiciones ASTM 1238-E (190°C y 2.16 Kg).

2.4.4 Distribución de Pesos Moleculares

La distribución de pesos moleculares se determinó por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) en un equipo Waters 150C sobre disoluciones al 0.2% en peso utilizando 1,2,4-triclorobenceno como disolvente y a una temperatura de 145°C. A las disoluciones se les añadió Irganox 1010 como antioxidante.

La velocidad de elución fué de 1 ml/min. y se utilizó un banco de 3 columnas con tamaños de poro de 10⁶ Å, 10⁴ Å y una mezcla de tamaños de poro respectivamente. Los cálculos se hicieron en base a

una curva de calibración de estándares de poliestireno. En la figura 2.4 se muestra el cromatograma obtenido para el polipropileno usado como resina base.

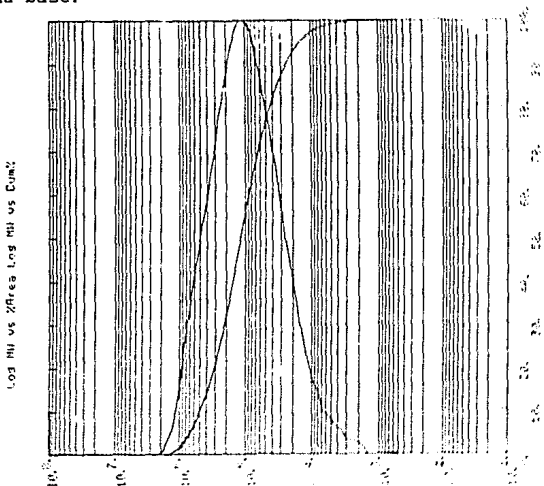


Figura 2.4: Distribución de pesos moleculares del polipropileno isotáctico.

2.4.5 Análisis Térmicos

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) y de fundido (T_m) se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en un equipo DUPONT 2000. Los análisis se efectuaron bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. La figura 2.5 muestra el termograma correspondiente al polipropileno utilizado como resina base.

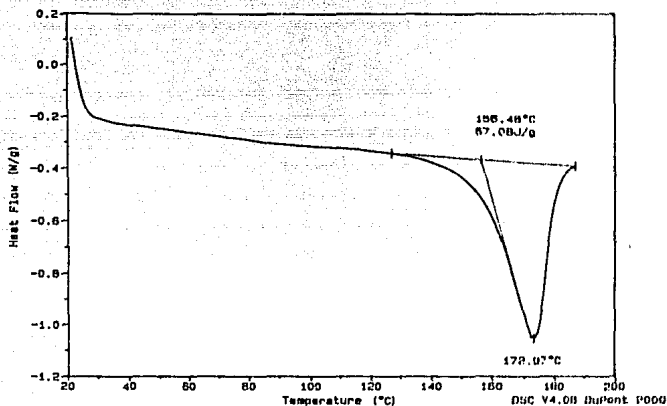


Figura 2.5: Termograma perteneciente al polipropileno isotáctico.

2.4.6 Espectroscopia de IR.

Para caracterizar los materiales por espectroscopia de IR se fabricaron películas de los mismos por prensado en caliente a 190°C y 1600 PSIG. Estas películas se acondicionaron en una estufa con vacío a 120°C por 24 horas, de estas películas se obtuvieron espectros de absorbancia de las mismas en un equipo Perkin Elmer 1600 series FTIR.

De los espectros obtenidos se calculó el índice de carbonilo definido para este trabajo como la relación entre la intensidad del pico de absorción correspondiente a el carbonilo en 1725 cm^{-1} y la

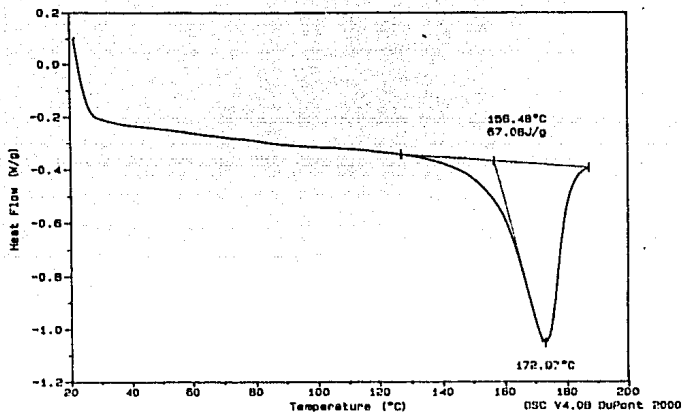


Figura 2.5: Termograma perteneciente al polipropileno isotáctico.

2.4.6 Espectroscopia de IR.

Para caracterizar los materiales por espectroscopia de IR se fabricaron películas de los mismos por prensado en caliente a 190°C y 1600 PSIG. Estas películas se acondicionaron en una estufa con vacío a 120°C por 24 horas, de estas películas se obtuvieron espectros de absorbancia de las mismas en un equipo Perkin Elmer 1600 series FTIR.

De los espectros obtenidos se calculó el índice de carbonilo definido para este trabajo como la relación entre la intensidad del pico de absorción correspondiente a el carbonilo en 1785 cm^{-1} y la

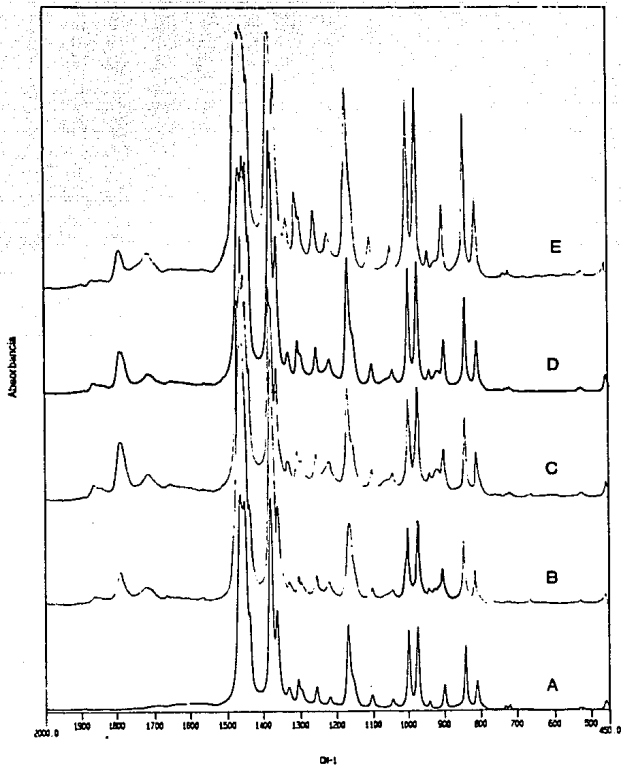


Figura 2.6: Espectros de FTIR de polipropileno solo (A) y MAN-g-PP utilizando Lupersol130 (B), DTAP (C), VR-110 (D) y Perkadox 14 (E).

intensidad del pico de absorción correspondiente al metileno en 1165 cm^{-1} utilizado como referencia interna para el polipropileno.

$$\text{Indice de Carbonilo (IC)} = \frac{A_{1785\text{cm}^{-1}}}{A_{1165\text{cm}^{-1}}}$$

En la figura 2.6 se muestran los espectros de IR para el polipropileno sin modificar y el polipropileno injertado con MAN utilizando distintos iniciadores. En estos espectros se hace evidente la presencia de MAN injertado por la aparición de un pico en la región de los 1780 a 1790 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo del MAN.

En la figura 2.7 se muestra la correlación entre el % de MAN injertado (cuantificado por titulación) y el índice de carbonilo.

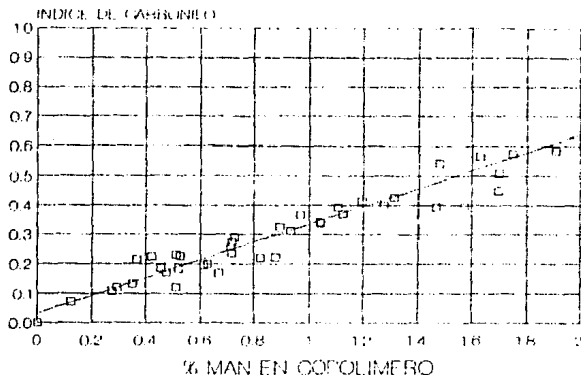


Figura 2.7: Correlación entre Índice de carbonilo y % MAN en copolímero.

Como puede observarse la correlacion es bastante buena ($r = 0.940$) y es posible utilizarla para cuantificar de manera aproximada el contenido de MAN en el copolímero mediante la expresión:

$$IC = 0.0320 + 0.30383 \times \% \text{ MAN} \quad \sigma = 0.0364$$

2.4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión.

La morfología de las mezclas se determinó utilizando un microscopio electrónico JEOL 200 CX. Las muestras se cortaron con un ultramicrotomo bajo condiciones criogénicas. Después de ser cortadas las muestras fueron teñidas por inmersión en una solución acuosa de ácido fosfotungsténico al 2 % durante 30 minutos para obtener el contraste requerido en la microscopía electrónica.

2.4.8 Otros Análisis.

También se efectuaron pruebas de análisis elemental sobre algunas muestras pero los resultados no fueron de mucha relevancia ya que el contenido de oxígeno se determina por diferencia con los valores de C, H y N y la precisión del equipo no fue suficiente para cubrir nuestras necesidades.

El análisis por RMN H^+ no pudo efectuarse debido a la falta de un equipo adecuado ya que los análisis deben efectuarse a $120^\circ C$ y el disolvente requerido es p-diclorobenceno deuterado. El análisis por resonancia hubiera proporcionado información de mucha ayuda para concluir sobre los mecanismos de reacción de la injercción de MAN en polipropileno.

3.1 DEGRADACION DE POLIPROPILENO.

La primera parte de este trabajo consistió en una serie de reacciones enfocadas a evaluar el efecto de la concentración de distintos peróxidos en la degradación del polipropileno durante la extrusión reactiva en ausencia de MAN. Como referencia también se determinó la degradación por trabajo mecánico a 160 rpm y 190°C.

3.1.1 Efecto del Tipo y Concentración de Peróxido.

Desde un punto de vista operacional, es más práctico referirse a la concentración de peróxido en términos de % en peso en base al polipropileno, pero para efectos de comparación entre los peróxidos, el uso de esta unidad conlleva a errores graves ya que no todos los peróxidos se descomponen a la misma velocidad, ni generan el mismo número de radicales.

