

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

TESIS

**“Modificación estructural de polipropileno empleando
iniciadores cíclicos multifuncionales triperóxido de
dietilcetona (TPDEC) y diperóxido de pinacolona (DPP), en
conjunto con extensores de cadena del tipo acrilato”**

Para obtener el grado de

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Presenta:

MTP. María Lizet García Salazar

Saltillo, Coahuila.

Octubre 2014

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: MARÍA LIZET GARCÍA SALAZAR FIRMA _____

TITULO: Modificación química de polipropileno empleando iniciadores cíclicos multifuncionales: Triperóxido de dietilcetona (TPDEC) y Diperóxido de pinacolona (DPP), en conjunto con extensores de cadena del tipo acrilato.

ASESORES: Dra. Graciela Morales Balado FIRMA

Dr. Felipe Avalos Belmontes FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 21 de octubre de 2014



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Modificación química de polipropileno empleando iniciadores cíclicos
multifuncionales: Triperóxido de dietilcetona (TPDEC) y
Diperóxido de pinacolona (DPP), en conjunto con
Extensores de cadena del tipo acrilato**

Presentada por:

MARÍA LIZET GARCÍA SALAZAR

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dra. Graciela Morales Balado
Dr. Felipe Avalos Belmontes**

SINODALES



Dr. Luis Alfonso García Cerda
Presidente



Dr. Enrique Jiménez Regalado
Secretario



Dr. Luis Francisco Ramos de Valle
1er. Vocal



Dr. Rubén Saldivar Guerrero
2do. Vocal

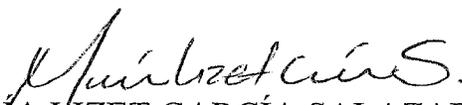


Dr. Gabriel Luna Barcenas
3er. Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 21 de octubre de 2014


MARÍA LIZET GARCÍA SALAZAR

Nombre y Firma

Saltillo, Coahuila a 12 de Enero de 2017

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **MARÍA LIZET GARCÍA SALAZAR** titulado *“Extrusión reactiva de Polipropileno empleando iniciadores cíclicos multifuncionales Triperóxido de dietilcetona (TPDEC) y Diperóxido de pinacolona (DPP), en conjunto con extensores de cadena de tipo acrilato”* el cual fue presentado el día 21 de Octubre de 2014, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES INTERNOS



Dr. Luis Alfonso García Cerda

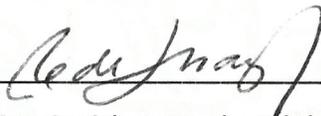


Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

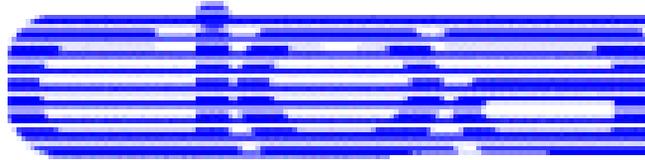


Dr. Enrique Jiménez Regalado

ASESORA



Dra. Graciela E. Morales Balado



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

TESIS

**“Modificación estructural de polipropileno empleando
iniciadores cíclicos multifuncionales triperóxido de
dietilcetona (TPDEC) y diperóxido de pinacolona (DPP), en
conjunto con extensores de cadena del tipo acrilato”**

Para obtener el grado de

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Presenta:

MTP. María Lizet García Salazar

Saltillo, Coahuila.

Octubre 2014

Agradecimientos

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo del presente trabajo dentro del Programa de Doctorado y Tecnología de Polímeros.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y a sus Directores el Dr. Juan Méndez Nonell y Dr. Santiago Oliverio Rodríguez Fernández por permitir la realización de este proyecto dentro del centro.

Un especial agradecimiento a mis asesores Dra. Graciela Morales y Dr. Felipe Ávalos por brindarme su apoyo, experiencia y orientación, los cuales fueron de gran ayuda en la realización esta tesis.

A mis sinodales Dr. Luis Alfonso Cerda, Dr. Enrique Jiménez Regalado, Dr. Luis Francisco Ramos de Valle, Dr. Rubén Saldívar Guerrero, Dr. Gabriel Bárcenas, por sus valiosas aportaciones y por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo de investigación.

Al T.LQ. Francisco Zendejo, Ing. Jesús Gilberto Rodríguez Velázquez, Técnico Mario Palacios e Ing. José Alejandro Díaz Elizondo, por su contribución al desarrollo de materiales modificados.

A la LCQ. Julieta Sánchez, LCQ. Guadalupe Méndez, LCQ. Silvia Torres, MC. Teresa Rodríguez y MC. Blanca Huerta por su apoyo en las técnicas de caracterización de FTIR, TGA, SEC y Rayos X, respectivamente.

Dedicatoria

A mis padres Nicolás y Paulina, por todo el amor y apoyo que me han brindado y por darme la oportunidad de salir a buscar cosas nuevas.

A mi esposo J. Alejandro, por ser mi mejor amigo y apoyarme en este proyecto, Te amo!!

Gracias a los tres por ser mi fuente de motivación y por estar siempre conmigo.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas.....	viii
Resumen	9
I. Introducción.....	11
II. Antecedentes	14
2.1 Generalidades y propiedades del polipropileno	14
2.1.1 Polipropileno homopolímero o polipropileno lineal (L-PP).....	14
2.1.2 Polipropileno ramificado (LCB-PP).....	17
2.2 Modificación química del polipropileno	18
2.2.1 Modificación química del PP usando peróxidos orgánicos	19
2.2.2 Efecto del sistema extensor de cadena/peróxido.....	25
2.2.3 Relevancia del empleo de iniciadores multifuncionales.....	29
2.3 Caracterización del PP ramificado (LCB-PP)	36
2.3.1 Evaluaciones reológicas	36
2.3.2 Efecto en las propiedades térmicas	38
2.3.3 Estudios cinéticos.....	39
2.3.4 Dinámica de cadena.....	41
III. Justificación.....	44
IV. Objetivos	46
4.1 Objetivo general.....	46
4.2 Objetivos particulares	46
V. Hipótesis.....	47
VI. Materiales, técnicas y metodología experimental	48
6.1 Diagrama de flujo experimental	48
6.2 Reactivos utilizados	49
6.2.1 Reactivos para la síntesis de los peróxidos cíclicos multifuncionales	49
6.2.2 Materia prima para la modificación del PP	50
6.3 Síntesis y caracterización de los peróxidos multifuncionales TPDEC y DPP	51
6.3.1 Síntesis del triperóxido del dietilcetona (TPDEC).....	51
6.3.2 Síntesis del diperóxido de pinacolona (DPP)	51

6.4	Caracterización de los iniciadores TPDEC, DPP y resinas de PP	52
6.5	Modificación química en cámara de mezclado (Etapa I)	55
6.5.1	Modificación de polipropileno	55
6.5.2	Caracterización de los PP modificados	57
6.6	Extrusión reactiva de PP ramificado (LCB-PP) (Etapa II)	61
6.6.1	Caracterización de los PP ramificado	62
VII.	Resultados y Discusión.....	64
7.1	Triperóxido de dietil cetona (TPDEC) y extensores de cadena MTP, TM y PETA	64
7.1.1	Análisis de torque en PP modificados.....	64
7.1.2	Caracterización química por FTIR.....	66
7.1.3	Efecto de la concentración [E.C/I] sobre el MFI y el Mw	68
7.1.4	Propiedades Térmicas	71
7.1.5	Efecto de la modificación sobre la cristalinidad.....	75
7.1.6	Efecto de la modificación sobre la forma cristalina del PP.....	77
7.2	Iniciador Diperoxido de pinacolona (DPP) y extensores de cadena TM y PETA	78
7.2.1	Análisis de torque en PP modificados.....	78
7.2.2	Caracterización química por FTIR.....	79
7.2.3	Análisis de Mw y MFI	79
7.2.4	Propiedades Térmicas	83
7.2.5	Cristalización isotérmica de los productos modificados	84
7.2.6	Presencia de la fase cristalina Gamma (γ).....	90
7.2.7	Propiedades Reológicas: Sistemas modificados con DPP	91
7.3	Diperoxido de pinacolona (DPP) y extensores de cadena TM y PETA.....	94
7.3.1	Caracterización química por FTIR.....	94
7.3.2	Análisis de los pesos moleculares y MFI	95
7.3.2	Propiedades reológicas	99
7.3.3	Propiedades térmicas	107
7.3.4	Dinámica de la cadena	108
VIII.	Conclusiones.....	114
IX.	Bibliografía	115

Índice de Figuras

Figura 1.	Tipos de polipropileno según su tacticidad. a) iPP, b) sPP y c) aPP.	8
Figura 2.	Competencia entre la reacción de escisión de cadena y la formación de estructura ramificada. a) Descomposición del peróxido, b) abstracción del hidrógeno del carbono terciario, c) forma de estructura ramificada y d) escisión de la cadena (β -scission).	20
Figura 3.	Iniciador peroxídico monofuncional, peróxido de dicumilo (DCP).	21
Figura 4.	Iniciador peroxídico. a) Bis(ter-butilperoxi)di-isopropil benceno. b) 2,5- bis(ter-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Luperox 101 y Trigonox 101 o Interlox DHBP).	22
Figura 5.	Efecto de la concentración de iniciador sobre la distribución de pesos moleculares. (\circ) PP virgen, (\diamond) 0.01 %, (Δ) 0.06 %, (\bullet) 0.15 %, (\blacklozenge) 0.35 %, (\blacktriangle) 0.5 % en peso de DHBP.	22
Figura 6.	Distribución de pesos moleculares del PP con LUPEROX 101. a) 0.0128 y b) 0.0504 % en peso.	24
Figura 7.	Mecanismo de ramificación del PP en presencia de monómeros funcionales y peróxidos.	26
Figura 8.	Extensor de cadena de tipo furano. a) Butil 3-(2-furanil) propanoato (BFA), b) etil-2-carboxietil 3-(2-furanil) propanoato (CEFA), c) Ciano-3-(2-furanil) propanoato (CFA) y d) bis-(2-furanil) aldazina (VP3).	19
Figura 9.	Reacción del macroradical de PP con E.C del tipo furano.	20
Figura 10	Extensor de cadena del tipo bis-maleimida, (BMI).	20
Figura 11.	Reacción de macroradicales de PP con bis-maleimida (BMI).	21
Figura 12.	Estructura típica de los E.C del tipo acrilato.	22

Figura 13.	Efectos del tipo de peróxido sobre MW a T=200 °C. A1: iniciador bifuncional, A2: iniciador tetrafuncional.	24
Figura 14.	Efectos del tipo de peróxido sobre MW a T=230 °C. A1: iniciador bifuncional, A2: iniciador tetrafuncional.	24
Figura 15.	Descomposición de los diferentes iniciadores. a) A2: iniciador tetrafuncional y b) A1: iniciador bifuncional	25
Figura 16.	Estructura del a) diperóxido de pinacolona (DPP) y b) triperóxido de dietil cetona (TPDEC).	26
Figura 17.	Descomposición térmica por etapas del iniciador TPDEC.	26
Figura 18.	Posibles rutas de descomposición e iniciación del DPP. Ruta (A) descomposición secuencial y ruta (B) descomposición total de iniciador	27
Figura 19.	a) Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo para la polimerización del St con TPDEC y DPP como iniciadores, [iniciador]= 0.01 M, T= 130 °C y b) Evolución del Mw en función del tiempo para la polimerización de St empleando TPDEC y DPP.	28
Figura 20.	Módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia angular de un LCB-PP.	30
Figura 21.	Medida de la viscosidad elongacional del LCB-PP a varias velocidades de deformación y T= 180 °C.	30
Figura 22.	Temperaturas de fusión y cristalización de PP lineal y PP ramificados.	31
Figura 23.	Análisis esquemático de los regímenes de la teoría de Lauritzen y Hoffman (L-H).	33
Figura 24.	Esquema que representa a) Desplazamiento cuadrático medio segmental y la función de auto-correlación orientacional C(t). Tiempos de transición a los distintos Regímenes (τ_s) segmental, (τ_e) entrelazamiento, (τ_R) Rouse,	35

(τd) desenredo. b) regímenes III y IV, donde las desviaciones desde $-1/2$ de la ley de la potencia empiezan en el Régimen III alrededor de $\tau d/3$.

Figura 25.	Diagrama de flujo, etapa I: Cámara de mezclado.	41
Figura 26.	Diagrama de flujo, etapa II: Extrusor doble husillo.	42
Figura 27.	Extensores de cadena. a) Trimetilolpropano propoxilato triacrilato (MPT), b) trimetilolpropano triacrilato (TM) y c) pentaeritritol tetraacrilato (PETA).	43
Figura 28.	Espectro de RMN a) ^1H y b) ^{13}C del Triperóxido de dietilcetona (TPDEC).	46
Figura 29.	Espectro de RMN a) ^1H y b) ^{13}C del Diperóxido de dietilcetona (DPP).	47
Figura 30.	Plastogramas de PP modificados con $R=10$ [E.C/I]. a) $R=0.25/0.025$ y b) $R=0.5/0.05$.	58
Figura 31.	Espectros de infrarrojo a) PP, T-MPT 10.1, T-TM 10.1 y T-PETA 10.1; b) PP, T-MPT 10.2, T-TM 10.2 y T-PETA 10.2.	60
Figura 32.	Distribución de pesos moleculares: PP, T-MPT 10.1, T-TM 10.1 y T-PETA 10.1.	63
Figura 33.	Distribución de pesos moleculares: PP, T-MPT 10.2, T-TM 10.2 y T-PETA 10.2.	64
Figura 34.	Termogramas de DSC de PP y T-MPT, T-TM y PETA con $R=10$ ([E.C/I]). a) $R=0.25/0.025$ y b) $R=0.5/0.05$.	66
Figura 35.	Difractogramas de PP modificados con $R=10$ [E.C/I] a) $R=0.25/0.025$ y b) $R=0.5/0.05$.	69
Figura 36.	Micrografías del a) PP virgen (PP sin procesar), b) PP, c) T-PP 2 d) T-MPT 10.2, e) T-TM 10.2 y f) T-PETA 10.2.	70
Figura 37.	Plastogramas de PP modificados con DPP y E.C; $R=$ [E.C/I]= 20.	71

Figura 38.	Espectros FTIR de los PP modificados con DPP y E.C a R=20.	72
Figura 39.	Distribución de pesos moleculares de los PP modificados con DPP y E.C a R=20.	74
Figura 40.	Radio de giro (Rg) vs peso molecular (Mw) de los PP modificados con DPP y E.C a R=20.	75
Figura 41.	Termogramas de DSC de PP y los sistemas de PP modificados a R=20.	77
Figura 42.	Velocidad de cristalización global ($1/\tau_{50\%}$) para PP, D-PP2-1, T-PP 2.1 y D-TM 20.1.	78
Figura 43	Difractogramas de PP modificados con R=20 [E.C/I].	84
Figura 44.	Módulo de almacenamiento (G'), en función de la frecuencia angular (ω) del PP y PP modificados con DPP y extensores de cadena TM y PETA.	85
Figura 45.	Viscosidad compleja (η^*) como función de la frecuencia angular (ω) de PP1 y de los PP modificados, con DPP y extensores de cadena TM y PETA.	86
Figura 46.	Espectros de FTIR para los PP modificados vía extrusión reactiva.	87
Figura 47.	Cromatograma de los PP extruidos obtenidos por dispersión de luz.	90
Figura 48.	Cromatograma de los PP extruidos obtenidos por dispersión de luz 15°	91
Figura 49.	Radio de giro (Rg) vs peso molecular (Mw) de los PP modificados con DPP y E.C a R=20 obtenidos mediante extrusión reactiva.	92
Figura 50.	Módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función de la deformación (γ). a) 0.5 rad/s, b) 6.28 rad/s, c) 50 rad/s y d) 100 rad/s a T= 190 °C.	93

Figura 51.	Módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia angular (ω) para los PP extruídos.	94
Figura 52.	Viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia angular (ω); para los PP obtenidos por extrusión reactiva.	95
Figura 53.	Gráfico de Van Gulp de los PP extruídos.	96
Figura 54.	Viscosidad elongacional a una temperatura de 180 °C. a) PP, b) D-PP y c) D-TM-PP, d) D-PETA-PP.	98
Figura 55.	Viscosidad elongacional a velocidades elongacionales. a) $\epsilon = 0.1 \text{ s}^{-1}$, b) $\epsilon = 0.05 \text{ s}^{-1}$ y c) $\epsilon = 0.01 \text{ s}^{-1}$.	99
Figura 56.	Termogramas de los PP modificados vía extrusión reactiva.	101
Figura 57.	Intensidad de doble coherencia normalizada en función de τDQ de los PP modificados vía extrusión reactiva.	103
Figura 58.	Función de autocorrelación orientacional $[C(\tau\text{DQ})]$ en función de τDQ de los PP modificados vía extrusión reactiva a $T=180 \text{ °C}$.	104

Índice de Tablas

Tabla 1.	Propiedades del polipropileno homopolímero producido mediante catálisis Ziegler-Natta	8
Tabla 2.	Temperaturas de procesamiento de diferentes iniciadores peroxídicos para un $t_{1/2} = 1$ hr.	13
Tabla 3.	Formulaciones de la modificación del PP con TPDEC.	49
Tabla 4.	Formulaciones de la modificación del PP con DPP.	50
Tabla 5.	Formulaciones utilizadas en extrusión reactiva para LCB-PP.	55
Tabla 6.	MFI y Mw del PP y los PP modificados con TPDEC.	61
Tabla 7.	Propiedades térmicas de los PP virgen y modificados con MPT, TM y PETA.	64
Tabla 8.	MFI y Mw del PP virgen y los PP modificados con DPP	73
Tabla 9.	Propiedades térmicas del PP y los sistemas de PP modificados con DPP.	76
Tabla 10.	Resultados de la teoría de Avrami para PP y D-PP2.1	79
Tabla 11.	Resultados de la teoría de Avrami para T-PP2.1 y D-TM 20.1	80
Tabla 12.	Resultados obtenidos al aplicar la teoría de L-H.	83
Tabla 13.	Pesos moleculares y MFI de los PP modificados vía extrusión reactiva.	89
Tabla 14.	Propiedades térmicas y % cristalinidad de los PP modificados vía extrusión reactiva.	101

Resumen

El polipropileno homopolímero (PP) fue modificado químicamente mediante extrusión reactiva con el objetivo principal de introducir a la cadena principal del PP ramificaciones de cadena larga, usando para ello los iniciadores cíclicos multifuncionales (I): triperóxido de dietilcetona (TPDEC) y el diperóxido de pinacolona (DPP) como generadores de radicales, en conjunto con extensores de cadena (E.C) del tipo acrilato. Se emplearon dos diferentes relaciones de concentración $[E.C/I]= 10$ y 20 . La caracterización de todos los sistemas modificados se llevó a cabo mediante diferentes técnicas. La formación de injerto de los E.C en la cadena de PP se evidenció mediante análisis de FTIR. Por su parte, los pesos moleculares promedio en peso (M_w) y en número (M_n) de los PP modificados con los E.C trimetilolpropano triacrilato (TM) y pentaeritritol tetraacrilato (PETA) resultaron superiores a los del PP precursor, mientras que el M_w del polipropileno tratado con los iniciadores TPDEC y DPP disminuyó, incrementando el MFI un 60% respecto al PP, como consecuencia de reacciones de escisión de cadena. Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se demostró que las ramificaciones en los sistemas modificados actúan como puntos nucleantes, incrementando la temperatura de cristalización (T_c) y por ende, la velocidad de cristalización. Lo anterior se corroboró mediante cinéticas de cristalización isotérmica a través de la ecuación de Avrami y la teoría de Lauritzen y Hoffman, donde los sistemas modificados presentaron menor tiempo medio de cristalización ($\tau_{1/2}$) y menor barrera energética (K_g) para que se lleve a cabo la nucleación. En lo que respecta a las propiedades reológicas, tanto el módulo de almacenamiento (G') como la viscosidad de corte cero (η_0) de los sistemas modificados (D-TM-PP y D-PETA-PP) fueron mayores a los del PP con iniciador DPP (D-PP) y su precursor lineal PP. Finalmente, se investigó la movilidad de la cadena de estos sistemas respecto a los polímeros

lineales PP y D-PP mediante resonancia magnética de protón (^1H RMN) de bajo campo. Los resultados demostraron un mayor impedimento en movilidad segmental para D-TM-PP y D-PETA-PP, efectos que aunados a los resultados de propiedades térmicas y reológicas son ocasionados por la presencia de ramificaciones en la cadena principal del PP.

I. Introducción

El polipropileno isotáctico (iPP) es un polímero termoplástico utilizado en diferentes áreas a nivel industrial, cuya estructura es la responsable de sus notables propiedades. Sin embargo, también le confiere la desventaja de no poder ser utilizado en procesos de termoformado y extrusión sople donde los flujos elongacionales son dominantes. Para eliminar esta limitante, las propiedades del polipropileno son comúnmente modificadas por procesos aplicados en etapas posteriores a su obtención a fin de obtener materiales con un espectro de aplicaciones más amplio [1]. Los procesos de modificación química post-reactor comprenden varios métodos y todos ellos permiten obtener materiales con características físico-químicas distintas a las producidas en gran escala en las plantas de polimerización. Dichas modificaciones se pueden realizar introduciendo pequeñas innovaciones en los equipos de procesamiento usualmente empleados para polímeros en estado fundido. Dentro de los procedimientos más utilizados se encuentra la modificación química por extrusión reactiva, mediante la cual se pueden introducir alteraciones en la estructura molecular del PP [2]. Este método requiere la presencia de un iniciador radicalico, por lo general un peróxido orgánico, y un monómero o macromonómero [3] el cual se adiciona al momento del procesamiento del material. Si el proceso se hace en ausencia de monómeros u otros agentes funcionalizantes [4], los macroradicales, en este caso del PP, generan reacciones de escisión de cadena. Contrariamente, si la reacción se lleva a cabo en presencia de un monómero o macromonómero, los sitios reactivos presentes en el macromonómero pueden reaccionar con el macroradical de PP estabilizándolo, ya sea produciendo injertos y/o ramificaciones de cadena largas (LCB) o cadenas cortas (SCB) a la cadena de PP.

Se ha demostrado que las ramificaciones de cadena larga (LCB) le confieren alta resistencia en fundido al PP, mejorando su capacidad de procesamiento, permitiéndole ser utilizado en la producción de fibras de polímero, soplado de películas y termoformado. Dentro de los trabajos realizados, se encuentra el de Lagendijk y col. [5] quienes produjeron LCB-PP vía extrusión reactiva en presencia de un peroxicarbonato (PODIC), incrementando el endurecimiento por deformación (*strain hardening*) en los PP modificados, disminuyendo el índice de fluidez en fundido (MFI) e incrementando la resistencia a la fusión. Además, sugieren que la estructura del peróxido orgánico juega un papel importante en el nivel de ramificación del PP.

En los últimos años, se han empleado iniciadores multifuncionales en la síntesis de diferentes monómeros vinílicos, los cuales ofrecen ventajas competitivas sobre los iniciadores monofuncionales tradicionales (e.g., peróxido de dicumilo, Luperox 101, etc.). Por ejemplo, permiten obtener materiales con altos pesos moleculares y altas velocidades de polimerización de manera conjunta, y cuando presentan tres o más funcionalidades, pueden producir polímeros tipo estrella. Así mismo, el uso de los iniciadores multifuncionales cíclicos de tipo peroxídicos [6] es una de las nuevas estrategias para reducir tiempos de polimerización y efficientar los sistemas de producción a nivel industrial. El iniciador cíclico diperóxido de pinacolona (DPP) ha demostrado ser capaz de iniciar la polimerización de estireno a una temperatura de 120 °C lográndose conversiones del orden de 99 %, alcanzando simultáneamente altos pesos moleculares. Otro iniciador cíclico multifuncional que ha sido utilizado en la producción de poliestireno y poliestireno de alto impacto [7] es el triperóxido de dietil cetona (TPDEC). Estos iniciadores, presentan un mecanismo de descomposición radicalico complejo, presentando además la característica de tener una mayor reactividad en comparación con los

iniciadores bifuncionales lineales. Dependiendo de la naturaleza del iniciador y de las temperaturas de operación, la descomposición de estos iniciadores puede ocurrir a través de un mecanismo en etapas.

En el presente trabajo se modificará el polipropileno en estado fundido, con el fin de introducir ramificaciones de cadena larga en su estructura (LCB-PP) utilizando para ello los iniciadores cíclicos multifuncionales DPP y TPDEC en conjunto con extensores de cadena del tipo acrilato. Su caracterización se llevará a cabo mediante estudios reológicos de corte oscilatorio, estudios de la topología de la cadena sobre el proceso de cristalización y la dinámica de la cadena polimérica en fundido.

II. Antecedentes

2.1 Generalidades y propiedades del polipropileno

El polipropileno (PP) es un material polimérico que pertenece al grupo de los termoplásticos y se produce a partir de la polimerización del propileno. Es un producto inerte, opaco, con gran resistencia al calor y se puede reciclar, por lo cual se le considera como uno de los polímeros más atractivos para el desarrollo de nuevos y/o mejores productos, esto aunado a su competitividad económica [8,9].

El propileno junto con el etileno son materiales muy económicos y a partir de ellos, ya sea solos o combinados, se puede producir una extensa serie de productos con diferentes propiedades de fluidez y peso molecular. Entre estos productos pueden mencionarse:

- Polipropileno homopolímero
- Copolímeros al azar de PP
- Copolímeros de impacto

A continuación, se describirán las características y propiedades del homopolipropileno y sus variantes: lineal y/o ramificados, los cuales constituyen la base de interés de este trabajo.

2.1.1 Polipropileno homopolímero o polipropileno lineal (L-PP)

Presenta alta resistencia a la temperatura, puede esterilizarse por medio de rayos gamma y óxido de etileno, tiene buena resistencia a los ácidos y bases a temperaturas menores de 80 °C, pocos solventes orgánicos lo pueden disolver a temperatura ambiente. Posee buenas propiedades dieléctricas y mecánicas; su resistencia al impacto es buena a temperatura ambiente, aunque a temperaturas menores a 0 °C se vuelve frágil y quebradizo.

Una de las principales características es su tacticidad, la cual depende principalmente del orden en que estén localizados los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) a lo largo de la cadena principal.

Si el PP se produce mediante catálisis (Ziegler-Natta y metallocenos), se puede obtener un producto sólido semicristalino, denominado polipropileno isotáctico (iPP) [Figura 1a)], donde los grupos metilo se encuentran en el mismo plano respecto al enlace C-C. Su estructura isotáctica le imparte notables propiedades como gran rigidez, excelente intervalo de deformación a la ruptura, alta resistencia térmica, entre otras. El polipropileno sindiotáctico (sPP), en el cual los grupos metilos se encuentran alternados respecto al enlace C-C, es menos cristalino, lo cual le hace ser más elástico que el iPP pero también menos resistente [Figura 1b)]. (Tabla 1).

Otra forma en la que se obtiene el PP, es el polipropileno atáctico (aPP) [Figura 1c)], el cual se obtiene en menor volumen como subproducto de la producción del PP semicristalino. En éste tipo de PP los grupos metilo no presentan un orden específico, dando como resultado un material suave y viscoso con pobres propiedades mecánicas y térmicas, por lo que son generalmente utilizados en adhesivos y sellos.

El polipropileno homopolímero se conoce de manera general como polipropileno isotáctico (iPP). Este polímero presenta dos fases, ya que contiene regiones cristalinas y amorfas. La región amorfa contiene tanto aPP como iPP, este último tiende a cristalizar lentamente con el tiempo, en la medida que la parte que se encuentra entrelazada lo permita. Después de la síntesis inicial, el grado de cristalización puede variar durante los diferentes procesos de transformación a los que sea sometido, como en el moldeo por inyección.

Así por ejemplo, la fabricación de piezas moldeadas por inyección con espesores pequeños, es derivado de Mw y índice de polidispersidad (IPD) que presenten una viscosidad relativamente baja, de modo que presente una respuesta uniforme a las fuerzas internas y externas a las que será sometido.

En procesos en que los flujos elongacionales son dominantes como en el soplado, termoformado, o en la formación de espuma, un polímero en estado fundido con endurecimiento por deformación es más apropiado. Existen dos formas para lograr altos valores de estiramiento en fundido (“*high melt strength*”) (HMS), la primera es aumentado el peso molecular y la segunda, injertando ramificaciones largas en la cadena principal del iPP, siendo esta última la más utilizada actualmente [11].

2.1.2 Polipropileno ramificado (LCB-PP)

Los PP ramificados son caracterizados por una amplia distribución de peso molecular y un largo tiempo de relajación. De acuerdo con Gylor y col. [12], el PP con HMS se caracteriza por una distribución bimodal de pesos moleculares, donde la fracción de alto peso molecular contiene polímero ramificado.

Por su parte, los polímeros ramificados (o aquellos con una mayor proporción de cadenas moleculares muy largas) requieren mayor esfuerzo para desenredar las moléculas y permitir que fluyan, contrariamente a los polímeros lineales los cuales presentan simplemente cadenas largas con poca o ninguna ramificación, y son más fácilmente desenredadas cuando se les aplica un esfuerzo [13]. Además, las ramificaciones y una amplia distribución de pesos moleculares (DMW), tienen un efecto significativo en la resistencia a la fusión, manteniéndose constante la procesabilidad del material.

Para el PP, los esfuerzos realizados en cuanto a la modificación de su arquitectura molecular están enfocados a la obtención de una respuesta reológica más adecuada para aquellos procesos que requieren alta resistencia en fundido, tal como espumado, película (“*cast*”), película soplada (“*blown film*”), moldeo por soplo (“*blow holding*”) y termoformado. Es importante mencionar que la resistencia en estado fundido permite visualizar el comportamiento de un material en los diferentes procesos.

En 1994, Dow comercializó la primera lámina fabricada con grado de PP altamente ramificado (LCB-PP) [14] y desde entonces, el uso de polipropilenos de alta resistencia en fundido o mezclas de PP lineal con LCB-PP para la producción de estos materiales se ha incrementado de manera sustancial.

En este sentido, los beneficios que se obtienen al emplear LCB-PP en una película soplada es una mayor estabilidad de la burbuja y la capacidad de orientación en dirección máquina y transversal, para obtener propiedades equilibradas. En moldeo por soplado, se controla el espesor de la pared del precursor (parison). En espumado, pueden obtenerse mayores densidades celulares debido a una menor coalescencia y menor porcentaje de celdas abiertas o distribuciones de celda más homogéneas [15,16]. En los recubrimientos por extrusión, se puede controlar el espesor, incluso en las aplicaciones de co-extrusión, puede lograrse una mayor estabilidad entre las diferentes capas.

2.2 Modificación química del polipropileno

En lo que se refiere a la modificación de la estructura del iPP ésta puede llevarse a cabo mediante tratamientos post-reactor, dando lugar a los “polipropilenos con ramificaciones de cadena larga” (LCB-PP). Existen

dos metodologías empleadas a escala industrial para lograr las reacciones de ramificación, entrecruzamiento y/o injerto del PP. La primera de ellas es irradiación con haz de electrones [17]. Sin embargo, un dato importante de esta metodología es que con el uso de alta energía de radiación, las ramificaciones se generan mayormente en la fase amorfa del PP semicristalino; esto se debe principalmente a que en esta región la movilidad de los segmentos y volumen libre son los suficientes para que los macrorradicales formados por la irradiación se combinen y formen ramificaciones [18]. La segunda alternativa para la ramificación del PP, es mediante el uso de peróxidos orgánicos. Dado que esta última es lo que compete este trabajo, se profundizará más a detalle en esta metodología.

2.2.1 Modificación química del PP usando peróxidos orgánicos

Esta modificación se puede realizar: a) en fundido, ya sea mediante procesos continuos (extrusión) y/o discontinuos (cámara de mezclador), o b) en solución, con el fin de obtener la modificación química deseada, como pueden ser la funcionalización, injerto y compatibilización de mezclas de polímeros.

