

FUNCIONALIZACION DE POLIPROPILENO EN SOLUCION MEDIANTE INJERTO DE MONOMETIL ITACONATO

MEHRDAD YAZDANI-PEDRAM ^{1*}, KATIA CALDERON ¹ Y RAUL QUIJADA ²

¹ Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Casilla 233, Santiago, Chile.

² Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile.

En memoria del Doctor Guido S. Canessa C.

RESUMEN

Polipropileno (PP) ha sido funcionalizado en solución mediante injerto de monometil itaconato (MMI) usando xileno y decalina como solventes y 2,5-dimetil- 2,5-bis(ter-butilperoxi)hexano (Lup. 101) como iniciador radical. La existencia de injerto de MMI en PP fue confirmada mediante espectroscopia FT-IR. La presencia de bandas de absorción en la zona de grupos carbonilos provenientes de MMI muestran que el PP esta funcionalizado. Estas bandas de absorción están ausentes en el espectro de FT-IR del PP sin modificar. La extensión de injerto de MMI fue evaluada tanto mediante retrotitulación volumétrica de los grupos carboxilos como también por análisis FT-IR, donde para éste último se utilizó una curva de calibración. Para ambos casos la cantidad de monómero incorporado en las cadenas del PP fue expresada como porcentaje de injerto.

Se realizó un estudio sistemático de las variables más importantes de reacción sobre el porcentaje de injerto. Este estudio permitió optimizar el proceso de funcionalización obteniendo un valor máximo cercano a 0,4% de injerto cuando xileno fue utilizado como solvente. Al usar decalina, se obtuvieron menores porcentajes de injerto. Se encontró que la extensión del injerto depende de la concentración inicial de monómero y de iniciador así como también del tiempo y la temperatura de reacción. Se observó la ciclación parcial del monómero durante la reacción de injerto. Esto fue atribuido al uso del peróxido orgánico como iniciador. El peso molecular del PP injertado disminuye con el aumento de la concentración inicial del peróxido utilizado como iniciador. Esto fue evaluado mediante determinación de valores del índice de fluencia (MFI) (masa de polímero fundido que tarda de fluir a través de un tubo capilar durante un determinado tiempo) de muestras de PP funcionalizado bajo diferentes condiciones de reacción.

PALABRAS CLAVES: Polipropileno, monometil itaconato, injerto, funcionalización, compatibilizante

ABSTRACT

Polypropylene (PP) was functionalized in solution by grafting with monomethyl itaconate (MMI) by using xylene and decalin as solvents and 2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-butylperoxy)hexane (Lup. 101) as radical initiator. The existence of grafted MMI in PP was confirmed by FT-IR spectroscopy. Carbonyl absorption bands from MMI was observed in the FT-IR spectrum of the functionalized polypropylene. These absorption bands are absent in the FT-IR spectrum of the unmodified polypropylene. The percentage of grafted MMI was estimated by volumetric titration as well as FT-IR analysis. The amount of monomer incorporated in polypropylene by the latter method was determined from a FT-IR calibration curve established for this monomer.

A systematic study of the reaction variables allowed the optimisation of the grafting process where a maximum of nearly 0.4% of grafting was achieved when xylene was used as solvent. When decalin was used as solvent, the percentage of grafting attained was lower. It was found that the percentage of grafting depends on the initial concentration of monomer and initiator as well as reaction time and reaction temperature. The grafted MMI was partially cyclized during the grafting reaction. This was attributed to the presence of the organic peroxide used as initiator for grafting reactions. It was also found that the molecular weight of the grafted polymer decreased with increasing initial concentration of the peroxide as was estimated by measuring the melt flow index (MFI) of modified polypropylene samples.

KEY WORDS: Polypropylene, monomethylitaconate, grafting, functionalization, compatibilizing agent

INTRODUCCION

Generalidades

Polímeros tanto sintéticos como naturales y sus modificaciones tanto física o química están siendo utilizados constantemente debido a que nos llevan a un significativo mejoramiento de la calidad de vida de las personas. Las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los polímeros permite utilizar estos materiales en diversas aplicaciones que van desde simples materiales de empaque, construcción, artículos domésticos y juguetes hasta los más sofisticados como son sus usos en la medicina, electrónica, automóviles, aeronaves, etc. Los polímeros también son utilizados como adhesivos y como aditivos especiales en la industria de los detergentes y pinturas entre otros.

Entre los polímeros sintéticos más estudiados se encuentra el PP, el cual por poseer excelentes propiedades, es utilizado en una amplia gama de productos finales formados mediante procesos de extrusión o de inyección. El PP es una poliolefina que se sintetiza vía catálisis a partir del propeno tanto en su forma de homopolímero como también en forma de copolímeros con otras olefinas. La producción industrial de este polímero ha experimentado un crecimiento extraordinario en la última década debido a su bajo costo, sus buenas propiedades térmicas y mecánicas y su utilización en blendas poliméricas y compositos. En Chile el volumen de este polímero ha aumentado en los últimos años con un crecimiento anual de 10% con una expectativa de consumo total de 50.000 toneladas métricas para fines del año 2000.

Las propiedades del PP son similares a las del polietileno, pero difiere de éste en su densidad menor, intervalo de temperatura de uso más amplio, punto de fragilidad más alto, mayor rigidez y como desventaja es su facilidad de oxidarse y posee baja resistencia al impacto, especialmente a temperaturas subambientes. Uno de las principales limitaciones que éste material tiene es su falta de polaridad lo que no permite su compatibilización con otros polímeros de ingeniería como son las poliamidas, poliésteres, policarbonatos, y elastómeros entre otros¹⁻⁴. Por lo tanto sus aplicaciones en algunas áreas de importancia tecnológica, como el desarrollo de nuevos materiales están limitadas.

Una de las formas de mejorar las propiedades del PP es poder compatibilizarlo con otros materiales, sean éstos cargas minerales, materiales de refuerzo u otros polímeros que en su mayoría contienen grupos polares en su estructura. Siendo el PP un polímero no-polar, es prácticamente incompatible con otros polímeros como también con los aditivos ya mencionados. La introducción de grupos funcionales polares en las cadenas del PP permite lograr una mayor compatibilidad de éste con otros polímeros y mayor interacción para obtener una dispersión homogénea de aditivos y cargas inorgánicas como son carbonato de calcio, talco o mica y fibras de vidrio, todos ellos empleados como materiales de refuerzo¹⁻⁴. El PP funcionalizado es utilizado como compatibilizante en mezclas de éste con otros polímeros como también con aditivos, cargas y materiales de refuerzo para promover interacciones específicas entre los componentes de la mezcla. En la actualidad existe una gran cantidad de mezclas de polímeros (blendas) que se están preparando con PP funcionalizado utilizado como agente de compatibilización.