Para poder hacer una comparación objetiva del efecto de cada uno de los iniciadores sobre la degradación es necesario compararlos con base en el número de radicales formados durante el tiempo de reacción por unidad de polipropileno. En el cálculo del número de radicales se consideraron los tiempos de vida media, el peso molecular y el número de radicales generados por molécula de peróxido, así como la concentración total de peróxido adicionada y el número de inyecciones que se efectuaron. Las ecuaciones de calculo se reportan en el apendice 1.

La relación entre el número de radicales formados por gramo de PP y la concentración de peróxido utilizada, (expresada como % en peso base polipropileno) es directamente proporcional.

$$\frac{\text{Radicales Formados}}{g \text{ PP}} = K \times \% \text{ peso de Peróxido}$$

La constante de proporcionalidad es particular para cada peróxido y su valor es función del tiempo de reacción, número de radicales por mol de peróxido, forma de adición del peróxido (número de inyecciones), peso molecular del peróxido y constante de descomposición. La constante de descomposición a su vez es función de la temperatura, energía de activación y factor de Arrhenius.

Para los cinco peróxidos estudiados, las constantes de proporcionalidad calculadas a las condiciones de reacción usadas en este trabajo tienen los siguientes valores:

Lupersol 130	$K = 1.2431 \times 10^{-4}$
Perkadox 14	$K = 1.1476 \times 10^{-4}$
DTAP	$K = 1.1198 \times 10^{-4}$
VR-110	$K = 7.8385 \times 10^{-5}$
V-30	$K = 1.4286 \times 10^{-4}$

Es importante hacer notar que las curvas mostradas en las figuras de este trabajo se construyeron en base a experimentos independientes, es decir, los puntos en las curvas no son muestreos tomados a distintos tiempos de un solo experimento sino que cada punto representa un experimento.

En la tabla 3-1 se muestran los resultados de la caracterización de la serie de experimentos incluidos en la tabla 2-2, así mismo se muestran la concentración y el tipo de peróxido empleado en cada uno de ellos.

La Figura 3.1 muestra claramente que el perkadox 14 (PKX-14) es de los tres peróxidos el que más degrada, seguido por el peróxido de diteramilo (DTAP) y por último el Lupersol 130 (llamado de aquí en adelante L-130). Lo que resulta más llamativo es la gran diferencia

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

entre el PKX-14 y el L-130 ya que ambos iniciadores son peróxidos de dialquilo.

TABLA 3-1
Degradación de PP en presencia de Peróxidos

Exp	[perox] % peso	Radicales / g PP $\times 10^5$	FMI [†] ($\frac{g}{10min}$)	Torque final _‡ (m g) [‡]
Ref.	0	0	5.24	474
1	0.01 ¹	0.1241	8.61	390
2	0.1 ¹	1.2418	20.72	253
3	0.5 ¹	6.2091	63.78	0
4	0.01 ²	0.1147	7.36	378
5	0.1 ²	1.1476	38.34	132
6	0.5 ²	5.7380	137.57	12
7	0.01 ³	0.1119	5.83	400
8	0.1 ³	1.1198	30.75	163
9	0.5 ³	5.5990	135.67	18

Iniciadores: (1) lupersol 130, (2) perkadox 14, (3) DTAP

† Condicion ASTM 1238-E (190°C, 2.16 Kg)

‡ Todas las reacciones se efectuaron a 60 rpm y 190°C

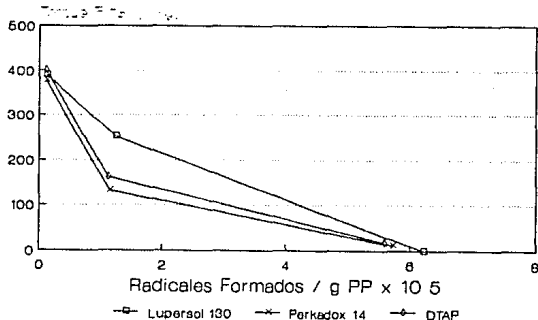


Figura 3.1: Efecto del tipo de Peróxido sobre el Torque de Equilibrio en ausencia de MAN.

Dado que el torque de equilibrio es función de la velocidad de los rotores y del nivel de llenado de la cámara, debe considerarse como una medida cualitativa. Una medida más cuantitativa de la degradación la proporciona el índice de fluidez en fundido (FMI).

En la figura 3.2 se muestra la variación del FMI en función del número de radicales formados para los tres peróxidos. Los resultados de esta gráfica concuerdan perfectamente con los de la figura 3.1 ya que el polipropileno degradado con L-130 es el que presenta el flujo más bajo, mientras que los polipropileno degradados con PKX-14 y DTAP presentan flujos mucho más altos.

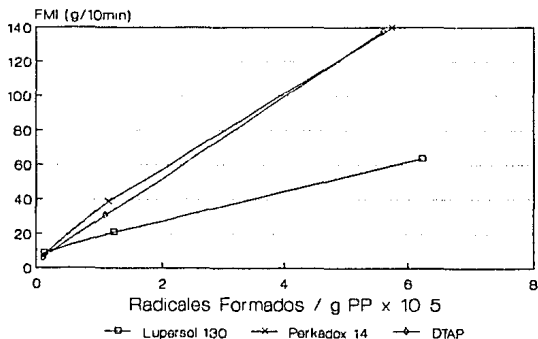


Figura 3.2: Efecto del tipo de Peróxido sobre el FMI en ausencia de MAN.

El comportamiento paralelo del DTAP y el PKX-14 se explica por el hecho de ambos peróxidos tienen casi el mismo tiempo de vida media

a 190°C y, aunque el PKX-14 pesa casi el doble que el DTAP también produce el doble de radicales por cada mol de peróxido descompuesta. La pequeña diferencia entre ambos peróxidos podría atribuirse a la diferencia en reactividades de los radicales formados por cada peróxido.

La gran diferencia entre el comportamiento del L-130 y el PKX-14 implica que aún cuando ambos peróxidos generan radicales del tipo R-O• las reactividades de estos radicales no tiene porque ser las mismas.

Esto ha sido demostrado en un estudio efectuado por Akzo Chemie⁽⁴⁷⁾ donde se evaluaron las eficiencias de entrecruzamiento de polietileno para varios iniciadores utilizando n-pentadecano como modelo de poliolefina.

Según este estudio, las eficiencias de entrecruzamiento de los iniciadores son:

Iniciador	Eficiencia de entrecruzamiento
Lupersol 130	30
t-amilperoxibenzoato	38.5
Perkadox 14	55

Aunque no se conoce la eficiencia del DTAP, se puede ver que los peróxidos de t-amilo tienen eficiencias superiores a la del L-130 y además se demuestra que la eficiencia de entrecruzamiento del PKX-14 es de casi el doble que la del L-130.

Partiendo del hecho de que tanto en el proceso de entrecruzamiento como en el de ruptura de cadena el primer paso es la abstracción de un hidrógeno de la cadena de poliolefina, se puede asegurar que el poder degradativo de los peróxidos en

ausencia de MAN debe seguir el mismo orden:

PKX-14 > DTAP > L-130

lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos.

De este diseño experimental se concluye que el poder degradativo del peróxido de diteramilo en ausencia de MAN es muy similar al de los peróxidos de dialquilo.

3.2 INJERCIÓN DE MAN SOBRE POLIPROPILENO.

En esta parte del estudio se analizaron los efectos de tres variables: (1) la concentración de MAN, (2) el tipo de iniciador y (3) el modo de adición del MAN. Estos efectos se midieron sobre la degradación del polipropileno y sobre la eficiencia de injercción.

3.2.1 Efecto de la [MAN] sobre la degradación de Polipropileno.

Para evaluar el efecto de la concentración inicial de MAN sobre la degradación se efectuaron dos series de experimentos, uno al 1% de MAN y otro al 5% de MAN alimentado en forma de Nourymix MA-915 y utilizando L-130 como iniciador en ambas series de experimentos.

Los resultados de la caracterización de estas series se resumen en la tabla J-2.

Aunque los experimentos efectuados en ausencia de MAN se efectuaron a 60 rpm, en la figura 3.3 se observa claramente que el torque de equilibrio para las reacciones que contienen MAN es sustancialmente más bajo que para las pruebas en donde solo se empleo L-130, siendo la serie al 1% de MAN la que presenta un decremento mucho más brusco en el torque de equilibrio.

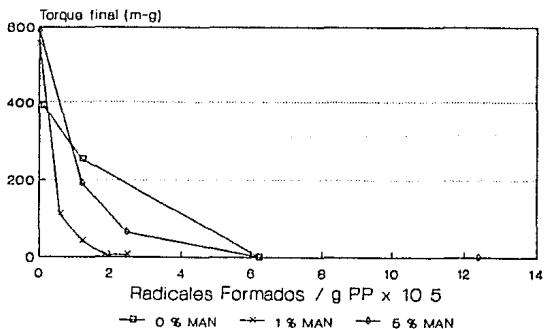
TABLA 3-2
Inyección de MAN sobre PP en Presencia de Peróxidos
Efecto de la Concentración de MAN

Exp	[MAN] % peso	[L-130] % peso	Torque Final (m-g)	FMI [†] $\left(\frac{g}{10\text{min}}\right)$	\bar{M}_w 10^{-4}	\bar{M}_n 10^{-4}	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	% MAN en MAN-g-PP
10	1	0	557	6.22	19.58	4.74	4.12	0.0840
12	1	0.05	110	73.03	9.89	3.58	2.76	0.3120
13	1	0.10	41	158.8	8.72	3.58	2.55	0.5218
14	1	0.15	5	206.9	7.94	3.39	2.49	0.6044
15	1	0.20	5	230.4	7.73	3.18	2.28	0.6266
11	5	0	592	6.02	18.84	4.45	4.23	0.1186
16	5	0.10	190	96.21	8.60	3.30	2.60	0.4524
17	5	0.20	63	123.0	7.52	3.15	2.38	0.7140
18	5	0.50	0	157.2	6.02	2.50	2.41	1.1958
19	5	1.00	0	199.4	5.04	2.23	2.25	1.7470
20	1	0.10	273	19.7	13.84	4.24	3.25	0.1104
21	1	0.20	69	81.23	5.09	2.00	2.54	0.2824
22	1 [§]	0.10	190	38.03	11.83	3.97	2.96	0.2120

† Condición ASTM 1238-E (190°C, 2.16 Kg)

* Adicionado en 4 inyecciones de solución en acetona

§ Adicionado en una sola inyección de solución en acetona

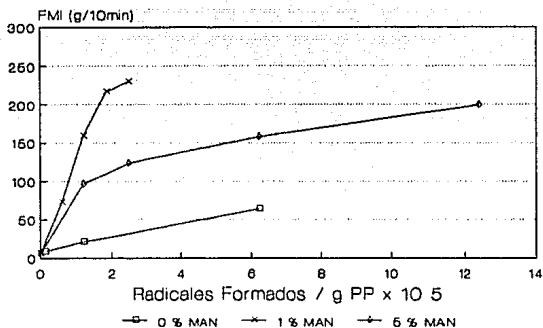


Peróxido: Lupersol 130

Figura 3.3: Efecto de la [MAN] sobre el Torque de Equilibrio.