Para la funcionalización del PP en fundido se han empleado diferentes monómeros como el ácido acrílico (AA) [19], el anhídrido maleico (MA) [20] y el glicidil metacrilato (GMA) [21] en presencia de peróxidos orgánicos [22,23]. Sin embargo, los productos muestran un decremento en el peso molecular promedio llevando a una disminución de la viscosidad debido principalmente al manejo de altas temperaturas. Esto demuestra que cuando se realiza una reacción de injerto de un grupo o ramificación del PP, en presencia de un iniciador del tipo peróxido, la reacción viene acompañada de escisión de la cadena principal de PP debido a los procesos que tienen lugar durante la reacción, como describen en la siguiente sección.

2.2.1.1 Mecanismo de escisión de cadena del PP en presencia de peróxidos orgánicos

Este proceso es iniciado por los radicales libres formados por la descomposición de un peróxido orgánico (radicales primarios), los cuales atacan la cadena del PP abstrayendo el hidrógeno del carbono terciario dando lugar así a la formación de macroradicales. Una vez formados, éstos pueden dar lugar a dos tipos de reacciones: en un primer caso pueden favorecer las reacciones de acoplamiento para llevar a cabo la ramificación mientras que en el segundo ocurre una escisión de cadena (β -scission), siendo esta última la que predomina durante el proceso [24]. El mecanismo de reacción se presenta en la Figura 2.

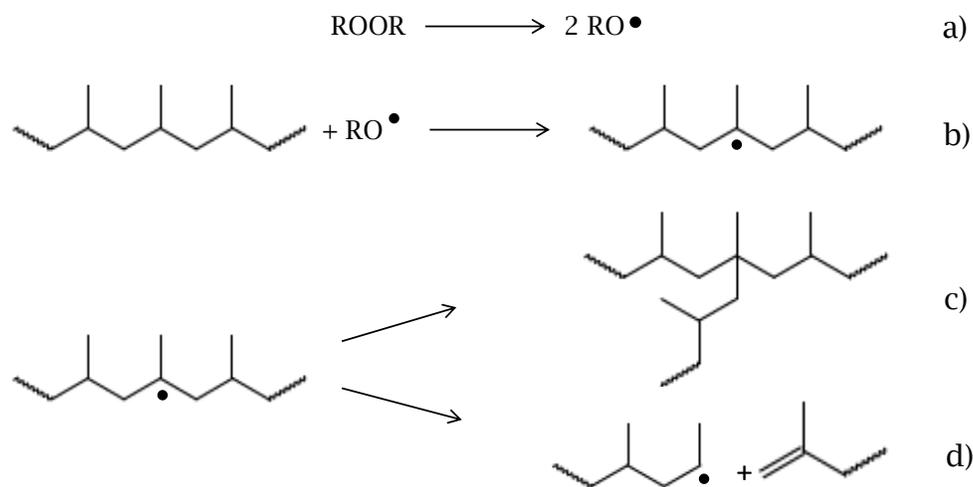


Figura 2. Competencia entre la reacción de escisión de cadena y la formación de estructura ramificada. a) Descomposición del peróxido, b) abstracción del hidrógeno del carbono terciario, c) forma de estructura ramificada y d) escisión de la cadena (β -scission).

2.2.1.2 Iniciadores peroxídicos utilizados en la modificación del PP

En lo que se refiere a los iniciadores peroxídicos, éstos han adquirido vital importancia en el proceso de modificación del PP. La selección de ellos, se basa fundamentalmente en la temperatura que corresponde a su

tiempo de vida media ($t_{1/2}$), es decir, el tiempo mediante el cual reacciona la mitad del iniciador.

Entre los iniciadores más comúnmente utilizados para la modificación química del PP se encuentran los peróxidos del tipo monofuncionales, como el peróxido de dicumilo [25] (Figura 3) y peróxido de benzoílo, [26]. Entre los bifuncionales destacan el bis(ter-butilperoxi)di-isopropil benceno y el 2,5-bis(ter-butilperoxi-2,5-dimetilhexano) (Figura 4) [27], debido a que presentan buena estabilidad térmica. De esta forma, en el proceso de extrusión, donde la temperatura varía de 180 a 240 °C, estos iniciadores son capaces de generar suficiente cantidad de radicales libres en un tiempo de residencia muy corto. En la Tabla 2, se presentan las temperaturas de procesamiento empleadas en cada caso, para un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 1 hr.

Tabla 2. Temperaturas de procesamiento de diferentes iniciadores peroxídicos para un $t_{1/2} = 1$ hr.

Peróxidos	T (°C)
Peróxido de dicumilo	137
bis(ter-butilperoxi)di-isopropil benceno	137
2,5-bis(ter-butilperoxi-2,5-dimetilhexano)	140

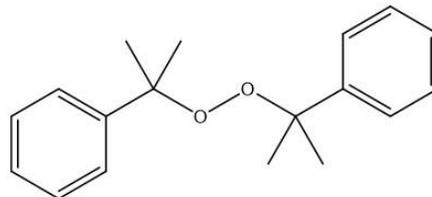


Figura 3. Iniciador peroxídico monofuncional, peróxido de dicumilo (DCP).

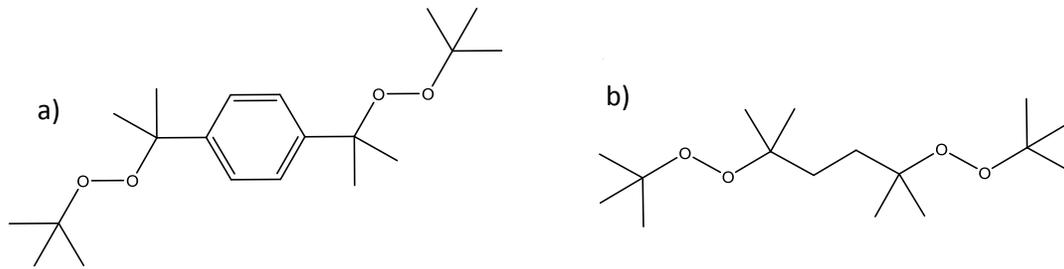


Figura 4. Iniciador peroxídico. a) Bis(ter-butilperoxi)di-isopropil benceno. b) 2,5-bis(ter-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Luperox 101 y Trigonox 101 o Interlox DHBP).

2.2.1.3 Efecto de la concentración de peróxido sobre el Mw.

Durante el proceso de modificación, uno de los factores más importantes a considerar es la concentración de iniciador, ya que cualquier incremento en ésta podría favorecer el rompimiento de cadenas del PP en vez de provocar reacciones de ramificación, conduciendo de esta forma a la disminución en el peso molecular promedio en peso (Mw) del PP (Figura 5) [28, 29].

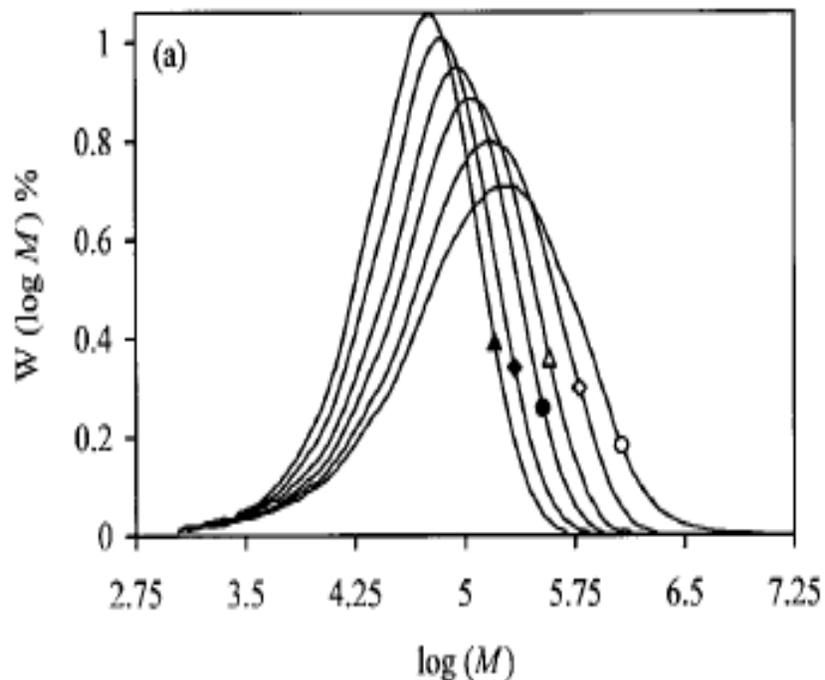


Figura 5. Efecto de la concentración de iniciador sobre la distribución de pesos moleculares. (○) PP virgen, (◇) 0.01 %, (Δ) 0.06 %, (●) 0.15 %, (◆) 0.35 %, (▲) 0.5 % en peso de DHBP.

Por otro lado, a bajas concentraciones de iniciador (0.01-0.05 % en peso), ha sido posible observar reacciones de acoplamiento. En este sentido, se han hecho algunos estudios empleando diferentes concentraciones de iniciador, tal es el caso de Oliveira J. y col., [30] quienes evaluaron los cambios en el Mw del PP usando DHBP como iniciador y demostraron que a bajas concentraciones de iniciador (0.01-0.05 % en peso), tienen lugar las reacciones de acoplamiento. Sin embargo, éstas pueden ser ensombrecidas por las reacciones de escisión de cadena que predominan en el sistema.

Así mismo, al analizar las distribuciones de peso molecular (DMW), éstas presentaron claramente la ocurrencia de reacciones de crecimiento. Por otra parte, observaron que al aumentar la concentración de peróxido, ocurrió un decremento significativo en las cantidades correspondientes a las fracciones de polímeros de alto y bajo peso molecular simultáneamente, (Figura 6). Por lo tanto, los autores lo atribuyeron a que las cadenas más pequeñas tienden a crecer, mientras que las cadenas de mayor tamaño siguen una tendencia opuesta. Esto constituye una clara evidencia de que el mecanismo de escisión de cadena del PP, también incluye reacciones de crecimiento, aunque en la mayoría de los casos, éstas pueden ser indetectables cuando la concentración de radicales libres es mayor, predominando la escisión de cadenas.

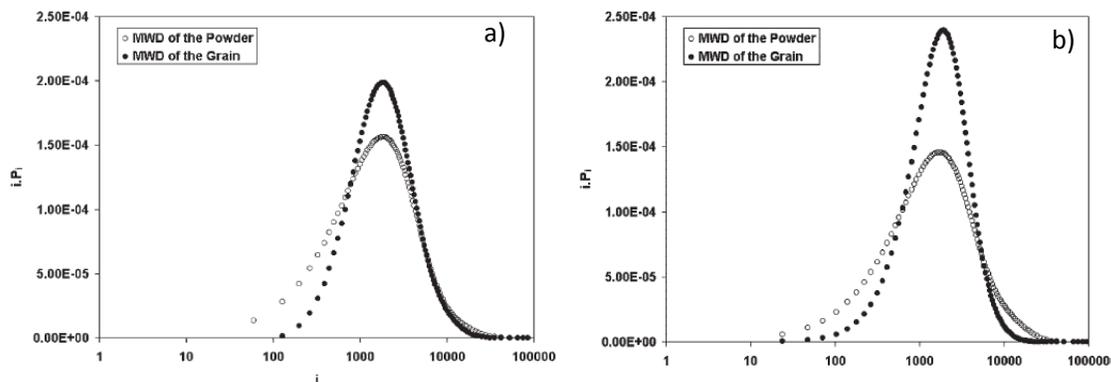


Figura 6. Distribución de pesos moleculares del PP con LUPEROX 101. a) 0.0128 y b) 0.0504 % en peso.

Otro factor a considerar es la temperatura de proceso, ya que puede afectar el desempeño del peróxido, independiente de la concentración usada. Al respecto, Chodák y col. [31] estudiaron el entrecruzamiento de PP con peróxido en un intervalo de temperaturas de 100 a 200 °C. El proceso se llevó a cabo por radicales generados por descomposición térmica y fotodescomposición del peróxido de dicumilo. Los resultados obtenidos mostraron que el grado de entrecruzamiento decrece con el aumento de la temperatura para todas las concentraciones de peróxido, mientras que los resultados de las reacciones iniciadas por radiación, mostraron una mayor eficiencia en el grado entrecruzamiento en el rango de temperaturas de 65-80 °C.

Así mismo, Yu y col. [32] estudiaron el entrecruzamiento de polipropileno isotáctico (iPP) y polipropileno sindiotáctico con pesos moleculares (M_w) de 160,000 y 150,000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Los peróxidos utilizados fueron peróxido de dicumilo (DCP) y ter-butil perbenzoato. Los experimentos se realizaron a 160 °C, donde el iPP presentó un alto grado de entrecruzamiento. Por resonancia de electro-spin, se demostró que en ambos PP los radicales originados a partir de los peróxidos atacan al carbono terciario del PP. Además, observaron que para una misma concentración de peróxido se genera una menor concentración de radicales para el sPP en comparación con el iPP, razón por la cual los autores concluyeron que este punto es el responsable de la baja eficiencia de entrecruzamiento encontrada en el sPP. Este comportamiento se atribuyó a que la abstracción del hidrógeno en el sPP es más difícil que en el iPP, debido al efecto estérico de las cadenas de PP, ya que el sPP impone mayor dificultad que el iPP para el acceso de los radicales primarios causando baja eficiencia en el entrecruzamiento.

2.2.2 Efecto del sistema extensor de cadena/peróxido

La competencia entre las reacciones de ramificación y escisión de cadena (β -scission), puede ser controlada a favor de esta última, por la formación de macroradicales estabilizados. Existen trabajos relacionados con el control de la escisión de cadena del PP, en los cuales se han utilizado diferentes monómeros multifuncionales, en cuya estructura y naturaleza química presentan más de dos enlaces dobles, llamados coagentes de ramificación o extensores de cadena (E.C). Estos son capaces de crear un radical estable, limitando la escisión de cadena (β -scission), lo cual da lugar a reacciones de transferencia o acoplamiento con otro macroradical, o bien con otro macroradical estabilizado como se muestra en la Figura 7 [33].

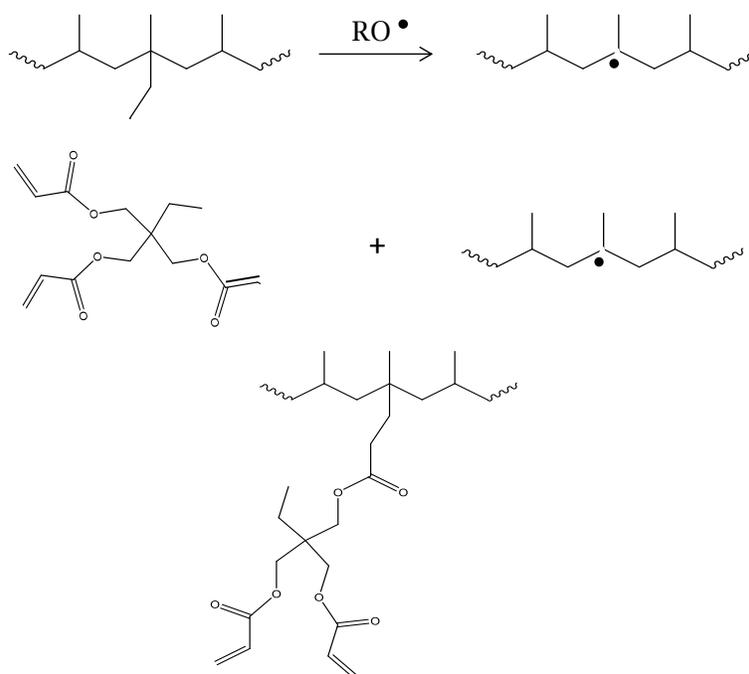


Figura 7. Mecanismo de ramificación del PP en presencia de monómeros funcionales y peróxidos.

2.2.2.1 Tipos de monómeros polifuncionales

Cuando se emplean sistemas de monómeros polifuncionales (conocidos comúnmente como “extensores de cadena”, E.C) y peróxidos

orgánicos, las reacciones de injerto, ramificación y/o entrecruzamiento se generan en mayor proporción, asegurando la obtención de polímero ramificado. Entre los monómeros polifuncionales empleados para tal fin, pueden mencionarse:

2.2.2.1.1 Derivados de furanos

En los últimos años se han utilizado E.C derivados del furano como por ejemplo el butil 3-(2-furanil) propanoato (BFA), etil 2-carboxietil-3-(2-furanil) propanoato (CEFA) y ciano-3-(2-furanil) propanoato (CFA) (Figura 8); pudiendo también utilizarse un grupo imida, como el bis-(2-furanil) aldazina (VP3), donde el efecto de atracción de electrón ocurre a través del átomo de nitrógeno. La característica de estos monómeros es que tienen un anillo heterocíclico conjugado con un doble enlace que produce un electrón para atraer a un grupo sustituyente, los cuales muestran alta velocidad de adición hacia el macroradical (en este caso el PP^{*}), estabilizándolo vía resonancia, previniendo la escisión de cadena (β -scission) y dando lugar a la ramificación o entrecruzamiento. También son utilizados para introducir grupos polares en la cadena de polímero (Figura 9).

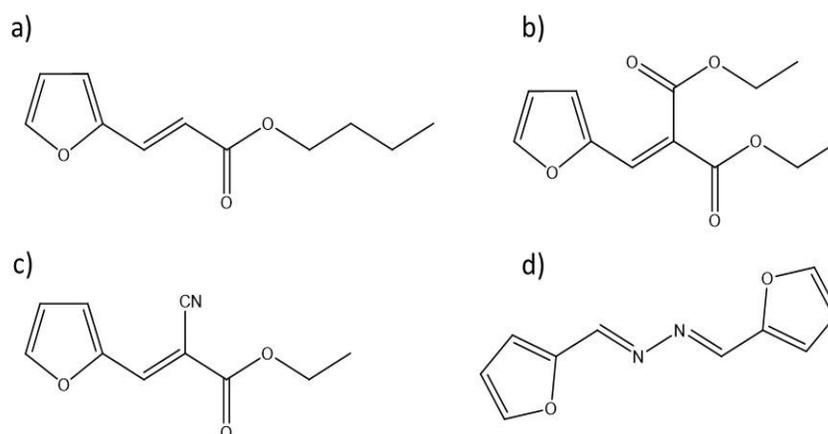


Figura 8. Extensor de cadena de tipo furano. a) Butil 3-(2-furanil) propanoato (BFA), b) etil-2-carboxietil 3-(2-furanil) propanoato (CEFA), c) Ciano-3-(2-furanil) propanoato (CFA) y d) bis-(2-furanil) aldazina (VP3).

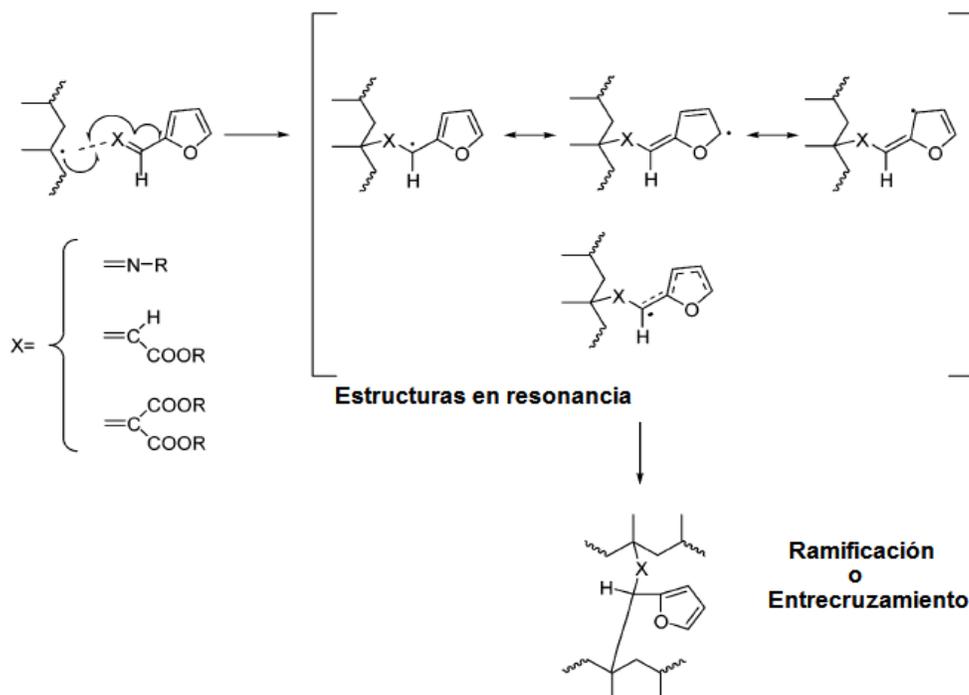


Figura 9. Reacción del macroradical de PP con E.C del tipo furano.

2.2.2.1.2 Derivados de bis-maleimida

También se han usado los derivados Bis-maleimida (Figura 10) como E.C para la ramificación o entrecruzamiento de PP, sin embargo, éste es incapaz de estabilizar el macroradical (Figura 11). La fuerte reactividad del radical creado por la adición del macroradical hacia el doble enlace, produce una rápida abstracción del hidrógeno de la cadena principal del PP, creando un macroradical terciario que conduce nuevamente a la escisión de la cadena (β -scission) [34].

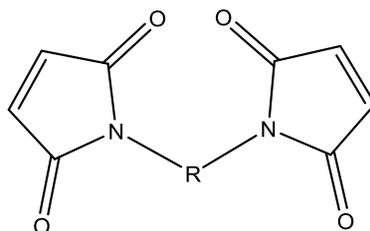


Figura 10. Extensor de cadena del tipo bis-maleimida, (BMI).

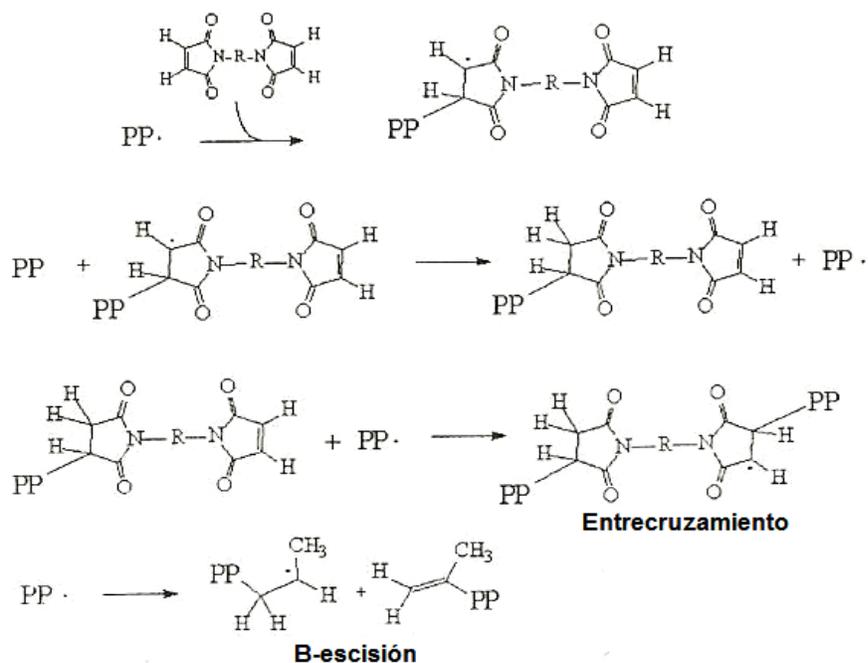


Figura 11. Reacción de macroradicales de PP con bis-maleimida (BMI).

2.2.2.1.2 Acrilatos

Los E.C más utilizados en la ramificación del PP son los que pertenecen a la clase de los acrilatos, y dentro de este grupo destacan: el trimetilolpropano triacrilato (TM), trimetilolpropano etoxilato triacrilato (TMPETA), trimetilolpropano propoxilato triacrilato (TMP) y el pentaeritritol tetracrilato (PETA), donde la diferencia principalmente entre ellos se basa en el número promedio de grupos etilenoxi por molécula [35] (Figura 12). Estos E.C han sido usados para la ramificación de polímeros biodegradables con aplicaciones médicas para la producción de polímeros tipo estrella mediante polimerización radicalica controlada [36], en entrecruzamiento de mezclas de polietileno de baja densidad (LDPE)/poli(etilen vinil acetato) (EVA) para mejorar las propiedades de retardancia a la flama del compuesto y ser aplicado en cables [37] y para ramificación de cadenas largas en el PP vía extrusión reactiva.

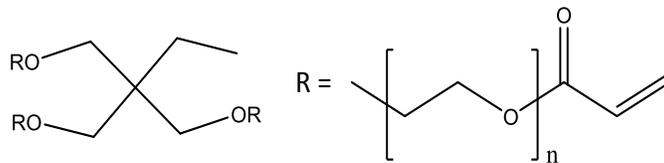


Figura 12. Estructura típica de los E.C del tipo acrilato.

2.2.2.2 Efecto de la concentración del extensor de cadena

Estudios realizados por Choda'k y col. [38] con pentaeritritilo tetrametacrilato (PETM) para el entrecruzamiento de iPP y aPP, mediante el empleo de peróxido de benzoílo (BPO) y dicumilo (DCP), demostraron que el peróxido de benzoílo en conjunto con este E.C tetrafuncional, resultó ser más eficiente ya que aún a bajas concentraciones de E.C se obtuvo mayor porcentaje de contenido gel.

Xiaochuan y col [39] estudiaron el efecto de la relación de concentración E.C/iniciador en la ramificación del PP ramificado usando 2,5-bis(ter-butilperoxi)-2,5-dimetil hexano como inicia y pentaeritritol triacrilato como E.C. Las relaciones [E.C]/[iniciador] fueron desde 10 a 90. El mayor grado de ramificación fue obtenido a bajas concentraciones de iniciador y relaciones [E.C]/[iniciador] menores a 30.

2.2.3 Relevancia del empleo de iniciadores multifuncionales

Hasta el momento, se ha mencionado la importancia y los beneficios del LCB-PP, así como la forma de evidenciar la presencia de las ramificaciones en su estructura, y la metodología para su obtención usando sistemas E.C/peróxido, donde el tipo de iniciador usado regularmente es del tipo peroxídico mono- y bifuncional.

Sin embargo, en los últimos años se han estado empleando, en la síntesis de diferentes monómeros vinílicos, iniciadores multifuncionales, los cuales ofrecen ventajas competitivas sobre los mencionados peróxidos

monofuncionales tradicionales. Por ejemplo, permiten la obtención de altos pesos moleculares y altas velocidades de polimerización simultáneamente y, cuando presentan tres o más funcionalidades en su estructura, pueden producir polímeros tipo estrella.

2.2.3.1 Efecto del tipo de iniciador sobre el peso molecular

En lo que respecta al empleo de iniciadores multifuncionales para la ramificación del PP, Scolah M. y col. [40], utilizaron el iniciador tetrafuncional Luperox JWEB50 [Polieter tetraquis (t-butilperoxi carbonato)] para obtener PP con reología controlada, y lo compararon con la eficiencia de un iniciador bifuncional (Luperox 101) a diferentes temperaturas de procesamiento y tres niveles de concentración. Los resultados experimentales evidenciaron que a altas temperatura el iniciador bifuncional es más efectivo para reducir el peso molecular, mientras que el tetrafuncional lo es a bajas temperaturas. Sin embargo, a altas concentraciones de peróxido esta tendencia se revierte, como puede observarse en las Figuras 13 y 14. Por otro lado, a altas temperaturas y bajas concentraciones, el iniciador tetra-funcional puede llevar a la extensión de cadena, lo cual contribuye al aumento en el peso molecular.

En base a las diferencias que existen entre los dos iniciadores en términos de velocidad de descomposición y descomposición de radicales (Figura 15) los autores concluyeron que este comportamiento es debido a que a bajas temperaturas y baja concentración de iniciador, la escisión de cadena causada por los cuatro mono radicales del iniciador tetrafuncional (A2) domina sobre la extensión de cadena. Contrariamente, cuando la concentración de iniciador es alta, mayor número de tetraradicales están disponibles para llevar a cabo la extensión de cadena. Mientras tanto, la reducción del Mw con el iniciador bifuncional no es significativa, ya que a bajas concentraciones no provee gran cantidad de monoradicales. A altas

temperaturas de procesamiento y bajas concentraciones de iniciador, la velocidad de descomposición del A2 incrementa, produciendo más tetraradicales que favorecen la extensión de cadena.

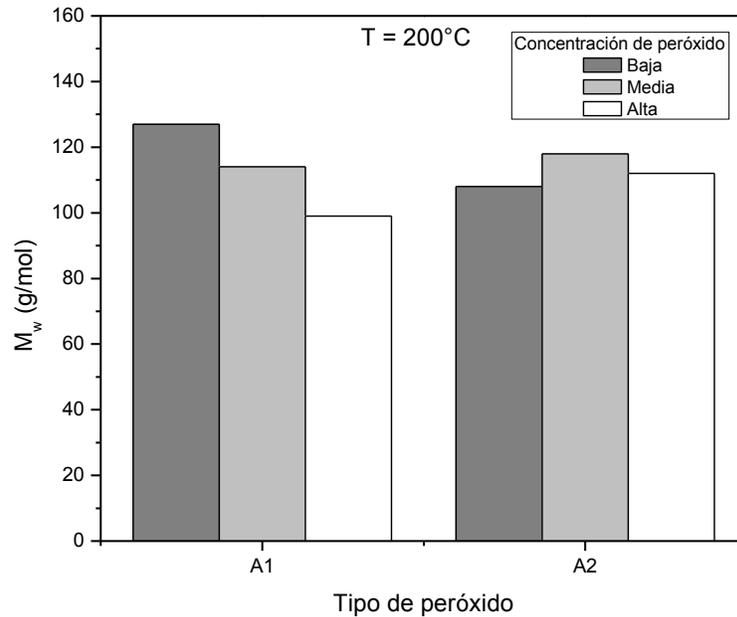


Figura 13. Efectos del tipo de peróxido sobre MW a $T=200^\circ\text{C}$. A1: iniciador bifuncional, A2: iniciador tetrafuncional.

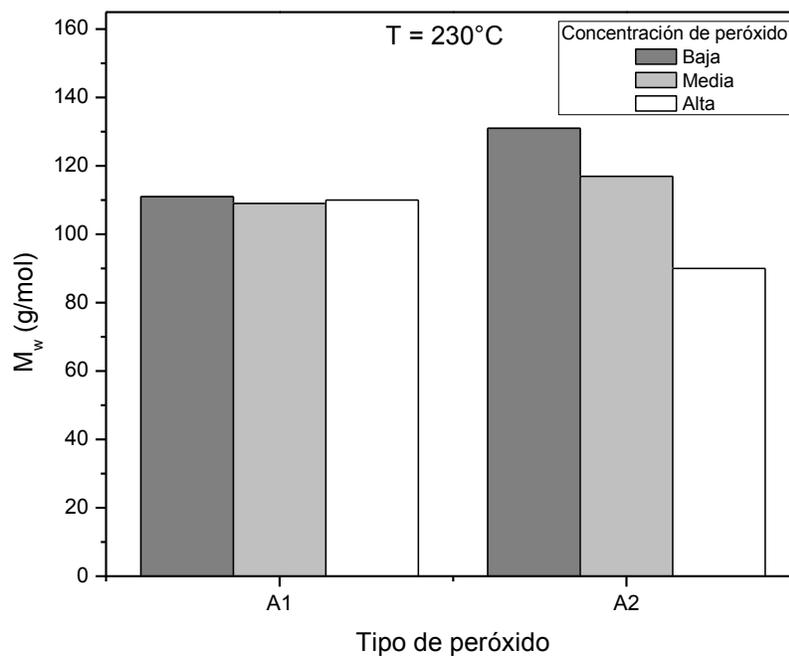


Figura 14. Efectos del tipo de peróxido sobre MW a $T=230^\circ\text{C}$. A1: iniciador bifuncional, A2: iniciador tetrafuncional.

