

ESTIMACION DEL GRADO DE FUNCIONALIZACIÓN EN POLIPROPILENOS TRATADOS CON PERÓXIDO EN PLANTA (PP DE REOLOGÍA CONTROLADA) MODIFICADOS CON ACRILAMIDA Y DIETILMALEATO

Ingrid Rojas^{1,2}, Blanca Rojas de Gascue¹, Luisa Rojas de Astudillo¹ y José Luis Prin¹.

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IBCA-UDO, "Dra. Susan Tai", Av. Universidad. Cerro del Medio, Cumaná, Estado Sucre, Venezuela

2: Universidad de Oriente. Núcleo de Anzoátegui. Unidad de Estudios Básicos. Anzoátegui, Venezuela

e-mail: ingridrojas@yahoo.com y blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

En este trabajo se realizó la caracterización de polipropilenos (PP) antes y después de ser modificados químicamente con peróxido (PP-perox), en una extrusora industrial de la Empresa Petroquímica PROPILVEN. Posteriormente, los mismos fueron funcionalizados en solución con acrilamida (AAM) y dietilmaleato (DEM) en presencia de un biperóxido (DBPH) como iniciador. Mediante análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en los PP funcionalizados (PP-f-AAM y PP-f-DEM), se detectó la aparición de nuevas bandas de absorción en el espectro FT-IR, reflejándose la presencia de los grupos funcionales provenientes de la AAM y del DEM, indicando la inserción efectiva de ambos en la cadena del PP. En todos los espectros de los PP funcionalizados se observó una banda de absorción asignada a los estiramientos de los grupos carbonilos (C=O). Cuando se funcionalizó con DEM la banda se observó alrededor de 1739 cm^{-1} . Cuando se usó AAM se observó una banda a 1666 cm^{-1} atribuida a los estiramientos del mismo tipo de enlace. En función de los resultados, se determinó el grado de funcionalización, GF (% en masa) mediante una curva de calibrado, la cual indicó el número de grupos funcionales injertados en las cadenas de los polipropilenos. Se concluye que para ambos agentes funcionalizantes (DEM y AAM) el mayor grado de funcionalización se obtuvo cuando los PP fueron modificados reológicamente previamente con peróxido. De los resultados obtenidos en este trabajo sobre el GF se infiere que el tratamiento previo de los PP con peróxidos favorece la formación de los injertos ya sea porque las masas molares son menores o por la presencia de una mayor cantidad de centros ya activados en las cadenas del PP.

Palabras clave: polipropileno, acrilamida, dietilmaleato, funcionalización, FTIR, peróxido

ABSTRACT

In this paper, Polypropylene (PP), before and after being chemically modified with peroxide (PP-perox), in an industrial extruder of PROPILVEN Petrochemical Company, was characterized. Subsequently, PP was functionalized in solution with acrylamide (AAM) and diethylmaleate (DEM) in the presence of biperóxido (DBPH) as initiator. By spectroscopic analysis with Fourier transform infrared (FTIR) of functionalized (grafted) PP (PP-g-AAM and PP-g-DEM) revealed the presence of new functional groups from the DEM and AAM, indicating the effective insertion of both in the PP. In the spectra absorption was observed a band for both PP modified, assigned to stretching of the carbonyl groups (C = O) present. When the functionalized was done with DEM the band was observed around 1739 cm^{-1} . To acrylamide was detected a band at 1666 cm^{-1} attributed to stretching of the same bond. Depending on the results, we determined the percentage of functionalization degree (% GF) using the calibration curve, which indicated the number of functional groups inserted in the chains of the PP. We found that for both grafting agents (DEM and AAM) the highest degree of functionalization was obtained when used the rheologically modified PP pre-treated with peroxide. From the results obtained in this work on GF is inferred that pre-treatment of PP with peroxide promotes the formation of grafts because: the molar masses are lower, or the presence of a greater number of activated centers in PP chains PP.

Keywords: polypropylene, acrylamide, diethylmaleate, functionalization, grafting, FTIR, peroxide

1. INTRODUCCIÓN

El polipropileno (PP) es uno de los polímeros más versátiles que se conoce. Sus dos principales campos de aplicación son los envases y las fibras, siendo pionero en el campo de los envases resistentes al uso en microondas. El polipropileno tiene un excelente balance de propiedades y procesabilidad, así que se adapta

perfectamente a todos los tipos de máquinas de moldeo (inyección, extrusión, termo conformado) [1].

No obstante su alta viscosidad en el estado fundido ha originado los PP de reología controlada que se obtienen modificándolo industrialmente con peróxido. La degradación controlada del polímero, en etapas posteriores a la síntesis del mismo en reactor, es un proceso que involucra la disminución de la masa molar y de la polidispersidad, con la consiguiente mejora de las propiedades de flujo de los PP de reología controlada [2].