El mismo comportamiento se observa en la figura 3.4 donde el incremento del FMI para las reacciones que contienen MAN es mucho mayor que para la serie donde solo se empleo L-130.

Estas dos gráficas no sólo concuerdan entre sí, sino que también son congruentes con los resultados reportados por Gaylord y Mishra⁴, y por Ho et al.¹⁶, los cuales también han detectado este comportamiento en sus estudios.



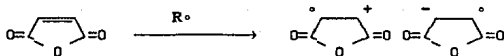
Peroxido : Lupersol 130

Figura 3.4: Efecto de la [MAN] sobre el FMI.

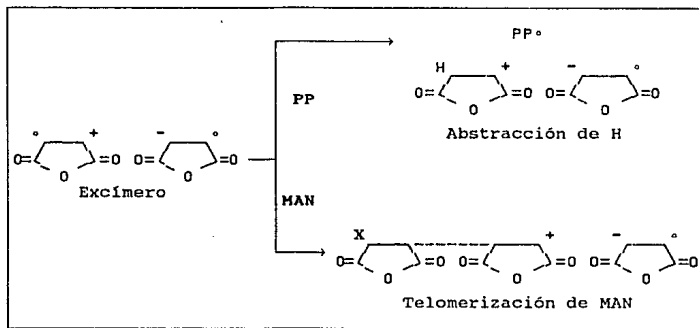
La explicación a este comportamiento ha sido planteada en función de la formación de excímeros de MAN en presencia de los radicales generados por la descomposición del peróxido. Aunque el mecanismo de reacción entre los radicales libres y el MAN no está

totalmente claro, la teoría de la formación de excímeros⁽⁴⁾ concuerda bastante bien con los resultados.

Según esta teoría, los excímeros formados por la reacción siguiente:



Los excímeros formados de esta manera funcionan como radicales libres, por lo que tienen dos posibilidades: (1) abstraer hidrógenos de la cadena de polipropileno, o (2) Iniciar la polimerización el MAN.

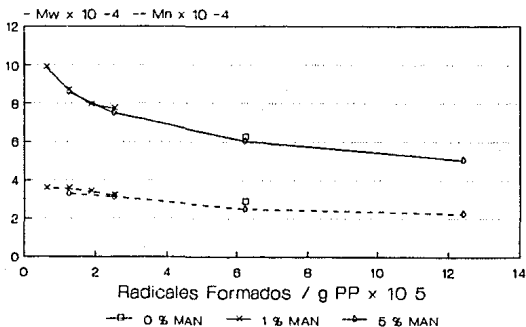


Partiendo de esta base es fácilmente comprensible porque las reacciones donde la concentración de MAN es del 1% presentan mayor degradación, ésto se debe a que la mayoría de los excímeros terminan abstrayendo hidrógeno de la cadena de polipropileno y una vez formado

el macroradical éste preferentemente presenta rompimiento de cadena debido a la escasez de moléculas de MAN.

Por el contrario, cuando se trabaja a una concentración de MAN del 5% se presenta una competencia entre las dos reacciones que pueden presentar los excímeros y éste disminuye el número de macroradicales formados por los excímeros lo que explica porque estos experimentos presentan una menor degradación.

Otra peculiaridad observada al comparar estas series de experimentos se presentó al comparar los pesos moleculares de ambas series.



Peroxido : Lupersol 130

Figura 3.5: Efecto de la [MAN] sobre el decremento de M_w y M_n .

Como puede observarse en la figura 3.5 la variación de peso molecular con el número de radicales no muestra ninguna diferencia entre ambas series de experimentos, lo cual no corresponde a los resultados de torque y flujo antes analizados.

La explicación a esta aparente anomalía es muy sencilla. Los pesos moleculares mostrados en la figura 3.5 corresponden al valor promedio, pero aunque los promedios coincidan, la distribución de pesos moleculares entre una muestra y la otra puede variar considerablemente.

Como puede verse en la figura 3.6 la distribución de pesos moleculares de polipropileno obtenido en el experimento 13 tiene una fracción mucho mas pequeña de pesos moleculares altos que la que tiene el polipropileno del experimento 16, lo cual explica que su FMI sea mayor aún cuando el peso molecular promedio ponderal de ambos experimentos coincida.

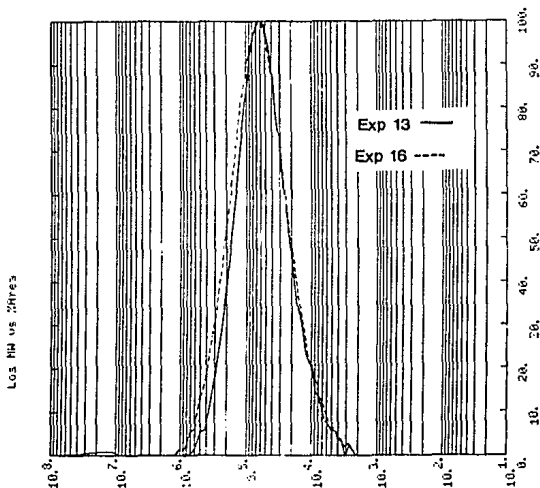
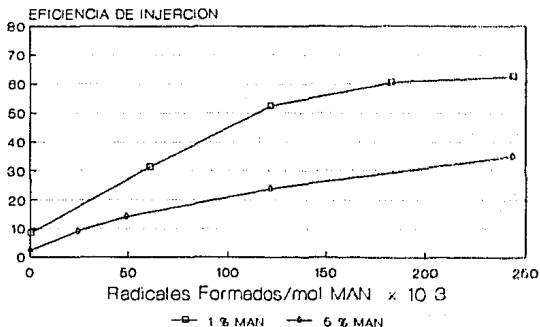


Figura 3.6: Distribución de Pesos moleculares para exp 13 y exp 16.

3.2.2 Efecto de la [MAN] sobre la eficiencia de injercción.

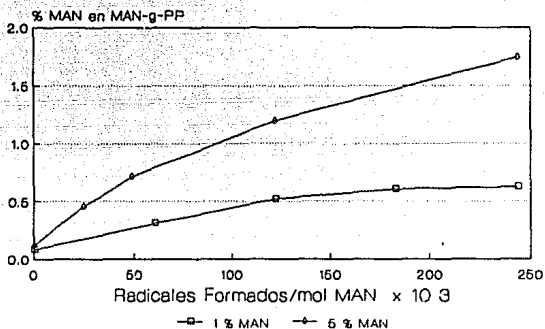
Si comparamos la eficiencia de injercción (definida como el % de MAN inicial que queda en forma de injerto en el PP) de las reacciones al 1 y 5% de MAN, se observa claramente que las eficiencias alcanzadas con 1% de MAN son mucho más altas que las obtenidas al 5% de MAN para una misma concentración de L-130 como lo muestra la figura 3.7.



Peroxido : Lupersol 130

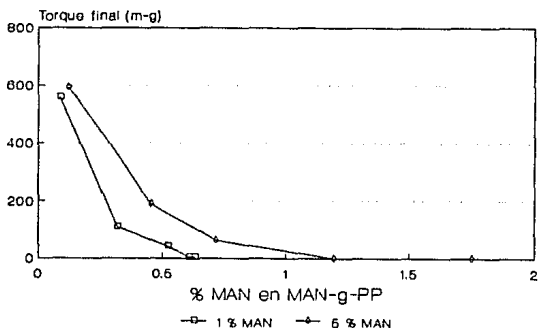
Figura 3.7: Efecto de la [MAN] sobre la eficiencia de injercción

Aunque las eficiencias de injercción son más altas para un 1% de MAN, la eficiencia de injercción es una medida relativa por lo que cuando se trabaja a distintas concentraciones resulta más conveniente comparar el contenido de MAN en el copolímero, el cual es mucho mayor para un 5% de MAN inicial como se puede observar en la figura 3.8.



Peroxido : Lupersol 130

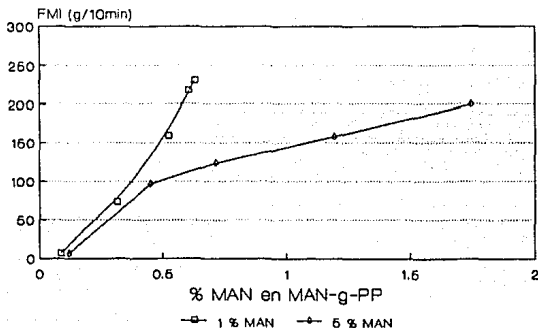
Figura 3.8: Efecto de la [MAN] en el contenido de MAN en copolímero.



Peroxido : Lupersol 130

Figura 3.9: Relación entre el % MAN en copolímero y el torque de equilibrio.

Esto nos lleva a concluir que es preferible trabajar a una concentración moderadamente alta de MAN (5 %) ya que se obtienen productos menos degradados y con un mayor contenido de MAN como se pone en evidencia en las figuras 3.9 y 3.10.



Peroxido : Lupersol 130

Figura 3.10: Relación entre el % MAN en copolímero y el FMI

3.2.3 Efecto del modo de adición de MAN sobre la eficiencia de injercción.

Para analizar el efecto del modo de adición del MAN se tomó como base la serie al 1% de MAN y se efectuaron tres pruebas adicionales cuyos resultados se incluyen en la tabla 3-2.

La figura 3.11 muestra claramente que lo más conveniente es adicionar el MAN en una sola carga desde el inicio de la reacción ya que si se adiciona en semicontinuo la concentración de MAN es tan baja en todo momento que el grado de injercción alcanzado es muy bajo.

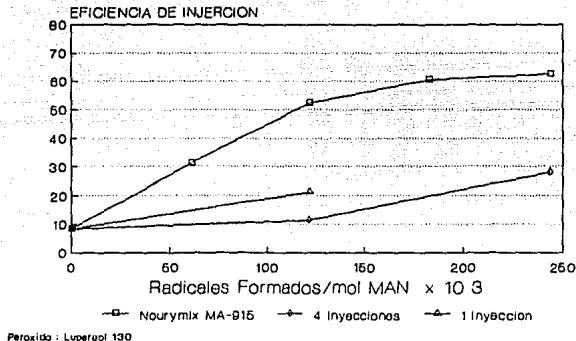


Figura 3.11: Efecto del modo de adición de MAN sobre la eficiencia de inyección.