Reacciones de funcionalización por injerto

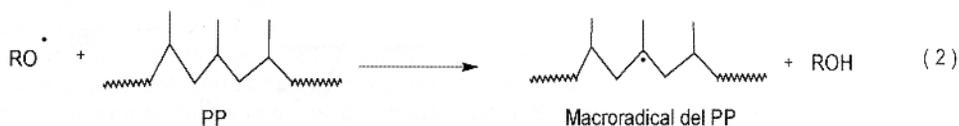
La introducción de grupos polares en las cadenas de PP se realiza mediante reacciones de funcionalización que involucran el uso de monómeros que contienen grupos funcionales polares en sus estructuras, por ejemplo grupos éster, ácido carboxílico, anhídrido, etc. Para lograr este objetivo existen dos rutas sintéticas. La primera consiste en la copolimerización de propeno con un monómero polar. Sin embargo, este método todavía no ha podido ser desarrollado con éxito debido, principalmente, al hecho de que los catalizadores empleados para la polimerización de propeno se desactivan frente a monómeros polares. La segunda ruta que es usada actualmente para funcionalizar el PP es mediante reacciones de injerto de un monómero polar en sus cadenas poliolefínicas, utilizando para ello un peróxido orgánico como iniciador radical. Las reacciones de injerto (funcionalización) se realizan generando primero sitios activos (radicales) en las cadenas del PP y luego permitiendo que estos sirvan para injertar el monómero deseado. Este método es ampliamente utilizado debido a que no sólo es una forma simple de funcionalizar el PP a gran escala, sino que también se obtienen niveles de injertos suficientemente altos sin los

inconvenientes de la copolimerización directa. Mediante este tipo de reacción, el monómero injertado queda unido por un enlace covalente a la poliolefina como una cadena lateral.

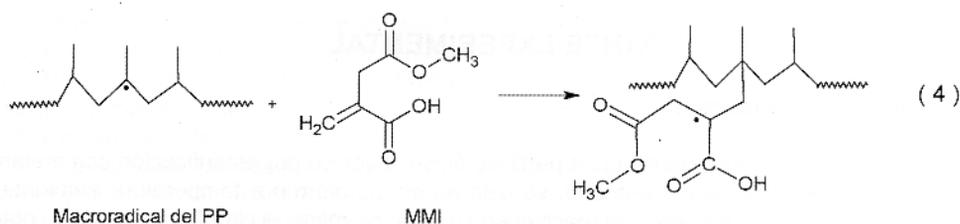
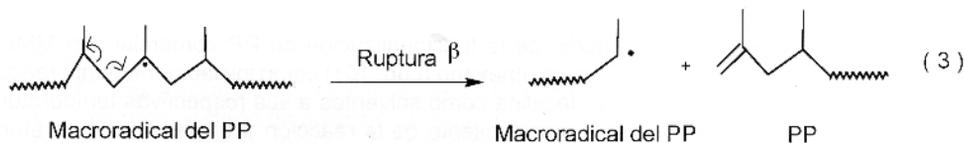
Uno de los monómeros que ha sido ampliamente utilizado para funcionalizar el PP mediante reacciones de injerto es el anhídrido maleico aunque otros monómeros tales como ácido acrílico, estireno, metacrilato de metilo, ésteres de ácido maleico, etc. también han sido usados⁵⁻³⁴. Estas reacciones de injerto pueden ser llevadas a cabo en solución⁵⁻⁸, en estado sólido^{9,10} o en estado fundido^{3,4,11-33}. En los últimos años nuestro grupo de trabajo ha estado estudiando la funcionalización del PP mediante el injerto de ácido itacónico y su derivado dimetil itaconato (DMI)^{7,14,33,34}. Por razones de costo las reacciones de funcionalización realizadas en el estado sólido y/o fundido son los más importantes al nivel industrial. Trabajo reciente de nuestro grupo mostró que el PP puede ser funcionalizado mediante el injerto de DMI en estado fundido³³.

Mecanismo probable de la reacción de injerto

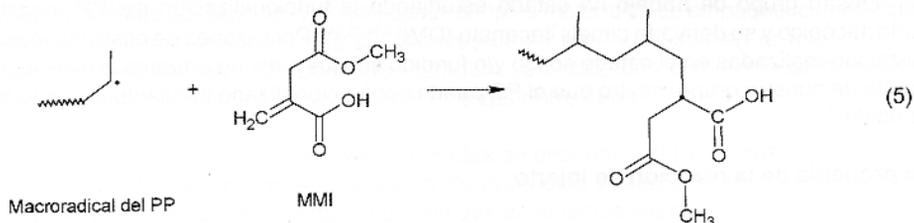
Los peróxidos orgánicos son compuestos que pueden descomponerse térmicamente para producir radicales libres^{1-4,7,12,14,22,28,30,32-34}. Estos radicales abstraen átomos de hidrógenos terciarios de las cadenas de PP, ya que éste es termodinámicamente lábil, generando así sitios radicales en el PP. Esto se ilustra en las reacciones 1 y 2 respectivamente.



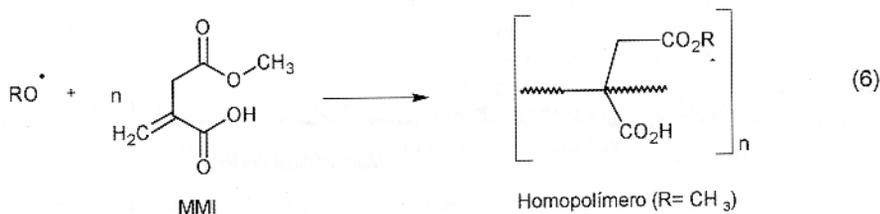
Luego de haberse formado el macroradical del PP, la reacción de injerto puede ocurrir por dos caminos diferentes. El primero consiste en una ruptura previa del macroradical de PP a través de una reacción intramolecular rápida llamada ruptura β la que tiene lugar antes de que ocurra el injerto del monómero en la cadena polimérica (ecuación 3). El segundo camino es la ocurrencia de injerto del monómero en el macroradical de PP ya generado antes de que éste experimente una ruptura β (ecuación 4)^{7,12,14,32-34}.