Por otra parte, el PP, como la mayoría de las poliolefinas, presenta incompatibilidad en mezclas con muchos polímeros de gran interés tecnológico debido a su apolaridad, una de las vías para mejorar esta limitación en las poliolefinas es la funcionalización, mediante la cual se incorporan grupos polares a las cadenas poliméricas [3]. El objetivo es obtener un agente compatibilizante que pueda ayudar en la síntesis de mezclas de poliolefinas con polímeros ingenieriles, que generalmente son polares. Estos grupos funcionales le otorgan a los polímeros diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades, todo ello con el objetivo de producir nuevos materiales con propiedades tecnológicas mejoradas, a partir del mezclado de polímeros. La selección del monómero a ser injertado en la poliolefina, que generará el agente compatibilizante, debe hacerse considerando que el mismo sea insaturado, polar y estable a la temperatura de las reacciones de funcionalización, además de que sea soluble en el medio de reacción [4].

En el presente trabajo de investigación se presenta la funcionalización de PPs comerciales y tratados previamente con peróxido y su caracterización mediante espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier para determinar su grado de funcionalización. Se estudiaron dos tipos de agente funcionalizante así como el efecto del tratamiento previo con peróxido.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El procedimiento realizado para la funcionalización en solución fue el siguiente: Dentro de un matraz de tres bocas se colocó un PP comercial (grado J846 de PROPILVEN) en *o*-diclorobenceno y se calentó la mezcla con agitación magnética. Luego, se añadió el monómero polar en este caso la acrilamida (AAm) y el iniciador biperóxido (DBPH), midiendo el tiempo de reacción a partir de dicho momento. Transcurridos 67 min, el producto se sometió a una exhaustiva extracción Soxhlet con acetona durante 9 h y el secado final en un horno al vacío a 60 °C por 12 h. El PP se funcionalizó también con dietilmaleato (DEM) como otro agente modificador.

Este mismo procedimiento se repitió con un PP de menor peso molecular (PP-perox). El PP-perox se obtuvo en una extrusora industrial de Propilven a 230°C, donde se procesó el PP mezclándolo con un concentrado de peróxido 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil) benceno. El tiempo de residencia en la cámara de la extrusora fue de 10s. La caracterización de los PP fue realizada previamente, reportándose que los valores medidos de viscosidad intrínseca $[\eta]$, entre ambos PP tenía una diferencia de aproximadamente 30% del PP-RC (10.560 ml/g) respecto al PPJ8 original (15.210 ml/g), esta reducción evidenció la escisión efectiva en las cadenas del PP que se logró en la extrusora industrial [5].

En la caracterización de los polímeros por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), se realizaron 24 barridos para cada espectro FTIR a una resolución de 2 cm⁻¹ en un rango de 400 a 4000 cm⁻¹. A partir de los espectros FTIR de los PP funcionalizados, se midió el índice de grupos carbonilos (I_c) utilizando el cociente de las áreas de las bandas determinadas para la funcionalización [6]. Con acrilamida se analizó en 1666 cm⁻¹ para el grupo carbonilo y 1165 cm⁻¹ del grupo metilo y con dietilmaleato, el área de las bandas a 1739 cm⁻¹ para el grupo carbonilo y 1163 cm⁻¹ del grupo metilo. En ambos casos se utilizó el cociente de las áreas de las bandas del grupo carbonilo y la banda ubicada entre 1165 y 1163 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones de flexión de los grupos metilo (CH₃); esta última banda se utilizó como referencia interna ya que es característica del PP.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las muestras funcionalizadas (PP-f-AAm y PP-f-DEM), se detectó la aparición de nuevas bandas de absorción en el espectro FT-IR del PP, reflejándose la presencia de los grupos funcionales provenientes de la AAm y del DEM, indicando la inserción efectiva de ambos en la cadena del PP mediante reacciones de

funcionalización. En los espectros (ver figura 1) se analizó específicamente la banda de absorción promedio asignada a los estiramientos del enlace C=O de los grupos carbonilos presentes. Esta se ubicó alrededor de 1739 cm^{-1} para los PP modificados con el dietilmaleato (DEM). Para la acrilamida (AAM), se detectó una banda a 1666 cm^{-1} atribuida a los estiramientos del mismo tipo de enlace.

Con las determinaciones del I_c se construyó la curva de calibrado y en función de los resultados, se determinó el grado de funcionalización (%GF en masa) reportada en la figura 2, que indica el número de grupos funcionales injertados en las cadenas de los Polipropilenos [7].

En la tabla 1, se presentan los GF estimados para los PP funcionalizados. Se pudo observar que el injerto de la AAM en la cadena del PP es más alto con respecto al del dietilmaleato y se encontró que para ambos agentes funcionalizantes (DEM y AAM) el mayor grado de funcionalización se obtuvo cuando se funcionalizaron los PP tratados previamente con peróxido en la extrusora de la empresa PROPILVEN.

En la figura 3 se muestra una de las reacciones que ha sido postulada que ocurre después de la adición del monómero funcional al PP [8]. De los resultados obtenidos en este trabajo sobre el GF se infiere que el tratamiento previo de los PP con peróxidos favorece la formación de los injertos porque: las masas molares son menores, o por la presencia de una mayor cantidad de centros ya activados en las cadenas del PP.