Además se ve claramente que el uso de una predispersión de MAN en PP (Nourymix MA-915) es mucho más conveniente que la inyección de MAN en una solución de acetona ya que produce eficiencias de inyección más altas.

La diferencia tan marcada entre las eficiencias de inyección se debe a que cuando el MAN se adiciona en forma de solución mediante una inyección la difusión del MAN en el seno de la cámara es muy lenta debido a la alta viscosidad del polímero fundido, lo que significa que durante los primeros minutos la concentración de MAN alrededor de los macrorradicales sea muy baja, mientras que cuando se emplea el Nourymix MA-915 el MAN se encuentra dispersado en una forma

mucho más homogénea desde el momento en que funde el polímero.

3.2.4 Efecto del contenido de MAN en copolímero sobre las propiedades térmicas del polipropileno.

En la figura 3.12 se muestran los termogramas de los materiales obtenidos en los experimentos 13, 20, 22 y el polipropileno base.

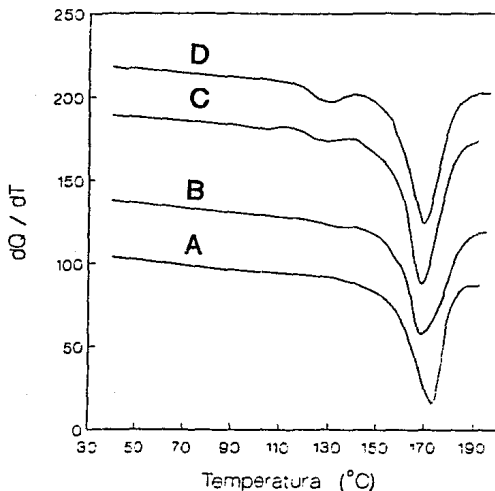


Figura 3.12: Termogramas de polipropileno (A) y MAN-g-PP con 0.1104 % MAN (B), 0.2120 % MAN (C) y 0.5218 % MAN (D).

En esta grafica se observa un ligero corrimiento de la temperatura de inicio de fusión hacia temperaturas menores conforme

se incrementa el contenido de MAN en el copolímero, y además se observa la formación de varios hombros en la forma de la curva al incrementarse el contenido de MAN.

Estos resultados concuerdan perfectamente con los reportados por Watanabe et al⁽¹⁹⁾, los cuales han atribuido este corrimiento a un rearreglo de las moléculas que se encuentran en desorden por la presencia de MAN en las cadenas que disminuye la cristalinidad del polipropileno.

Aún considerando este corrimiento, se puede decir que, en general, las temperaturas de transición vítrea y de fusión del polipropileno no se modifican considerablemente con la injercción de MAN como se observa en los datos reportados en la tabla 3-3.

TABLA 3-3

Temperaturas de transición del MAN-g-PP

Exp.	% MAN en MAN-g-PP	T _g °C	T _{m1} °C	T _{mp} °C
ref	0	-9.69	165*	172.97
20	0.1104	-8.5	159.03	168.13
22	0.2120	-9.37	157.64	168.84
13	0.5218	-8.31	156.88	169.56

* ref. 1

3.2.5 Efecto del tipo de peróxido sobre la degradación.

Una vez establecido que las condiciones más favorables para la injercción son el uso de Nourymix MA-915 y trabajar al 5 % de MAN, se procedió a evaluar el desempeño de los cinco iniciadores reportados en la tabla 2-1 del capítulo 2.

Los resultados de los experimentos enlistados en la tabla 2-3

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

del capítulo 2 se resumen en la tabla 3-4 mostrada a continuación.

TABLA 3-4
Injerción de MAN sobre PP en Presencia de Peróxidos
Efecto del Tipo de iniciador

Exp	[MAN] % peso	[Perox] % peso	Torque Final (m-g)	FMI [†] $\left(\frac{g}{10min}\right)$	\bar{M}_w 10^{-4}	\bar{M}_n 10^{-4}	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	% MAN en MAN-g-PP
11	5	0	592	6.02	18.84	4.45	4.23	0.1186
16	5	0.10 ¹	190	96.21	8.60	3.30	2.60	0.4524
17	5	0.20 ¹	63	123.0	7.52	3.15	2.38	0.7140
18	5	0.50 ¹	0	157.2	6.02	2.50	2.41	1.1958
19	5	1.00 ¹	0	199.4	5.04	2.23	2.25	1.7470
23	5	0.10 ²	127	52.23	14.41	5.01	2.89	0.3490
24	5	0.20 ²	26	91.50	11.32	3.67	3.00	0.6142
25	5	0.60 ²	0	144.2	6.08	2.75	2.19	1.2788
26	5	1.20 ²	0	163.1	4.99	2.34	2.13	1.6282
27	5	0.10 ³	247	37.16	23.02	5.15	4.47	0.3238
28	5	0.20 ³	132	62.10	19.37	5.24	3.69	0.5242
29	5	0.60 ³	0	102.2	11.75	3.80	3.09	0.9316
30	5	1.20 ³	0	120.7	8.11	3.11	2.60	1.2819
31	5	0.10 ⁴	363	19.51	16.91	5.15	3.07	0.2608
32	5	0.20 ⁴	153	62.02	12.57	4.02	3.12	0.4502
33	5	0.75 ⁴	47	93.29	7.52	3.19	2.35	0.8918
34	5	1.50 ⁴	26	106.0	6.58	2.28	2.34	1.1092
35	5	0.10 ⁵	483	5.77	20.32	5.51	3.68	0.1302
36	5	0.20 ⁵	400	7.32	16.64	4.74	3.51	0.1606
37	5	0.50 ⁵	345	15.63	14.89	4.02	3.70	0.2190
38	5	1.00 ⁵	326	22.94	14.54	3.94	3.69	0.2820

Peróxidos: (1) L-130, (2) PKX-14, (3) DTAP, (4) VR-110, (5) V-30
† Condicion ASTM 1238-E (190 °C, 2.16 Kg)

En la Figura 3.13 puede observarse que, de los cinco iniciadores estudiados, los dos peróxidos de dialquilo son los que producen un decaimiento mas rápido en el torque, seguido por el DTAP que presenta, a bajas concentraciones, un comportamiento muy parecido al del VR-110, y solo los dos iniciadores azo mantienen valores de torque mayores suficientemente altos como para poder medirse en la escala utilizada.

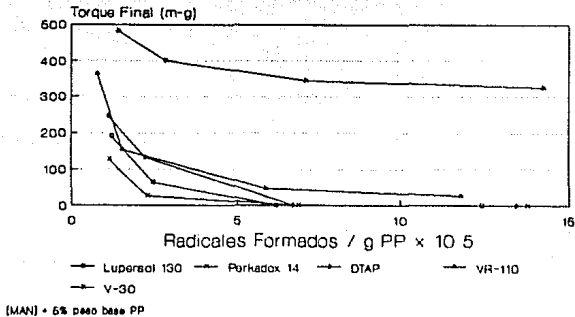


Figura 3.13: Efecto del tipo de iniciador sobre el Torque de Equilibrio

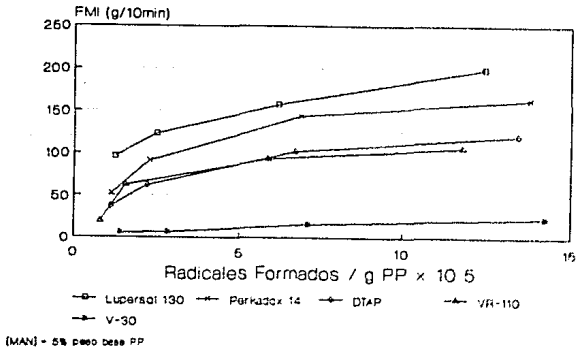


Figura 3.14: Efecto del tipo de iniciador sobre el FMI

Como ya se explicó, el torque de equilibrio sólo nos da una medida cualitativa de la degradación, por lo que es más conveniente analizar la variación del FMI o el decremento del peso molecular.

En la figura 3.14 se presentan las curvas de FMI en función de los radicales formados para cada uno de los iniciadores.

La posición de las curvas en esta figura concuerda muy bien con los resultados de torque, siendo los peróxidos de dialquilo los que provocan un mayor incremento en el FMI, seguidos por el DTAP y el VR-110 que producen un incremento exactamente de la misma magnitud entre sí pero menor que el de los peróxidos de dialquilo. Lo anterior se puede explicar por el hecho de que los radicales formados por el DTAP y el VR-110 son abstractores de hidrógeno moderados comparados con los radicales alcoxilo producidos por los peróxidos de dialquilo.

Entre estos cuatro iniciadores los resultados corresponden perfectamente a lo esperado pero en el caso del V-30 la degradación es mínima y contrasta fuertemente con el VR-110 ya que ambos iniciadores son del tipo azo.

Esta diferencia tan notoria entre los dos iniciadores azo debe tener su origen en que el V-30 produce dos tipos de radicales, los cuales posiblemente presenten mayor tendencia a recombinarse entre sí formando especies inertes, que la que presenten los radicales formados por el VR-110.

La comparación del decremento en el peso molecular producido por los diferentes iniciadores se muestra en la figura 3.15, y nuevamente los resultados correlacionan bastante bien con los datos de torque y FMI.

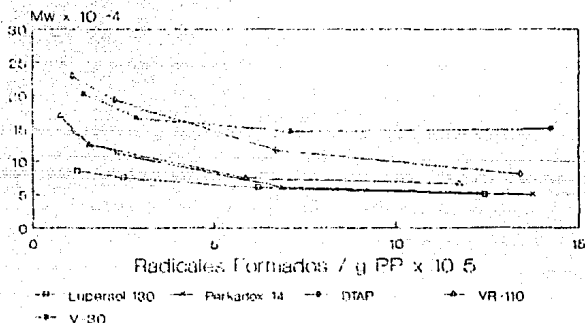


Figura 3.15: Efecto del tipo de iniciador sobre el peso molecular.

3.2.6 Efecto del tipo de peróxido sobre la eficiencia de injercción.

En la figura 3.16 se muestran comparativamente las eficiencias de injercción y el contenido de MAN en el copolímero alcanzados con cada uno de los iniciadores probados en este estudio.

La distribución de las curvas es practicamente la misma que la obtenida al comparar la degradación producida por los peróxidos. Esto es una consecuencia lógica, ya que los peróxidos que forman radicales más inestables, producen un número mayor de macroradicales por lo que tanto la degradación como la injercción se favorecen.

Lo más importante en esta comparación es hacer notar que aún cuando los iniciadores DTAP y VR-110 tienen eficiencias de injercción menores a las del L-130 y PKX-14 el contenido de MAN en el copolímero

alcanzado con los primeros es bastante alto y corresponde a entre un 65 y un 75 % del contenido de MAN alcanzado con los peróxidos convencionalmente utilizados en funcionalización de polipropileno.