Como resultado de la ruptura b (ecuación 3), se generan dos cadenas de PP de menor peso molecular lo que significa una degradación del polímero. En consecuencia, una de estas cadenas contiene un doble enlace terminal, mientras que la segunda cadena de PP termina con un sitio radical donde podrá ocurrir el injerto del monómero (ecuación 5). Una vez que se injerta la primera molécula del monómero en el macroradical de PP, éste pueda actuar como un nuevo centro activo adicionando, a través de una reacción en cadena, nuevas moléculas de monómero y así se propagará el injerto^{7,12,14,33,34}.



Se puede esperar también, que durante la reacción de injerto ocurra la homopolimerización del monómero vinílico, quedando éste sin injertarse a la cadena de PP (ecuación 6). Esto ocurrirá cuando el monómero vinílico sea polimerizable por radicales libres.



Este mecanismo ha sido discutido en detalle por De Roover y colaboradores en un estudio sobre la funcionalización de PP con anhídrido maleico en fase fundida¹² concluyendo que predomina la ruptura b en reacciones de injerto en fase fundido. En reacciones realizadas en solución o estado sólido predomina el injerto del monómero en el macroradical antes de que ocurra su ruptura⁵⁻¹⁰. Trabajos anteriores realizados en nuestro grupo han demostrado la posibilidad de funcionalizar el PP tanto en solución como también en estado fundido^{7,14,33,34}.

En este trabajo se abordó el estudio de la funcionalización de PP comercial con MMI como monómero polar y 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano (Lup. 101) como iniciador mediante reacciones de injerto en solución utilizando xileno y/o decalina como solventes a sus respectivas temperaturas de ebullición con la finalidad de estudiar el comportamiento de la reacción a diferentes temperatura y al mismo tiempo evaluar la posibilidad de realizar este injerto más adelante en estado fundido.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de monometil itaconato

Monometil itaconato fue sintetizado a partir de ácido itacónico por esterificación con metanol. El producto obtenido, después de ser enfriado, se disolvió en cloroformo a temperatura ambiente para separar por filtración el ácido itacónico no reaccionado. Luego de retirar el cloroformo, el sólido obtenido se recrystalizó en una mezcla de tolueno:éter de petróleo 1:1, dejando secar en una estufa al vacío a 40°C. Finalmente se determinó la temperatura de fusión del producto (69°C) a fin de verificar su pureza.

Reacciones de funcionalización de PP mediante injerto

Las reacciones de injerto fueron realizadas en un reactor tubular de vidrio de 0,5 L de capacidad. Para esto se colocó 15 g de PP en el interior del reactor y 100 mL del solvente, ya sea este xileno (T.eb. 132°C) o decalina (T.eb. 182-192°C). Una vez que se alcanzó la temperatura de ebullición y el polímero se disolvió, se agregó una cantidad conocida del monómero a injertar con 25 mL de solvente. Finalmente se adicionó el iniciador (2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)hexano) con otros 25 mL del solvente. Cuando finalizó la reacción se procedió a precipitar el producto en acetona. Se dejó enfriar y se filtró al vacío, lavando repetidamente con acetona para eliminar el monómero e iniciador no reaccionado.

Una vez secado el PP injertado, se sometió a extracción exhaustiva con metanol durante 24 horas empleando un extractor Soxhlet. El tiempo de extracción fue escogido después de haber realizado un estudio sobre la efectividad en la remoción del iniciador, monómero no injertado y el homopolímero que se formaría ya que el MMI homopolimeriza vía radicales libres^{34,35}.

Caracterización de PP funcionalizado

El injerto fue evidenciado a través de la presencia de bandas de absorción en el espectro de FT-IR correspondientes a los grupos carbonilos del monómero injertado. Para esto, se confeccionaron placas con PP modificado de un espesor uniforme (0,6 mm) mediante una prensado manual a 190°C ± 10°C.

El porcentaje de injerto (G) fue determinado mediante dos métodos: a) por retrotitulación volumétrica de los grupos carboxilos y b) mediante análisis FT-IR.

Para determinar el porcentaje de injerto por retrotitulación se disolvió 0,75-1,0 g. de PP modificado en 100 mL de xileno saturado con agua. Luego se agregó 2 a 3 gotas de una solución de azul de timol. Una vez disuelto el PP, se agregó un exceso de una solución alcohólica de KOH 0,05 N. El color azul de la solución debe permanecer por un tiempo aproximado de 3 minutos a fin de asegurar que todos los posibles grupos anhídridos han sido hidrolizados. A fin de evitar la precipitación del PP modificado, se mantuvo la temperatura y la agitación en el sistema. Se continuó con la valoración del exceso de KOH agregando solución de HCl 0,05N. El color amarillo de la solución valorada, debe persistir por un minuto, tiempo necesario para asegurar que el exceso de KOH fue retrotitulado. Del mismo modo retrotituló una muestra de PP no modificado, el cual fue previamente sometido a las mismas condiciones de reacción sin adición de monómero.

Para calcular el porcentaje de injerto se utilizó la siguiente relación:

$$G = \frac{[(N \cdot V)_{\text{KOH}} - (N \cdot V)_{\text{HCl}} - (N \cdot V)_{\text{KOH,blanco}}] \cdot \text{Peq}_{\text{monómero}} \cdot 100}{\text{Peso}_{\text{muestra}}} \quad (\%)$$

Donde :

N : Concentración de las soluciones de KOH y HCl, expresadas en normalidad.