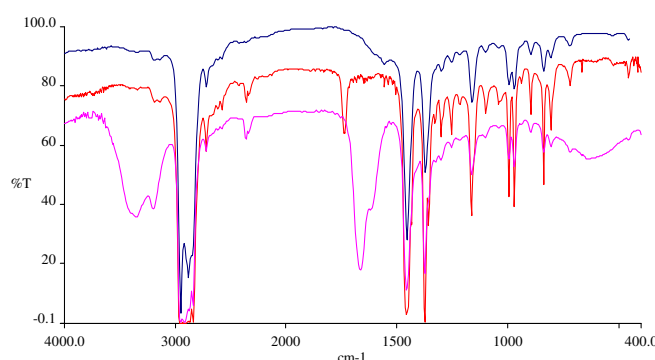


Figura 1. Espectro infrarrojo del PP-J846: Puro (línea azul), funcionalizado con dietilmaleato (línea roja) y funcionalizado con acrilamida (línea rosada).

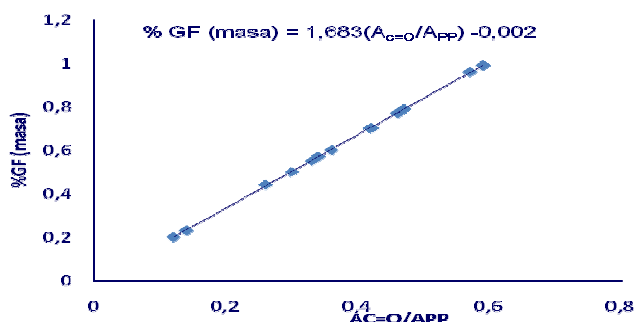


Figura 2. Curva de calibración usada para determinar el grado de funcionalización de los PP modificados [7].

Tabla 1. Grados de funcionalización (%GF) estimados para los polipropilenos funcionalizados

Muestra	%GF (masa) $\pm$ %Desviación Estandar
PP-f-AA	8,20 $\pm$ 0,17
PP-f-DEM	1,21 $\pm$ 0,02
PP-Perox-f-AA	9,41 $\pm$ 0,40
PP-Perox-f-DEM	0,82 $\pm$ 0,01

GF estimados a partir de la curva de calibrado que considera el cociente $A_{C=O}/A_{PP}$, donde $A_{C=O}$ es la banda del grupo carbonilo y A_{PP} es la banda del grupo metilo.

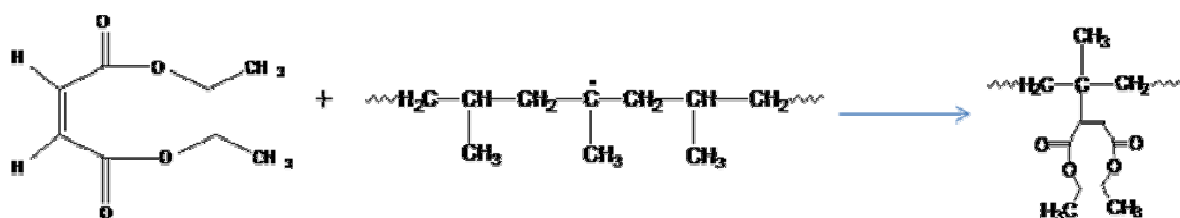


Figura 3. Reacción propuesta para la adición del monómero funcional de dietilmaleato (DEM) en la cadena del polipropileno (PP).

4. REFERENCIAS

- [1]. Harutun K. Handbook of polypropylene and polypropylene composites, 2da Ed. (New York). Plastics Engineering. 2003, p.11-40.
- [2]. Marco C, Blanca C. Rev Iberoam. Polím.2006; 7(1): 67-85.
- [3]. González N, Rojas B, Figuera W, Lorenzo R, Bracho N. Rev. Iberoam. Polim. 2008, 9(3): 331-335.
- [4]. Rojas B, López J, Prin J, Hernandez G, Reyes Y, Marcano L, López F, Puig C, Muller A. Interciencia. 2005, 30(7): 388-394.
- [5]. Ramos JR, Rojas de Gáscue B, González N, Prin JL, Rajmankina T, Castillo RV, Muller AJ, Bracho N., Rev. LatinAm. Metal. Mater. 2009; S2 (1): 113-114
- [6]. Valea A, Juanes FJ, Míguez JC, González ML. Anales de Mecánica de la Fractura. 2008, 25(2) : 748 - 752
- [7]. Nachtigall S, Baumhardt R, Mauler R. Rev. Polimer Engineering and science. 1999. 39(4): 630-210.
- [8]. Ramos JR. Estudio de la microestructura y propiedades físico-químicas de Polipropilenos modificados post-reactor vía peróxido y con agentes funcionalizantes, Tesis de Grado. Cumaná (Venezuela): Universidad de Oriente, 2009.