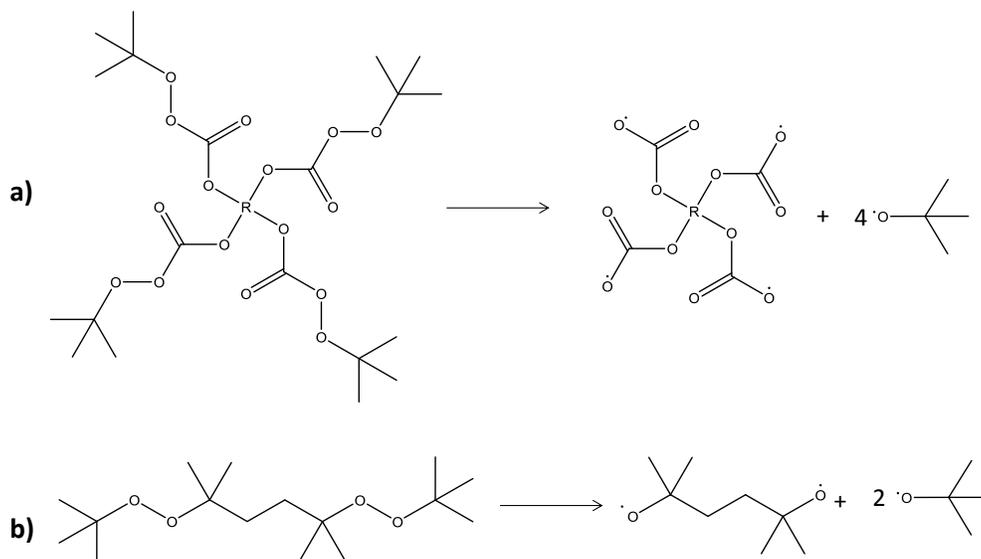


Figura 15. Descomposición de los diferentes iniciadores. a) A2: iniciador tetrafuncional y b) A1: iniciador bifuncional.

2.2.3.2 Iniciadores cíclicos multifuncionales

A nivel industrial se ha buscado a través del tiempo, hacer más eficientes los sistemas de producción a través de la implementación de distintas alternativas conducentes a reducir costos y tiempos de reacción. Una de estas nuevas estrategias es mediante el uso de iniciadores cíclicos multifuncionales de tipo peroxídicos tales como dioxiranos, dioxolanos, trioxolanos, trioxanos, tetroxanos y triperoxanos [6].

Así, el iniciador cíclico diperoxido de pinacolona (DPP) (Figura 16 a) fue evaluado desde los años 50's, y demostró ser capaz de iniciar la polimerización de estireno a una temperatura de 120 °C lográndose conversiones del orden de 99 % y alcanzando simultáneamente altos pesos moleculares. Otro iniciador cíclico multifuncional que ha sido utilizado en la producción de poliestireno y poliestireno de alto impacto [7] es el triperóxido de dietil cetona (TPDEC) el cual se muestra en la Figura 16 b.

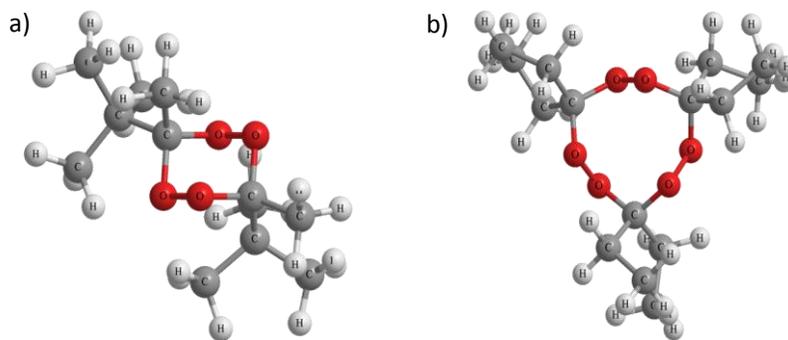


Figura 16. Estructura del a) diperoxido de pinacolona (DPP) y b) triperóxido de dietil cetona (TPDEC).

Estos iniciadores, al igual que los iniciadores bifuncionales lineales, presentan un mecanismo de descomposición radicalico complejo, presentando además la característica de tener una mayor reactividad en comparación con los iniciadores bifuncionales. Dependiendo de la naturaleza del iniciador, así como de las temperaturas de operación, la descomposición de estos iniciadores puede ocurrir a través de un mecanismo en etapas (Figura 17 y 18).

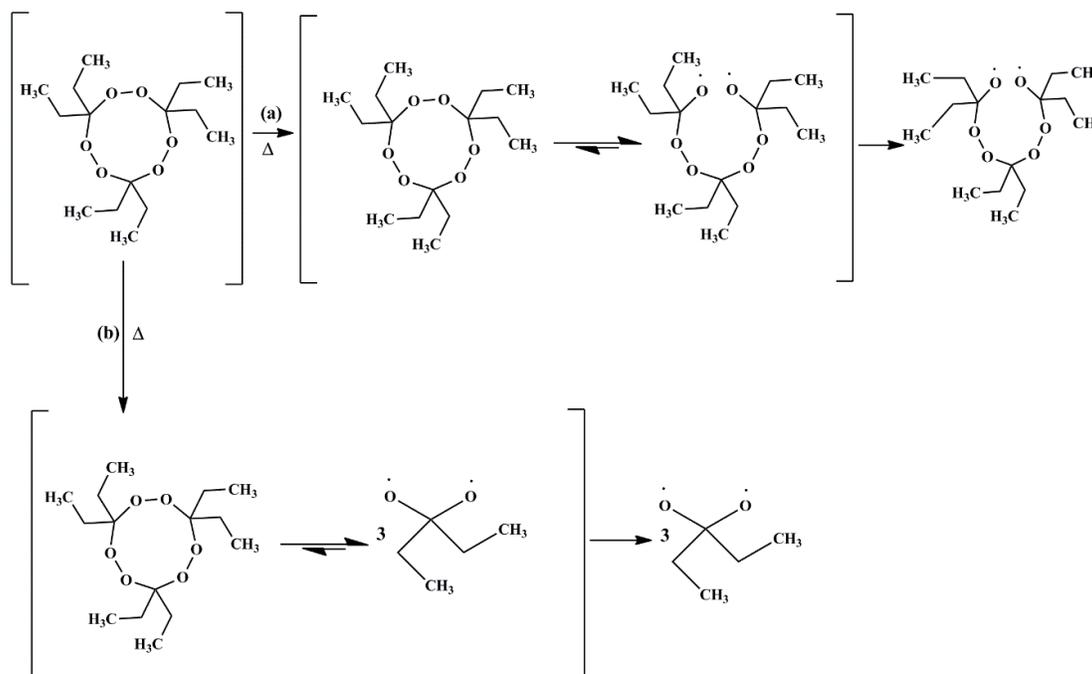


Figura 17. Descomposición térmica por etapas del iniciador TPDEC.

En este sentido, estudios anteriores demostraron que el triperóxido de dietil cetona (TPDEC) presenta, a temperaturas de 120-130 °C, una descomposición por etapas [41] (Figura 17) de tal forma que al ser empleado como iniciador en la producción de poliestireno, se pudo acceder a diferentes poliestirenos con sitios peróxidos remanentes en la cadena principal. Estos polímeros fueron entonces utilizados como macroiniciadores de diferentes monómeros vinílicos, donde la ruptura de los enlaces O-O remanentes permitió la obtención de distintos copolímeros en bloques.

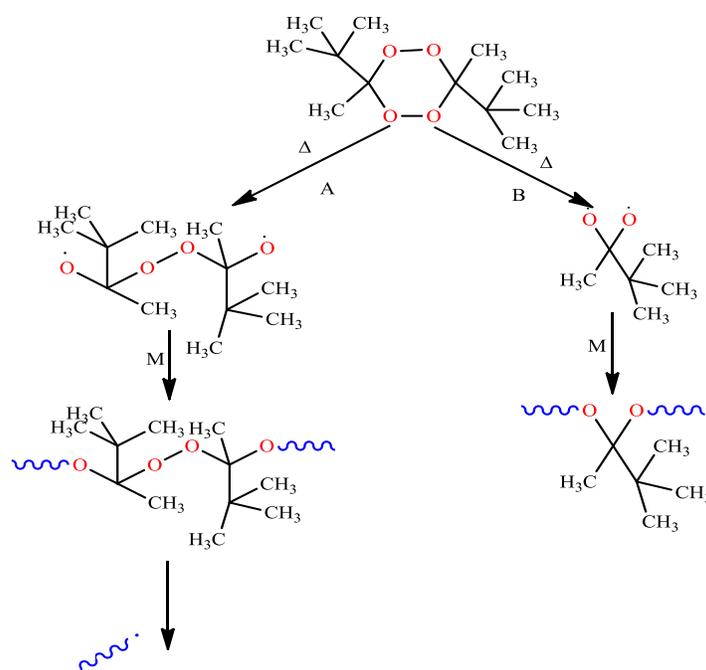


Figura 18. Posibles rutas de descomposición e iniciación del DPP. Ruta (A) descomposición secuencial y ruta (B) descomposición total de iniciador.

Por su parte, Cerna J., y col. [42] estudiaron la polimerización radicalica en masa de estireno usando tanto DPP como TPDEC a altas temperaturas (120-130 °C). Los resultados obtenidos demostraron que la velocidad de polimerización con estos iniciadores se incrementó sustancialmente con respecto a la polimerización puramente térmica alcanzándose conversiones del orden de 98-99 % (Figura 19a). Respecto a la evolución del M_w con el tiempo de polimerización, los autores observaron el

comportamiento típico de este tipo de iniciadores, donde las inflexiones en las curvas se atribuyen principalmente a la descomposición secuencial del iniciador (Figura 19b). Por otro lado, en todos los casos los pesos moleculares se incrementan con la conversión de monómero, lo cual se atribuye fundamentalmente a la presencia de múltiples reacciones de iniciación, propagación y terminación por combinación.

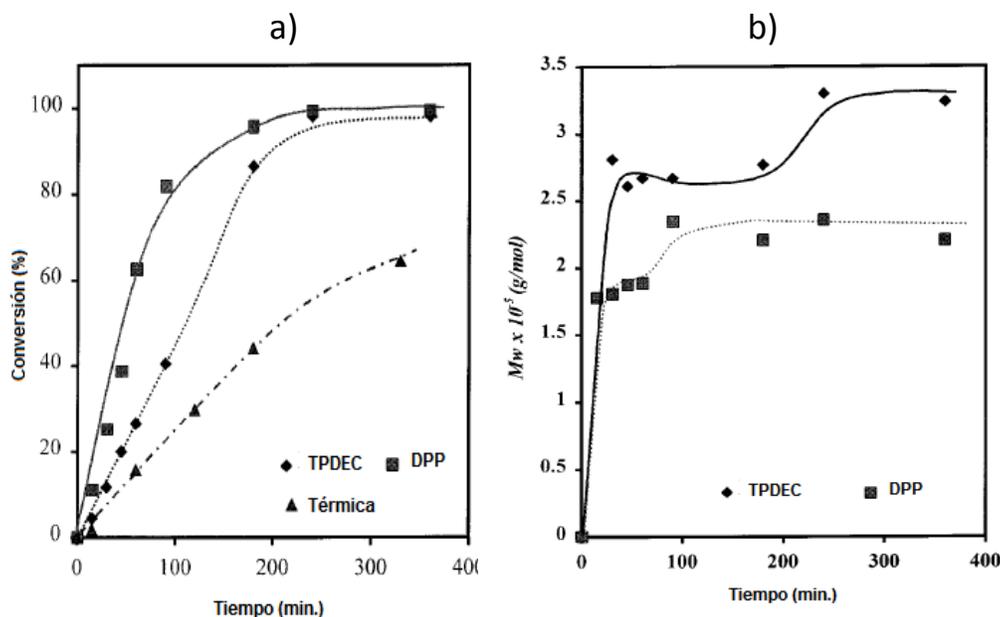


Figura 19. a) Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo para la polimerización del St con TPDEC y DPP como iniciadores, $[iniciador] = 0.01$ M, $T = 130$ °C y b) Evolución del M_w en función del tiempo para la polimerización de St empleando TPDEC y DPP.

Sin embargo, a temperaturas mayores de 130 °C, los iniciadores se descomponen totalmente, dando lugar a tres moles de diradicales por mol de iniciador (en el caso del TPDEC) y dos (en el caso del DPP), que inician y propagan la polimerización del monómero de manera semejante a una polimerización radicalica clásica.

Dadas las ventajas obtenidas en la polimerización con este tipo de iniciadores, éstos pudieran evaluarse durante las reacciones de modificación

del PP conjuntamente con diferentes E.C; con el fin de obtener un PP ramificados.

2.3 Caracterización del PP ramificado (LCB-PP)

Si bien las propiedades o mejoras que brinda el LCB-PP son significativas, la detección y/o cuantificación de las ramificaciones en la estructura carbonada es muy difícil debido a la presencia simultánea de reacciones de escisión de cadenas, injerto, extensión de cadena, ramificación y reticulación, obteniéndose así un producto complejo [43].

2.3.1 Evaluaciones reológicas

Las ramificaciones de cadena larga, afectan directamente las propiedades reológicas de los polímeros, ya que aumentan la probabilidad de enredos en la masa fundida afectando a su vez la viscosidad y por lo tanto, la elasticidad [44]. Debido a lo anterior, se han empleado estudios reológicos de corte oscilatorio mediante el análisis del módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') así como la viscosidad compleja [45] (Figura 20).

Las bajas deformaciones que se consiguen en los reómetros aseguran un régimen de viscoelasticidad lineal, que está sujeto a deformaciones casi infinitesimales, muy cercanas al equilibrio, de forma que la respuesta de un material en este régimen está fuertemente condicionada con su estructura molecular.

Así mismo, la resistencia a ser estirado es proporcional a la velocidad a la que se produce dicho estiramiento. El trabajo de investigación de Justin A. Langston y col. [46], demostró que al introducir ramificaciones de cadena larga a la estructura de polipropilenos, se incrementó la viscosidad

elongacional (η_ϵ) de los mismos, como consecuencia de un mayor endurecimiento por deformación (Figura 21).

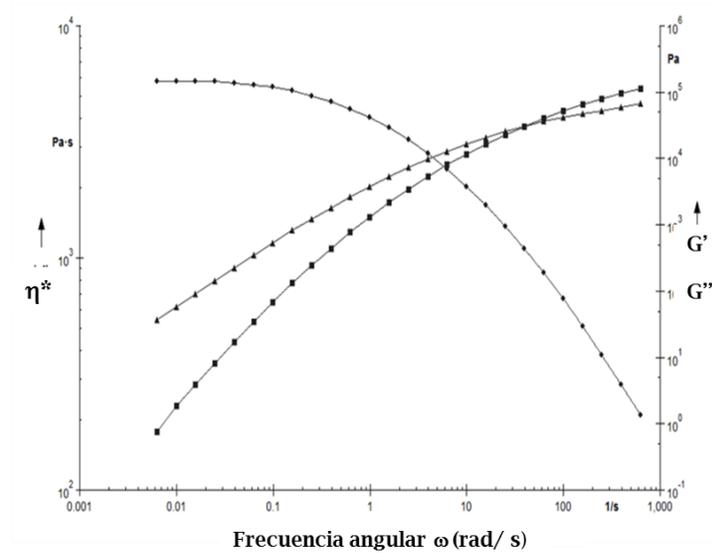


Figura 20. Módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia angular de un LCB-PP.

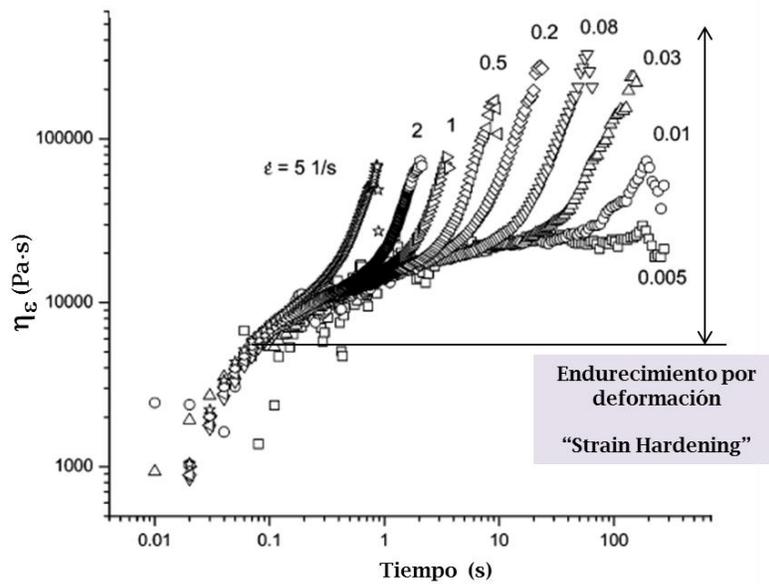


Figura 21. Medida de la viscosidad elongacional del LCB-PP a varias velocidades de deformación y $T=180$ °C.

2.3.2 Efecto en las propiedades térmicas

Otra de las propiedades que se modifican por la presencia de ramificación en el PP, son las propiedades térmicas. Generalmente, para un polímero con una temperatura de cristalización dada, el grado de cristalinidad depende del peso molecular y la regularidad estructural de la cadena.

El cambio puede evidenciarse en el comportamiento de las endotermas de las transiciones térmicas de fusión y cristalización. Para el caso de un polímero lineal, el comportamiento común es una endoterma de fusión estrecha y alargada, mientras que para uno ramificado se presentan más pequeñas y anchas [47,48]. Para el caso de la cristalización, se manifiesta un desplazamiento de la señal hacia temperaturas mayores, fenómeno que ha sido atribuido al efecto nucleante de las ramificaciones que aceleran la velocidad de cristalización (Figura 22) [49].

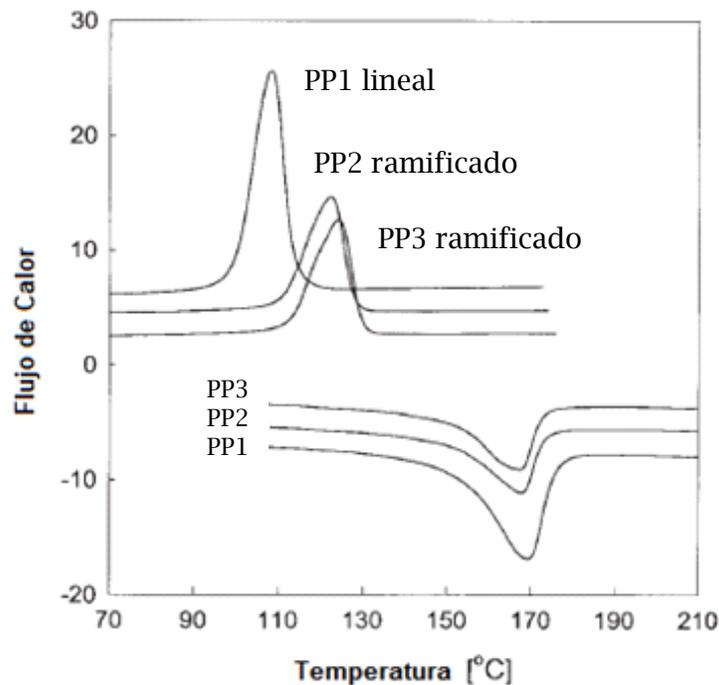


Figura 22. Temperaturas de fusión y cristalización de PP lineal y PP ramificados.

2.3.3 Estudios cinéticos

Como se mencionó en párrafos anteriores, al introducir o alterar la estructura molecular del PP puede afectarse el comportamiento de cristalización. Si bien los cristales pueden presentar morfologías con diferentes formas de organización molecular, hasta la fecha no ha quedado claro cuáles son las causas que determinan la evolución de su crecimiento. Las rutas más empleadas para conocer los fenómenos que tienen lugar durante la transformación al estado sólido, implican estudios que involucran cinéticas de cristalización.

2.3.3.1 Cinética de cristalización

La cristalización es un proceso en el cual se involucran mecanismos de nucleación y crecimiento de cristales a partir del estado de mayor energía. En ausencia de un agente nucleante, existe un periodo de inducción durante el cual se desenredan las cadenas. Este proceso viene seguido de un crecimiento cristalino lento. Sin embargo, la velocidad de cristalización primero aumenta y luego disminuye cuando se acerca al final del proceso de cristalización [50].

En la actualidad, se han utilizado numerosos métodos para determinar e identificar variables importantes como los son la velocidad de cristalización y la velocidad de nucleación. El modelo de Avrami [51] es uno de ellos, el cual toma en cuenta el impedimento de unos núcleos cristalinos sobre otros, suponiendo que éstos están estadísticamente espaciados en la masa a transformar, por lo que parte de ellos no podrán desarrollarse, impedidos por la masa transformada.

Otro modelo, el de Lauritzen y Hoffman desarrollado en 1960 [52-54], en ella se describe cuantitativamente la velocidad de crecimiento del frente cristalino para unas condiciones de cristalización dadas [55].

Los regímenes de crecimiento estarán dictados por la competencia entre la velocidad de evolución de núcleos secundarios (i) y la velocidad de propagación de crecimiento en la superficie lateral (g), como se muestra en la Figura 23.

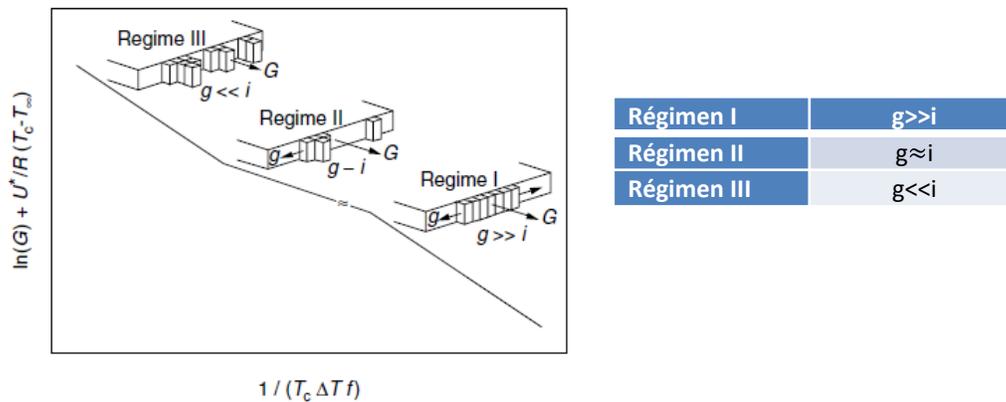


Figura 23. Análisis esquemático de los regímenes de la teoría de Lauritzen y Hoffman (L-H).

Por su parte, Tabatabaei y col. [56] investigaron la cristalización de mezclas de LCB-PP con diferentes PP lineales usando la ecuación de Avrami. Los resultados demostraron que una pequeña cantidad de ramificaciones de cadenas largas incrementa el número de núcleos, cristalinidad y velocidad de cristalización del polipropileno.

En el mismo sentido, Jinghua Tian, y col. [57] utilizaron por un lado, el modelo de Avrami para describir el proceso de cristalización de PP lineal y LCB-PP con diferentes niveles de ramificación y por otro, la teoría de Lauritzen-Hoffman para estudiar el efecto de las LCB sobre la velocidad de crecimiento del cristal, bajo condiciones isotérmicas. Los resultados demostraron que las ramificaciones de cadena larga funcionan como agentes nucleantes heterogéneos y aceleran el proceso de cristalización del PP.

Dentro de los estudios que involucran modificaciones estructurales puede citarse el de Jing Bai y col., [58] quienes investigaron los efectos de las ramificaciones de cadenas largas sobre la cinética de cristalización de poliácido láctico (PLA) y una serie de PLA ramificado. El análisis de los datos de DSC (mediante la ecuación de Avrami) indicaron que la cristalización de ambos sistemas tanto PLA linear como PLA ramificado, siguieron un crecimiento de cristal tridimensional. Además, el tiempo medio de cristalización se reduce con el incremento del grado de ramificación, encontrando que las tasas de velocidad de cristalización son mayores en LCB-PLA que en el PLA lineal.

2.3.4 Dinámica de cadena

El estudio de la topología de la cadena, el peso molecular y los entrelazamientos, sobre el proceso de cristalización [59,60] y la dinámica de la cadena polimérica en fundido, son temas que han tomado importancia en los últimos años.

En este sentido, el Modelo de Tubo descrito por Doi y Edwards [61], basado en el Modelo de Reptación de Gennes [62], describe de manera precisa la dinámica de cadena de un polímero, ya que las interacciones topológicas complejas entre las cadenas vecinas se modelan por un tubo ficticio alrededor de la cadena. De acuerdo a este modelo, la dinámica de cadena del polímero por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g), es muy compleja y puede presentar diferentes regímenes, los cuales dependen de la longitud y escalas de tiempo (Figura 24). El régimen 0 (a tiempos muy cortos, del orden de pico-segundos) involucra movimientos sub-segmentales, mientras que el régimen I, correspondiente a tiempos de nano-segundos, implica el comienzo de movimientos segmentales y puede ser descrito por el Modelo de Rouse [63]. En el Régimen II, la cadena empieza a sentir las restricciones impuestas por las cadenas vecinas y es

referido como “restricciones de Rouse”. En el régimen III (a tiempos de micro-segundos), la cadena se mueve a lo largo del tubo curvilíneo es conocido como “reptación” y finalmente, el régimen IV (a tiempos de segundos-días o décadas), la cadena se mueve libremente junto con las cadenas vecinas y es referido como “difusión libre” (Figura 24).

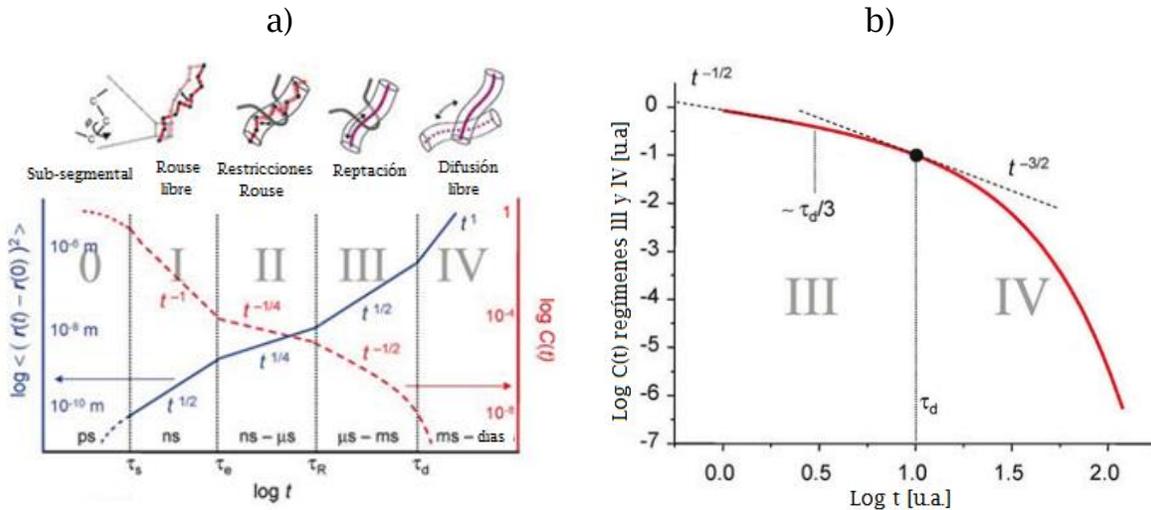


Figura 24. Esquema que representa a) Desplazamiento cuadrático medio segmental [61] y la función de auto-correlación orientacional $C(t)$ [63]. Tiempos de transición a los distintos Regímenes (τ_s) segmental, (τ_e) entrelazamiento, (τ_R) Rouse, (τ_d) desenredo. b) regímenes III y IV, donde las desviaciones desde $-1/2$ de la ley de la potencia empiezan en el Régimen III alrededor de $\tau_d/3$.

Los experimentos en resonancia magnética nuclear (RMN) pueden medir la dinámica segmental en términos de una función de auto-correlación orientacional (conocida por sus siglas en inglés como OACF) del segundo polinomio de Legendre $C(t) = C(t) = P_2(\cos \theta(t))P_2(\cos \theta(0))$ donde θ es la orientación segmental relativa a una dirección de referencia, siendo ésta, el campo magnético externo. Numerosas técnicas [64, 65] han sido utilizadas para determinar la dinámica de polímeros fundidos, ya que son muy sensibles a la anisotropía de las fluctuaciones de orientación segmentarias que provocan los entrelazamientos de las cadenas, lo cual se refleja en señales fuertes de RMN, debido a las interacciones residuales anisotrópicas

de spin [66]. La técnica RMN de múltiple coherencia cuántica (MQ) [67] es una herramienta útil para determinar la dinámica y estructura de cadena en polímeros entrecruzados y polímeros fundidos.

III. Justificación

Siendo el polipropileno (PP) uno de los polímeros termoplásticos más usados en la industria, existen limitantes para que éste sea usado en proceso de transformación como termoformado, película soplada y moldeo por sople donde los flujos elongacionales son dominantes, lo anterior se debe principalmente a la estructura molecular lineal que presenta. Un polímero en estado fundido, con endurecimiento por deformación (*strain hardening*) presenta un flujo elongacional más apropiado para estos procesos. Por otro lado, se ha demostrado que pueden alcanzarse altos valores de resistencia en fundido (HMS) con materiales que presentan ramificaciones largas. Esta limitante ha motivado muchas investigaciones y desarrollos tecnológicos, siendo el presente trabajo uno de ellos.

Existen varios caminos para la solución al problema, sin embargo la modificación química post-reactor mediante extrusión reactiva es la técnica más empleada para introducir ramificaciones largas al PP, usando a su vez sistemas que involucran peróxidos orgánicos y monómeros funcionales o extensores de cadena. Debido a su eficiencia, entre los extensores de cadena más utilizados destacan los del tipo acrilato. Así mismo, los iniciadores con funcionalidad mayor a uno han demostrado ser más eficientes en las reacciones de extensión de cadena así como en las reacciones de ramificación en comparación con los iniciadores monofuncionales, dando lugar a polímeros con mayores pesos moleculares inclusive a altas temperaturas de procesamiento.

En este trabajo se pretende evaluar dos diferentes iniciadores cíclicos multifuncionales, el diperóxido de pinacolona (DPP) y el triperóxido de dietilcetona (TPDEC), ambos sintetizados en nuestros laboratorios, los cuales si bien han demostrado ser capaces dar lugar a polímeros con altos

pesos moleculares como el caso del poliestireno (PSt), aún no han sido utilizados para PP. Estos iniciadores presentan la ventaja de ser más estables a altas temperaturas pudiendo presentar una descomposición total y/o secuencial dependiendo de la temperatura de procesamiento.

IV. Objetivos

4.1 *Objetivo general*

“Modificar estructuralmente al iPP a través de la introducción de ramificaciones en su cadena, mediante modificación en estado fundido empleando iniciadores cíclicos multifuncionales y extensores de cadena”.

4.2 *Objetivos particulares*

1. Estudiar el efecto de los peróxidos cíclicos multifuncionales TPDEC y DPP sobre las reacciones de escisión de cadena y ramificación del PP.
2. Estudiar el efecto de diferentes extensores de cadena y dos relaciones de concentración [E.C]/[iniciador cíclico] sobre la escisión de cadena (*β - scission*) y ramificación del PP.
3. Establecer la concentración óptima de extensor de cadena/iniciador.
4. Evidenciar la presencia de ramificaciones en los PP modificados.

V. Hipótesis

Teniendo en cuenta la vasta información disponible en lo que respecta a la ramificación del PP, así como de los diferentes sistemas peroxídicos empleados para su modificación, las hipótesis sobre las cuales se basa el presente proyecto son las siguientes:

- 1) Se sugiere que el empleo de iniciadores peroxídicos con más de un sitio activo provocará en la modificación del PP la formación de estructuras ramificadas.
- 2) Se propone que a través de una relación óptima extensor de cadena/iniciador multifuncional se obtendrán PP ramificados con viscosidad elongacional superior a la del polipropileno precursor.

VI. Materiales, técnicas y metodología experimental

La parte experimental del proyecto de investigación, se desarrolló en dos etapas. La primera etapa corresponde a estudios preliminares llevados a cabo en una cámara de mezclado, donde se involucran diferentes extensores de cadena (E.C) y la selección de éstos, usando el iniciador triperóxido de dietilcetona (TPDEC) y el diperóxido de pinacolona (DPP).