V : Volumen gastado de solución titulante (mL)

Peq_{monómero} : Peso equivalente del MMI (144 g/mol)

Peso_{muestra} : Peso de la muestra (mg)

Para determinar el porcentaje de injerto de MMI mediante análisis FT-IR se prepararon mezclas físicas de PP con MMI en un equipo de mezclado discontinuo Brabender Plasticorder. En éste se colocó 40 g de PP, una cantidad determinada de MMI y se mezcló durante cinco minutos a 190°C bajo atmósfera de nitrógeno. Se prepararon cuatro mezclas físicas cuyos contenidos de MMI variaron entre 0,11% y 0,52%. De cada una de estas mezclas físicas se confeccionaron cinco placas siguiendo la metodología descrita previamente, las que fueron analizadas mediante espectroscopia FT-IR. El porcentaje en peso de MMI injertado se estimó definiendo el parámetro I_c, el cual corresponde a la razón entre la intensidad de las bandas en la zona de absorción de los grupos carbonilos, comprendida entre 1698 cm⁻¹ y 1800 cm⁻¹, y la intensidad de la banda de absorción centrada en 1164 cm⁻¹ que corresponde a la absorción de grupos metilos de PP usada como referencia. Utilizando los valores de I_c así obtenidos, se confeccionó

una curva de calibración que relacionó los valores de I_c con el porcentaje de MMI presente en la mezcla. Con esta curva fue posible estimar el porcentaje de injerto de MMI en PP estableciendo el valor de I_c para cada producto obtenido.

RESULTADOS Y DISCUSION

Estudio de reacciones realizadas en xileno

Las reacciones de injerto de MMI en PP fueron realizadas en xileno a 132°C bajo atmósfera de nitrógeno para así evitar la oxidación del polímero. Tanto la oxidación como la degradación de PP proceden vía mecanismos de radicales libres, por lo que la mayoría de las reacciones de modificación de este polímero como son las reacciones de injerto y las de degradación controlada de la cadena polimérica se lleva a cabo generalmente mediante el uso de un peróxido orgánico como iniciador. Los peróxidos orgánicos se descomponen térmicamente generando radicales libres. Estos radicales abstraen átomos de hidrógenos terciarios de las cadenas de PP produciendo macrorradicales capaces de iniciar las reacciones de injerto^{7,12,14,32}.

El espectro FT-IR de PP comercial utilizado en este estudio se caracteriza por mostrar sólo bandas de absorción características de olefinas, las cuales corresponden a enlaces carbono-carbono como también enlaces carbono-hidrógeno. Sin embargo, para poder verificar si el PP sufre algún grado de oxidación como consecuencia de las condiciones de reacción utilizadas, se realizaron dos reacciones de control. La primera consistió en tratar el PP con 10 phr de monómero, máxima concentración de monómero utilizada en este estudio, en ausencia de iniciador y la segunda se efectuó en presencia de 3 phr de Lup. 101, máxima concentración de iniciador utilizada en este estudio, en ausencia de monómero. El tiempo de reacción para ambos casos fue de dos horas a la temperatura de ebullición de xileno bajo atmósfera de nitrógeno. Los productos obtenidos de ambas reacciones fueron sometidos a los mismos procedimientos de separación y purificación ya descritos.

Los espectros FT-IR de los polipropilenos aislados de las reacciones de control, después de su purificación, no mostraron bandas de absorción en la zona correspondiente a los grupos carbonilos. Esto confirma que el PP no sufre oxidación bajo condiciones de reacción utilizadas para su funcionalización. Además, los procedimientos de purificación empleados mostraron ser eficientes en separar tanto el monómero como también el iniciador remanentes usados en estas reacciones. Esto verificó debido a que los correspondientes espectros FT-IR no mostraron bandas de absorción características de estos compuestos. La figura 1 muestra el espectro FT-IR de PP aislado y purificado de la reacción de control donde se utilizó 10 phr de MMI en ausencia de iniciador. Este espectro resultó ser idéntico al espectro del PP que no fue sometido a reacción de control.

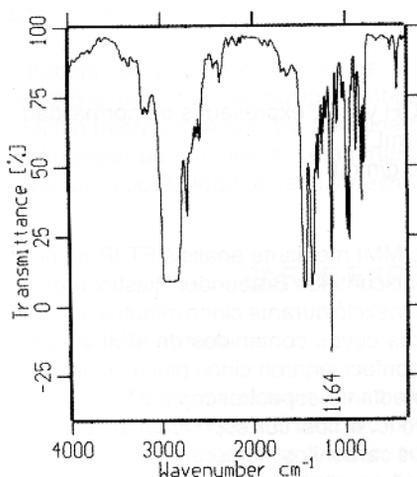


Fig.1. Espectro FT-IR de PP obtenido de una de las reacciones de control utilizando 10 phr de MMI y en ausencia de iniciador.

La figura 2 muestra el espectro de FT-IR de MMI donde se observan dos bandas de absorción centradas en 1694 cm^{-1} y 1731 cm^{-1} . Estas corresponden a vibraciones de tensión de los dos grupos carbonilos de MMI. La banda centrada en 1694 cm^{-1} corresponde a vibraciones de tensión del doble enlace carbono-oxígeno del grupo ácido carboxílico y la banda en 1731 cm^{-1} corresponde a vibraciones de tensión del doble enlace carbono-oxígeno del grupo éster.

Una tercera banda en 1637 cm^{-1} corresponde a vibraciones de tensión del doble enlace carbono-carbono del monómero.

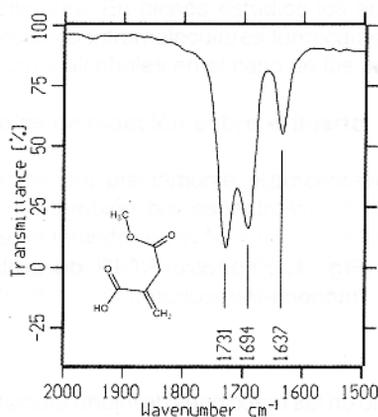


Fig. 2. Espectro FT-IR de MMI

Evidencia de injerto de MMI en PP

La existencia de injerto de MMI en PP se comprobó mediante análisis de espectroscopia FT-IR. La figura 3 muestra el espectro FT-IR de una muestra de PP funcionalizado y la del polipropileno sin modificar. La presencia de tres bandas en la zona de absorción de los grupos carbonilos en 1718 cm^{-1} , 1735 cm^{-1} y 1778 cm^{-1} confirman el injerto de este monómero en PP ya que dichas bandas corresponden a vibraciones de tensión de los grupos ácido carboxílico, éster y anhídrido respectivamente, las cuales están ausentes en el espectro FT-IR de PP sin modificar.

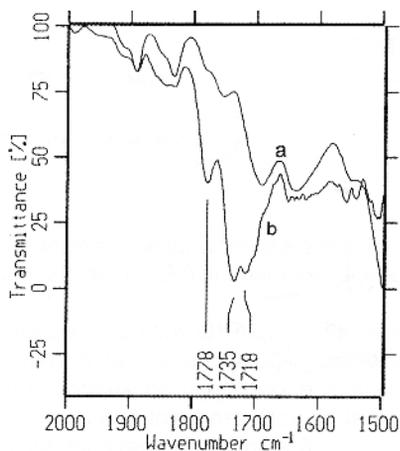


Fig. 3. Espectros FT-IR de PP (a) y PP injertado con MMI (b).