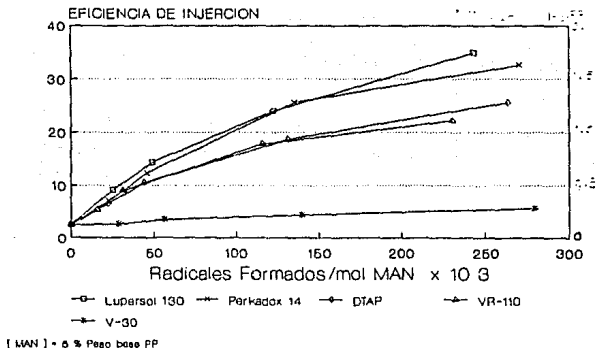


Figura 3.16: Efecto del tipo de iniciador sobre la eficiencia de injercción y el contenido de MAN.

Para poder analizar el desempeño de los iniciadores en una forma global, considerando tanto la degradación como la injercción, la figura 3.17 nos resulta de mucha utilidad.

En esta figura resulta evidente que los iniciadores DTAP y VR-110 ofrecen una gran ventaja sobre el L-130 y el PKX-14 ya que para cualquier grado de injercción deseado, se pueden obtener productos considerablemente menos degradados mediante el uso de cualquiera de estos dos iniciadores. Aún cuando las curvas del DTAP y el VR-110 no cubren todo el intervalo de injercción alcanzado por el

L-130, es muy probable que utilizando mayores concentraciones de dichos iniciadores se puedan alcanzar los mismos niveles de injerencia.

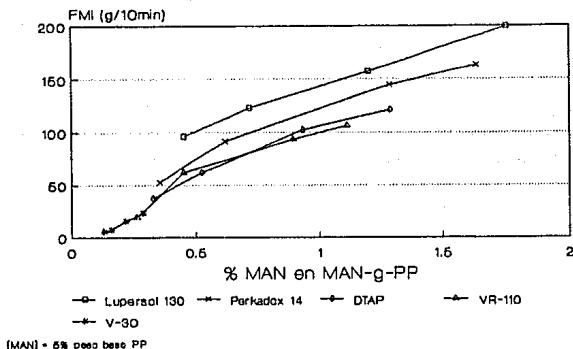


Figura 3.17: Relación entre el % de MAN en copolímero y el FMI en función del tipo de iniciador.

3.3 INJERCIÓN DE MAN SOBRE POLIPROPILENO EN PRESENCIA DE p-BQ.

Con el uso de agentes como la p-benzoquinona (pBQ), como ya se explicó en la sección 1.4.4 del capítulo I, se pretendió disminuir los efectos degradativos del peróxido mediante la estabilización de los macrorradicales.

Los resultados de los experimentos efectuados con pBQ se resumen en la tabla 3-5.

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

TABLA 3-5

Injercción de MAN sobre PP en Presencia de p-Benzoquinona

Exp	[MAN] % peso	[p-BQ] % peso	Torque Final (m-g)	FMI [†] ($\frac{g}{10min}$)	\bar{M}_w 10 ⁻⁴	\bar{M}_n 10 ⁻⁴	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	% MAN en MAN-g-PP
39	5	0.10	0	197.8	7.06	2.68	2.63	1.2752
40	5	0.20	5	173.7	8.48	2.69	3.14	1.3542
41	5	0.50	400	12.82	17.32	3.99	4.33	0.5188
42	5	0.50	85	103.7	10.57	3.12	3.38	1.0426
43	5	0.50	74	101.0	9.64	3.08	3.12	1.0588
44	5	0.50	48	190.6	7.60	3.02	2.51	1.1298
45	5	0.75	222	46.57	12.90	3.23	3.98	0.7172
46	10	0.50	42	43.76	11.35	3.61	3.14	0.7278
47	10	0.50	0	131.3	6.86	3.48	1.96	1.3124
48	10	0.75	0	74.34	10.93	3.22	3.38	0.9668

† Condición ASTM 1238-E (190°C, 2.16 Kg)

Nota: el Peróxido utilizado en este diseño fue L-130 al 1% en peso para todos los experimentos.

En estos experimentos no es posible efectuar una comparación, como en los casos anteriores, en base al número de radicales formados, ya que aunque en todos los experimentos se trabajó a la misma concentración de peróxido, el número de radicales "activos" que se tuvieron presentes en cada reacción no se puede conocer.

Como sabemos la pBQ funciona como "atrapador de radicales" y ésto implica que mientras algunas de las moléculas de pBQ atraparán radicales libres otras estabilizarán macroradicales pero no se tiene ningún control sobre la selectividad. Es por esto que la mejor manera de analizar el efecto de la pBQ es mediante la relación entre el contenido de MAN en el copolímero y las medidas de degradación.

En la figura 3.18 se muestra el decremento del torque en función del contenido de MAN en el copolímero para los experimentos al 5% de MAN inicial con y sin pBQ.

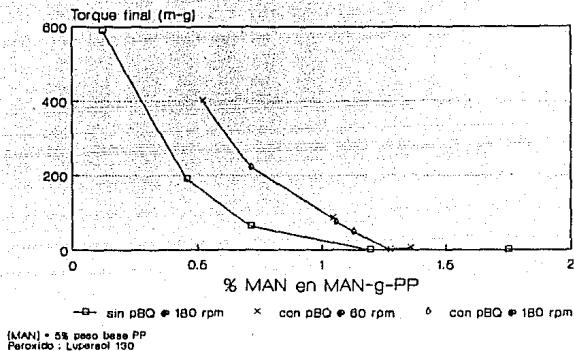


Figura 3.18: Efecto de la p-BQ en la relación entre el % MAN en el copolímero y el torque de equilibrio.

Como se observa claramente el uso de la pBQ provoca un menor decremento en el torque de equilibrio lo que significa productos menos degradados para un mismo nivel de injercción.

Comparando el FMI de los productos con y sin pBQ también se observa que los productos injertados con pBQ tienen un flujo mucho menor que el de aquellos en los que no se usó la pBQ.

Esta diferencia entre la degradación producida en presencia y ausencia de pBQ se refleja en la figura 3.18 donde se puede observar que la diferencia entre los pesos moleculares de ambas series puede llegar a ser entre 4×10^4 para un 1% de MAN en copolímero y de hasta 9×10^4 para un 0.5% de MAN en copolímero.

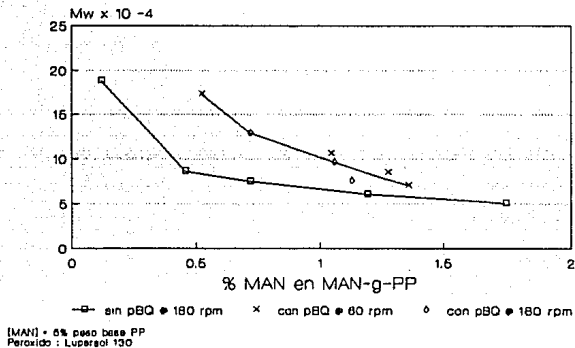


Figura 3.19: Efecto de la p-BQ en la relación entre el % MAN en el copolímero y el peso molecular Mw.

Es importante hacer notar que en ninguno de los experimentos donde se utilizó pBQ se obtuvieron geles ya que la concentración más alta utilizada fue del 0.75 % en peso y para obtener entrecruzamiento se requieren concentraciones mucho mayores.

De estos resultados se puede concluir que la pBQ ofrece un medio efectivo para disminuir la degradación del polipropileno durante la funcionalización con MAN permitiendo obtener productos con grados de injercción intermedios (hasta un 1% aproximadamente) que conserven propiedades mecánicas aceptables.

Una desventaja encontrada en el uso de la pBQ radica en la coloración de los productos obtenidos. Todos los productos obtenidos con el uso de pBQ son de color café muy oscuro a diferencia de

aquellos donde solo se emplea peróxido que presentan distintos grados de amarillamiento.

3.4 INJERCIÓN DE MAN SOBRE POLIPROPILENO EN PRESENCIA DE m-FBM.

La m-Fenilenbismaleimida se eligió para ser probada como comonomero en la injercción de MAN por varias razones:

- Pertenece a la familia de monómeros bifuncionales, los cuales han sido empleados en el entrecruzamiento de polipropileno.
- Por su estructura química puede al igual que la p-BQ estabilizar los macrorradicales en la cadena de polipropileno.
- Es un monómero funcional que tambien posee grupos carbonilo.

Aunque no hay datos reportados acerca de las reactividades relativas del MAN y la mFBM, Trivedi et al.⁽³⁾ reportaron que las maleimidas pueden copolimerizarse facilmente con otros monómeros vinílicos.

TABLA 3-6
Injercción de MAN sobre PP en Presencia de m-Fenilenbismaleimida

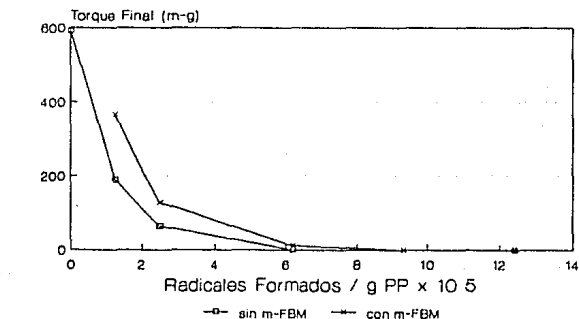
Exp	[MAN] % peso	[mFBM] % peso	[L-130] % peso	Torque Final (m-g)	FMI [†] ($\frac{g}{10min}$)	\bar{M}_w 10^{-4}	\bar{M}_n 10^{-4}	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	% MAN en MAN-g-PP
49	5	0.50	0.10	364	18.61	17.40	4.49	3.87	0.4722
50	5	0.50	0.20	127	48.12	9.86	3.60	2.73	0.8766
51	5	0.50	0.50	11	202.4	5.75	3.29	1.74	1.6988
52	5	0.50	0.75	0	404.5	5.53	2.35	2.35	1.9052
53	5	0.50	1.00	0	906.1	5.04	2.18	2.30	1.9950
54	5	1.00	0.50	74	194.2	7.59	3.11	2.43	1.6944
55	5	2.00	0.50	48	168.2	7.85	3.03	2.58	1.5722
56	5	3.00	0.50	127	79.45	10.79	3.46	3.09	1.4964
57	2.5	0.50	0.20	32	212.0	8.13	3.27	2.48	1.0434
58	1.25	0.50	0.20	50	254.9	6.86	2.78	2.47	0.7144

† Condicion ASTM 1238-E (190°C, 2.16 Kg)

La tabla 3-6 resume los resultados obtenidos en esta serie de experimentos.