6.1 Diagrama de flujo experimental

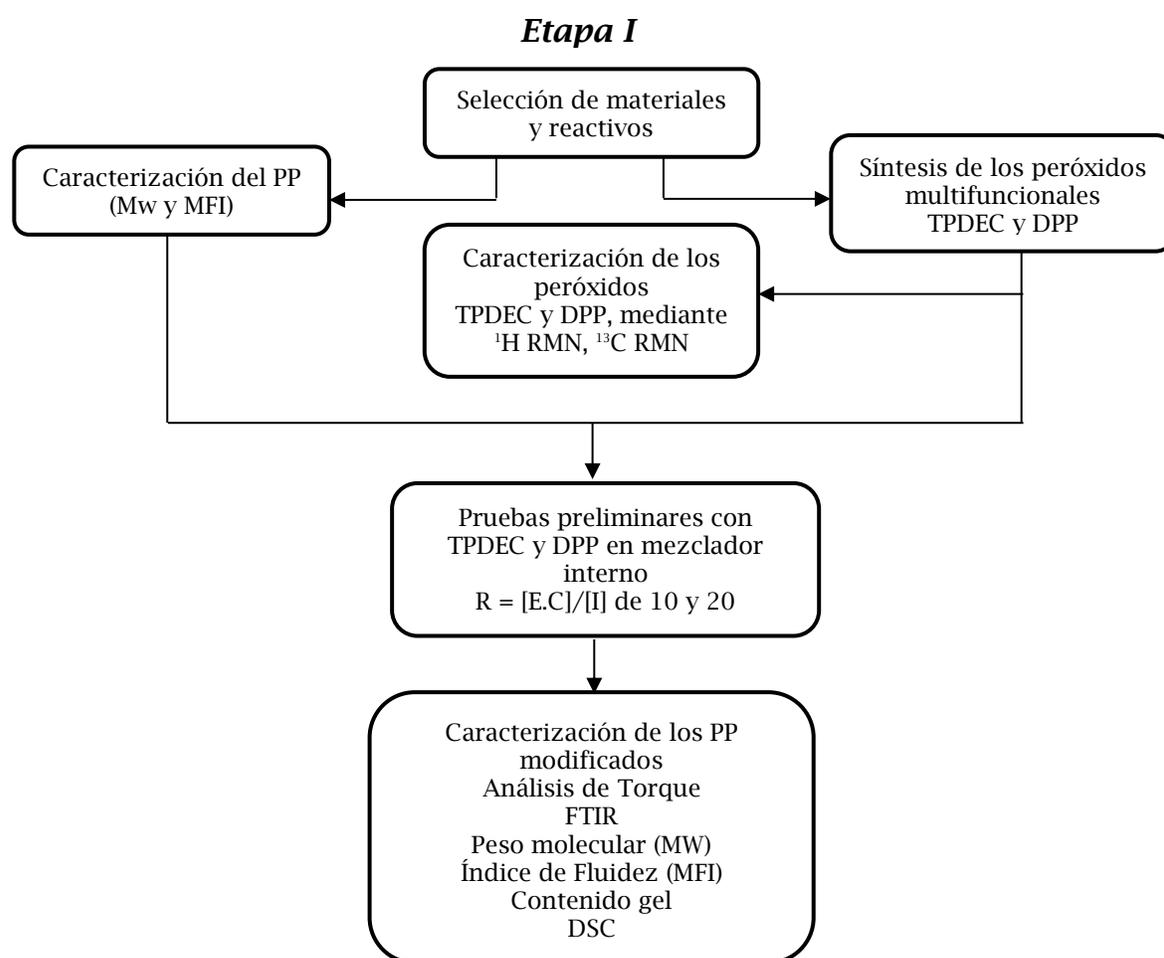


Figura 25. Diagrama de flujo, etapa I: Cámara de mezclado.

La segunda etapa contempló la obtención de los materiales en un extrusor doble husillo, usando la relación de concentración $[E.C]/[I]$ a la cual se obtuvo el objetivo en la primera etapa.

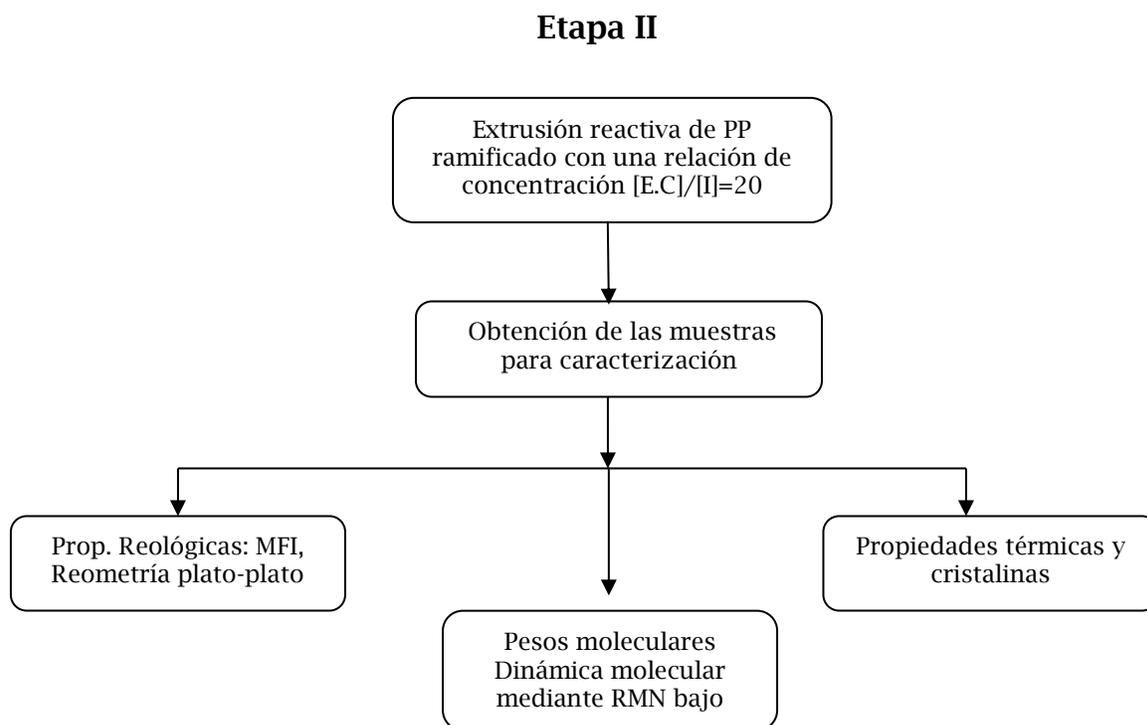


Figura 26. Diagrama de flujo, etapa II: Extrusor doble husillo.

6.2 Reactivos utilizados

6.2.1 Reactivos para la síntesis de los peróxidos cíclicos multifuncionales

- Éter de petróleo (Aldrich, grado reactivo 99 %),
- Acetona (Productos Químicos de Saltillo, grado industrial),
- Ácido sulfúrico (95-98 %, Baker, grado reactivo)
- Peróxido de hidrógeno (Baker, grado reactivo, 30 % y 50 %),
- Dietilcetona (98 %, Aldrich, grado reactivo),
- Sulfato de amonio (99 %, Aldrich, grado reactivo),
- Sulfato de sodio anhidro (99 %, Aldrich, grado reactivo),
- 3-metil-2-butanona, pinacolona (99 %, Fluka, grado reactivo)
- Cloroformo deuterado, (99.8 atom % D con 0.03 % (v/v) TMS, Aldrich)

6.2.2 Materia prima para la modificación del PP

- El polipropileno utilizado fue un polipropileno isotáctico (iPP) Ziegler-Natta de Valtec con un Mw de 311 g.mol⁻¹ y MFI: 7 g/10 min.
- Extensores de cadena de tipo acrilatos con diferente número de grupos etilenoxi por molécula (Figura 26) [trimetilolpropano triacrilato (TM), trimetilolpropano propoxilato triacrilato (MPT) y pentaeritritol tetraacrilato (PETA)], se adquirieron de Aldrich Co.

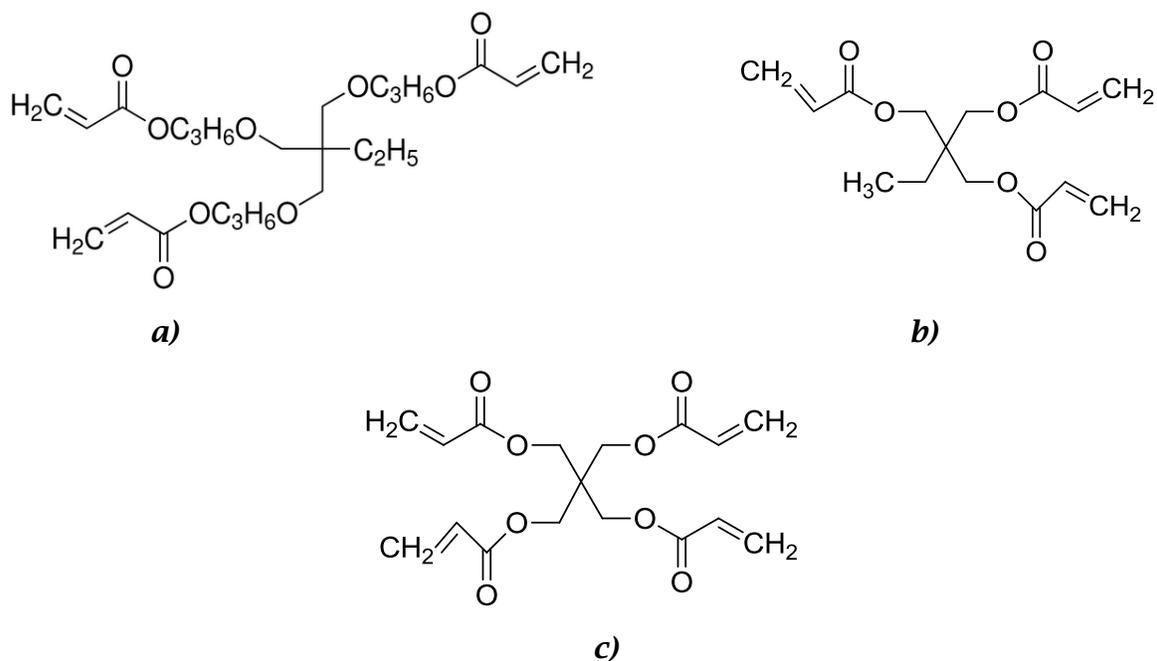


Figura 27. Extensores de cadena. a) Trimetilolpropano propoxilato triacrilato (MPT), b) trimetilolpropano triacrilato (TM) y c) pentaeritritol tetraacrilato (PETA).

6.3 Síntesis y caracterización de los peróxidos multifuncionales TPDEC y DPP

6.3.1 Síntesis del triperóxido del dietilcetona (TPDEC)

El TPDEC se sintetizó de acuerdo al procedimiento reportado por Eyler y col., [42]. En un matraz limpio y seco provisto de termómetro y embudo de adición, se agregaron 4.6 mL de peróxido de hidrógeno y 7.3 mL de ácido sulfúrico al 70 %, manteniendo la temperatura a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una vez homogénea la temperatura de reacción, se adicionaron 5.6 mL de dietilcetona manteniendo la temperatura de reacción por 3 horas. Posteriormente, se extrajo con éter de petróleo la fase orgánica y se lavó tres veces con una solución de sulfato de amonio saturada y dos veces con agua. El producto se secó con sulfato de sodio anhidro durante toda una noche y posteriormente, se filtró la solución, se extrajo el éter de petróleo mediante rota-evaporación y finalmente se cristalizó en metanol, obteniéndose un sólido blanco con un punto de fusión de $59\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un rendimiento del 70 %.

6.3.2 Síntesis del diperóxido de pinacolona (DPP)

El DPP se sintetizó de manera semejante de acuerdo al procedimiento reportado por Eyler y col. [42]. Para ello, en un Erlenmeyer se colocaron 14 g de H_2SO_4 al 70 % a una temperatura de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (8.7 mL, $\delta=1.84\text{ g/mL}$). Posteriormente, se agregaron 6 mL de pinacolona concentrada (48 mmoles) manteniendo agitación constante durante una hora. Después, se agregaron 5.7 mL de H_2O_2 al 30 % (56 mmoles). El precipitado blanco formado se filtró y se lavó con agua destilada. Posteriormente, se adicionó un pequeño volumen de acetona a fin de separar la fase orgánica y se colocó en un desecador. Finalmente, se recristalizó en metanol, obteniendo un rendimiento del 60 % y siendo el punto de fusión los cristales de $\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.4 Caracterización de los iniciadores TPDEC, DPP y resinas de PP

Con el propósito de verificar la obtención de los iniciadores deseados, el producto obtenido fue caracterizado mediante resonancia magnética de protón (^1H RMN) y de carbón (^{13}C RMN). El equipo utilizado fue un espectrómetro RMN marca JEOL Eclipse de 300 MHz usando como disolvente cloroformo-d a una temperatura de 60 °C. Los desplazamientos químicos se indican en partes por millón (ppm) respecto al trimetilsilano (TMS).

La Figura 28a muestra el espectro de ^1H RMN del TPDEC, donde se puede observar una señal a (δ ppm 0.92, t), correspondiente al desplazamiento de $-\text{CH}_3$, y dos señales en (δ ppm 1.47, m) y (δ ppm 0.1.81, m) pertenecientes al desplazamiento de $-\text{CH}_2-$. La Figura 28b muestra el espectro de ^{13}C RMN para el mismo iniciador, donde se observa el desplazamiento de $-\text{CH}_3$ a (δ ppm 8.3, s), a (δ ppm 22.68, s) el desplazamiento correspondiente a los grupos $-\text{CH}_2$ y finalmente, a (δ ppm 111.65, s) el desplazamiento correspondiente al grupo $-\text{CO}$. Las señales observadas corresponden efectivamente a la estructura del triperóxido de dietil cetona.

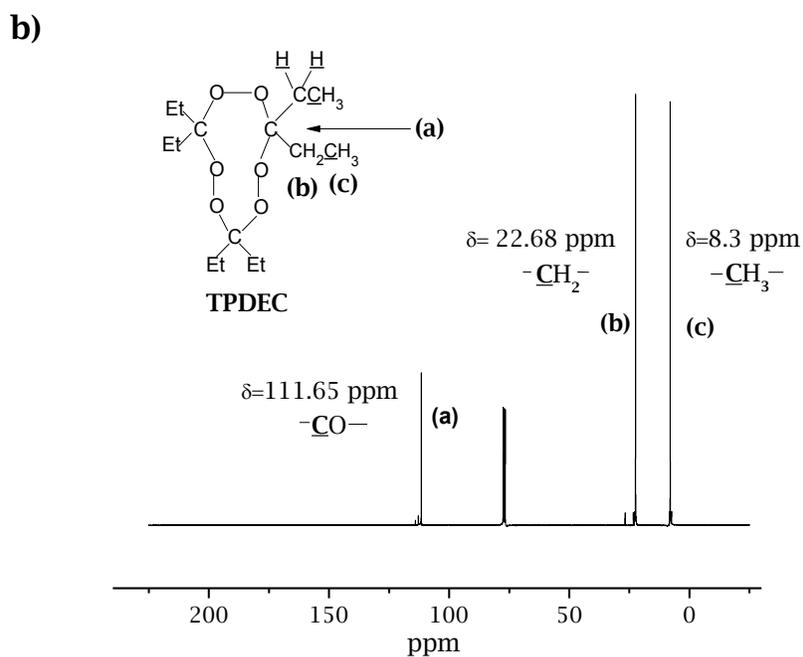
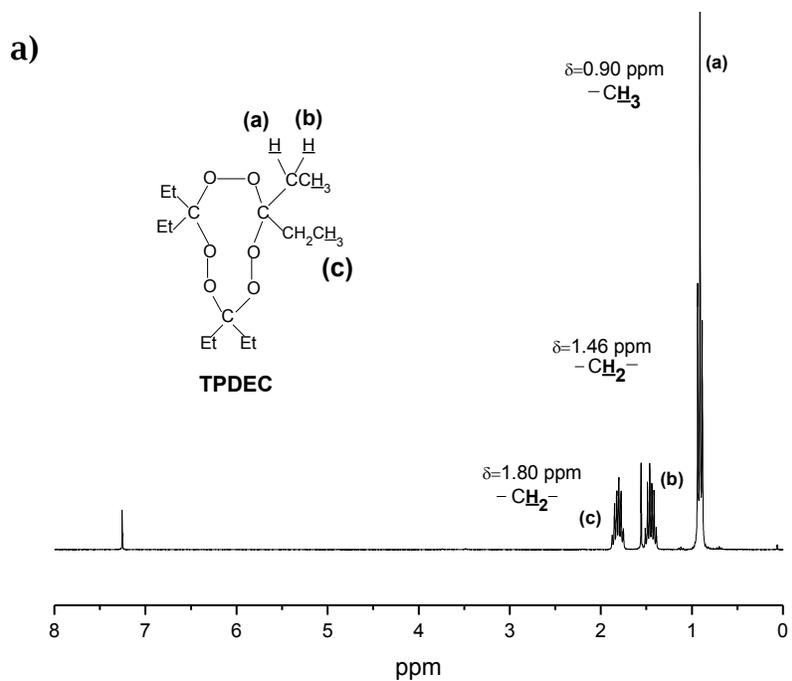
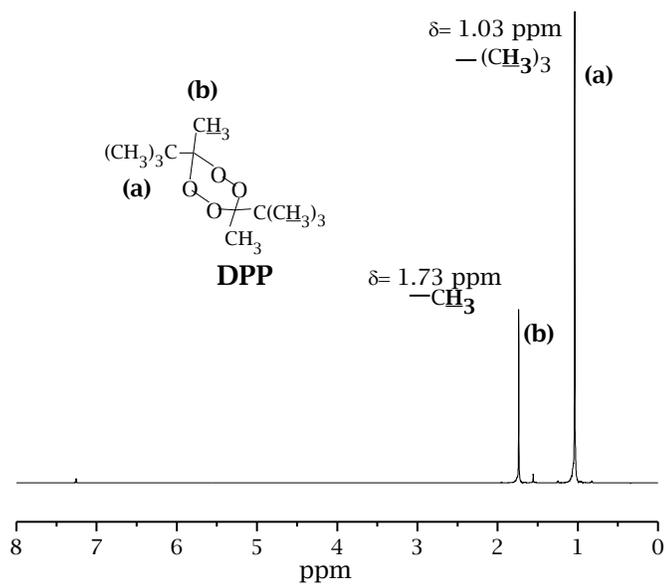


Figura 28. Espectro de RMN a) ¹H y b) ¹³C del Triperóxido de dietilcetona (TPDEC).

a)



b)

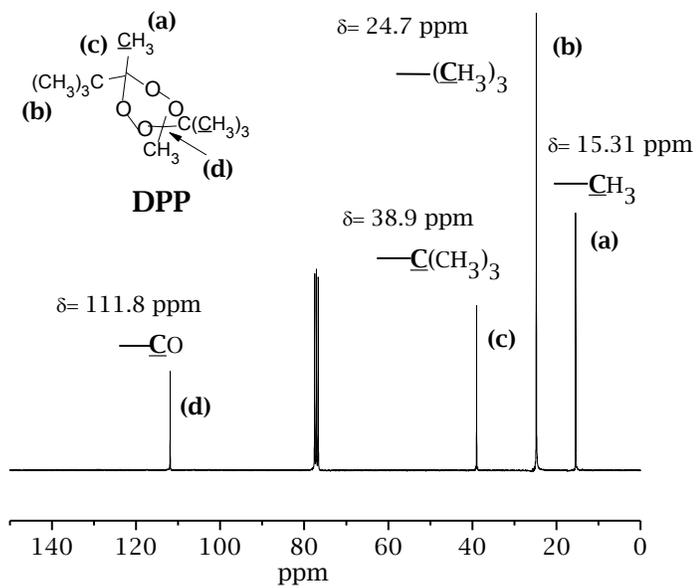


Figura 29. Espectro de RMN a) ^1H y b) ^{13}C del Diperóxido de dietilcetona (DPP).

Por otro lado, en el espectro de ^1H RMN del diperóxido de pinacolona (DPP) (Figura 29a), se aprecia una señal a ($\delta=1.73$, s) la cual corresponde al desplazamiento de $-\text{CH}_3$, y una señal intensa en (δ 1.02, s) asignada al desplazamiento $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ de la estructura. La Figura 29b muestra el espectro de ^{13}C RMN, donde se observa el desplazamiento de $-\text{CH}_3$, a (δ ppm 15.31, s), a (δ ppm 24.7, s) el desplazamiento del $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, una señal a (δ ppm 38.9, s) para el $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y finalmente, una señal a (δ ppm 111.8, s) correspondiente al desplazamiento de $-\text{CO}$. El análisis de las señales observadas en ambas figuras corrobora la estructura del iniciador cíclico multifuncional diperóxido de pinacolona.

En lo que respecta al polipropileno este fue caracterizado mediante cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) e índice de fluidez (MFI), lo anterior con el fin de establecer condiciones y estándares de medición para los materiales obtenidos de la modificación.

6.5 Modificación química en cámara de mezclado (Etapa I)

El equipo que se utilizó fue un mezclador tipo batch marca Brabender ATR, el cual consiste en dos rotores que operan girando en direcciones opuestas generando altos esfuerzos de corte. Durante la operación, la cámara permanece cerrada; la velocidad de los rotores y la temperatura se pueden controlar en modo automático o manual.

6.5.1 Modificación de polipropileno

Con el fin de establecer las condiciones y concentraciones óptimas, se realizó el primer grupo de sistemas a una temperatura de 180 °C y 60 rpm, usando rotores tipo roller. Los PP modificados fueron preparados con dos diferentes concentraciones de $[\text{E.C.}]/[\text{I}] = [0.25/0.025]$ y $[0.50/0.05]$ manteniendo la relación de $[\text{E.C.}]/[\text{I}]$ constante igual a 10 (Tabla 3). En todos

los casos, se alimentaron 42 g de PP a la cámara de mezclado, y luego de 6 min se agregó el E.C (ya sea MPT, TM o PETA). Transcurridos 2 min después de haber agregado el E.C, se adicionó el iniciador TPDEC. El tiempo total de mezclado fue de 30 min.

Una vez obtenido el material modificado, se desprendió de los rotores, y se cortaron segmentos pequeños mientras el material permanecía caliente, para luego ser triturados en un molino de cuchillas.

Tabla 3. Formulaciones de la modificación del PP con TPDEC.

<i>Sistema</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>[E.C] (% mol)</i>	<i>[TPDEC] (% mol)</i>	<i>R=[E.C]/[I]</i>
PP procesado	PP			
PP/TPDEC	T-PP 1		0.025	
PP/TPDEC	T-PP 2		0.050	
PP/Trimetilolpropano propoxilado triacrilato /TPDEC	T-MPT 10.1 T-MPT 10.2	0.25 0.50	0.025 0.050	10 10
PP/Trimetilolpropano triacrilato/TPDEC	T-TM 10.1 T-TM 10.2	0.25 0.50	0.025 0.050	10 10
PP/Pentaeritritol Tetraacrilato/TPDEC	T-PETA 10.1 T-PETA 10.2	0.25 0.50	0.025 0.050	10 10

T= Iniciador utilizado: TPDEC; MPT, TM o PETA= Extensor de cadena; 10= Relación [E.C]/[I], 1= Baja concentración: [0.25/0.025]; 2= Alta concentración [0.50/0.050].

El segundo grupo de sistemas modificados fue realizado con las condiciones de temperatura y velocidad de rotores utilizados en el primer grupo modificado. El tiempo de modificación fue reducido a 15 min.

La modificación se llevó a cabo utilizando los E.C TM y PETA y el iniciador diperoxido de pinacolona (DPP), a una relación de concentración molar $[E.C/I]=[1]/[0.05]$ igual a 20 (Tabla 4).

Tabla 4. Formulaciones de la modificación del PP con DPP.

<i>Sistema</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>[E.C] (% mol)</i>	<i>[DPP] (% mol)</i>	<i>[E.C]/[I]</i>
PP procesado	PP			
PP/DPP	D-PP 2.1		0.05	
PP/Trimetilolpropano triacrilato/DPP	D-TM 20.1	1	0.05	20
PP/Pentaeritritol Tetraacrilato/DPP	D-PETA 20.1	1	0.05	20

6.5.2 Caracterización de los PP modificados

6.5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Todos los PP modificados, fueron analizados para corroborar la presencia de los E.C en la cadena principal del PP, para lo cual se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo 710/FTIR Magna 500 Nicolet, usando el aditamento ATR Marca PIKE Technologies, el cual consta de un cristal de Germanio. Las mediciones se realizaron a una resolución de 4 cm^{-1} y 50 barridos. Cabe mencionar que los espectros se realizaron después de purificar los PP con el fin de eliminar los restos de E.C sin reaccionar y probables productos que surgen de la homopolimerización de los E.C.

6.5.2.2 Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)

Los PP modificados con el iniciador TPDEC, fueron caracterizados por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) y se utilizó un GPCV200 Alliance Waters con índice de refracción como detector, mientras que los PP modificados con DPP fueron evaluados con un detector de dispersión de luz multiangular (SEC-MALS) con triple detector. En todas las determinaciones se utilizó 1,2,4-Triclorobenceno grado HPLC como solvente a temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.5.2.3 Contenido gel

Se realizaron mediciones de contenido gel, a fin de evaluar el efecto de la relación E.C/Iniciador de los diferentes sistemas sobre el grado de

entrecruzamiento. Para ello, se colocaron 0.3 g de PP modificado, en cartuchos de malla 250 en el primer caso, y celulosa en las segundas mediciones. Ambos cartuchos fueron secados previamente en una estufa hasta peso constante, de acuerdo a la norma D 2765-01. Se utilizó xileno como solvente a una temperatura de 125 °C. El tiempo de extracción fue de 24 horas, posteriormente fueron colocados en una estufa de vacío a 60 °C para evaporar todo el disolvente hasta peso constante. El contenido gel fue determinado por gravimetría.

6.5.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un método de análisis basado en los cambios o variación entálpica, y da evidencia de los puntos de fusión y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción o determinación de otras transiciones de primer o segundo orden. En el presente estudio se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC 2920 TA Instruments para determinar específicamente las transiciones térmicas de fusión (T_m), cristalización (T_c) y entalpías de fusión en todos los PP modificados. Los análisis se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en flujo de N_2 .

6.5.2.5 Estudios de cristalización

Para verificar los resultados obtenidos mediante la determinación y análisis de las temperaturas T_c y T_m por DSC, se realizaron estudios de cristalización isotérmica en los sistemas PP, D-PP 2.1 y el sistema modificado D-TM 20.1. Estas evaluaciones se llevaron a cabo en la Universidad de Simón Bolívar, Venezuela bajo la dirección del Dr. Alejandro Muller.

Las cristalizaciones isotérmicas fueron llevadas a cabo en un Calorímetro Diferencial de Barrido marca Perkin Elmer, empleando nitrógeno de ultra-

alta pureza como atmósfera inerte y calibrando con muestras estándar de indio y estaño. Las cristalizaciones isotérmicas se realizaron de acuerdo al protocolo establecido y recomendado por Lorenzo y col. [68], y los procedimientos llevados a cabo se presentan a continuación:

Determinación de T_c mínima

Para la determinación de la T_c mínima se debe proceder a una serie de pasos para determinar un intervalo en donde se ubica la T_c mínima, hasta la determinación de la misma. El programa diseñado consta del ensayo de varias temperaturas de cristalización, a continuación, se presenta el programa para tres T_c distintas.

1. Calentamiento de 0 a 190 °C a 20 °C/min
2. Borrado de historia térmica a 190 °C durante 3 minutos.
3. Enfriamiento de 0 °C a T_{c1} a 190 °C/min
4. Calentamiento de T_{c1} a 190 °C a 20 °C/min.
5. Borrado de historia térmica a 190 °C por 3 minutos.
6. Enfriamiento de 190°C a T_{c2} a 60°C/min.
7. Calentamiento de T_{c2} a 190 °C a 20 °C/min.
8. Borrado de historia térmica a 190°C por 3 minutos.
9. Enfriamiento de 190 °C a T_{c3} a 60 °C/min.
10. Calentamiento de T_{c3} a 190 °C a 20 °C/min.
11. Borrado de historia térmica del material a 190 °C durante 3 minutos.

Las tres T_c elegidas tratan de abarcar un intervalo, de manera tal que después de un primer ensayo, se pueda proceder a disminuir dicho intervalo con el fin de obtener la T_c mínima, la cual es fundamental para proceder con los estudios de cristalización.

Cristalización isotérmica

1. Borrado de historia térmica a 190 °C durante 3 minutos.
2. Enfriamiento de 190 °C a T_c a 60 °C/min.
3. Paso isotérmico a T_c durante un tiempo igual al tiempo en el que se alcanza el pico de cristalización multiplicado por un factor de 3.
4. Calentamiento de T_c a 190 °C a 20 °C/min

Los 4 pasos presentados representan el estudio de una temperatura isotérmica. Las siguientes temperaturas se escogen para que sean mayores a la T_c empleada inicialmente. En la mayoría de los casos se ensayaron un total de 8 temperaturas isotérmicas con variaciones de 2 °C entre ellas.

Para representar la cinética de cristalización de los sistemas, se utilizó la ecuación de Avrami y la Teoría de Lauritzen y Hoffman.

6.5.2.6 Difracción de rayos-X de ángulo amplio (WAXD)

Esta técnica se utiliza para determinar la estructura de un material, ya que se puede conocer la posición que adoptan los átomos, iones o moléculas que lo forman y por lo tanto, se puede determinar tanto propiedades físicas como químicas.

Para la identificación de los patrones cristalinos de los PP modificados, se utilizó un difractómetro de Rayos X Simens modelo D-5000 con un generador de radiación de CuK con filtro de Ni. Los difractogramas se corrieron en 2θ de 5 a 35 con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 35 kV. El porcentaje de cristalinidad (% Xc) se determinó por diferencia de áreas en los difractogramas.

6.5.2.7 Análisis de índice de fluidez (MFI)

El índice de fluidez es una prueba reológica básica para conocer la fluidez de un polímero. En esta prueba se calcula el peso de polímero que fluye a través de un orificio de un dado capilar durante 10 min. Todos los PP modificados fueron evaluados mediante esta prueba usando un plastómetro Dynisco y siguiendo el procedimiento recomendado en la norma ASTM D 1238 [Norma ASTM D-1238] a una $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ y peso de 2.16 kg.

6.5.2.8 Pruebas reológicas oscilatorias

Los experimentos dinámicos u oscilatorios son de gran importancia ya que permiten caracterizar las propiedades viscoelásticas del material. Así mismo, se puede obtener información relacionada con la estructura del material por la baja deformación y velocidades de corte que se usan. Para la evaluación de los PP modificados se utilizó un reómetro modular y compacto de oscilación modelo Physica MCR301 marca Anton Paar para evaluar el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y la viscosidad compleja (η^*). El rango de frecuencia analizado fue de 0.05-200 rad/s y la temperatura fue de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. El porcentaje de deformación fue mantenido a 1 % en todas las muestras para garantizar la zona viscoelástica lineal.

6.6 Extrusión reactiva de PP ramificado (LCB-PP) (Etapa II)

De la etapa I fueron seleccionados los sistemas que mostraron resultados acorde al objetivo buscado (Tabla 5). La extrusión de los PP se llevó a cabo en un extrusor doble husillo co-rotatorio $L/D = 40$ marca Thermo Scientific modelo Prisma TSE 24 MC. El flujo de alimentación fue de 2.4 kg/h y la velocidad de husillo utilizada fue de 60 rpm. El perfil de temperaturas fue de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la primera zona mientras que en las nueve zonas restantes la temperatura se mantuvo a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. El tiempo total de

reacción fue de 4 min. El PP extruido se hizo pasar a través de un baño de agua fría para ser peletizado y facilitar su manipulación en las etapas subsecuentes.

Tabla 5. Formulaciones utilizadas en extrusión reactiva para LCB-PP.