Las primeras dos bandas están presentes en el espectro FT-IR del monómero, aunque ellas se encuentran levemente desplazadas hacia frecuencias mayores en el espectro del PP injertado. Por otra parte, la figura 4 muestra el espectro FT-IR del homopolímero de MMI que fue separado mediante extracción exhaustiva del PP injertado. En ella se aprecia la banda de absorción centrada en 1733 cm^{-1} asignada a los grupos carbonilos de poli(monometil itaconato). Esto indica que existe la posibilidad de

que el monómero se injerte no sólo como unidades de derivados succínicos sino que también como cadenas oligoméricas de poli(monometil itaconato).

Al examinar con mayor atención el espectro FT-IR de PP injertado con MMI se observa una tercera banda de absorción en 1778 cm^{-1} . Esta se encuentra en la zona de absorción de los grupos carbonílicos provenientes de anhídridos. Es posible que una parte de MMI forme estructuras

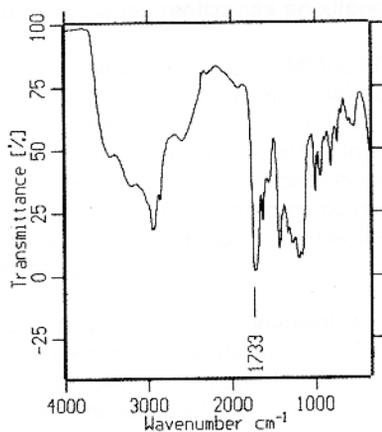
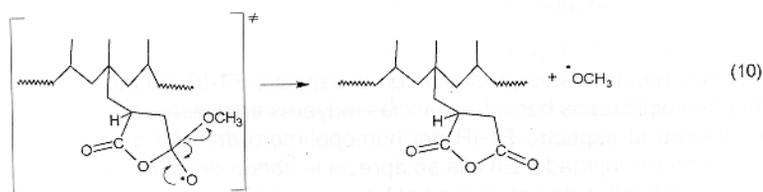
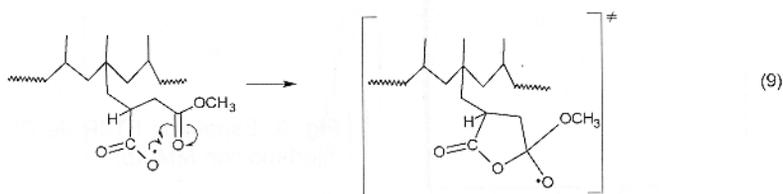
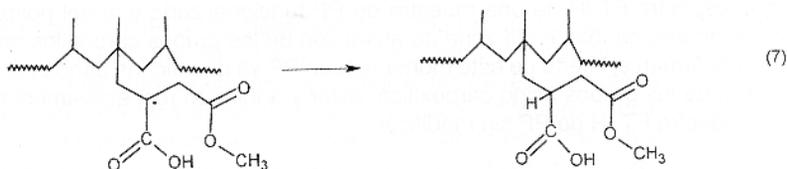


Fig. 4. Espectro FT-IR de poli (monometil itaconato).

cíclicas por la presencia del peróxido orgánico utilizado en las reacciones de injerto efectuadas en solución. El mecanismo probable de formación de anhídrido se muestra en las ecuaciones 7-10. Estas estructuras cíclicas corresponden a anhídridos derivados del ácido succínico (ecuaciones 7-10) o anhídridos mixtos formados por la interacción entre dos unidades derivados del ácido succínico injertadas en la misma cadena o en cadenas diferentes (entrecruzamiento).



La formación de anhídridos ha sido previamente observada en reacciones de injerto de ácido itacónico en PP efectuadas en solución por nuestro grupo de trabajo⁷. La presencia de anhídridos fue estructuralmente confirmada al efectuar la hidrólisis ácida del PP injertado. Esto permitió comprobar la desaparición de la banda de absorción carbonílica del anhídrido en el espectro FT-IR y observar un aumento en la intensidad de la banda de absorción del carbonilo correspondiente al grupo carboxílico.

Por otra parte, la generación de anhídridos a partir de poli(ácido itacónico) y sus polimonoésteres también ha sido informada por Cowie y colaboradores^{36,37}. Sin embargo, en este caso su formación fue detectada en estudios de estabilidad térmica de poli(ácido itacónico) y sus polimonoésteres en ausencia de peróxido y solventes. En dichos estudios los autores proponen que anhídridos se producen como resultado de reacciones intramoleculares térmicamente inducidas con liberación de agua en el caso del poli(ácido itacónico) y alcoholes en el caso de los polimonoésteres.

Efecto de variables de reacción sobre el injerto

Como se mencionó previamente, el porcentaje de injerto de MMI en PP fue estimado tanto mediante retrotitulación como también por espectroscopia de FT-IR. Para esto último se utilizó una curva de calibración la que se muestra en la figura 5. En esta figura se puede apreciar una alta correlación lineal lo que permite estimar en forma directa el porcentaje de monómero injertado utilizando el valor de I_c que se obtiene a partir del espectro FT-IR para cada muestra de PP funcionalizado.

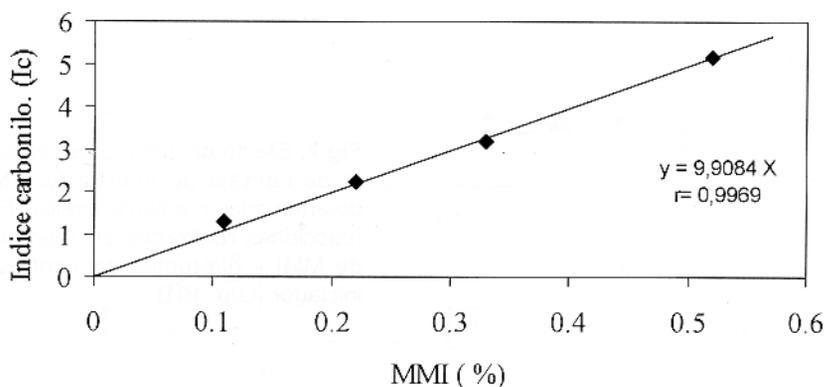


Fig. 5. Curva de calibración I_c v/s porcentaje de MMI en las mezclas de PP/MMI analizadas.