3.4.1 Efecto de la m-Fenilenbismaleimida sobre la degradación del polipropileno.

En la figura 3.20 se observa que el empleo de la mFBM provoca un menor decaimiento del torque de equilibrio cuando se trabaja a bajas concentraciones de peróxido para una relación fija de MAN / mFBM.



[MAN] = 5% peso base PP
Peróxido: Lupercal 130

Figura 3.20: Efecto de la mFBM sobre el torque de equilibrio.

A concentraciones aproximadamente arriba del 0.5% de peróxido no se puede observar ninguna diferencia entre usar la mFBM y no hacerlo,

ya que el torque en ambos casos decae totalmente.

Analizando el incremento en el FMI se puede ver en la figura 3.21 que a bajas concentraciones de peróxido el incremento en FMI para los experimentos con mFBM es menor que el obtenido en ausencia de ésta, lo cual concuerda con el comportamiento mostrado en el decremento de torque.

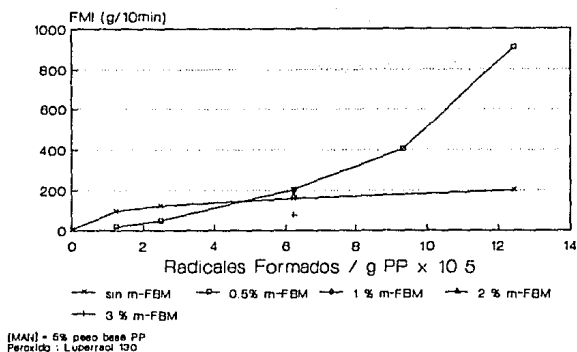


Figura 3.21: Efecto de la m-FBM sobre el FMI

Al incrementar la concentración de peróxido se observa un cambio total en el comportamiento del sistema, ya que al llegar a una concentración aproximada del 0.5% de peróxido el incremento en el FMI se hace mayor cuando se utiliza la mFBM. Dicha diferencia entre los FMI de los productos obtenidos en presencia y ausencia de mFBM se

incrementa conforme se aumenta la concentración de peróxido.

Este comportamiento del FMI en presencia de la mFBM nos hace pensar en la posibilidad de que la mFBM en presencia de altas concentraciones de radicales reaccione en forma parecida al MAN formando excímeros, los cuales promuevan la degradación al abstraer hidrógenos de la cadena de polipropileno.

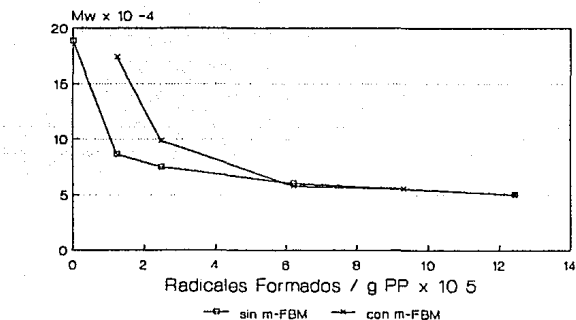
El hecho de que a bajas concentraciones de peróxido el FMI de los experimentos con mFBM sea menor implica que la formación de excímeros de la mFBM es más difícil que la de los excímeros del MAN. Es por esto que, a bajas concentraciones de radicales libres, las especies formadas serán macroradicales y excímeros del MAN, los cuales, en presencia de mFBM, tienen la opción de iniciar la copolimerización por lo que abstraen menos hidrógenos del polipropileno y esto disminuye la degradación.

Por el otro lado, cuando la concentración de radicales libres es suficientemente alta, las especies formadas serán: macroradicales, excímeros de MAN y excímeros de mFBM. Ambos excímeros provocarán que la degradación se incremente al generar más macroradicales por abstracción de hidrógeno.

Esta teoría de la formación de excímeros de mFBM implica, por analogía con el MAN, que al trabajar con concentraciones más altas de mFBM la degradación deberá ser menor, lo cual se comprueba por la posición de los resultados de los experimentos 54, 55 y 56 en la figura 3.21.

Comparando ahora los pesos moleculares de las series con y sin mFBM se puede observar en la figura 3.22 una buena correlación con

los resultados de torque y FMI antes discutidos, aunque, por los datos de FMI, era de esperar pesos moleculares mucho menores para los experimentos con m-FBM a altas concentraciones de radicales libres.



[MAN] = 5% peso base PP
Peróxido : Luperalcol 130

Figura 3.22: Efecto de la m-FBM sobre el peso molecular Mw.

Hay que recordar que los pesos moleculares reportados son los promedios de la distribución por lo que esta aparente incongruencia nuevamente se explica al comparar las distribuciones de pesos moleculares. En la figura 3.23 se hace evidente que el experimento 51 tiene una fracción de cadenas con pesos moleculares bajos mucho más grande que el experimento 18 y esto provoca que el FMI se incremente considerablemente.

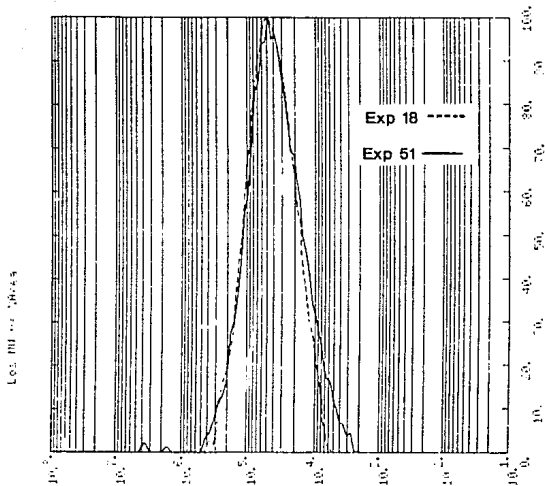


Figura 3.23: Distribución de pesos moleculares para los experimentos 18 y 51.

3.4.2 Efecto de la m-FBM sobre la eficiencia de injercción.

La eficiencia de injercción en presencia de un 0.5% de mFBM se incrementa considerablemente a partir del punto en el que la concentración de radicales libres promueve la formación de excímeros de mFBM como se puede observar en la figura 3.24.

Este incremento en la eficiencia de injercción puede atribuirse a dos causas. En primer término a una mayor generación de macrorradicales debido a la presencia de excímeros de mFBM, y en segundo término porque la mFBM puede ayudar a que las cadenas

inertadas contengan un mayor número de moléculas de MAN al estar compuestas de copolímero MAN-mFBM. Aunque no se dispone de evidencia suficiente para comprobar esta copolimerización.

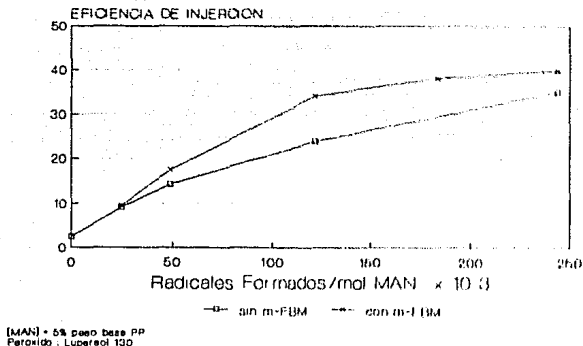


Figura 3.24: Efecto de la m-FBM sobre la eficiencia de injercción.

Al comparar el balance degradación-injercción obtenido con y sin mFBM resulta obvio por la posición de las curvas en las figuras 3.25, 3.26 y 3.27 que el uso de mFBM puede ayudar a obtener productos menos degradados, aunque, si no se trabaja a una concentración adecuada de mFBM, los resultados pueden ser contrarios a los deseados, es decir, obtener productos más degradados.

injertadas contengan un mayor número de moléculas de MAN al estar compuestas de copolímero MAN-mFBM. Aunque no se dispone de evidencia suficiente para comprobar esta copolimerización.

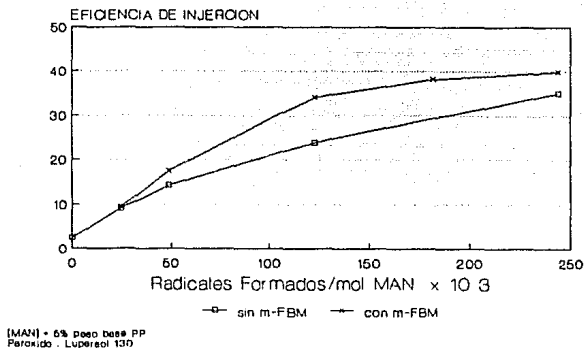


Figura 3.24: Efecto de la m-FBM sobre la eficiencia de injercción.

Al comparar el balance degradación-injercción obtenido con y sin mFBM resulta obvio por la posición de las curvas en las figuras 3.25, 3.26 y 3.27 que el uso de mFBM puede ayudar a obtener productos menos degradados, aunque, si no se trabaja a una concentración adecuada de mFBM, los resultados pueden ser contrarios a los deseados, es decir, obtener productos más degradados.

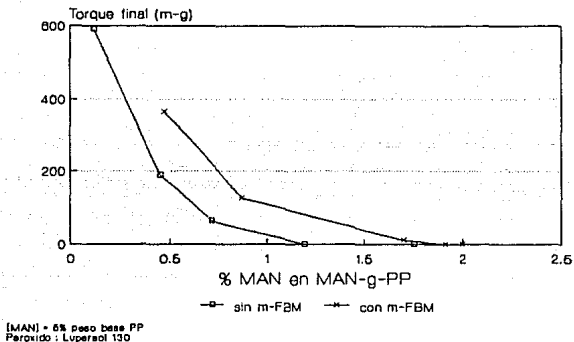


Figura 3.25: Efecto de la m-FBM en la relación entre el % MAN en el copolímero y el torque de equilibrio.

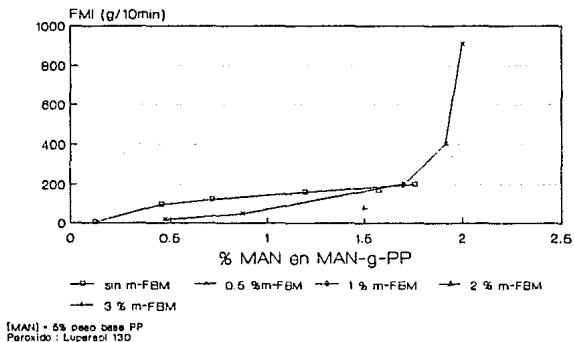


Figura 3.26: Efecto de la m-FBM en la relación entre el % MAN en el copolímero y el FMI.

En la figura 3.26 puede observarse claramente como al incrementar el % de mFBM en la alimentación se provoca un corrimiento del punto donde la degradación en presencia de mFBM comienza a ser mayor. Además del descenso en la degradación, el incremento en el % de mFBM también provoca un descenso en el % de MAN en el copolímero aunque el efecto es mayor sobre la degradación.