<i>Sistemas</i>	<i>Código</i>	<i>[E.C] % mol</i>	<i>[DPP] % mol</i>	<i>R=[E.C]/[I]</i>
PP	PP	-	-	-
PP/DPP	D-PP	-	[0.05]	-
PP/TM/DPP	D-TM-PP	[1]	[0.05]	20
PP/PETA/DPP	D-PETA-PP	[1]	[0.05]	20

6.6.1 Caracterización de los PP ramificado

Los PP ramificados (LCB-PP) se caracterizaron mediante FTIR, SEC-MALS, DSC y reometrías plato- plato.

6.6.1.1 Pruebas reológicas: viscosidad extensional

Las muestras PP, D-PP, D-TM-PP y D-PETA-PP fueron caracterizadas por reología elongacional utilizando un reómetro AR-G2 de *TA Instruments* con un suplemento para viscosidad extensional SER2-G de *Xpansion Instruments*. Las mediciones se realizaron a 180 °C a velocidades de deformación 0.01, 0.05 y 0.1 s⁻¹. Para la realización de estas pruebas reológicas, se trabajó en colaboración con el Dr. Vallés de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) en Bahía Blanca, Argentina.

6.6.1.2 Dinámica de cadena

Las mediciones de RMN-MQ se realizaron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear T Bruker minispec mq20 RMN de bajo campo, (Frecuencia 19.9 MHz, 90° y 180°, pulsos de longitud; 3.0 μs y 6 μs, respectivamente). El control de la temperatura fue mediante el uso de un controlador BVT3000 el cual funciona con aire caliente. Para las mediciones en este equipo, se colocaron 0.24 g de los PP en tubos vidrio de 8 mm de

diámetro, los cuales se sellaron a vacío para evitar la degradación ocasionada por el O₂.

Las pruebas de dinámica de cadena fueron realizadas en colaboración con el Dr. Juan López Valentín, integrante del Grupo de Elastómeros en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), en Madrid, España.

VII. Resultados y Discusión

Etapa I

7.1 Triperóxido de dietil cetona (TPDEC) y extensores de cadena MTP, TM y PETA

7.1.1 Análisis de torque en PP modificados

En la Figura 30 se presentan los plastogramas del primer conjunto de PP modificados usando TPDEC como iniciador. La relación de concentración molar extensor de cadena/iniciador ($R=[E.C/I]$) fue igual a 10. En el primer caso (Figura 30a), en presencia de una concentración menor $[E.C/I]$ (0.25/0.025), se observa que para el PP la curva de torque se mantiene estable sin variaciones significativas durante toda la reacción; mientras que en T-TM 10.1 y T-PETA 10.1, se presenta un comportamiento similar al PP, incluso después de la adición del iniciador TPDEC (8 min), como consecuencia probablemente de que la concentración de radicales libres generada por el iniciador, fue estabilizada por el E.C evitando que ocurra un mayor rompimiento de cadenas en el PP. Caso contrario, en T-MPT 10.1, el torque decrece gradualmente después de la incorporación del TPDEC evidenciando que no se ha podido neutralizar y/o estabilizar todos los radicales libres generados [69].

Por otro lado, la estabilidad y ausencia de un máximo en los plastogramas podría deberse a la presencia simultánea de reacciones de extensión y escisión de cadena durante la reacción de modificación del PP, a través del crecimiento de las cadenas más pequeñas y la fragmentación de cadenas de mayor tamaño, respectivamente. Sin embargo, en la mayoría de los casos, las reacciones de crecimiento de cadena pueden minimizarse en presencia de altas concentraciones de radicales libres, predominando las reacciones de escisión de cadenas [70].

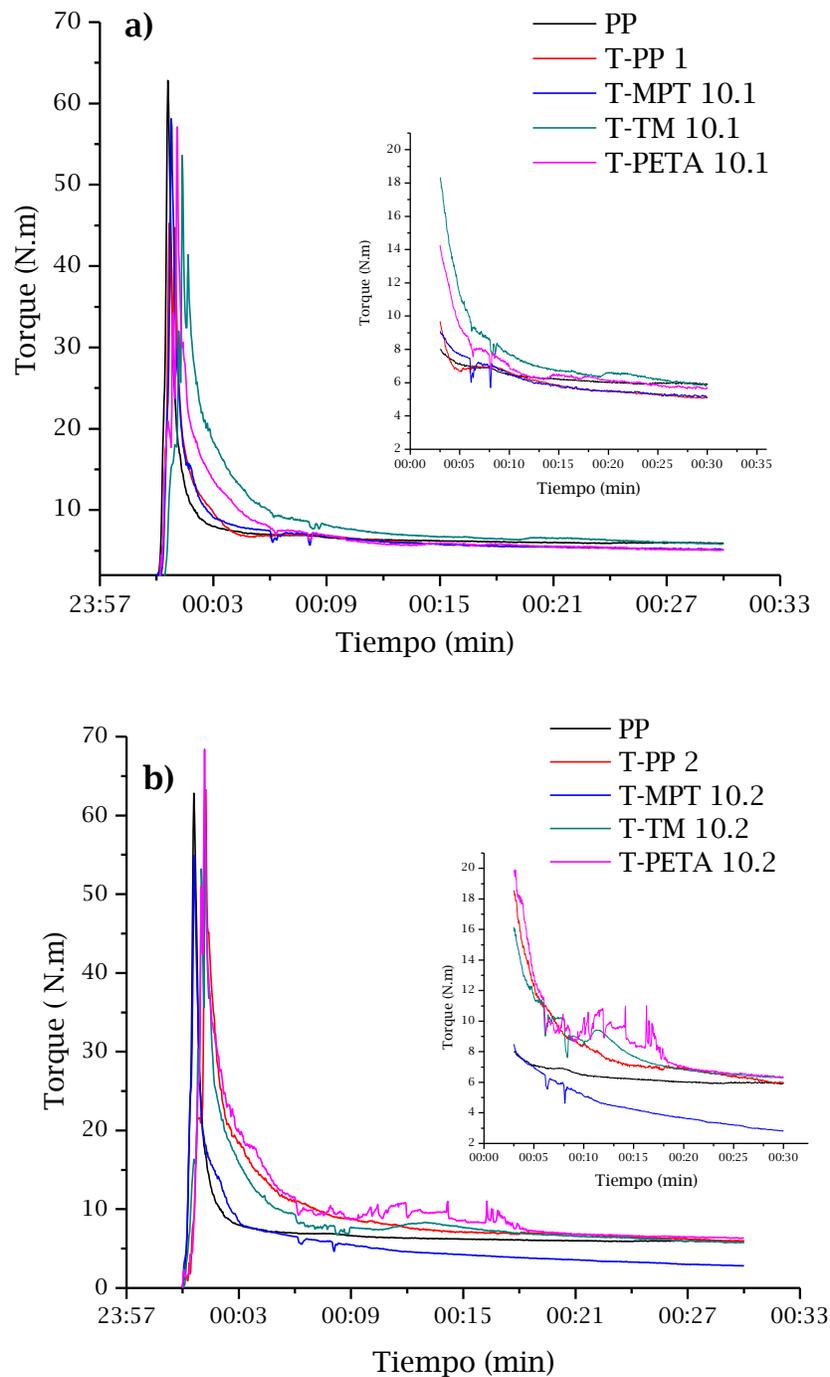


Figura 30. Plastogramas de PP modificados con $R=10$ [E.C/I]. a) $R= 0.25/0.025$ y b) $R= 0.5/0.05$.

De la Figura 30 b se observa que con el incremento en la concentración de E.C e iniciador, se reduce el torque en el sistema T-PP 2, de manera similar

al comportamiento de los sistemas con menor concentración de [E.C/I]. En el caso de T-TM 10.2, y T-PETA 10.2 se produce un máximo en la señal del torque una vez adicionado el TPDEC. Dicho comportamiento sugiere que durante la reacción tienen lugar las reacciones de injerto y/o ramificación. La determinación de geles en las muestras analizadas fue nulo; por lo que el aumento en las curvas de torque se asocia a un aumento en la viscosidad, como consecuencia de las reacciones de injerto y/o ramificación de las cadenas de PP. Tal conducta se asemeja a lo observado por Jinghua Tian y col. [43] en la modificación del PP con 2,5-dimetil, 2,5(t-butilperoxi) hexano y pentaeritritol tetracrilato como E.C de ramificación.

Respecto al comportamiento del sistema T-MPT 10.2, se observa que el decremento en la curva es más pronunciado que el T-PP2, lo cual podría deberse a que el E.C MPT, reacciona con el PP estabilizando el macroradical y posteriormente con una cadena de PP, generando nuevamente un macroradical provocando así la escisión de cadena, o bien la homopolimerización del MPT, reduciendo con esto el número de moléculas para estabilizar al macroradical de PP y dando lugar al fraccionamiento de la cadena polimérica.

7.1.2 Caracterización química por FTIR

En las Figuras 31a y 31b se presentan los espectros del PP con los sistemas de PP modificados a las dos concentraciones de [E.C/I] utilizadas. En los espectros de ambas figuras, se observan las bandas típicas del PP en 1370 y 1451 cm^{-1} las cuales son características de la flexión simétrica y asimétrica de metileno y metilo, respectivamente. Así mismo, en los espectros de los PP modificados se evidencian bandas en la región de 1732-1736 cm^{-1} , las cuales se han relacionado a la vibración de estiramiento de los grupos carbonilo del éster. Estos resultados indican que los E.C han sido incorporados a la cadena del PP durante la reacción, debido a las

reacciones tanto de extensión de cadena como ramificación. La intensidad de las bandas puede ser atribuida a que un mayor número de moléculas de los E.C favorecieron la reacción de injerto [71, 72].

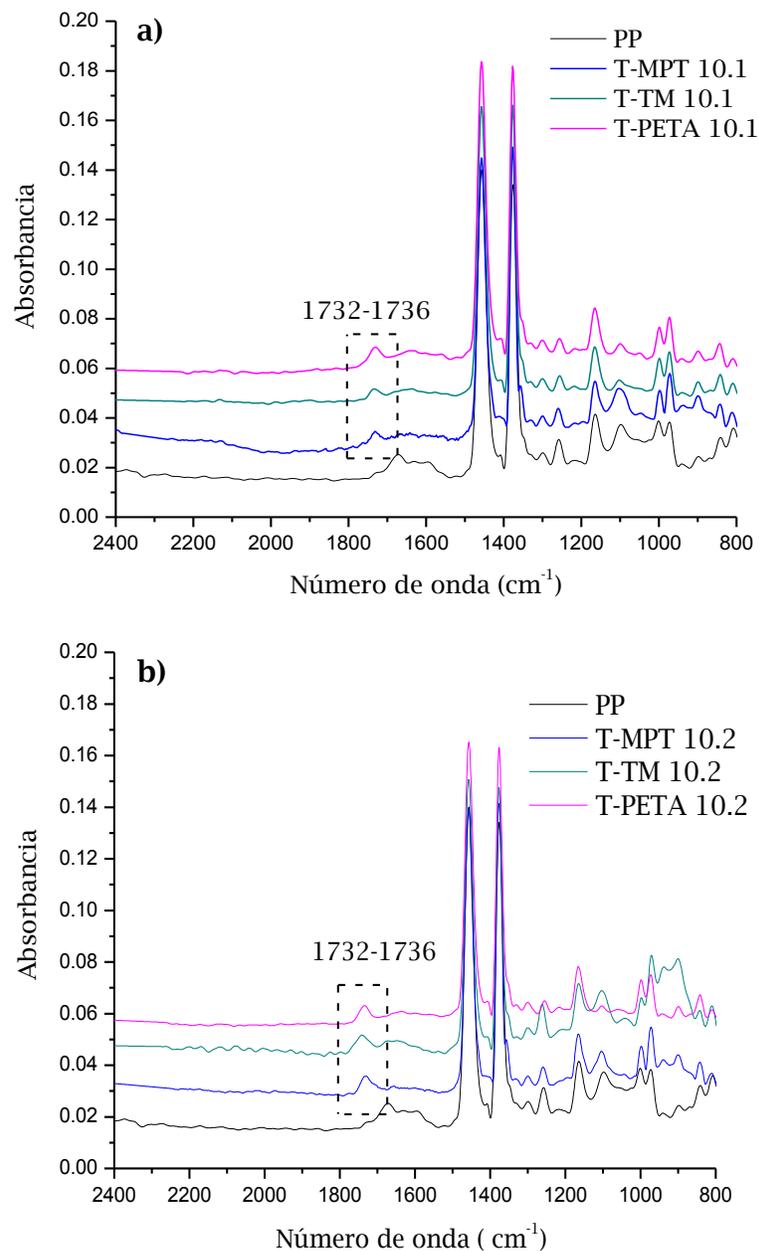


Figura 31. Espectros de infrarrojo a) PP, T-MPT 10.1, T-TM 10.1 y T-PETA 10.1; b) PP, T-MPT 10.2, T-TM 10.2 y T-PETA 10.2.

7.1.3 Efecto de la concentración [E.C/I] sobre el MFI y el Mw

Para conocer el efecto de la concentración [E.C/I] en los PP modificados, se evaluaron el MFI y el peso molecular promedio, mediante SEC con índice de refracción como detector (Tabla 6).

Tabla 6. MFI y Mw del PP y los PP modificados con TPDEC.

<i>Sistema</i>	<i>[E.C] % mol</i>	<i>TPDEC % mol</i>	<i>MFI (g/10min)</i>	<i>Mw (Kg/mol)</i>	<i>Mn (Kg/mol)</i>	<i>IPD</i>
PP	-		7.31	223	54	4.14
T-PP 1	-		7.42	210	56	3.74
T-PP 2	-	0.050	15.28	206	32	4.16
T-MPT 10.1	0.25	0.025	15.26	217	52	4.20
T-MPT 10.2	0.50	0.050	31.33	181	63	2.88
T-TM 10.1	0.25	0.025	12.53	215	54	3.96
T-TM 10.2	0.50	0.050	9.89	289	71	4.06
T-PETA 10.1	0.25	0.025	8.71	235	88	2.65
T-PETA 10.2	0.50	0.050	9.74	259	80	3.24

En lo que respecta al PP con iniciador (T-PP1), se observa un incremento en los valores de MFI, respecto al PP y este incremento es mayor a medida que aumenta la concentración de iniciador. Este incremento va acompañado con el correspondiente decremento en Mw para T-PP 1, así como para la mayoría de los PP modificados.

El mismo comportamiento se presenta en el segundo grupo, con concentraciones de [E.C/I] mayores, atribuyéndose fundamentalmente a la escisión de cadena que sufren las cadenas poliméricas en presencia de los radicales producidos por el iniciador el cual, a la temperatura de trabajo, se disocia mediante un mecanismo de descomposición total, produciendo seis radicales libres por molécula de iniciador. Así mismo, no debe descartarse la escisión de cadenas producida por el O₂ en el medio de reacción la cual contribuye de manera significativa a la disminución de los Mw, de acuerdo a lo reportado por Berzin F. y col. [28].

De manera particular, para el sistema en el que se usó MPT como E.C, se obtienen los valores más altos de MFI, independientemente de las concentraciones de [E.C/I] evaluados. Además, se aprecia una disminución pronunciada en el Mw con el incremento de la concentración de [E.C/I]. Esto puede asociarse directamente con la estructura molecular del E.C el cual, debido a la presencia de tres grupos propoxilatos $-[O(CH_2)]_3$ junto a los grupos éster de la función acrilato, provocan una mayor estabilización por deslocalización electrónica en el radical generado, disminuyendo así la reactividad de los sitios capaces de injertarse con otros macroradicales del PP, restringiendo la generación de ramificaciones o extensión de la cadena; comportamiento contrario a lo reportado por Sartomer [73].

Por su parte, los sistemas T-TM presentan comportamientos interesantes donde, contrariamente a lo observado en T-MPT, un aumento en las concentraciones de [E.C/I] provoca aumentos en el Mw y una disminución en los valores de MFI, como consecuencia de la generación de reacciones de extensión de cadena y/o ramificación. Dado que la presencia de geles fue nula, la existencia de ramificaciones que modifiquen el volumen hidrodinámico de la molécula es más viable. Si se comparan los MFI de los T-TM respecto al PP, se observan aumentos aun cuando los Mw son mayores en T-TM 10.2 (Tabla 6), lo cual puede atribuirse a reacciones de escisión y ramificación de cadena, donde las especies de menor peso molecular pueden fungir como lubricantes, resultando así en un aumento en el MFI [40, 74].

En lo que se refiere a los sistemas T-PETA se observa un incremento en Mw, de manera semejante a los sistemas con TM, pero con la mayor concentración de [E.C/I], los cambios producidos respecto al PP son menores que con TM. Dada la tetrafuncionalidad de este E.C, pudiera pensarse entonces en una mayor densidad de entrecruzamientos debido a

una mayor capacidad de injerto por parte del E.C, con una menor proporción de reacciones de escisión de cadena, lo cual se ve reflejado en un valor menor de polidispersidad [39,75].

Respecto al análisis de la distribución de pesos moleculares (DMW), a menor concentración [E.C/I] (Figura 32), no fueron observados cambios considerables, solo en el sistema T-PETA 10.1 se observó un pequeño desplazamiento hacia pesos moleculares mayores respecto al resto de los PP modificados.

Por otro lado, en la Figura 33 se muestra la DMW de los sistemas con mayor concentración [E.C/I]. El T-PP2 presenta desplazamiento hacia bajos Mw, como consecuencia de la escisión de cadena, siendo más evidente este evento en el sistema T-MPT 10.2. Por otro lado, los sistemas T-TM 10.2 y T-PETA 10.2, evidenciaron desplazamientos hacia pesos moleculares mayores, lo cual confirma los resultados de los plastogramas obtenidos durante la modificación.

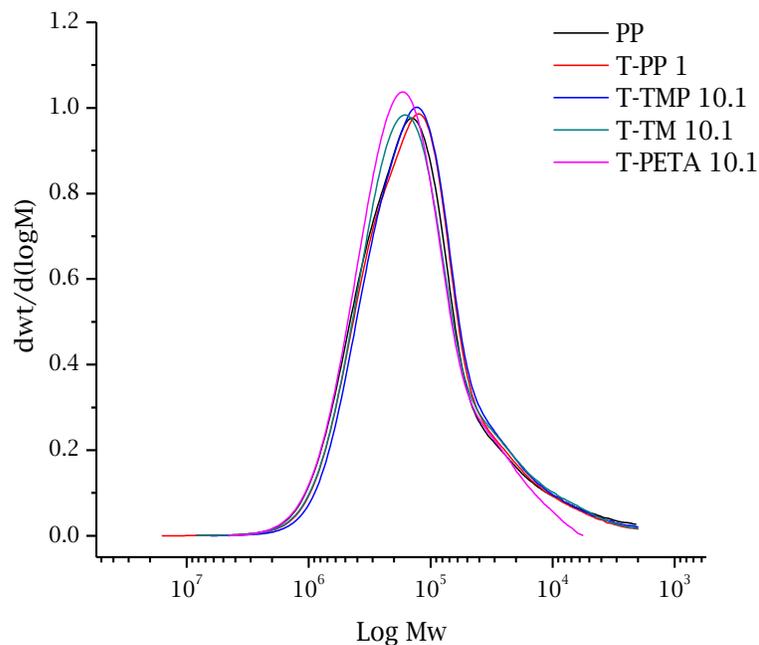


Figura 32. Distribución de pesos moleculares: PP, T-MPT 10.1, T-TM 10.1 y T-PETA 10.1.

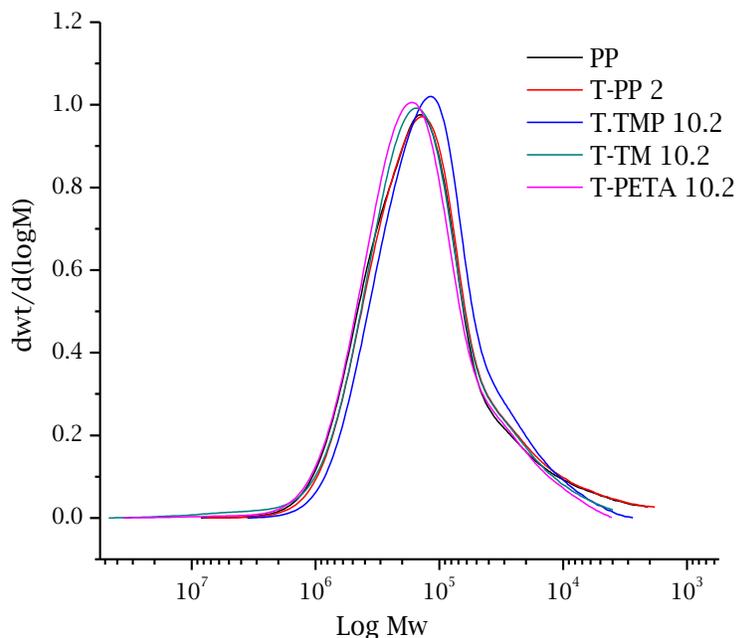


Figura 33. Distribución de pesos moleculares: PP, T-MPT 10.2, T-TM 10.2 y T-PETA 10.2.

7.1.4 Propiedades Térmicas

En la Tabla 7 se muestran los resultados de las propiedades térmicas para el PP y los PP modificados con los tres E.C.

Tabla 7. Propiedades térmicas de los PP virgen y modificados con MPT, TM y PETA.

<i>Sistema</i>	<i>T_m</i> (°C)	<i>T_c</i> (°C)	ΔH_m (J/g)	<i>X_c</i> (%)
PP	165.3	117.2	105.6	50.5
T-PP 1	163.33	115.45	108.4	51.8
T-PP 2	163.61	112.18	110.3	52.7
T-MPT 10.1	163.13	114.30	103.0	49.2
T-MPT 10.2	163.86	116.64	114.3	54.6
T-TM 10.1	164.74	111.66	107.7	51.5
T-TM 10.2	165.39	126.38	120.1	57.4
T-PETA 10.1	164.51	115.61	101.7	48.6
T-PETA 10.2	165.06	124.72	127.3	60.9

7.1.4.1 Efecto sobre la temperatura de fusión (T_m)

En lo que concierne a la temperatura de fusión (T_m) se observa en Tabla 7, que para T-MPT 10.1 y T-MPT 10.2 la T_m fue similar a los sistemas T-PP1. Estos resultados pueden relacionarse con el comportamiento

descrito anteriormente para estos sistemas, donde se evidenció el injerto del MPT en el PP, pero con mayor número de cadenas de bajo peso molecular, debido a las reacciones de escisión de cadenas. Por otro lado, en los sistemas modificados con TM y PETA no se obtuvieron cambios importantes en la T_m respecto al PP.

Para corroborar lo descrito anteriormente se analizó la Figura 34, la cual muestra los termogramas obtenidos por DSC de los PP modificados. En la Figura 34a, R igual $[E.C/I]=(0.25/0.025)$, se observa que las temperaturas de fusión (T_m) de los tres sistemas aparecen en el mismo intervalo de temperatura que el correspondiente a PP y T-PP 1. Sin embargo, la endoterma de T-TM 10.1 es más pequeña y extensa como consecuencia de la introducción de defectos de cadena e irregularidades en la cadena del PP [49]. La Figura 34b por su parte, pone de manifiesto que al aumentar la concentración tanto de iniciador como de E.C, las endotermas de T-TM 10.2 y T-PETA 10.2 son similares en intensidad, pero más extensas (anchas) que la correspondiente al PP y a aquellas obtenidas a bajas concentraciones de iniciador y E.C (Figura 34 a). Estas modificaciones en las endotermas han sido atribuidas a la presencia de ramificaciones en la cadena principal del PP. En lo que respecta a la endoterma de T-PP 2, ésta presenta una menor intensidad que la del PP y se observa un pequeño hombro cerca de 147 °C; lo cual puede asociarse a la coexistencia de las formas cristalinas β y α del PP [76].

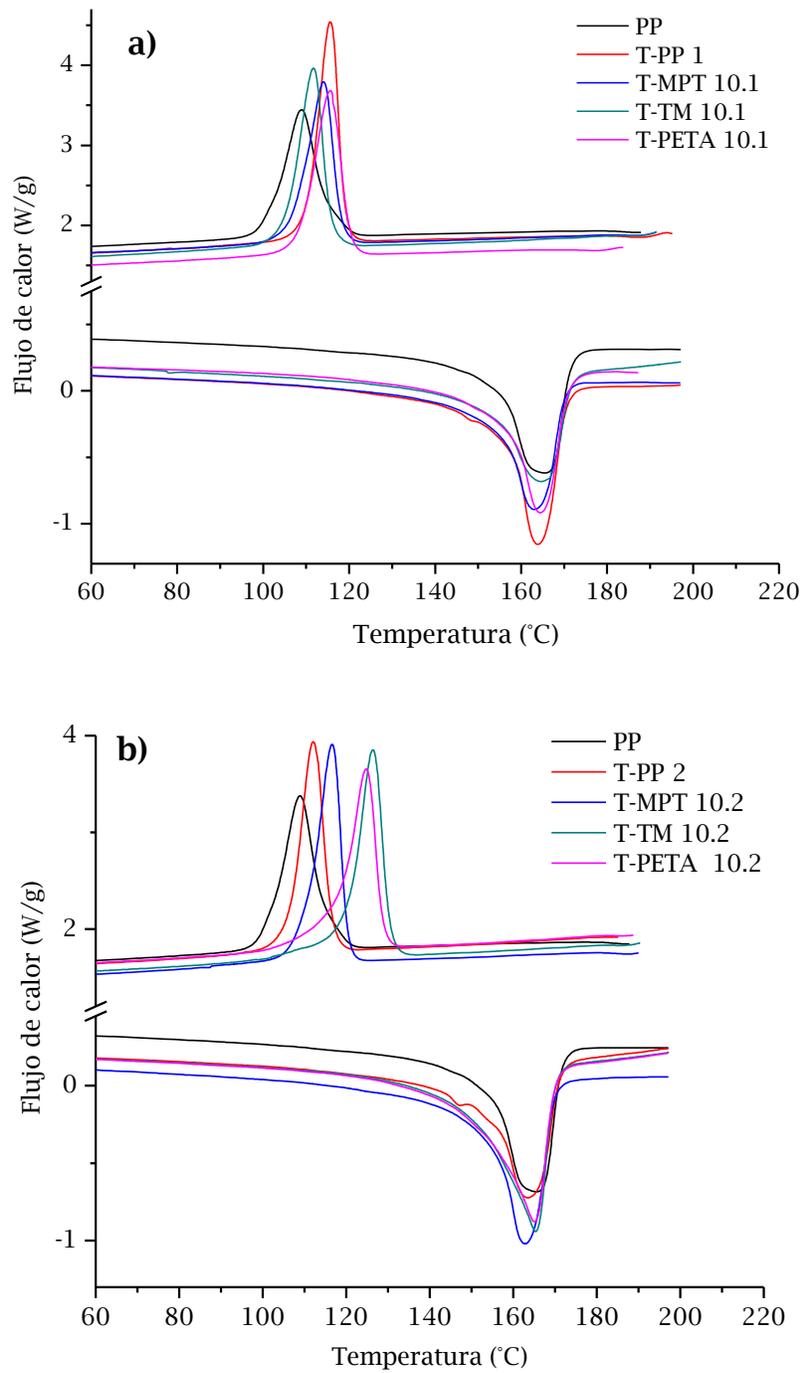


Figura 34. Termogramas de DSC de PP y T-MPT, T-TM y PETA con $R=10$ (E.C/I).
a) $R=0.25/0.025$ y b) $R=0.5/0.05$.

7.1.4.2 Efecto sobre la temperatura de cristalización (T_c)

Respecto a la T_c, en la Tabla 7 se aprecia que los valores reportados para T-PP 1 y T-PP 2 son menores que para el PP. Dicho comportamiento se atribuye a la escisión de cadena que presenta el PP, inducida por el TPDEC en ausencia de los E.C, lo cual resulta en una mejor movilidad de los segmentos de cadenas moleculares, debido a la mayor concentración de grupos terminales que intervienen en la cristalinidad del sistema [76]. En el caso de los PP modificados con baja concentración de [E.C/I], se observa que la T_c de T-PETA 10.1 es mayor que la T_c de T-TM 10.1, lo cual concuerda con las propiedades de flujo y propiedades moleculares descritas anteriormente, donde el T-TM 10.1 presentaba mayor MFI y menor Mw que T-PETA 10.1. Al aumentar la concentración de [E.C/I], los dos PP modificados (T-TM 10.2 y T-PETA 10.2), presentan mayor T_c que el PP. Dado el bajo MFI y mayor Mw obtenido para estos PP modificados, este comportamiento se asocia a la existencia de ramificaciones que incrementan considerablemente la densidad de nucleación y por ende, cristalizan más rápidamente que un polímero lineal, de manera análoga a lo descrito por Philips y col.[47,48], para el caso de polietilenos, así como DeNicola y col. [17] en la modificación de PP con irradiación.

En lo que se refiere al porcentaje de cristalinidad (% X_c), éste se determinó a partir de la ecuación 1.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

ΔH_m = entalpía de fusión de cada sistema

ΔH_m° = la entalpía de fusión (209 J/g) hipotética de un polipropileno 100% cristalino [77].

La cristalinidad obtenida a partir de las entalpías de fusión (Tabla 7) fue mayor en los sistemas modificados seguidos del PP, T-PP 2 y T-PP 1 en la mayor concentración. El porcentaje determinado corrobora los resultados de T_c , lo cual se relaciona con un mayor número de cristales generados por el efecto nucleante de las ramificaciones.

7.1.5 Efecto de la modificación sobre la cristalinidad

Una de las características principales del PP es que presenta cuatro fases cristalinas diferenciadas. La presencia de una fase u otra, dependerá de factores tales como condiciones de transformación, incorporación de agentes nucleantes o del propio historial térmico del material [78]. La forma cristalina más común, en condiciones normales de cristalización, es la α -monoclínica, la segunda es β -hexagonal, la menos común es la fase γ -triclínica, y finalmente, la ms-mesomórfica o esméctica que representa un orden intermedio entre el estado amorfo y el cristalino.

En la Figura 35 se muestran los difractogramas del PP y los sistemas de estudio a las dos concentraciones utilizadas. Las señales de difracción que se observan en ambos difractogramas (Figuras 35 a y 35 b) en el ángulo $2\theta = 14.03^\circ$, 16.8° , 18.4° , 21.07° y 21.8° , corresponden a los planos (110), (040), (130), (111), (131) y (041) de la forma cristalina α . Por su parte, la señal en 16.02° corresponde al plano (300) de la forma β [79]. Finalmente, la señal en $2\theta = 19.7^\circ$ se asigna al plano (117) correspondiente a la fase cristalina γ . Así mismo, se puede observar en ambas Figuras, la ausencia de la señal $2\theta = 19.7^\circ$ en el PP, dado que esta señal está relacionada con la presencia de defectos en la cadena del PP apareciendo únicamente en el caso de los PP modificados con T-TM y T-PETA, a ambas concentraciones [80-82]. Las reacciones de injerto, entrecruzamiento y homopolimerización, entre otras, que se llevan a cabo durante el proceso de modificación, podrían interrumpir la secuencia isotáctica del PP, resultando en la formación de

los cristales de la fase γ . Esto con base en lo descrito anteriormente en las propiedades de flujo, moleculares y térmicas, y en concordancia con lo reportado por Zhuo y col. [74].