Para las reacciones de funcionalización efectuadas en xileno se varió la concentración de iniciador cubriendo un intervalo de 0,5–3,0 phr para tres diferentes concentraciones de MMI en función del tiempo.

Los resultados obtenidos al utilizar 3 phr de MMI se presentan en las figuras 6 y 7, en las cuales se muestra la variación del porcentaje de injerto alcanzado a través del tiempo para 0,5 phr y 1,0 phr de iniciador. Los porcentajes de injertos que aparecen en la figura 6 fueron determinados mediante retrotitulación mientras que los mostrados en la figura 7 se estimaron por análisis FT-IR utilizando la curva de calibración mostrada en la figura 5.

Del análisis de ambas figuras se desprende que la cantidad de monómero incorporado en las cadenas de PP aumenta con el tiempo de reacción hasta alcanzar un máximo alrededor de los 120 minutos. Esto se debe probablemente al hecho que el tiempo de vida media del iniciador es de 100 minutos aproximadamente a 132°C (temperatura de ebullición del xileno). Además, se debe considerar que una cantidad fija de iniciador genera un número determinado de sitios radicales necesarios para el

injerto. Tomando en cuenta que la cantidad de monómero usado inicialmente en la reacción es constante, no se obtiene un porcentaje mayor de injerto para tiempos mayores que 120 minutos. Un aumento de la concentración inicial del iniciador resulta en un aumento del número de radicales libres generados en el medio de reacción y con ello aumenta naturalmente el porcentaje de monómero injertado como se observa en las figuras 6 y 7.

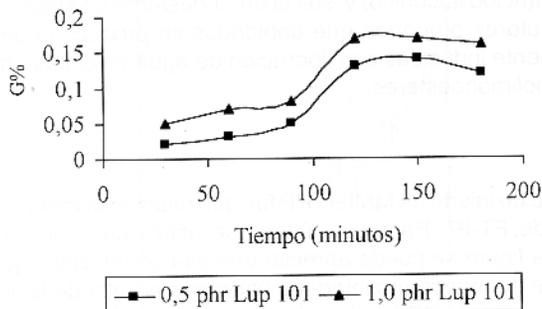


Fig.6. Efecto del tiempo de reacción sobre el porcentaje de injerto de MMI en PP determinadas mediante retrotitulación para reacciones realizadas en xileno con 3 phr de MMI y diferentes concentraciones de iniciador (Lup. 101).

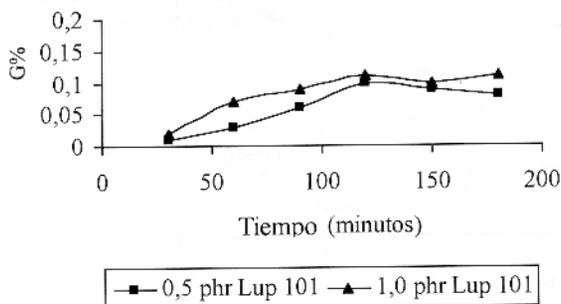


Fig.7. Efecto del tiempo de reacción sobre el porcentaje de injerto de MMI en PP determinadas mediante análisis FT-IR para reacciones realizadas en xileno con 3 phr de MMI y diferentes concentraciones de iniciador (Lup. 101).

Como se mencionó anteriormente el porcentaje de injerto fue evaluado tanto por retrotitulación como también mediante análisis FT-IR. Aunque la tendencia observada para ambos métodos son similares los porcentajes de injertos obtenidos difieren hasta en un 45%. Este hecho ha sido informado por De Roover y colaboradores³² en un estudio sobre la evaluación del porcentaje de injerto de anhídrido maleico en muestras de PP comercialmente disponibles. Estos autores llegaron a la conclusión que los porcentajes de injerto obtenidos por retrotitulación y análisis FT-IR pueden llegar a tener una diferencia de hasta un 40%.

En las siguientes etapas del desarrollo de este estudio se efectuaron reacciones de injerto con concentraciones mayores de MMI; 5 phr y 10 phr, para tres diferentes concentraciones de Lup. 101; 0,5 phr, 1 phr y 3 phr. De esta forma se desea para así evaluar por una parte el efecto de una mayor concentración de monómero y por otra del aumento en la concentración de iniciador sobre el porcentaje de injerto alcanzado a través del tiempo.

En las figuras 8 y 9 se presentan los resultados obtenidos al utilizar 5 phr de MMI. Del análisis de estas figuras se puede concluir que cuando la concentración de peróxido usada es 0,5 phr o 1 phr, un aumento en la concentración inicial de monómero tiene como resultado un mayor porcentaje de MMI injertado en el PP comparado con aquellos valores obtenidos al utilizar 3 phr de monómero (Figuras 6 y 7). Esto es de esperar puesto que al aumentar la concentración inicial de MMI existe una mayor

disponibilidad de moléculas de éste para el injerto. Sin embargo, cuando la concentración inicial de iniciador es de 3 phr el porcentaje de injerto disminuye. Esto se debe probablemente a la homopolimerización de MMI que puede ocurrir con mayor facilidad a medida que el número de radicales primarios aumenta en el medio de reacción. Además un aumento en el número de especies radicales, ya sean radicales provenientes de la descomposición térmica del iniciador o macrorradicales de PP generados como consecuencia de la ruptura β , puede favorecer las reacciones de terminación y/o reacciones de transferencia de cadena las que no contribuyen al injerto. En cuanto al efecto del tiempo de reacción, al igual que el caso anterior, el porcentaje de injerto aumenta con éste hasta los 120 minutos aproximadamente. El porcentaje de monómero injertado no aumenta para tiempos de reacción mayores que 120 minutos, lo que puede indicar que no ocurre la propagación del injerto. Por esta razón no se realizaron reacciones a tiempos mayores que 120 minutos cuando se utilizó 3 phr de iniciador. También

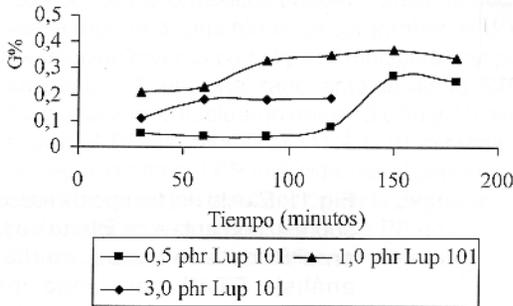


Fig. 8. Efecto del tiempo de reacción sobre el porcentaje de injerto de MMI en PP determinadas mediante retrotitulación para reacciones realizadas en xileno con 5 phr de MMI y diferentes concentraciones de iniciador (Lup. 101).