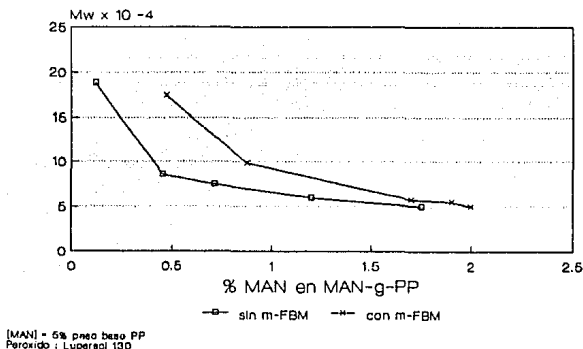
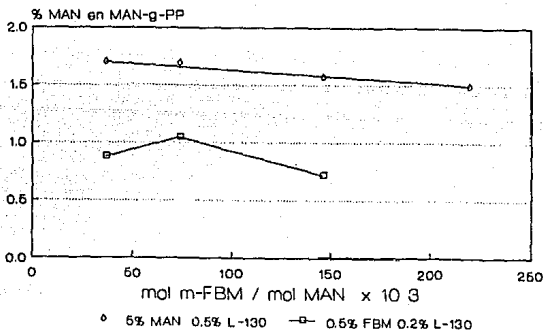


Figura 3.27: Efecto de la m-FBM en la relación entre el % MAN en el copolímero y el peso molecular Mw.

3.4.3 Efecto de la relación m-FBM / MAN sobre el contenido de MAN en el copolímero.

La figura 3.28 muestra que, al incrementar la concentración de mFBM, manteniendo constante la concentración de MAN en la alimentación, se presenta un ligero decremento en el contenido de MAN

en el copolímero. Asumiendo que la mFBM puede copolimerizar con el MAN este descenso significaría que a concentraciones altas de mFBM la formación de copolímero libre se ve favorecida, aunque esta explicación no toma en cuenta que el descenso puede ser resultado de la disminución en el número de macrorradicales formados por excímeros.



Peroxido : Lupersol 130

Figura 3.28: Efecto de la relación m-FBM / MAN sobre el % de MAN en copolímero.

3.5 MEZCLAS DE NYLON 6 / MAN-g-PP.

Una vez obtenido el polipropileno funcionalizado con distintos grados de injercción se efectuaron mezclas con Nylon 6 con el fin de comparar cualitativamente el efecto del MAN sobre la morfología de las mezclas.

La primera evidencia que se tiene de la existencia de una

reacción entre el Nylon 6 y el MAN-g-PP es una disminución considerablemente menor del torque en función del tiempo para las mezclas de MAN-g-PP en comparación con la que se obtiene para una mezcla de Nylon 6 y PP. La figura 3.29 muestra claramente este comportamiento.

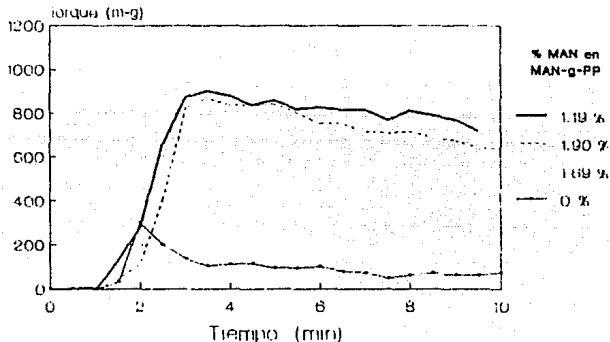


Figura 3.29: Relación Torque - tiempo para mezclas de Nylon 6 : MAN-g-PP (80:20).

Este aumento en el torque de equilibrio se puede interpretar como una reticulación de la fase continua provocada por la reacción entre los grupos amino terminales en el Nylon y los grupos carboxílicos (probablemente terminales) de el polipropileno funcionalizado.

En esta etapa del trabajo solo nos interesa efectuar una comparación entre los productos comerciales de MAN-g-PP y los aquí

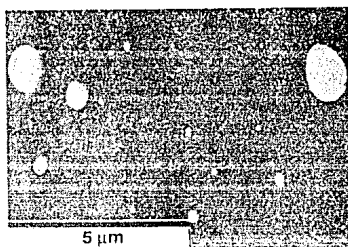
obtenidos. Para efectuar dicha comparación el parámetro escogido será la morfología de las mezclas con Nylon y no se ahondará en el estudio de las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas de las mezclas de poliamidas y polipropileno funcionalizado ya que estas han sido estudiadas y explicadas por varios autores en forma bastante extensa⁽³⁹⁻⁴²⁾.

Al comparar la fotografías de microscopía electrónica mostradas en la figura 3.30 se observan las siguientes características:

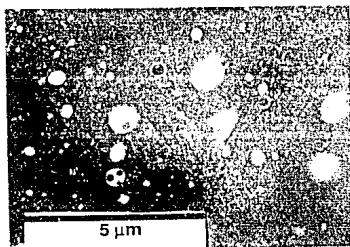
- 1) La interfase de los polímeros en la mezcla Nylon : PP en ausencia de monómero funcional es nítida, y la superficie de la fase continua es totalmente liza.
- 2) El tamaño de los dominios de PP obtenidos en ausencia de MAN es del orden de 5 μm mientras que en presencia de MAN este tamaño se reduce a menos de 1 μm . Estos resultados concuerdan con los reportados por Holsti⁽⁴¹⁾, el cual comparo el desempeño de distintos compatibilizantes en las mezclas Nylon : PP.
- 3) El empleo de MAN-g-PP no sólo disminuye el tamaño de los dominios de polipropileno, sino que también modifica la forma de la interfase haciendola menos definida, esto es debido a las interacciones entre el monómero funcional injertado y los grupos amino del Nylon.
- 4) Al comparar el tamaño de los dominios de PP en las mezclas donde se utilizó polipropileno funcionalizado se puede observar que, existe una muy ligera disminución de tamaño conforme se incrementa el contenido de MAN en el polipropileno. Por otro lado, si se observa con cuidado se podra ver que el número de dominios también disminuye, a la vez que, la granulación de la fase continua se hace más



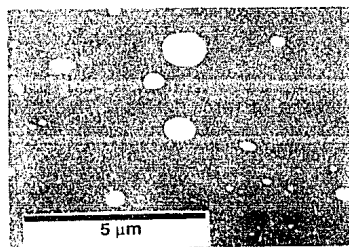
(a) 0 % MAN en MAN-g-PP



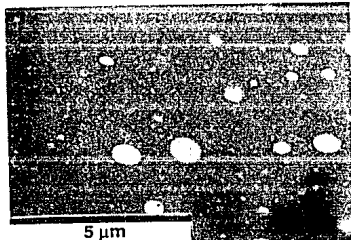
(b) 1.10 % MAN en MAN-g-PP



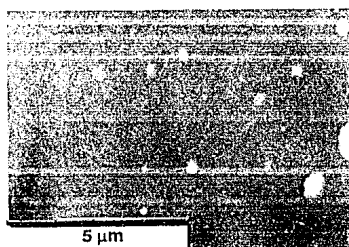
(c) 1.19 % MAN en MAN-g-PP



(d) 1.28 % MAN en MAN-g-PP



(e) 1.69 % MAN en MAN-g-PP



(f) 1.90 % MAN en MAN-g-PP

Figura 3.30: Microscopía de las mezclas Nylon 6 : MAN-g-PP. (80:20)

pronunciada y de apariencia mas fina. Estos dos efectos significan una disminuci3n en el volumen total de los dominios de polipropileno, o lo que es lo mismo, una mejor compatibilizaci3n.

En la figura 3.31 se muestra la morfologfa de una mezcla Nylon : MAN-g-PP (70:30)⁽⁴⁰⁾ en la que, el polipropileno funcionalizado corresponde a un Polybond 3002 de BP Polymers. El polybond 3002 tiene un contenido de MAN injertado de 0.4%.

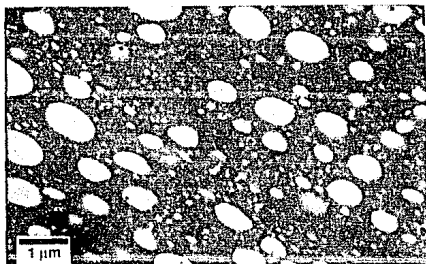


Figura 3.31: Mezcla Nylon 6 : Polybond 3002 (70:30)

Si comparamos la morfologfa de la figura 3.31 con la de las fotografias de la figura 3.30 se puede observar que, aunque el tama1o de los dominios es de la misma magnitud, el n1mero de peque1as partfculas que le imparte el aspecto granuloso a la fase continua es considerablemente menor. Tambien se observa un mayor n1mero de dominios de polipropileno, pero, esto se debe en parte a que la proporci3n de polipropileno en esta mezcla es mayor que en las otras mezclas.

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Por los resultados obtenidos en estas pruebas de mezclado se puede concluir que, los materiales obtenidos en este trabajo se desempeñan en forma igual o más satisfactoria que los productos comerciales.

4.1 CONCLUSIONES.

Las conclusiones finales de este trabajo pueden enumerarse de la siguiente manera:

1.- Trabajar con concentraciones pequeñas de anhídrido maléico durante la funcionalización de polipropileno provoca una mayor degradación del polímero que cuando se trabaja a concentraciones mayores aunque, trabajar a concentraciones muy altas de maléico conlleva otros problemas como: menores eficiencias de injercción y por lo tanto se requieren mejores sistemas de recuperación y equipos de seguridad más sofisticados.

2.- El peróxido de di-t-amilo presenta ventajas claras respecto a los peróxidos de dialquilo durante la funcionalización de polipropileno con anhídrido maléico, ya que permiten obtener productos con grados de injercción iguales a los que se pueden alcanzar con los peróxidos de dialquilo a la vez que producen una degradación considerablemente más pequeña.

3.- Los iniciadores azo de alta temperatura de descomposición son igualmente efectivos que el peróxido de di-t-amilo ofreciendo las mismas ventajas ya mencionadas con respecto a los peróxidos de dialquilo.

4.- El empleo de p-benzoquinona durante la injercción de anhídrido maléico sobre polipropileno en presencia de peróxidos permite obtener productos menos degradados con grados de injercción moderados, aunque, un adecuado balance entre la concentración de peróxido y p-benzoquinona podría permitir alcanzar grados de injercción mayores.