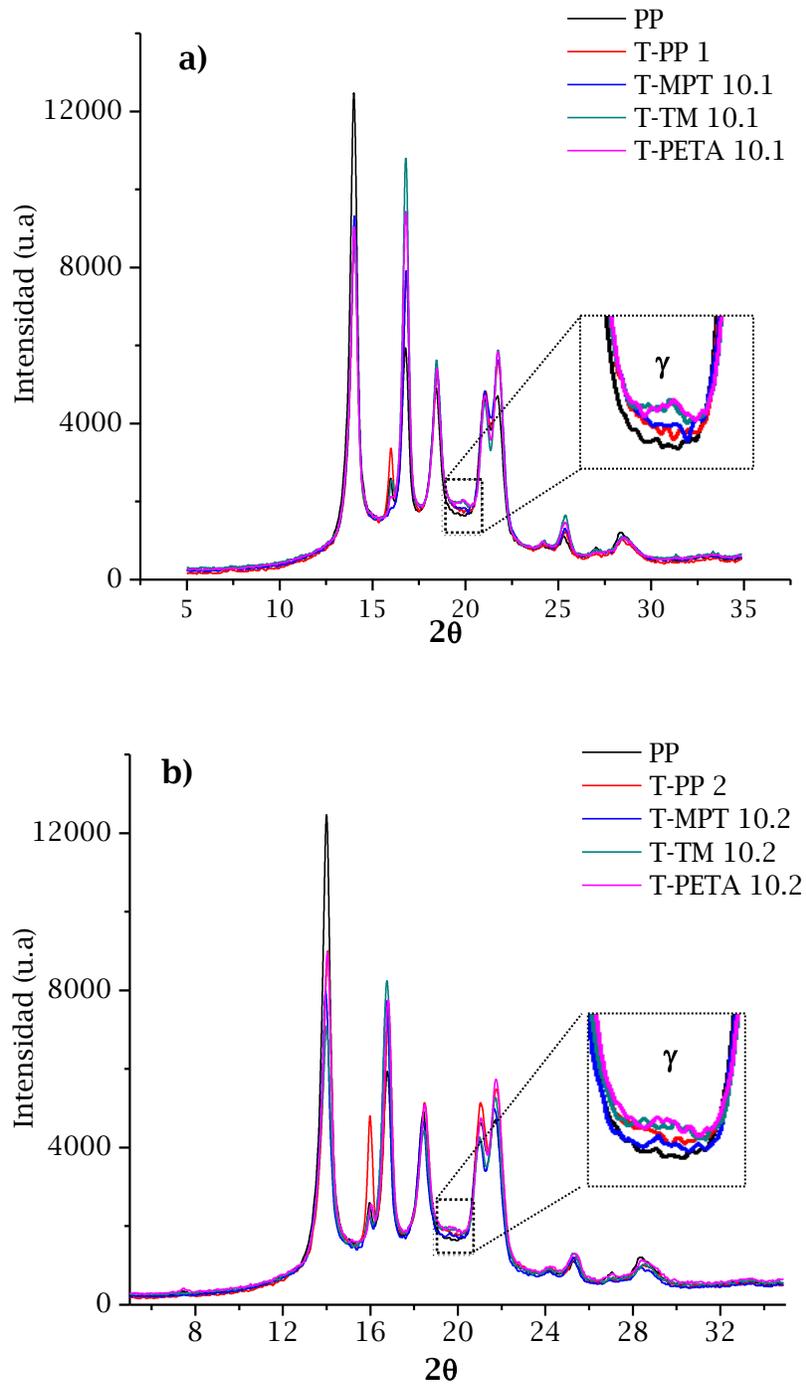


Figura 35. Difractogramas de PP modificados con R=10 [E.C/I] a) R=0.25/0.025 y b) R=0.5/0.05.

7.1.6 Efecto de la modificación sobre la forma cristalina del PP

El análisis de los sistemas por microscopía óptica (POM), se presenta en la Figura 36. La población de cristales con tamaño similar corresponden al PP virgen, PP y al PP en presencia del iniciador (T-PP 2). En los casos en los que se usó extensor de cadena e iniciador, el número de esferulitas incrementa dramáticamente y se hace difícil ubicar la frontera de una esferulita mediante esta técnica. La razón para que este efecto ocurra se la han asignado al efecto nucleante derivado de las ramificaciones en el PP [83], lo cual facilita la formación de un gran número de entidades cristalinas.

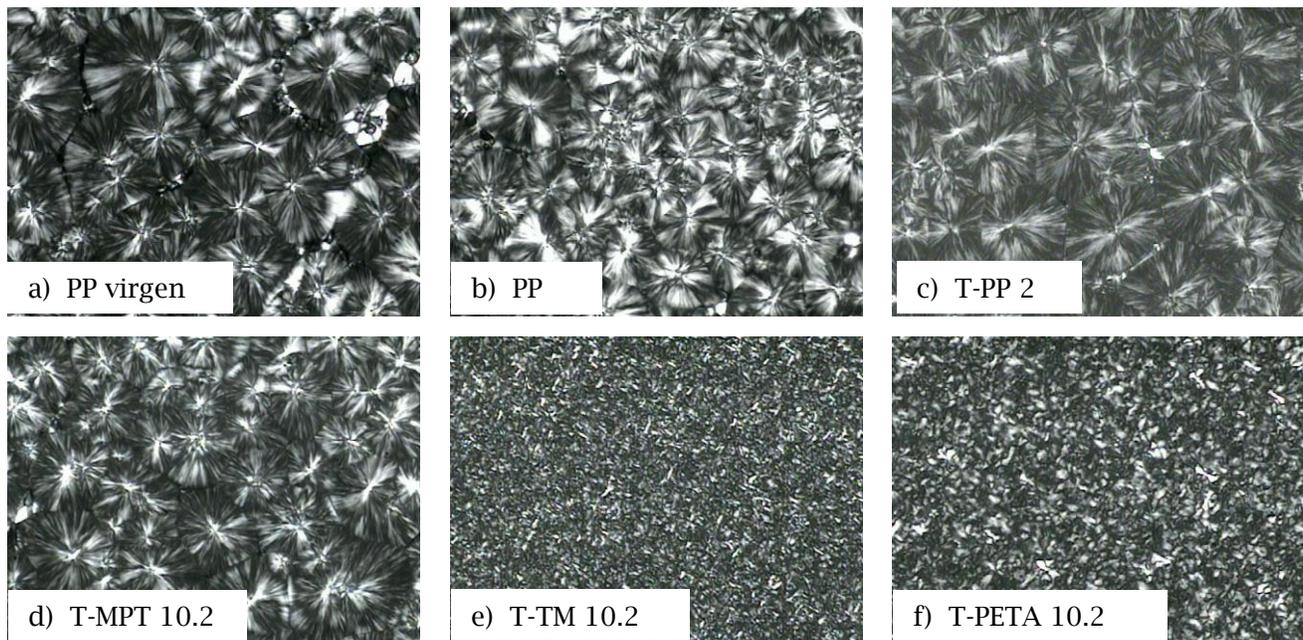


Figura 36. Micrografías del a) PP virgen (PP sin procesar), b) PP, c) T-PP 2 d) T-MPT 10.2, e) T-TM 10.2 y f) T-PETA 10.2.

7.2 Iniciador Diperóxido de pinacolona (DPP) y extensores de cadena TM y PETA

7.2.1 Análisis de torque en PP modificados

Los sistemas evaluados en este grupo pertenecen a los PP modificados con DPP como iniciador, TM y PETA como extensores de cadena, a una relación $[E.C]/[I]=20$. En la Figura 37 se presentan los correspondientes plastogramas para los materiales en cuestión, donde se aprecia un máximo en la señal del torque, en ambos sistemas, en el mismo intervalo de tiempo, con lo cual se pudo demostrar que de manera semejante a los sistemas anteriormente analizados usando TPDEC como iniciador, también se produjeron reacciones de modificación estructural.

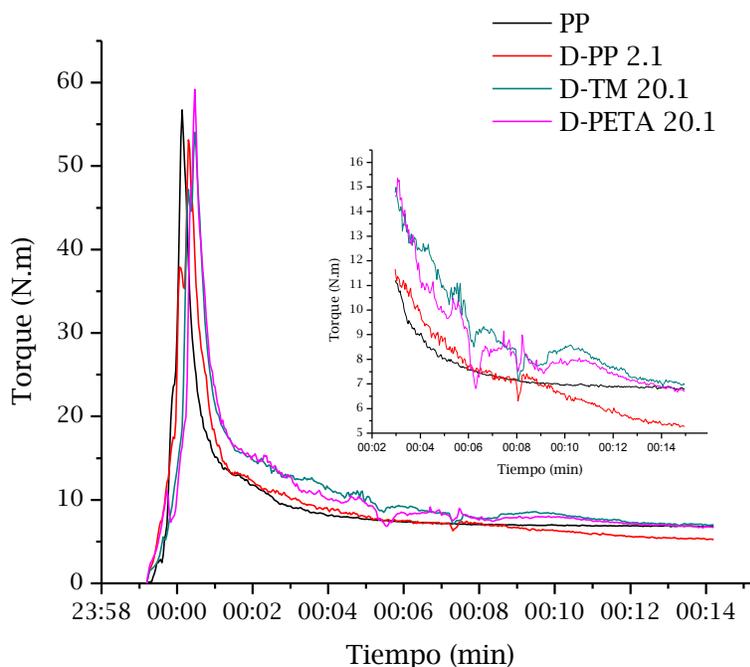


Figura 37. Plastogramas de PP modificados con DPP y E.C; $R= [E.C]/[I]= 20$.

7.2.2 Caracterización química por FTIR

Mediante FTIR se verificó el injerto de los E.C en las cadenas de PP (Figura 38). La señal en 1735 cm^{-1} evidencia la presencia de TM y PETA en la cadena principal del PP [70, 71].

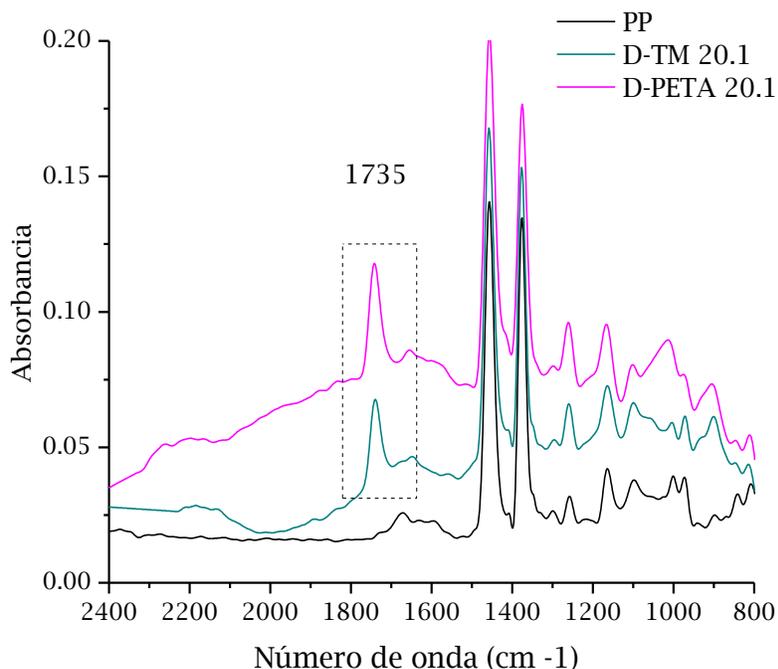


Figura 38. Espectros FTIR de los PP modificados con DPP y E.C a $R=20$.

7.2.3 Análisis de Mw y MFI

7.2.3.1 Sistemas modificados con DPP

En la Tabla 8 se presentan el MFI y los Mw promedio de los PP modificados con DPP y los dos extensores de cadena, así como los obtenidos para el PP puro.

Es importante señalar que para esta parte de la investigación, se utilizó cromatografía de permeación en gel (GPC) acoplado con un detector multi-ángulo de dispersor de luz. La técnica ha sido hasta el momento la más utilizada para la evaluación de pesos moleculares en polímeros ramificados [84, 85]. La ventaja es que se puede obtener información de la estructura

del polímero a través de la relación de su masa molar y la distribución de pesos moleculares.

Tabla 8. MFI y Mw del PP virgen y los PP modificados con DPP

<i>Sistema</i>	<i>Mw</i> (Kg/mol)	<i>Mn</i> (Kg/mol)	<i>IPD</i>	<i>MFI</i> (g/10min)
PP	372	151	2.5	7.2
D-PP 2.1	336	116	2.9	12.4
D-TM 20.1	216	87	2.4	2.9
D-PETA 20.1	286	114	2.5	5.4

De acuerdo a los resultados de pesos moleculares mostrados en la Tabla 8, se pudo observar una disminución del Mw en el D-PP 2.1, la cual está directamente relacionada con la escisión de las cadenas. Sin embargo, para los sistemas D-TM 20.1 y D-PETA 20.1 se presentó un efecto contrario a los obtenidos en el grupo con TPDEC. En el caso que nos compete en esta sección, ambos sistemas presentaron una disminución en el Mw y Mn respecto al PP e incluso los valores son menores que para el sistema D-PP 2.1. Mediante el análisis de las DMW (Figura 39), se pudo apreciar claramente el desplazamiento de los cromatogramas de los PP modificados hacia pesos moleculares menores, lo cual podría interpretarse como una nula modificación en los PP, con predominio de las reacciones de escisión de cadena.

Para poder elucidar estos resultados, en la Figura 40 se presenta el radio de giro (Rg) con respecto al peso molecular (Mw) de cada sistema. De la gráfica es posible apreciar dos comportamientos diferentes, el primero pertenece al PP y D-PP 2.1 y corresponde a una elución normal de las moléculas de polímeros lineales durante la separación por SEC. El segundo comportamiento, correspondiente a los sistemas D-TM 20.1 y D-PETA 20.1, presenta un levantamiento en la curva (upswing), particularmente en bajos Mw. Este fenómeno ha sido atribuido al largo tiempo de elución de moléculas altamente ramificadas, debido a que éstas presentan varias

topologías (por ejemplo ramificaciones en las ramificaciones), las cuales pueden actuar como una molécula independiente penetrando en los poros de la columna y anclando a la molécula entera y eluyendo finalmente con las moléculas pequeñas [86]. El levantamiento se vuelve menos pronunciado cuando decrece la polidispersidad y también es relacionado con el tipo de columna usada en la separación, ya que si el tamaño de poro es menor, la intensidad incrementa.

Esta representación (Figura 40), es considerada una herramienta básica para la detección y caracterización de polímeros ramificados, ya que la pendiente que éstos presentan es menor que en polímeros lineales y decrece conforme se incrementa el grado de ramificación [87]. Lo anterior fue evidente en los cuatro sistemas de estudio, siendo menor la pendiente en el D-PETA 20.1.

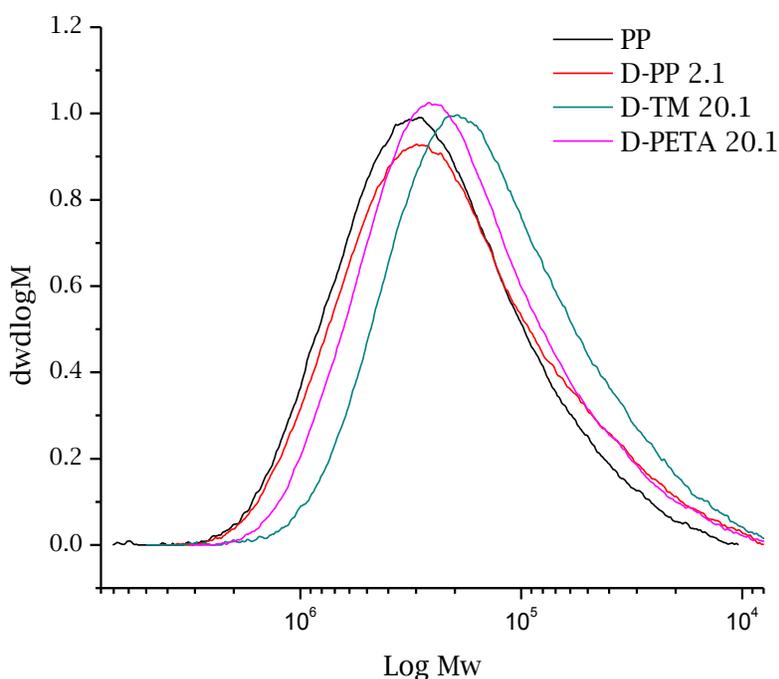


Figura 39. Distribución de pesos moleculares de los PP modificados con DPP y E.C a $R=20$.

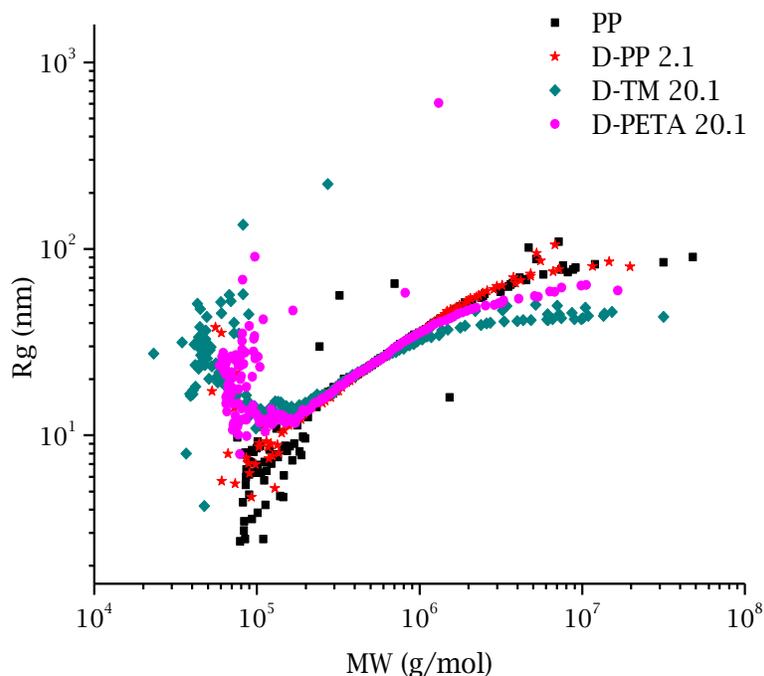


Figura 40. Radio de giro (R_g) vs peso molecular (M_w) de los PP modificados con DPP y E.C a $R=20$.

Por otro lado, el efecto de la modificación sobre las propiedades de flujo es coherente con la descripción mencionada anteriormente. En el caso de D-PP 2.1, éste evidenció un incremento considerable en el MFI respecto al PP, lo cual se relaciona a la escisión de cadenas que sufre el polímero por la acción de los radicales del DPP, ya que este iniciador a la temperatura de trabajo, se disocia a través de un mecanismo de descomposición total, generando 2 di-radicales por molécula de DPP [88]. El efecto contrario se presenta con los PP modificados con TM y PETA, donde el sistema D-TM 20.1, con valor menor de MFI por la presencia de una mayor, concentración de E.C genera reacciones de extensión de cadena y/o ramificación en mayor extensión, disminuyendo así la capacidad de alinearse al flujo. Por otro lado, cabe resaltar que el contenido de geles fue despreciable en todos los sistemas evaluados.

7.2.4 Propiedades Térmicas

El efecto de la modificación con DPP con R=20 sobre las propiedades térmicas fueron analizados por DSC y los resultados se muestran en la Tabla 9 y Figura 41.

Tabla 9. Propiedades térmicas del PP y los sistemas de PP modificados con DPP.

<i>Nomenclatura</i>	<i>T_m</i> (°C)	<i>T_c</i> (°C)	<i>ΔH_m</i> (J/g)	<i>X_c</i> (%)
PP	164.39	112.49	118.9	56.8
D-PP 2.1	163.81	112.35	103.3	49.2
D-TM 20.1	164.66	124.49	122.9	58.8
D-PETA 20.1	165.26	124.95	123.0	58.8

En la Tabla 9 se observa que las temperaturas de fusión de D-TM 20.1 y D-PETA 20.1 son similares a las del PP, aun después de haber introducido ramificaciones en el PP. Respecto a las temperaturas de cristalización (T_c), se obtuvo el mismo efecto que en los sistemas con TPDEC (1er grupo), es decir, un incremento de 10 °C para los sistemas modificados respecto de la T_c del PP y D-PP 2.1, lo cual se asocia al hecho de que las ramificaciones facilitan el enredo o enmarañamiento de las moléculas de PP, las cuales actúan como puntos nucleantes que aceleran la velocidad de cristalización [89]. Lo anterior se pudo corroborar a través del análisis de la Figura 41, donde las endotermas de fusión de D-TM 20.1 y D-PETA 20.1, son pequeñas y más amplias que para el caso de PP y D-PP2.1. Por otro lado, se observa claramente el desplazamiento de las exotermas de cristalización hacia temperaturas mayores.

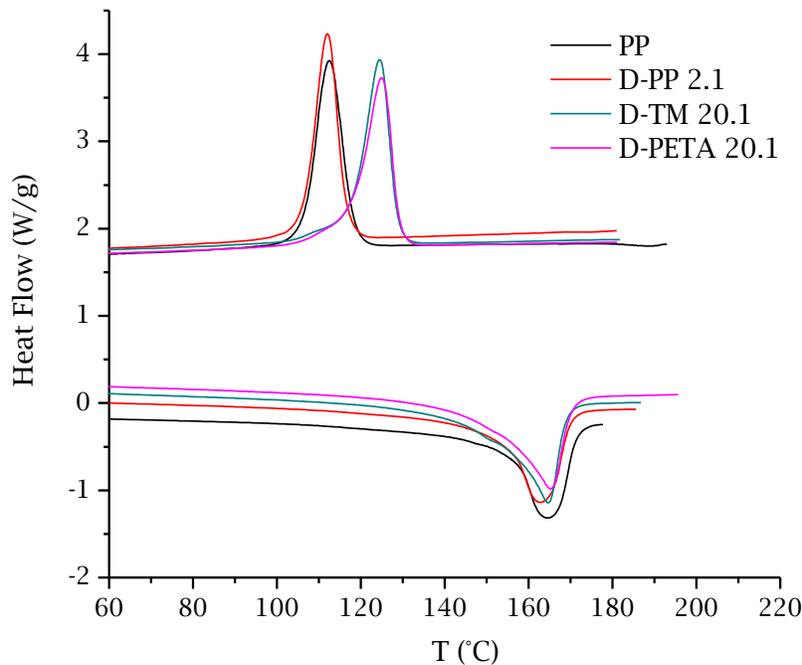


Figura 41. Termogramas de DSC de PP y los sistemas de PP modificados a $R=20$.

La cristalinidad, determinada a partir de las entalpías de fusión (Tabla 9), fue mayor en los dos sistemas modificados debido al efecto nucleante de las ramificaciones, lo cual corrobora lo descrito a partir de la Figura 41.

7.2.5 Cristalización isotérmica de los productos modificados

A fin de esclarecer los comportamientos observados en la velocidad de cristalización y el efecto nucleante en los sistemas de estudio, se realizaron ensayos isotérmicos en PP, D-PP2-1 y D-TM 20.1, incluyendo también al sistema con PP/TPDEC (T-PP 2.1) para fines comparativos.

Para poder estudiar la cristalización de polímeros, debe tenerse en cuenta dos factores muy importantes: la densidad de nucleación de esferulitas y la velocidad de crecimiento de las mismas. Por otro lado, el tiempo de vida media de cristalización ($\tau_{1/2t}$) y la velocidad de cristalización (K) proporcionan información sobre la velocidad de cristalización general.

Tomando en consideración la diferencia entre la T_c del PP y la T_c de los sistemas modificados, la cristalización se evaluó en un intervalo de temperaturas de 124 °C a 139 °C para estudiar la cinética de cristalización isotérmica de PP, de 121°C a 131°C para D-PP 2.1, mientras que para D-TM 20.1 el intervalo de temperatura de cristalización evaluado fue de 135 °C a 141 °C.

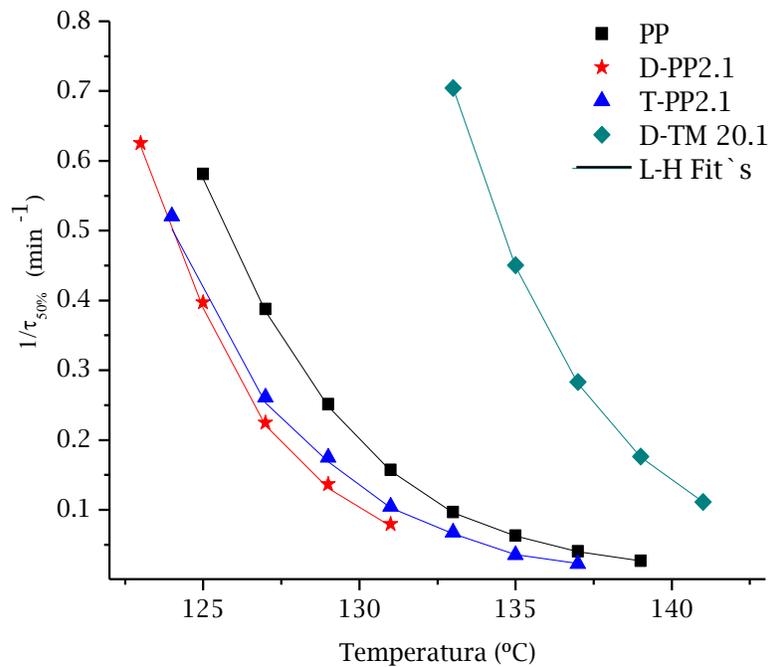


Figura 42. Velocidad de cristalización global ($1/\tau_{50\%}$) para PP, D-PP2.1, T-PP 2.1 y D-TM 20.1.

En la Figura 42 se presentan las velocidades de cristalización global ($1/\tau_{50\%}$) en función de la temperatura de cristalización (T), donde se observa que el sistema D-TM 20.1 presenta una mayor velocidad de cristalización global en comparación al resto de los materiales, lo cual corrobora lo descrito en el apartado anterior. Esta afirmación se refuerza al comparar dicho sistema con D-PP 2.1, el cual presenta menores valores de velocidad de cristalización y menor temperatura de T_c .

A partir del estudio anterior, se tomó la T_c menor en cada sistema para el proceso de la cinética de cristalización, el cual viene descrito por la ecuación de Avrami (Ecuación 2):

$$1 - V_c(t - t_0) = \exp(-K(t - t_0)^n) \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde

V_c = fracción volumétrica cristalina transformada,

n = exponente de Avrami, intervalo entre 1 y 4 dependiendo de las dimensiones en el crecimiento y el mecanismo de nucleación,

t = tiempo,

t_0 = tiempo de inducción y

K = constante de Avrami, (*velocidad global de cristalización*) que contiene información de nucleación y crecimiento.

En las Tablas 10 y 11 se presentan los resultados obtenidos al aplicar la teoría de Avrami en los diferentes sistemas. Los valores de la densidad considerados para el material 100% amorfo (ρ_a) y 100% cristalino (ρ_c) fueron de 0.855 y 0.946 g/cm³, respectivamente [68].

Tabla 10. Resultados de la teoría de Avrami para PP y D-PP2.1

T_c (°C)	PP				D-PP2.1			
	n	$K \times 10^3$ (min ⁻ⁿ)	$\tau_{1/2t}$ (min)	$\tau_{1/2e}$ (min)	n	$K \times 10^3$ (min ⁻ⁿ)	$\tau_{1/2t}$ (min)	$\tau_{1/2e}$ (min)
123	-	-	-	-	2.68	191.5	1.61	1.60
125	2.50	174.4	1.74	1.72	2.70	54.0	2.57	2.52
127	2.52	62.0	2.60	2.58	2.65	12.6	4.53	4.45
129	2.56	19.7	4.03	3.98	2.48	4.5	7.63	7.33
131	2.67	4.79	6.42	6.37	2.46	1.3	13.03	12.63
133	2.77	1.04	10.42	10.35	-	-	-	-
135	2.72	0.37	15.98	15.83	-	-	-	-
137	2.79	0.09	24.88	24.80	-	-	-	-
139	2.89	0.02	37.36	37.38	-	-	-	-

Tabla 11. Resultados de la teoría de Avrami para T-PP2.1 y D-TM 20.1

T (°C)	T-PP 2.1				D-TM 20.1			
	n	$K \times 10^3$ (min ⁻ⁿ)	$\tau_{1/2t}$ (min)	$\tau_{1/2e}$ (min)	n	$K \times 10^3$ (min ⁻ⁿ)	$\tau_{1/2t}$ (min)	$\tau_{1/2e}$ (min)
124	2.48	125.6	1.99	1.92	-	-	-	-
127	2.62	18.8	3.95	3.83	-	-	-	-
129	2.66	6.1	5.93	5.72	-	-	-	-
131	2.83	1.1	9.75	9.55	-	-	-	-
133	2.86	0.28	15.22	14.83	2.73	265.0	1.42	1.42
135	2.78	0.07	27.98	28.42	2.74	77.0	2.23	2.22
137	2.84	0.02	43.44	44.07	2.81	19.4	3.56	3.53
139	-	-	-	-	2.93	4.2	5.70	5.67
141	-	-	-	-	3.01	0.9	9.00	8.98

De los valores en las Tablas 10 y 11 se observa que las constantes de velocidad K tienen la misma tendencia presentada en la Figura 42. Por otra parte, los índices de Avrami (n) que representan el orden de la cinética de cristalización y que dependen de la dimensionalidad de la superestructura cristalina, pueden ser aproximados a 3 lo que indica que la morfología de estos materiales es de esferulitas que crecieron de manera instantánea.

Al comparar los tiempos medios de cristalización de los sistemas, se puede observar que el sistema D-TM 20.1 presentó los valores más bajos de $\tau_{1/2}$ en todas las temperaturas evaluadas. La mayor viscosidad en el medio producido por las ramificaciones dificulta y/o reduce la velocidad de difusión de los segmentos de cadena hacia las fronteras de crecimiento del cristal, el cual genera una disminución en la velocidad de crecimiento de esferulitas. Con ello se corrobora que el aumento de la velocidad de cristalización es dominado por la densidad de nucleación que producen las ramificaciones del sistema D-TM 20.1 [90].

7.2.5.1 Teoría de Lauritzen y Hoffman

La teoría de L-H predice que la velocidad de crecimiento en el proceso de cristalización global $1/\tau_{50\%}(T)$ puede ser expresada en función del sub-enfriamiento. Si la velocidad de cristalización es aproximada a los

valores determinados experimentalmente del inverso del tiempo medio de cristalización ($1/\tau_{50\%}$), obtenidos por DSC, entonces K_g es proporcional a la barrera energética para la nucleación y el crecimiento [91]. La dependencia de la temperatura con el inverso del tiempo medio de cristalización se presenta en la ecuación (3) [92].

$$\frac{1}{\tau_{50\%}}(T) = G_0^\tau \exp\left(\frac{-U^*}{R(T_c - T_\alpha)}\right) \exp\left(\frac{-K_g^\tau}{T\Delta T f}\right) \quad \text{Ecuación (3)}$$

El primer término es controlado por la difusión y U^* es la energía de activación para el transporte de cadenas hacia el núcleo en crecimiento, donde normalmente se emplea un valor de $1500 \text{ cal.mol}^{-1}$, R es la constante universal de los gases y T_c es la temperatura de cristalización isotérmica. T_α es la temperatura a la cual la movilidad de la cadena cesa y es usualmente tomada como $[(T_g) - 30 \text{ K}]$. El segundo término, es el de la nucleación, donde ΔT es el sub-enfriamiento definido como $\Delta T = T_m^0 - T_c$, siendo T_m^0 la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico del material. El término de corrección de temperatura, f , está definido de acuerdo a la ecuación (4)

$$f = \frac{2T_c}{(T_c + T_m^0)} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Así, de la ecuación (3) se pueden identificar dos términos. El primer término está relacionado con la difusión, y representa la velocidad con que llegan nuevas moléculas a la superficie. El segundo término de la ecuación (3), está relacionado a la nucleación, y representa la probabilidad de que haya núcleos y debe ser proporcional al factor de Boltzmann, $\exp(-\Delta G^*/kT)$, que determinará la concentración en “equilibrio” de tales núcleos [93]. En el factor de Boltzmann el término de ΔG^* representa la energía libre asociada para alcanzar el núcleo crítico.

Si la ecuación (3) es empleada para ajustar los datos de cristalización global (obtenidos por medio de ensayos de DSC isotérmicos) entonces K_g es representada como K_g^τ y es considerada proporcional a la barrera energética para la cristalización global, y está dada por la ecuación (5) [94].

$$K_g^\tau = \frac{j b_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{k \Delta h_f} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde, j es 2 para el régimen II, y 4 para el régimen I y III, b_0 es el espesor de la capa en crecimiento, σ es la energía libre interfacial lateral, σ_e es la energía libre interfacial basal, k es la constante de Boltzmann, y Δh_f es el calor de fusión para un cristal perfecto [94].