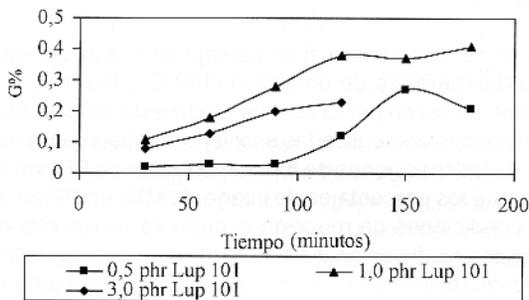


Fig. 9. Efecto del tiempo de reacción sobre el porcentaje de injerto de MMI en PP determinadas mediante análisis FT-IR para reacciones realizadas en xileno con 5 phr de MMI y diferentes concentraciones de iniciador (Lup. 101).

es posible observar que los valores obtenidos para porcentaje de injerto por ambos métodos, retrotitulación y espectroscopia FT-IR, muestran una mayor concordancia si se comparan con lo obtenido al utilizar 3 phr de monómero.

Las reacciones realizadas con una concentración inicial de 10 phr de MMI condujeron a la obtención de valores menores en los porcentajes de injerto para las tres concentraciones de iniciador utilizadas, comparadas con las reacciones efectuadas con 5 phr de monómero (Figuras 10 y 11). Al igual que en los casos anteriores, el porcentaje de injerto aumenta con el incremento del tiempo de reacción hasta 90 minutos, no observándose mayores porcentajes de injerto a 120 minutos. También en este caso, los valores obtenidos para el porcentaje de injerto mediante retrotitulación y espectroscopia FT-IR no muestran una diferencia significativa. El hecho de que se obtengan menores porcentajes de injerto al utilizar mayor cantidad inicial de monómero se debe probablemente a la homopolimerización del MMI ya que en este caso existe mayor cantidad de monómero disponible en el medio de reacción. Nuevamente, al igual que en las reacciones realizadas con 5 phr de MMI, cuando la concentración inicial de iniciador es de 3 phr el porcentaje de injerto obtenido es menor que cuando se utiliza 1 phr de éste. Además, se debe considerar

que en este caso las reacciones de terminación y transferencias de cadena están favorecidas debido a la presencia de un mayor número de especies radicales, probablemente radicales del monómero, en el medio de reacción.

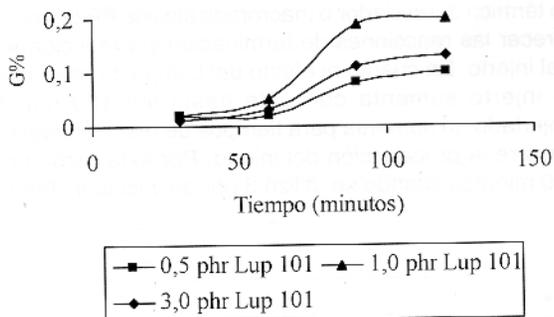


Fig.10. Efecto del tiempo de reacción sobre el porcentaje de injerto de MMI en PP determinadas mediante retrotitulación para reacciones realizadas en xileno con 10 phr de MMI y diferentes concentraciones de iniciador (Lup. 101).

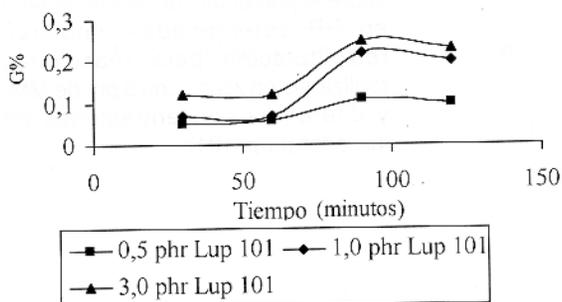


Fig.11. Efecto del tiempo de reacción sobre el porcentaje de injerto de MMI en PP determinadas mediante análisis FT-IR para reacciones realizadas en xileno con 10 phr de MMI y diferentes concentraciones de iniciador (Lup. 101).

Estudio de reacciones realizadas en decalina

Para estudiar el efecto de la temperatura de reacción sobre el porcentaje de injerto, se realizaron reacciones de funcionalización en decalina a su temperatura de ebullición (182°C) utilizando 5 phr de MMI a tres diferentes concentraciones de iniciador. La razón por la cual se utilizó esta concentración de monómero se debe al hecho que en el estudio de reacciones realizadas en xileno se observaron mayores porcentajes de injerto. Los resultados obtenidos de las reacciones de funcionalización de PP con MMI se presentan en la tabla 1. En esta tabla se observa que los porcentajes de injerto de MMI en PP en general son menores a los obtenidos bajo las mismas condiciones de reacción cuando se utilizó xileno como solvente, con excepción de aquellos valores obtenidos mediante análisis de FT-IR cuando la concentración de iniciador es de 0,5 phr. Al igual que las reacciones realizadas en xileno el porcentaje de injerto en este caso también disminuye al aumentar la concentración inicial del iniciador. Esto se puede atribuir a que existe una mayor probabilidad de que el monómero homopolimerice a medida que el número de radicales primarios, provenientes de la descomposición térmica del iniciador, aumenta en el medio de reacción.

Tabla 1: Valores obtenidos para porcentajes de injerto de MMI en PP para reacciones realizadas en decalina a 182 °C utilizando 5 phr de MMI y diferentes concentraciones de iniciador (Lup. 101).

Tiempo (min)	Lup. 101 (phr)	G (%) Retrotitulación	G (%) FT-IR
30	0,5	0,07	0,13
60		0,05	0,11
30	1,0	0,11	0,19
60		0,18	0,18
30	3,0	0,04	0,06
60		0,13	0,15

El hecho de que se obtengan menores porcentajes de injerto en estas condiciones se debe probablemente a la generación más rápida de radicales primarios y como consecuencia de esto la generación de macroradicales de PP es también más rápida. Por lo tanto, la posibilidad que las reacciones de transferencias y terminación ocurra es mayor considerando que los valores encontrados para las energías de activación correspondientes a las distintas etapas en una polimerización vía radical libre que incluye descomposición del iniciador (E_d), propagación (E_p) y terminación (E_t), son del orden de 30-40 Kcal/mol, 5-10 Kcal/mol y 2-5 Kcal/mol respectivamente. Esto significa que a medida que aumenta la temperatura de la reacción se favorece la etapa de terminación lo que no conduce a la formación de injerto, como ha sido descrito por De Roover y colaboradores¹².