5.- El uso de m-fenilen-bis-maleimida como comonomero durante la funcionalización de polipropileno con anhídrido maléico puede resultar en un decremento en la degradación producida sin reducir considerablemente la eficiencia de injercción siempre y cuando la concentración de maleimida sea suficientemente alta; de otro modo, el resultado será el contrario, es decir, la maleimida incrementara la degradación producida en presencia de altas concentraciones de peróxido.

6.- Los productos obtenidos con el uso de iniciadores azo de alta temperatura y peróxido de di-t-amilo no muestran ninguna diferencia en la morfología de las mezclas Nylon 6 / MAN-g-PP con respecto al uso de peróxidos de dialquilo y, más aun, respecto de los productos comerciales.

4.2 RECOMENDACIONES.

Sería conveniente efectuar una caracterización mecánica y térmica completa de los materiales obtenidos y de sus mezclas con Nylon 6 con el fin de hacer más evidentes las ventajas entre los distintos iniciadores y determinar las posibles aplicaciones para estos materiales.

Para comprobar la validez de la hipótesis formulada acerca de la formación de excímeros de m-fenilen-bis-maleimida sería necesario efectuar una caracterización más completa de los materiales donde se utilizó este monómero, la cual debera incluir la recuperación del copolímero libre y análisis por RMN de C^{13} con el fin de identificar la composición de los injertos y del copolímero libre.

1. H. Mark and N. Bikales, *Enciclopedia of Polymer Science and Technology*, "Polipropilén Polymers", Vol. 13, 464-530, 3th Edition, John Wiley & sons.
2. "Avances en compuestos a base de Polipropileno", *Revista de Plásticos Modernos*, 418, 551-552, (1991).
3. B.C. Trivedi and B.M. Culbertson, "*Maleic Anhydride*", Plenum Press, New York, (1982).
4. N.G. Gaylor and M.K. Mishra, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 21, 23-30, (1983).
5. N.G. Gaylord and M. Mehta, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 20, 481, (1982).
6. C. Tzoganakis, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 9, No. 4, 321-330, (1989).
7. H. Mark and N. Bikales, *Enciclopedia of Polymer Science and Technology*, "Reactive Extrusion", Vol. 14, 169-189, 3th Edition, John Wiley & sons.
8. A.E. Hamielec, P.E. Gloor, S. Zhu and Y. Tang, *Proceedings COMPALLOY'90*, pp. 110-118, (1990).
9. N.G. Gaylord, R. Mehta, V. Kumar and M. Tazi, *Polymer Preprints*, 29, 565-566, (1988).
10. N.G. Gaylord, R. Mehta, V. Kumar and M. Tazi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 359-371, (1989).
11. N.G. Gaylord, R. Mehta, V. Kumar and M. Tazi, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, 26, 1189-1198, (1988).
12. P.A. Callais and R.T. Kazmierczak, *Proceedings ANTEC'89*, 1368-1370, (1989).
13. N.C. Liu, W.E. Baker and K.E. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2285-2300, (1990).
14. K.J. Ganzeveld and L.P. Janssen, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 32, No. 7, 467-474, (1992).
15. A.H. Hogt, *Proceedings COMPALLOY'90*, pp. 181-193, (1990).
16. R.M. Ho, A.C. Su and C.H. Wu, *Polymer Preprints*, 35, 941-943, (1991).
17. Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma and M. Oba, *J. Appl. Polym.*

- Sci., 13, 1625-1640, (1969).
18. P.A. Callais and R.T. Kazmierczak, *Proceedings ANTEC'90*, pp. 1921-1923, (1990).
 19. Y. Watanabe and T. Hatakeyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 1141-1145, (1989).
 20. W.B. Shyu and D.A. Woodhead, U.S. Patent 4,753,997 (1988).
 21. W.A. Thaler, S.J. Brois and F.W. Ferrara, U.S. Patent 4,587,304 (1986).
 22. W.A. Thaler, S.J. Brois and F.W. Ferrara, *Macromolecules*, Vol. 20, No. 2, 254-258, (1987).
 23. W.A. Thaler, S.J. Brois and F.W. Ferrara, U.S. Patent 4,737,303 (1988).
 24. W.A. Thaler, S.J. Brois, U. Schaedeli, A.B. Padias and H.K. Hall Jr., *J. Polym. Sci.:Part A: Polymer Chemistry*, 28, 1781-1791, (1990).
 25. R. Baczkai, U.S. Patent 3,450,560 (1969).
 26. R.A. Steinkamp, T.J. Grail, U.S. Patent 3,862,265 (1975).
 27. E. Agouri, P. Mornet, U.S. Patent 3,949,017 (1976).
 28. R.T. Swiger, P.C. Juliano, U.S. Patent 4,147,740 (1979).
 29. N.G. Gaylord, U.S. Patent 4,506,056 (1985).
 30. Ch.S. Wuong, R.A. Zelonka, U.S. Patent 4,612,155 (1986).
 31. M.G. Waggoner, U.S. Patent 4,639,495 (1987).
 32. R.L. Tabor, J.A. Allen, U.S. Patent 4,684,576 (1987).
 33. P. Nagues, U.S. Patent 4,735,992 (1988).
 34. Ch.A. Strait, R.L. Tabor, U.S. Patent 4,927,888 (1990).
 35. "Peróxidos de t-Amilo", *Boletín Técnico ATOCHEM*.
 36. I. Chodák and M. Lazár, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 5431-5437, (1986).
 37. M. Xanthos, M.W. Young and J.A. Biesenberger, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 30, No. 6, 355-365, (1990).

38. B.K. Kim and S.Y. Park, *J. Polym. Eng.*, Vol. 10, No. 4, 289-312, (1991).
39. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 963-974, (1974).
40. S.S. Dagli, M.Xanthos and J.A. Biesenberger, *Proceedings ANTEC'90*, pp. 1924-1928, (1990).
41. R. Holsti-Miettinen and J. Seppälä, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 32, No. 13, 868-876, (1992).
42. Z. Liang and H.L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 699-717, (1992).
43. K.W. Bartz et al., U.S. Patent 3,868,433 (1975).
44. A.M. Adur and R.C. Constable, U.S. Patent 4,957,968 (1990).
45. R.H. Schaufelberger et al., U.S. Patent 3,399,071 (1968).
46. "Avances en Compuestos a Base de Propileno", *Revista de Plasticos Modernos*, 418, 551-552, (1991).
47. "Iniciadores para Polietileno", *Boletín Técnico*, AKZO CHEMIE.
48. A. Gozales Montiel, "Mezclas de Nylon : polipropileno" , Tesis doctoral en elaboración, Universidad de Austin, Texas U.S.A., (1993).

CALCULO DEL NUMERO DE RADICALES LIBRES FORMADOS.

Todos los peróxidos se descomponen formando radicales libres de acuerdo con la ecuación cinética siguiente:



donde: P = moles de peróxido
 N_r = número de radicales formados por mol de peróxido descompuesta.
 R_o = radicales libres
 K_d = constante de descomposición del peróxido

La constante de descomposición está relacionada con la temperatura por la ecuación de Arrhenius:

$$K_d = A \text{ Exp } (-E_a / R T) \quad (2)$$

donde: K_d = Constante de descomposición (1/seg)
 A = Factor de frecuencia de Arrhenius (1/seg)
 E_a = Energía de activación (cal/mol)
 T = Temperatura absoluta (K)
 R = Constante universal de los gases (cal/mol K)

La variación de la concentración de peróxido con respecto al tiempo está dada por la ecuación diferencial siguiente:

$$\frac{dP}{dT} = - K_d P \quad (3)$$

integrando la ecuación (3) entre t₁ = 0 , P₁ = P_o y t₂ = t , P₂ = P se tiene la expresión:

$$\ln \frac{P}{P_o} = - K_d t \quad (4)$$

donde: P_o = moles iniciales de peróxido
 P = moles residuales de peróxido al tiempo t
 t = tiempo (seg)

Reordenando la ecuación (4) se tiene:

$$P = P_0 \text{ Exp } (-K_d t) \quad (5)$$

Aplicando la ecuación (5) para las cuatro inyecciones de peróxido efectuadas en los experimentos del presente estudio con tiempos de residencia de 8, 6, 4 y 2 minutos respectivamente, se tienen las siguientes ecuaciones:

$$P_1 = P_{01} \text{ Exp } (-K_d \times 480) \quad (6)$$

$$P_2 = P_{01} \text{ Exp } (-K_d \times 360) \quad (7)$$

$$P_3 = P_{01} \text{ Exp } (-K_d \times 240) \quad (8)$$

$$P_4 = P_{01} \text{ Exp } (-K_d \times 120) \quad (9)$$

donde: P_x = moles residuales de peróxido de la inyección x
 P_{01} = moles de peróxido por cada inyección

Por lo tanto las moles residuales totales de peróxido están dadas por la suma de las expresiones (6), (7), (8) y (9):

$$P_{RT} = P_{01} \left\{ \text{Exp } (-120K_d) + \text{Exp } (-240K_d) + \text{Exp } (-360K_d) + \text{Exp } (-480K_d) \right\} \quad (10)$$

y las moles totales consumidas de peróxido están dadas por:

$$P_c = 4 P_{01} - P_{RT} \quad (11)$$

Finalmente, el número de radicales formados se obtiene multiplicando el número de moles de peróxido consumidas por el número de radicales formados por mol de peróxido descompuesta:

$$\text{No radicales formados} = P_c \times N_r \quad (12)$$

ABREVIATURAS.

A	Factor de frecuencia de Arrhenius (1/seg)
AIBN	azo-Bis-isobutironitrilo
BPO	Peróxido de benzolo
DCB	Dicloro benceno
DCP	Peróxido de dicumilo
DMF	Dimetilformamida
DTAP	Peróxido de di-t-amilo
DTBP	Peróxido de di-t-butilo
Ea	Energía de activación
EPDM	Hule etilen propilen monómero dieno
FMI	Indice de fluidez en fundido
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HDPE	Poliétileno de alta densidad
iPP	Polipropileno isotáctico
L-130	Lupersol 130
LDPE	Poliétileno de baja densidad
LLDPE	Poliétileno lineal de baja densidad
MAN	Anhídrido maléico
MAN-g-PP	Polipropileno injertado con anhídrido maléico
m-FBM	m-Fenilen-bis-maleinida
Mn	Peso molecular propedio numeral
Mw	Peso molecular promedio ponderal
PB	Polibutadieno
pBQ	p-Benzoquinona
PE	Poliétileno
PKX-14	Perkadox 14
PP	Polipropileno
REX	Extrusión reactiva
RMN H ⁺	Resonancia magnética nuclear de proton
TBCP	Terbutil cumil Peróxido
Tg	Temperatura de transición vítrea

T_m	Temperatura de fusión
$T_{1/2}$	Tiempo de vida media
$[X]$	Concentración de la especie X