La manera usual de ajustar los datos experimentales a la teoría de Lauritzen y Hoffman es por medio del gráfico que representa la ecuación 6 [95].

$$\ln \frac{1}{\tau_{50\%}} + \left(\frac{U^*}{R(T_c - T_\alpha)} \right) \text{ vs } \left(\frac{1}{T_c \Delta T f} \right) \quad \text{Ecuación (6)}$$

A partir de los valores de K_g^τ el producto de $\sigma \sigma_e$ es obtenido de acuerdo a la ecuación (5). La ecuación (7) permite calcular σ (y luego σ_e) y el valor de q , que es el trabajo hecho por la cadena para formar un pliegue.

$$\sigma = 0.1 \Delta h_f \sqrt{a_0 b_0} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Mientras que q , viene dado por la ecuación 8

$$q = 2 a_0 b_0 \sigma_e \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde $a_0 b_0$ es el área transversal de la cadena.

En la Tabla 12 se presentan los valores obtenidos al aplicar la teoría de L-H. Los parámetros de ajustes empleados son $a_0=5.49 \text{ \AA}$, $b_0=6.26 \text{ \AA}$, $U=1500 \text{ cal/mol}$, $T_g=-12^\circ\text{C}$, $T_g-30=42^\circ\text{C}$, $T_m^0=186.1^\circ\text{C}$, $\Delta H=209 \text{ J/g}$, $\rho_c=0.946 \text{ g/cm}^3$ [96].

Tabla 12. Resultados obtenidos al aplicar la teoría de L-H.

Sistema	$K \times 10^4 \text{ (K}^2\text{)}$	$\sigma \text{ (erg/cm}^2\text{)}$	$\sigma_e \text{ (erg/cm}^2\text{)}$	$q \times 10^{13} \text{ (erg)}$
PP	34	11.6	139.2	9.6
D-PP2.1	48	11.6	196.4	13.5
D-TM 20.1	28.9	11.6	118.3	8.1
T-PP 2.1	40.1	11.6	164.3	11.3

*Asumiendo régimen 2.

En la Tabla 12 se puede observar que los sistemas lineales, en este caso PP, D-PP 2-1 y T-PP 2.1, presentaron mayores valores de K_g y σ_e que el sistema D-TM 20.1, indicando un proceso de cristalización más favorable lo que revela una menor barrera energética para la nucleación. Este resultado confirma que las ramificaciones de cadena larga, fungen como sitios de nucleación durante el proceso de cristalización [95].

7.2.6 Presencia de la fase cristalina Gamma (γ)

En la Figura 43 se muestran los difractogramas del PP y los sistemas modificados con DPP y E.C. Las señales de difracción corresponden a las particulares que presenta el PP, en sus formas cristalinas más comunes α y β , además también fue posible observar la presencia de la señal en $2\theta=19.7^\circ$ de la fase cristalina γ . Lo anterior comprueba que los sistemas con DPP, contienen en sus estructuras defectos que alteran el orden molecular.

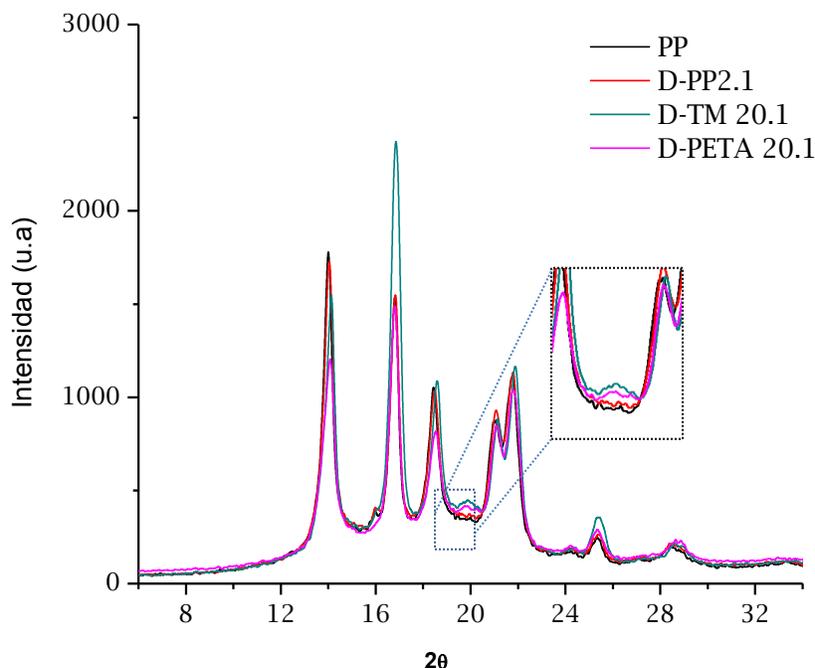


Figura 43. Diffractogramas de PP modificados con R=20 [E.C/I].

7.2.7 Propiedades Reológicas: Sistemas modificados con DPP

El módulo de almacenamiento (G') y viscosidad compleja (η^*) de los sistemas D-TM 20.1 y D-PETA 20.1, así como el PP y D-PP 2.1 se muestran en las Figuras 44 y 45.

En la primera es posible observar, que el PP y D-PP 2.1 presentan menores valores de G' a bajas frecuencias, lo cual se debe a la estructura lineal que presentan dichos polímeros [97]. En cuanto a los PP modificados, se observa que para D-TM20.1 el G' es mayor que el correspondiente al PP, acompañado por una disminución en la pendiente. Dicho comportamiento sugiere la presencia de altos niveles de ramificación alcanzados con el uso de este extensor de cadena, lo cual concuerda con lo reportado por Hua F. y col. [98]. El sistema D-PETA 20.1 presentó mayor G' que el PP pero fue inferior al obtenido en D-TM 20.1, relacionándolo con la presencia de reacciones de homopolimerización por parte de PETA, tal como se detalló en el análisis de M_w y MFI.

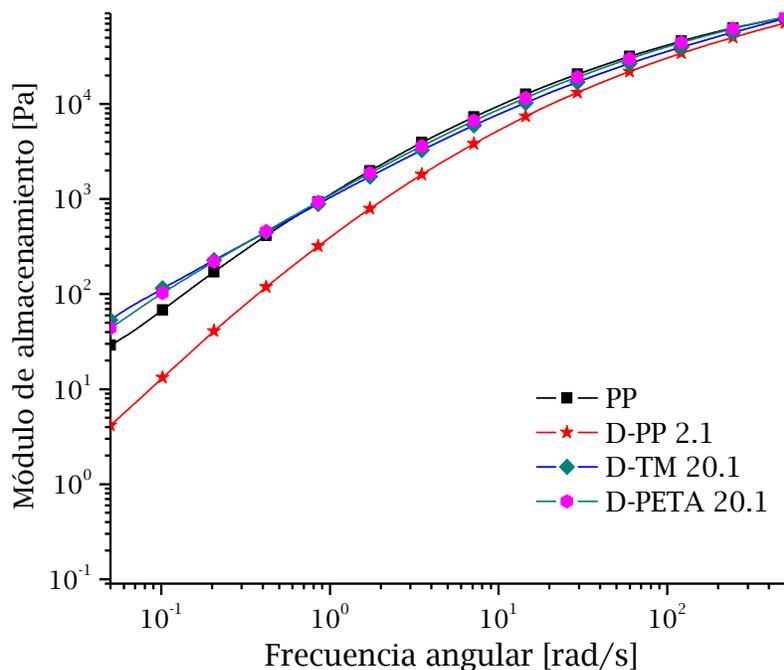


Figura 44. Módulo de almacenamiento (G'), en función de la frecuencia angular (ω) del PP y PP modificados con DPP y extensores de cadena TM y PETA.

Por otro lado, en la Figura 45 se presenta la viscosidad compleja (η^*) de los sistemas en estudio como una función de la frecuencia angular (ω). Se puede apreciar que con D-PP 2.1 existe un decremento importante en la η^* a bajas frecuencias como consecuencia de las reacciones de escisión de cadena. Los sistemas con TM y PETA presentan alta η^* y comportamiento pseudoplástico (*shear thinning*) a bajas frecuencias, similares al PP. Los valores altos en η^* pueden ser asociados a altos pesos moleculares y a la existencia de ramificaciones largas en la cadena del PP [49]. En los sistemas con TM y PETA, la η^* es superior al PP, sin embargo, para encontrar una diferencia significativa es necesario analizar su comportamiento a frecuencias menores.

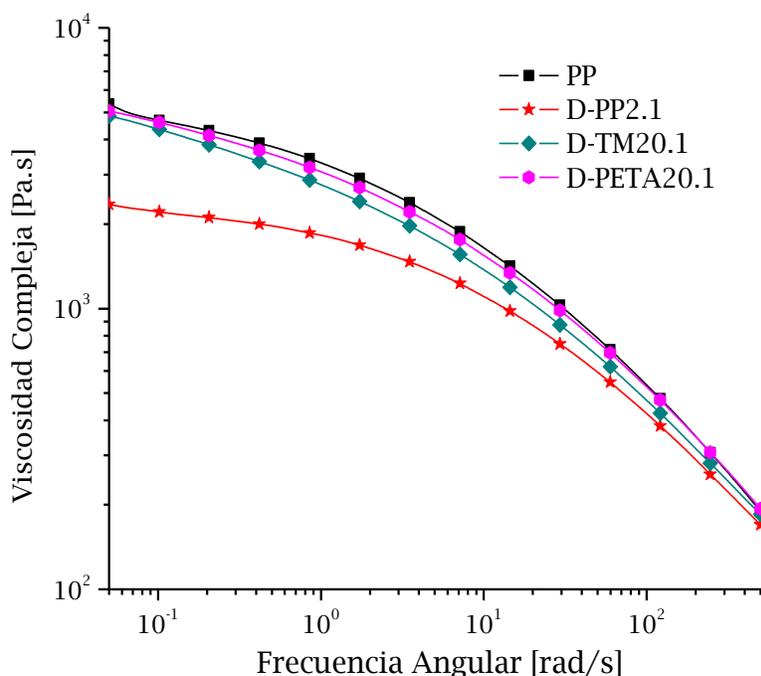


Figura 45. Viscosidad compleja (η^*) como función de la frecuencia angular (ω) de PP1 y de los PP modificados, con DPP y extensores de cadena TM y PETA.

A partir de los resultados hasta aquí obtenidos a través de las diferentes técnicas utilizadas, se evidenció que los sistemas con DPP y TPDEC y los extensores de cadena TM y PETA, condujeron a la modificación exitosa del PP, ya que se logró la incorporación de ramificaciones de cadena larga (LCB). Tomando en consideración los trabajos desde la síntesis de los iniciadores y los resultados obtenidos tanto en MFI, MW y propiedades reológicas, se determinó que en la segunda etapa se llevara a cabo la extrusión reactiva de los sistemas con Diperóxido de pinacolona con ambos extensores, manteniendo la relación de concentración $R=20$.

Etapa II

7.3 Diperóxido de pinacolona (DPP) y extensores de cadena TM y PETA

7.3.1 Caracterización química por FTIR

En la Figura 46 se presentan los espectros de absorción infrarrojo de los PP obtenidos por extrusión reactiva, obtenidos a partir de PP. Los espectros se realizaron después de purificar los PP con el fin de eliminar residuos de E.C sin reaccionar y así como de posibles productos que surgen de la homopolimerización de los E.C [73].

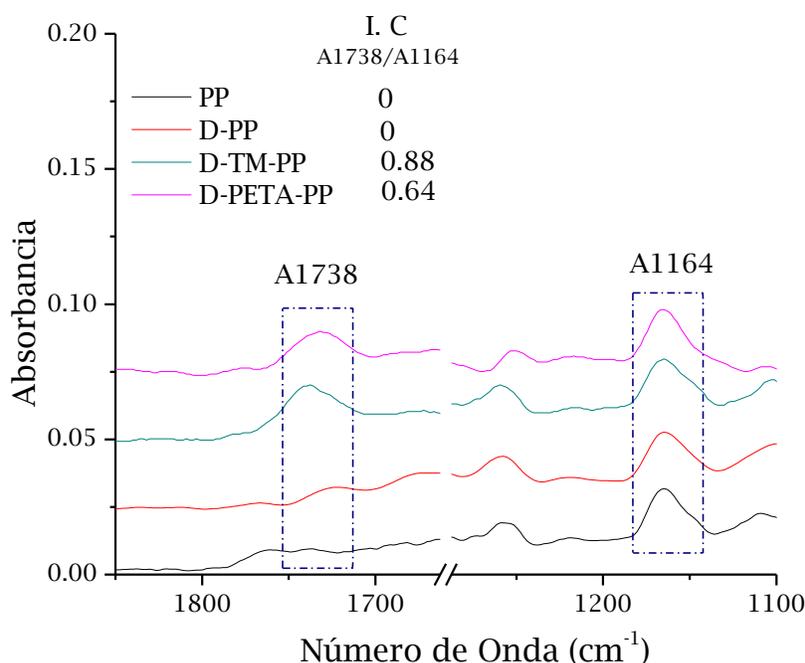


Figura 46. Espectros de FTIR para los PP modificados vía extrusión reactiva.

Las bandas observadas en la región de 1736-1738 cm^{-1} , para D-TM-PP y D-PETA-PP, se atribuyen a la vibración de tensión del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) del éster en las moléculas de ambos E.C, mismas que fueron identificadas y descritas en la etapa I [99]. A partir de estos espectros de absorbancia, se obtuvo el índice de carbonilo (IC) a partir de la Ecuación (9).

$$IC = \frac{A_{1738}}{A_{1164}} \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde A_{1738} corresponde a la banda de absorbancia de 1738 cm^{-1} del carbonilo y A_{1164} corresponde a la banda 1164 cm^{-1} del estiramiento de los grupos C-CH_3 del PP, misma que fue tomada como banda de referencia interna. El IC así obtenido puede considerarse, de acuerdo a lo reportado en la literatura [100], como una medida semicuantitativa del contenido de E.C injertado en la cadena del PP. Los valores de IC 0.88 y 0.64 que se muestran en la Figura 41 para el D-TM-PP y D-PETA-PP, respectivamente, indican que las moléculas de TM y PETA han sido injertados al PP. La diferencia en el IC de D-TM-PP respecto al del D-PETA-PP se atribuye a la tetrafuncionalidad que presenta este E.C, el cual se ha observado en otros estudios que preferentemente tiende a homopolimerizar en lugar de injertarse [101].

7.3.2 Análisis de los pesos moleculares y MFI

La caracterización a través de SEC de los PP modificados por extrusión reactiva es de vital importancia, ya que en base a los pesos moleculares obtenidos, se podrá tener evidencia del efecto del iniciador y de los E.C sobre la cadena macromolecular. En la Tabla 13 se presenta el peso molecular promedio en peso (Mw), índice de polidispersidad (IPD) e índice de fluidez (MFI), de los PP obtenidos.

Tabla 13. Pesos moleculares y MFI de los PP modificados vía extrusión reactiva.

Muestra	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	IPD	MFI (g/10 min)
PP	301	79	3.8	7.3
D-PP	272	70	3.4	11.0
D-TM-PP	322	103	3.1	9.1
D-PETA-PP	315	57	5.5	8.9

Se observa de los datos reportados en la Tabla 13, una disminución del M_w en el sistema con el iniciador D-PP. Cabe resaltar que se presentaron dificultades en la adición del iniciador, el cual luego de probar diferentes estrategias, fue incorporado por impregnación, de acuerdo a lo reportado en la sección experimental. Debido a esto, es posible que una pequeña cantidad del iniciador se haya perdido durante la preparación del mezclado físico. Sin embargo, el aumento del 60 % en el MFI del D-PP respecto al MFI del PP de referencia, demuestra la eficiencia del iniciador.

En el caso de D-TM-PP, el M_w incrementó respecto a su precursor, lo cual implica que bajo las condiciones de extrusión establecidas, el extensor de cadena TM fue capaz de disminuir las reacciones de escisión de cadena producidas por el iniciador DPP, induciendo a la formación de ramificaciones y/o extensión de las mismas, incrementando además el M_n [86]. Del mismo modo, el peso molecular del D-PETA-PP superó al PP y fue solo ligeramente menor al obtenido en D-TM-PP. De acuerdo a los resultados de FTIR, el PETA presentó menor I.C, debido a su baja tendencia hacia las reacciones de injerto, disminuyendo así la concentración de moléculas de PETA capaces de estabilizar el macroradical del PP, propiciando de esta manera reacciones de escisión de cadena [101]. En lo que respecta al índice de fluidez, si bien los valores obtenidos para D-TM-PP y D-PETA-PP son menores que el MFI del D-PP, como era de esperarse, éstos son mayores a los del PP de referencia.

Este comportamiento se puede atribuir a la amplia polidispersidad que presentan los PP modificados, tal como se observa en la Figura 47. Así, se puede demostrar que el MFI se encuentra mayormente influenciado por los pesos moleculares más bajos.

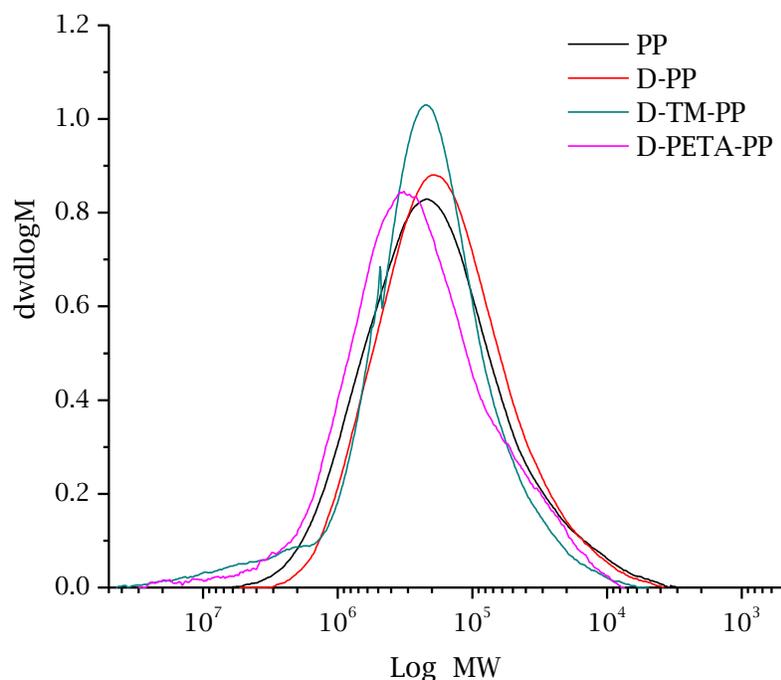


Figura 47. Cromatograma de los PP extruidos obtenidos por dispersión de luz.

Para presentar más evidencia de lo descrito anteriormente, en la Figura 48, se presenta la DMW de los mismos sistemas, pero obtenida bajo el detector de 15° durante el mismo análisis. En esta gráfica es posible apreciar una curva bimodal para D-TM-PP y D-PETA-PP, lo cuales contienen poblaciones de moléculas con peso molecular mayores que el PP y también similares a aquellos correspondientes al D-PP, lo cual revela la coexistencia de moléculas ramificadas y/o con extensión de cadena de alto peso molecular y moléculas de menor peso [102,103].

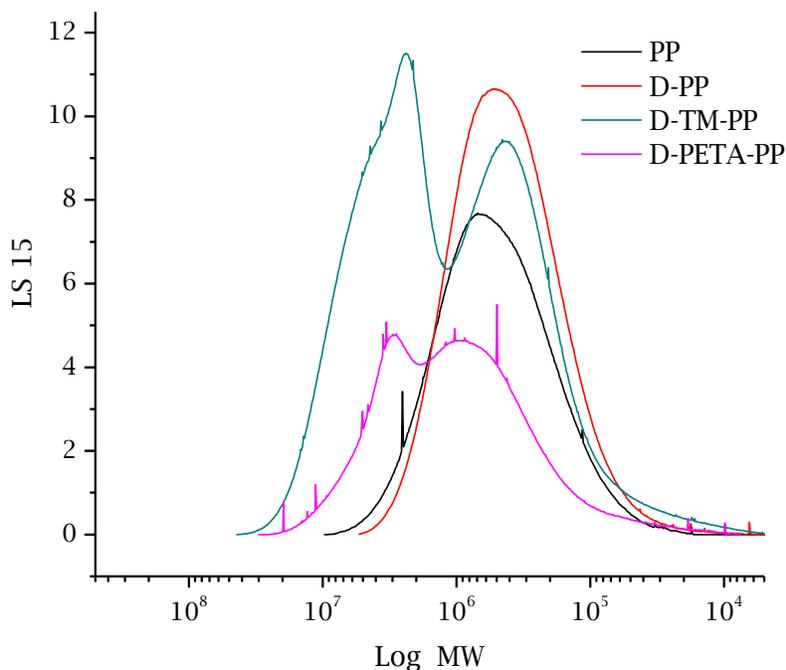


Figura 48. Cromatograma de los PP extruidos obtenidos por dispersión de luz 15°

Finalmente, en la Figura 49 se muestra la gráfica de radio de giro (R_g) en función del peso molecular (M_w) para estos sistemas. Se puede apreciar el levantamiento (upswing) que se relaciona con el efecto anclaje de las moléculas altamente ramificadas en los poros de la columna durante la separación de tamaños [86]. A partir de la intensidad del levantamiento, así como la menor pendiente en su comportamiento, se puede afirmar que el sistema con mayor nivel de ramificaciones es el D-TM-PP, lo cual confirma los resultados obtenidos por FTIR [104].

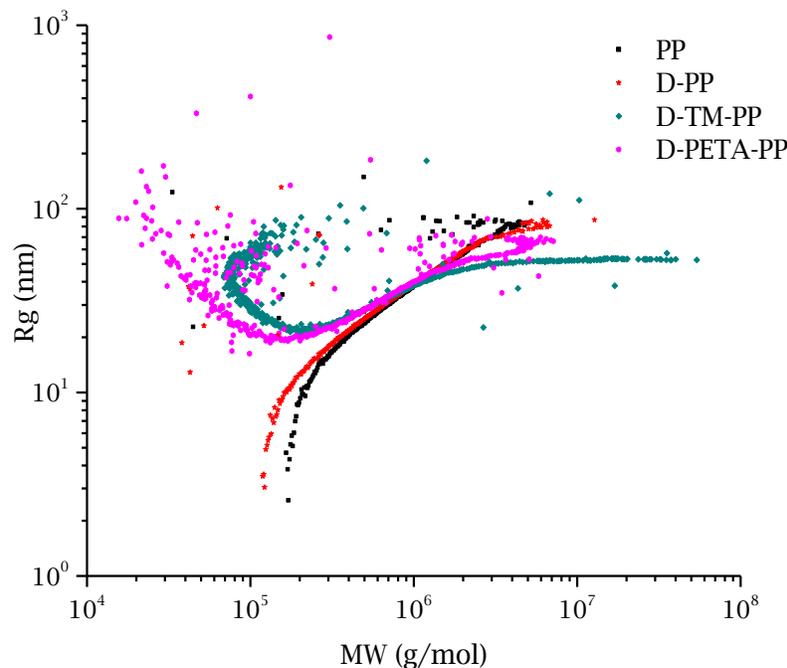


Figura 49. Radio de giro (R_g) vs peso molecular (M_w) de los PP modificados con DPP y E.C a $R=20$ obtenidos mediante extrusión reactiva.

7.3.2 Propiedades reológicas

7.3.2.1 Zona viscoelástica lineal

En cuanto a las pruebas reológicas realizadas a los PP obtenidos mediante extrusión reactiva, en la Figura 50 se presenta la evolución de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') en función de la deformación (γ) para D-PP y D-TM-PP. Se aprecia que en ambos casos el módulo presentan un “plateau” (región lineal) en el intervalo de deformación 0.01-60 % en las frecuencias de 0.5 y 6.28 rad/s. Conforme aumenta la frecuencia (50 y 100 rad/s) el régimen no lineal se evidencia a partir de 20 % de deformación. En esta última evaluación, se observa principalmente un decremento en G' , lo cual está asociado con el desplazamiento de las cadenas entrelazadas/enmarañadas como consecuencia de las altas frecuencias utilizadas [105]. Para fines comparativos, y a fin de trabajar en la zona viscoelástica lineal, en el

presente estudio se tomó como referencia $\gamma = 1\%$ el cual se mantuvo constante en todas las mediciones oscilatorias.

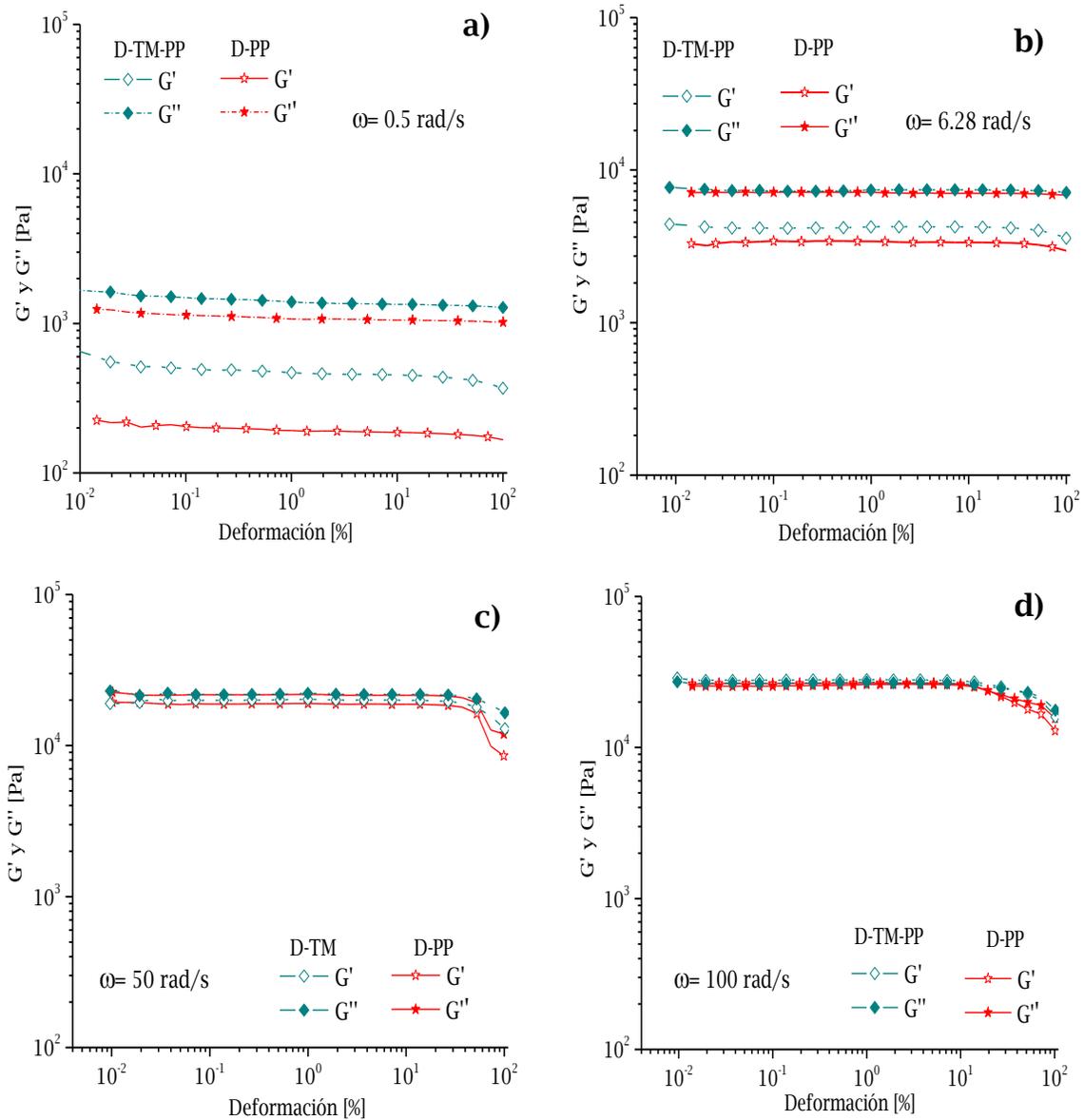


Figura 50. Módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función de la deformación (γ). a) 0.5 rad/s, b) 6.28 rad/s, c) 50 rad/s y d) 100 rad/s a $T = 190^\circ\text{C}$.

7.3.2.2 Módulo de almacenamiento y módulo de pérdida

En la Figura 51 se muestra el comportamiento de G' y G'' en función de la frecuencia angular, referenciando al G' como el parámetro más sensible a la estructura de cadena a bajas frecuencias. Así, para PP y D-PP los valores de G' fueron los más bajos, dando cuenta del comportamiento típico de polímeros con estructuras lineales. Sin embargo, en lo que respecta a D-TM-PP y D-PETA-PP, el G' fue similar en ambos casos, pero muy superior al de PP y D-PP. Esto se atribuye a la presencia de ramificaciones en estos últimos sistemas. Para descartar la presencia de material entrecruzado, el cual puede provocar defectos superficiales en las piezas acabadas, en las correspondientes extracciones se evidenció que D-TM-PP y D-PETA-PP se encuentran libres de gel, por lo tanto se puede asegurar que el cambio en el comportamiento reológico en ambos sistemas se debe exclusivamente a la presencia de ramificaciones [106, 107].

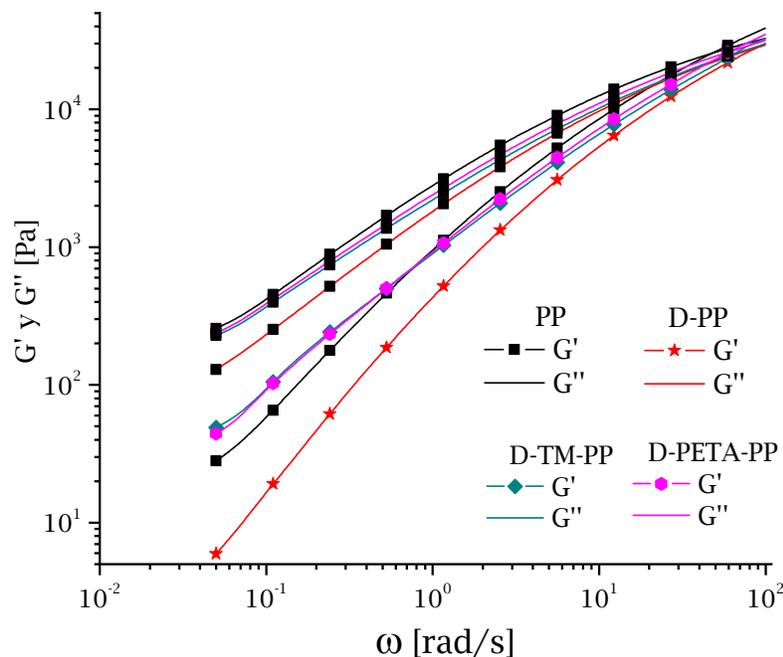


Figura 51. Módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia angular (ω) para los PP extruídos.

7.3.2.3 Viscosidad compleja

Por otro lado, en la Figura 52 se muestra la viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia angular (ω) para los cuatro sistemas evaluados. De manera general, el comportamiento es similar al obtenido en los sistemas elaborados en cámara de mezclado a la misma relación de concentración ($R=20$).

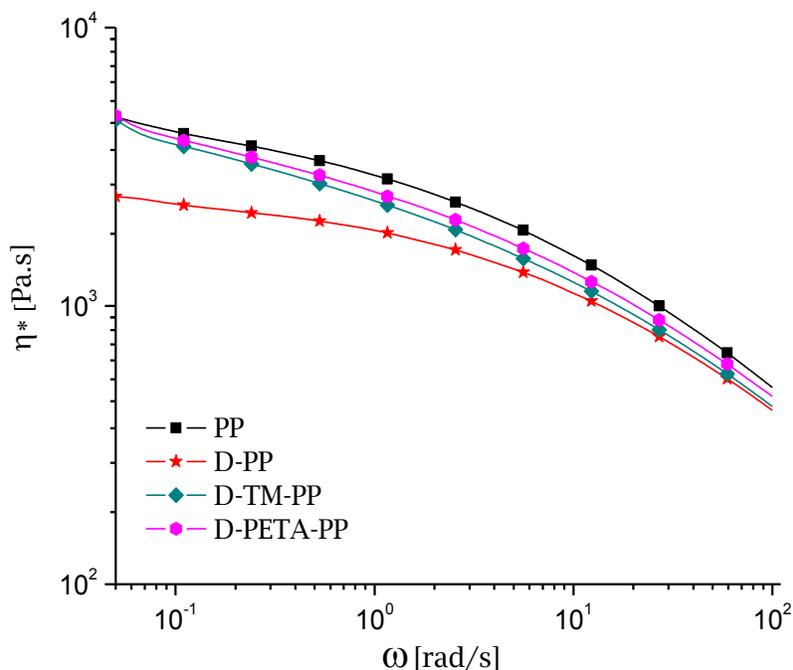


Figura 52. Viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia angular (ω); para los PP obtenidos por extrusión reactiva.