Efecto del iniciador sobre la degradación de polipropileno

Los peróxidos orgánicos pueden causar la degradación del polipropileno a través de la reacción denominada ruptura b. Una forma de comprobar esto, es determinar el índice de fluidez (MFI) cuyo valor tiene una relación inversa con el peso molecular del polímero. Se determinaron los valores de MFI para cada muestra de PP funcionalizado tanto en xileno como en decalina. Los valores obtenidos para MFI de los PP funcionalizados fluctuaron entre 13 y 80 g/10 minutos; 216 Kg; 190°C, los cuales son mayores que el valor para el PP sin modificar (11,4 g/10 minutos; 216 Kg; 190°C). Esto indica que efectivamente ocurre la degradación del PP inducida por el peróxido orgánico usado como iniciador en las reacciones de funcionalización y que la extensión de la degradación depende de la concentración inicial de éste. Sin embargo, la extensión de degradación de PP no es significativa al comparar los resultados obtenidos en este trabajo con aquellos informados en la literatura^{7,14,32,33}.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICYT por el financiamiento de este trabajo mediante los proyectos FONDECYT 1981045 y FONDAF 11980002 "Centro para la Investigación Multidisciplinaria Avanzada en Ciencias de los Materiales" y Petroquímica Cuyo S. A. por proveer los materiales requeridos. M.Y.P. agradece especialmente al Prof. Dr. Fernando Castañeda por su valiosa ayuda en sugerir mecanismo probable de formación de anhídridos.

REFERENCIAS

1. A. K. Mukherjee, B. D. Gupta, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A19**, 1069 (1983)
2. R. Grecco, J. Maglio, P. V. Musto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2513 (1987)
3. G. Xu, S. Lin, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C34**, 555 (1994)
4. M. K. Naqvi, M. S. Choudhary, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C36**, 601 (1996)
5. Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma, M. Oba, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1625 (1969)
6. L. Weihua, W. Jingyuan, L. Yaoxian, L. Yuwei, T. Xinyi, *J. Polym. Eng.*, **15**, 271 (1995)
7. M. Yazdani-Pedram, H. Vega, R. Quijada, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 577 (1996)
8. H. Q. Xie, D. S. Feng, J. S. Guo., *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 329 (1997)
9. M. Lázár, L. Hrkova, A. Fiedlerová, E. Borsig, M. Ratzch, A. Hesse, *Angew. Makromol. Chem.*, **243**, 57 (1996)
10. M. Rätzsch, H. Bucka, A. Hesse, M. Arnold, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A33**, 913 (1996)
11. R. M. Ho, A. C. Su, C. H. Wu, S. I. Chen, *Polymer*, **34** (15), 3264 (1993)
12. B. De Roover, M. Scalvons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras, A. Momtaz, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **33**, 829 (1995)
13. A. R. Hormehie, S. A. Hashemi, I. G. Meldurm, D. N. Waters, *Polym. Int.*, **42**, 117 (1997)
14. M. Yazdani-Pedram, H. Vega, R. Quijada, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2495 (1998)
15. C. W. Lin, W. L. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70** (2), 383 (1980)
16. J. M. García-Martínez, O. Laguna, S. Areso, E. P. Collar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70** (4), 689 (1998)
17. M. R. Thompson, C. Tzogankis, G. L. Rempel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71** (3), 503 (1997)
18. S. M. B. Nachtigall, F. C. Stedile, A. H. O. Felix, R. S. Mauler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72** (10), 1313 (1999)
19. Y. J. Sun, G. H. Hu, M. Lambla, *Angew. Makromol. Chem.*, **229**, 1 (1995)
20. Rao G S S, Choudhary M S, Naqvi M K, Rao K V., *Eur. Polym. J.*, **32**, 695 (1996)

21. W. Beenen, D. J. van der Wal, L. B. M. Jansen, A. B. Buijtenhuijs, A. H. Hogt, *Macromol. Symp.*, **102**, 255 (1996)
22. F. Ciardelli, M. Aglietto, G. Ruggery, E. Passaglia, V. Castelvetro, *Macromol. Symp.*, **1118**, 311 (1997)
23. G. Shearer, C. Tzoganakis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 439 (1997)
24. B. Wong, W. E. Baker, *Polymer*, **38**, 2781 (1997)
25. C. Vocke, U. Anttila, M. Heino, P. Hietaoja, J. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70** (10), 1923 (1998)
26. Z. Demjen, B. Pukanszky, J. Nagy, *Polymer*, **40** (7) 1763 (1999)
27. U. Anttila, C. Vocke, J. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72** (7), 877 (1999)
28. J. M. Garcíamartínez, S. Areso, O. Laguna, E. P. Collar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69** (5), 931 (1998)
29. C. Plessier, B. Gupta, A. Chapiro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69** (7), 1343 (1998)
30. Y. C. Hho, O. H. Kwon, H. J. Ryu, H. C. Jung, D. S. Shin, J. S. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70** (12), 2323 (1998)
31. Y. Pan, J. Ruan, D. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1905 (1997)
32. M. Sclavons, V. Carlier, B. De Roover, P. Franquihet, J. Devaux, R. Legras, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1205 (1996)
33. M. Yazdani-Pedram, H. Vega, R. Quijada, *Polymer*, 0000 (2000)
34. M. Yazdani-Pedram, K. Calderón, H. Vega, R. Quijada, Acta Simposio Argentino de Polímeros (SAP'95), Proc. PP 197, 22-24 Nov., 1995.
35. M. Yazdani-Pedram, Ph. D. Tesis, "Synthesis and Physicochemical Properties of Homo, Random and Block Copolymers based on Itaconic Acid", University of Stirling, Scotland, 1982.
36. J. M. G. Cowie, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 2331 (1979)
37. J. M. G. Cowie, Z. Haq, *British Polym. J.*, **9**, 246 (1977)