De la Figura 52 se puede observar que las η^* de D-PP son menores en todo el intervalo de frecuencia analizado, presentando tendencia a formar una zona newtoniana a bajas frecuencias. Lo anterior, como consecuencia de cadenas lineales de bajo peso molecular que poseen menor dificultad para desenredarse y alinearse conforme aumenta la frecuencia. Por su parte, D-TM-PP y D-PETA-PP, si bien muestran una tendencia similar a la curva del PP, ambos exhiben el régimen pseudoplástico de manera más marcada en todo el intervalo de frecuencia analizado, lo cual es una característica típica de PP ramificados [108].

7.3.24 Gráfico de Van Gulp-Palmen

Por otro lado, se ha reportado en la literatura [109] que mediante el empleo del gráfico de Van Gulp-Palmen, el ángulo de fase (δ) en función del módulo complejo $G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$ puede relacionar el efecto del nivel de LCB con las propiedades reológicas de polímeros ramificados [110]. Tomando en cuenta lo anterior, este método fue utilizado para evaluar la existencia de LCB en D-TM-PP y D-PETA-PP (Figura 53).

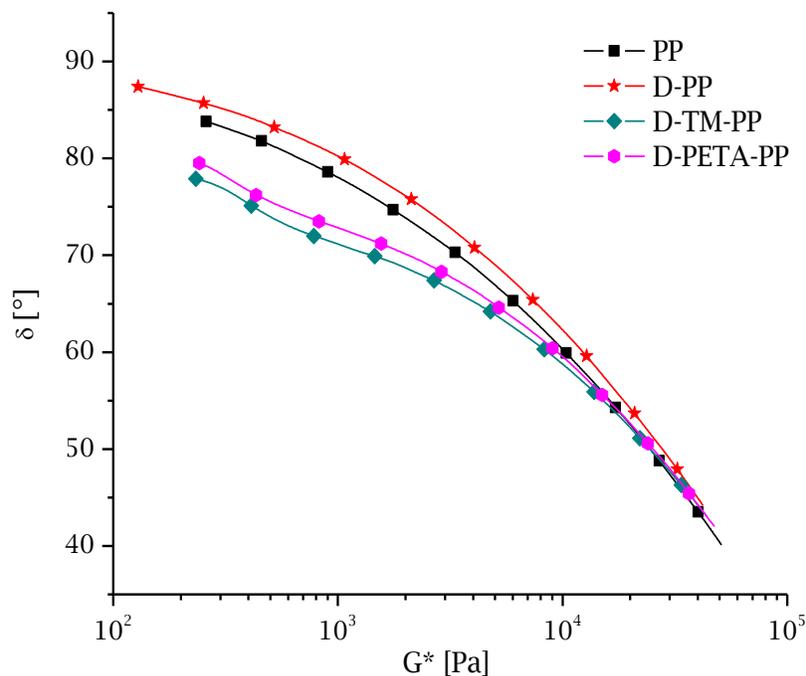


Figura 53. Gráfico de Van Gulp de los PP extruidos.

De la Figura 53 se observa primeramente que a bajos G^* , el ángulo de fase (δ) de PP y D-PP aumenta, siendo éste de 85 y 88°, respectivamente. Por otra parte, para D-TM-PP y D-PETA-PP, las curvas caen en valores terminales menores a aquellos del PP, siendo menor el valor de δ para el caso del D-TM-PP (79°), y permanecen por debajo de los del PP durante el intervalo de mayor G^* , de 200 a 30,000 Pa. Este decremento está directamente relacionado con la presencia de LCB, ya que cuanto menor sea el valor de δ , mayor será el contenido de LCB [111]. Lo anterior corrobora los resultados

obtenidos mediante las caracterizaciones anteriores, donde el D-TM-PP ha demostrado presentar mayor contenido de LCB en su estructura.

7.3.2.5 Viscosidad elongacional

La evaluación de la viscosidad elongacional de los sistemas en estudio, se llevó a cabo para determinar el efecto del nivel de ramificaciones sobre la propiedad de *strain hardening*. En la Figura 54, se presenta la viscosidad elongacional en cada sistema a las diferentes velocidades de medición.

En la Figura 54 se muestran la viscosidad elongacional η_E^+ en función del tiempo (t) para cada uno de los sistemas analizados. La línea punteada se refiere a la relación de Trouton ($\eta_E^+ = 3\eta_0$) que fue medida en el mismo reómetro (AR-G2) a 180°C y estimada utilizando el modelo de Cross. Los materiales PP y D-PP muestran un discreto incremento de η_E^+ especialmente a mayores tiempos. La muestra D-PP no pudo ser medida a 0.01 s⁻¹ debido a que ésta fluye por gravedad simultáneamente con deformación elongacional, lo cual se relaciona con el menor Mw y alto MFI que presentó el sistema.

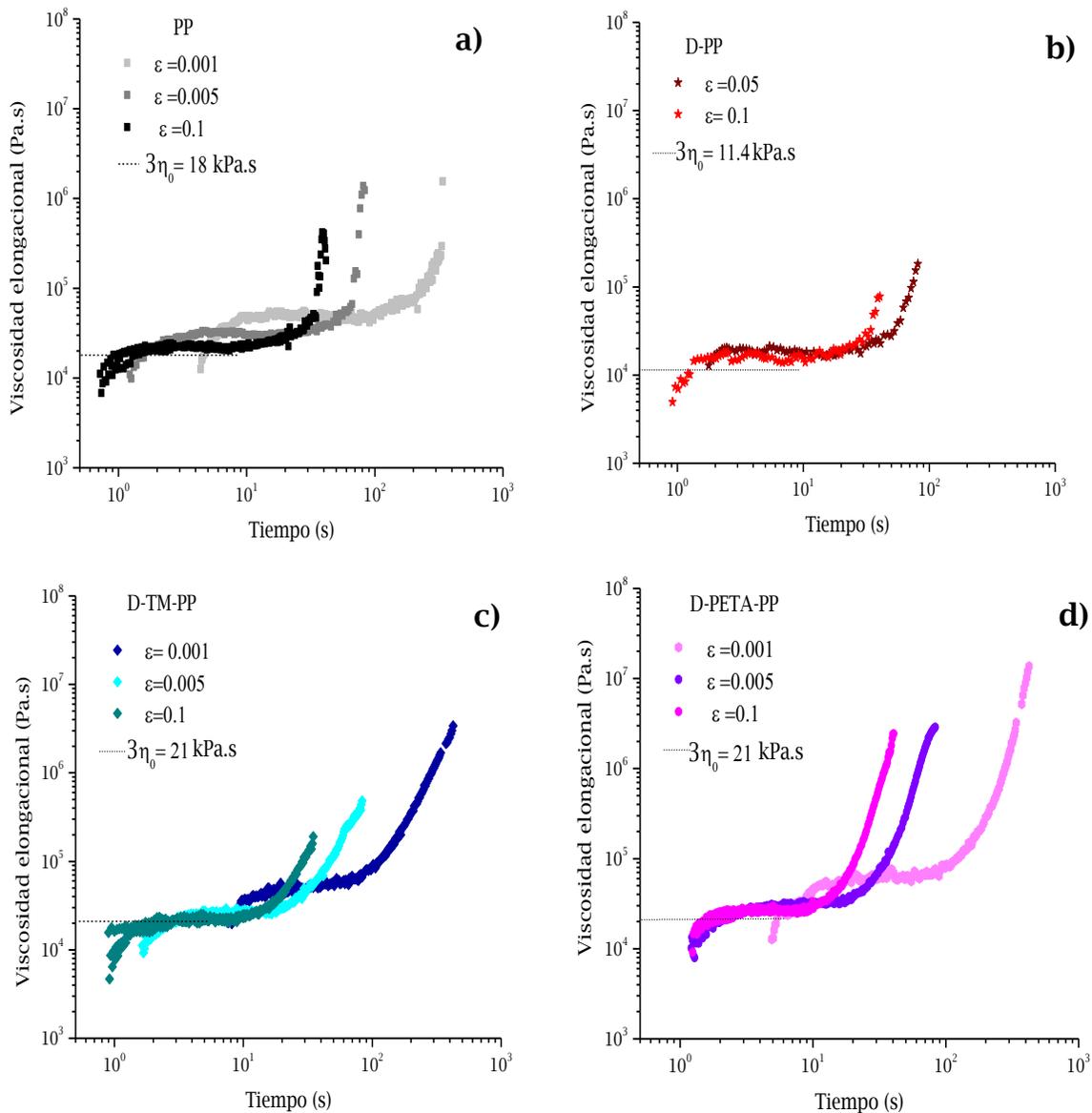


Figura 54. Viscosidad elongacional a una temperatura de 180 °C. a) PP, b) D-PP y c) D-TM-PP, d) D-PETA-PP.

Respecto a los materiales D-PETA-PP y D-TM-PP se observa un importante incremento de η^+_E con el aumento del tiempo, en las tres velocidades evaluadas, este comportamiento demuestra que estos materiales presentan *strain hardening*, el cual es característico de materiales ramificados [112]. Este comportamiento está directamente relacionado con el nivel de ramificación para una misma topología. Por lo tanto, se ha corroborado

nuevamente que los materiales D-TM-PP y D-PETA-PP poseen una significativa densidad de ramificaciones en su estructura molecular.

Para efectos comparativos a continuación se muestran las curvas $\eta^+_E(t, \epsilon)$ a la misma velocidad elongacional (Figura 55).

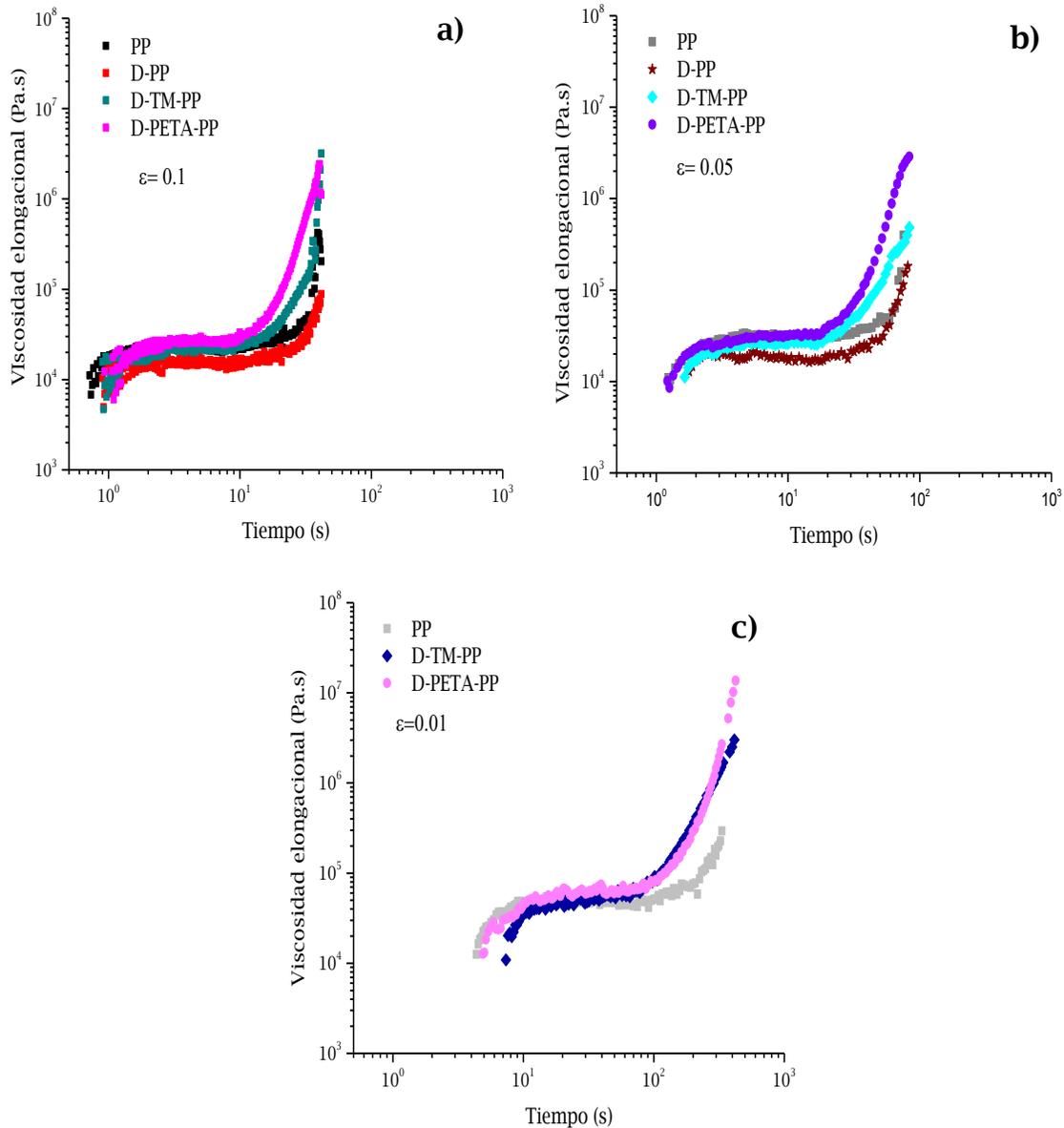


Figura 55. Viscosidad elongacional a velocidades elongacionales. a) $\epsilon = 0.1 \text{ s}^{-1}$, b) $\epsilon = 0.05 \text{ s}^{-1}$ y c) $\epsilon = 0.01 \text{ s}^{-1}$.

Comparando entre los sistemas D-TM-PP y D-PETA-PP, este último presentó mayor strain hardening que el D-TM-PP en las velocidades 0.1 y 0.05 %, contrariamente a lo obtenido en las pruebas oscilatorias. Cabe mencionar que algunos de los factores que influyeron en esta diferencia son las condiciones de prueba, entendiéndose esto como el entorno de medición, la diferencia de temperatura, y la estructura del E.C [113]. Un detalle que se observa en las curvas $\eta_E^+(t, \epsilon)$ es la desviación de la medida a una velocidad de 0.01 s^{-1} en todas las muestras donde fue posible medirla. La curva ($\epsilon = 0.01 \text{ s}^{-1}$) se desplazó a mayores valores de η_E^+ con respecto a las demás. Este desplazamiento se atribuye probablemente a que el reómetro se opera cerca del límite de sensibilidad, y por otro lado, debido a la baja velocidad elongacional, la muestra puede fluir por gravedad afectando la medida por elongación.

7.3.3 Propiedades térmicas

El efecto de la modificación estructural sobre las transiciones térmicas de los PP modificados fue evaluado mediante DSC. Los resultados se muestran en la Tabla 15 y Figura 56. En lo que se refiere al porcentaje de cristalinidad (% Xc), éste se determinó a partir de la Ecuación 3.

De la Figura 56, se observa de nueva cuenta, para los sistemas en evaluación, el desplazamiento de las exotermas de cristalización de D-TM-PP y D-PETA-PP hacia temperaturas mayores respecto a las de PP y D-PP. Así mismo, las endotermas de PP y D-PP tienen una curvatura estrecha, mientras que las de D-TM-PP y D-PETA-PP son más amplias.

Tabla 14. Propiedades térmicas y % cristalinidad de los PP modificados vía extrusión reactiva.

Muestra	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PP	165.4	110.6	83.9	40.1
D-PP	164.9	112.9	86.7	41.5
D-TM-PP	165.5	119.8	84.5	40.4
D-PETA-PP	165.8	120.8	89.7	42.9

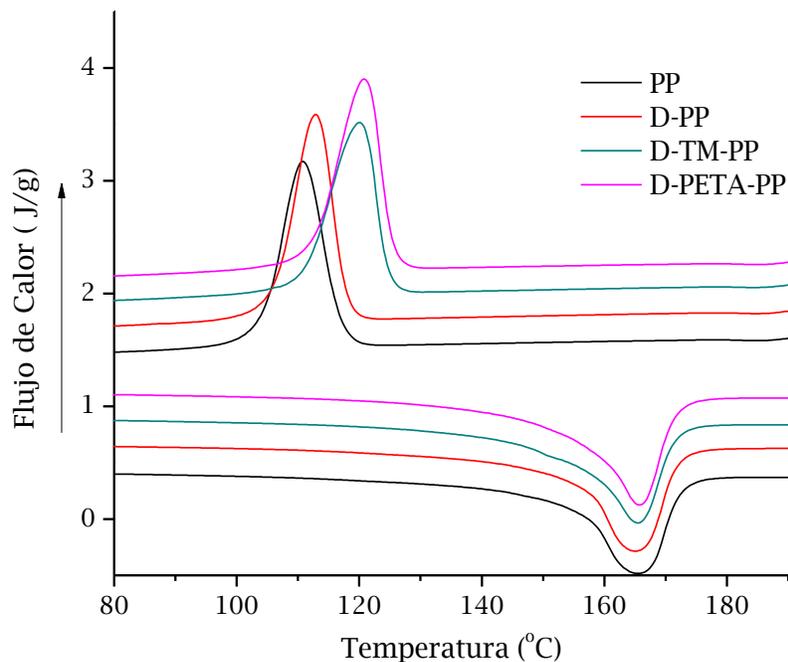


Figura 56. Termogramas de los PP modificados vía extrusión reactiva.

7.3.4 Dinámica de la cadena

7.3.4.1 Tratamientos e interpretación de datos experimentales de coherencia cuántica múltiple (MQ)

El uso y manejo de los datos experimentales de MQ se basa en la secuencia de pulsos propuesta por Baum y Pines [114], y se ha descrito detalladamente en trabajos de Saalwächter y col. [115]. Los datos experimentales de MQ arrojan dos intensidades, la intensidad de referencia (I_{ref}) y la intensidad de doble coherencia cuántica (IDQ). La primera puede describirse como el 50 % de la información referida a los segmentos

acoplados dipolarmente, la información total de todos los segmentos no acoplados, multiplicado por la dinámica de la cadena (Ecuación 11). La segunda, queda determinada por el otro 50 % de la información de los segmentos acoplados dipolarmente multiplicado por la información de la dinámica (Ecuación 12). La función de la señal compuesta $I_{\Sigma DQ}$ es la sumatoria de las dos intensidades anteriores menos la información de los segmentos no acoplados ($I_{ref} + I_{DQ} - I_{Defectos}$), y el resultado únicamente da información sobre la dinámica molecular. Este resultado es utilizado para normalizar la I_{DQ} , obteniendo así, solo la información correspondiente a la estructura de la cadena molecular (InDQ) (Ecuación 14) es decir, lineal y/o ramificada.

$$I_{ref} = \left[\frac{1}{2} \text{seg. acopl.} + \text{Total seg. No acopl.} \right] * \text{Inf. Dinámica} \quad \text{Ecuación (11)}$$

$$I_{DQ} = \left[\frac{1}{2} \text{seg. acoplados} \right] * \text{Inf. Dinámica} \quad \text{Ecuación (12)}$$

$$I_{\Sigma DQ} = [I_{ref} + I_{DQ} - I_{Defectos}] \quad \text{Ecuación (13)}$$

$$I_{nDQ} = \frac{I_{DQ}}{I_{\Sigma DQ}} \quad \text{Ecuación (14)}$$

En la Figura 57, se presenta la InDQ en función del tiempo de evolución de la doble coherencia cuántica (τ_{DQ}), es decir, el tiempo en el cual ocurren las interacciones de cadena para los sistemas de PP modificados vía extrusión reactiva.

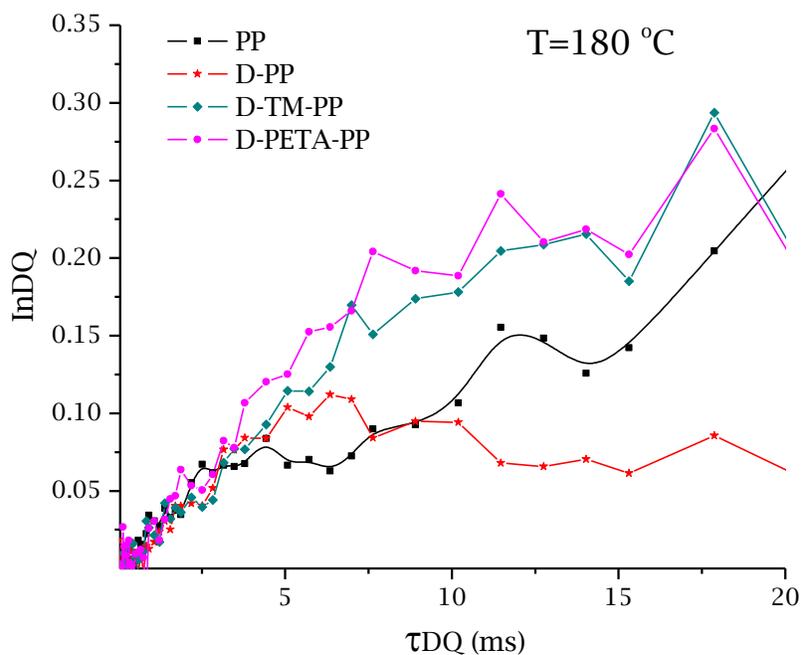


Figura 57. Intensidad de doble coherencia normalizada en función de τ_{DQ} de los PP modificados vía extrusión reactiva.

De la Figura 57 se observa que la intensidad de las señales correspondientes a PP y D-PP disminuye alrededor de 4 ms, siendo menor en D-PP. Este comportamiento, se debe al incremento del movimiento isotrópico, producto de la rápida reptación de las moléculas de bajo Mw. La disminución en la intensidad del PP en ~5 ms, puede deberse a las cadenas cortas presentes en el PP producidas por efecto mecánico y térmico durante la extrusión. Sin embargo, esta intensidad sigue incrementando en todo el intervalo de tiempo evaluado, debido al entrelazamiento de las cadenas de alto peso molecular. Por otro lado, las intensidades de D-TM-PP y D-PETA-PP, mayores a las obtenidas para PP y D-PP, se asocian a la intensa anisotropía de movimiento como consecuencia de mayores obstáculos en la movilidad de la cadena, originados por los entrelazamientos (enredos) entre las LCB de las mismas cadenas y/o las cadenas vecinas, corroborando nuevamente los resultados obtenidos

mediante las caracterizaciones analizadas anteriormente. Resultados similares han sido encontrados en los estudios de Vaca y col. [116].

7.3.4.2 Determinación de la función de auto correlación orientacional [C(τ DQ)]

La I_{nDQ} a bajos tiempos de τ DQ, es directamente proporcional a la función de autocorrelación orientacional (OACF), es decir, proporcional a la pérdida de memoria orientacional de los segmentos de las cadenas a través del tiempo, de acuerdo al modelo de tubo descrito anteriormente, lo cual puede ser descrito por la ecuación Ecuación 15. En la Figura 58, se presenta la $C(\tau$ DQ) en función del τ DQ para los PP modificados.

$$C(\tau DQ) = \frac{I_{nDQ}}{\tau DQ^2} \quad \text{Ecuación (15)}$$

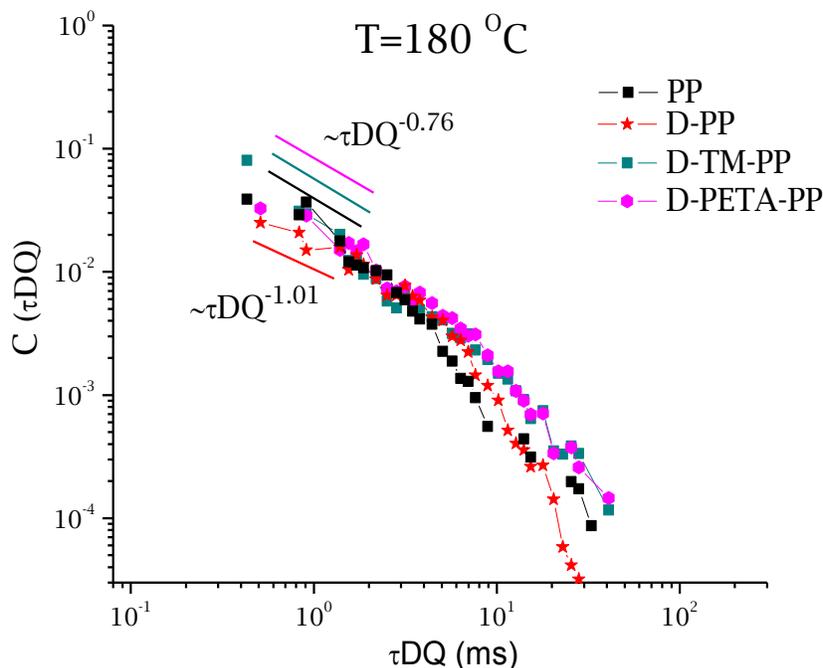


Figura 58. Función de autocorrelación orientacional [C(τ DQ)] en función de τ DQ de los PP modificados vía extrusión reactiva a T=180 °C.

Al analizar la Figura 58, se observa que a 180 °C, aun cuando existen diferencias estructurales y de Mw entre los sistemas, el inicio de la curva de $C(\tau DQ)$ sólo presenta diferencias sutiles. Sin embargo, al transcurrir el tiempo, la curva de D-PP tiene una tendencia decreciente y se pierde la correlación alrededor de los 30 ms, lo cual es consecuencia de la mayor movilidad de las cadenas de estructura lineal y bajo peso molecular. Por otro lado, la correlación de D-TM-PP y D-PETA-PP, se pierde muy por encima de la del PP, lo que significa que las cadenas presentan mayores restricciones para fluir impuestas por las cadenas adyacentes y por los entrelazamientos entre ellas [117].

Para relacionar este comportamiento con el modelo de tubo de Doi y Edwards [61] descrito anteriormente, se obtuvo el exponente de la ley de la potencia de relajación (exponente de la escala de tiempo) a partir de la pendiente de las gráficas de correlación (Figura 58), siguiendo la Ecuación 16.

$$\varepsilon = 2 - \frac{\Delta C(\tau DQ)}{\Delta \tau DQ} \quad \text{Ecuación (16)}$$

De acuerdo a los tiempos y regímenes establecidos en el modelo de tubo de Doi y Edwards, el exponente ε de los PP modificados indica que éstos se ubicarían en el Régimen I (alrededor de $\varepsilon=-1$).

Sin embargo, Vaca Chávez y col. [115, 116] (Fig. 24b) han demostrado que la pendiente obtenida de la $C(\tau DQ)$ para pasar del Régimen III al IV de libre difusión, es más pronunciada, adoptando valores de $\varepsilon= -0.5$ cerca del tiempo de Rouse (τ_r), alcanzando en el Régimen IV valores de -1.5 en el tiempo de desenredo (τ_d).

Comparado con los tiempos obtenidos en la Figura 58 por extrapolación de la curva al eje τ_{DQ} de los PP modificados, este tiempo es mucho menor a los obtenidos para los PP caso de estudio, lo que indica que la dinámica de la cadena de los PP modificados se encuentra muy lejos del Régimen I. De acuerdo a los valores de ε obtenidos de los cuatro sistemas, estos se encuentran en el Régimen III con Reptación de cadenas, siendo en el caso D-PP el sistema que alcanzó primero dicho estado, ya que obtuvo un $\varepsilon = -1.1$, debido a la poca restricción de movimiento de las moléculas con bajo Mw. Por su parte, D-TM-PP y D-PETA-PP obtuvieron valores de ε del orden de -0.76 , lo que podría estar relacionado con el contenido de cadenas cortas como consecuencia de la escisión de la cadena que aceleran el decaimiento de la curva. Sin embargo, las restricciones impuestas por los entrelazamientos de las ramificaciones presentes en la estructura de D-TM-PP y D-PETA-PP, provocaron fuertes interacciones anisotrópicas, desplazando el decaimiento de la función de correlación hacia tiempos mayores. Similares comportamientos fueron encontrados durante el estudio de poli(ε -caprolactonas) con estructura lineal y cíclicas [117]

VIII. Conclusiones

Se logró introducir ramificaciones de cadena larga en la estructura del iPP, mediante modificación usando peróxidos cíclicos multifuncionales TPDEC y DPP, en conjunto con extensores de cadena (E.C) del tipo acrilato; TM y PETA. Resultados preliminares, evidenciaron que con el uso de DPP se logró disminuir el MFI hasta valores de 2.9 g/10 min, por lo que este iniciador en conjunto con los extensores de cadena TM y PETA, fueron seleccionados para ser modificados mediante extrusión reactiva. De la etapa de extrusión reactiva, se pudo corroborar el aumento en la temperatura de cristalización de los D-TM 20.1 y D-PETA 20.1 mediante cinéticas de cristalización, donde las ramificaciones actúan como núcleos los cuales crecen instantáneamente acelerando la velocidad de cristalización. Mediante reología se evidenció que la introducción de ramificaciones, modificó la viscosidad de los sistemas y se incrementó la elasticidad de los mismos, lográndose un aumento en el endurecimiento por deformación “strain hardening” con respecto al PP precursor.

Los estudios realizados por MQ-RMN, permitieron concluir que el cambio en el Mw y contenido de ramificaciones en los sistemas D-TM-PP y D-PETA-PP, provoca interacciones anisotrópicas, lo cual se traduce en un aumento de la intensidad de doble coherencia cuántica (InDQ) así como en la pérdida de la función de correlación orientacional $C(\tau DQ)$.

Finalmente, de acuerdo a los valores de ε y tiempos obtenidos para todos sistemas, y en base a las predicciones del modelo de tubo de Doi y Edwards, se concluye que los cuatro sistemas se encuentran en el Régimen III, el cual corresponde a la reptación de las cadenas.

IX. Bibliografía

- [1] McCallum Tara J., Kontopoulou M., Park C.B., Muliawan E., Hatzikiriakos S., *Polym. Eng. and Sci.*, p. 1133, (2007).
- [2] Dickson S., Tzoganakis C., Budman H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, p. 1067, (1997).
- [3] Yaorong Wang & Qinglan Ni & Zhonghua Liu, Jiadong Zou & Xinsheng Zhu, *J. Polym. Res.*, 18, p. 2185, (2011).
- [4] Sheng-Hong P., Chuan-Pin L., Ming-Chih W., Shih-Hsuan C., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 95, p. 280, (2005).
- [5] Lagendijk R., Hogt A., Buijtenhuijs A., *Polymer*, 42, p. 10035, (2001).
- [6] Acuña P., Morales G., *Rev. Iberoam. Polim.*, 12 (3), p. 160, (2011).
- [7] Acuña P., Morales G., Díaz de León R. *J. of Appl. Polym. Sci.*, 114, p. 3198, (2009).
- [8] Shroff RN, Mavridis H. *Macromolecules*, 34, p. 7362, (2001).
- [9] Kalay G., Bevis M. J., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 35, p. 265, (1997).
- [10] Enciclopedia del plástico 2000, tomo 1, p. 255, (1997).
- [11] Ohnishi, R., Fujimura T., Tsunori R., *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 1227, (2005).
- [12] Gaylord, N. G.; Katz, L.; Park, J. P. *World Patent 91/13933*, (1991).
- [13] Lagendijk R., Hogt A., Buijtenhuijs A., *Polymer*, 42, p. 10035, (2001).
- [14] K.W. Suh, C.P. Park, M.J. Maurer, M.H. Tusim, R. Genova, R. Broos, D.P. Sophiea. *Lightweight Cellular Plastics. Adv. Mat.*, 12, p. 1779, (2000).
- [15] J. Stange, H. Münstedt, *Journal of Cellular Plastics* 42 p. 445, (2006).
- [16] H.E. Naguib, C.B. Park, *Polym. Eng. and Sci.*, 42 p. 1481, (2002).

- [17] DeNicola A. J., Galambos A. F., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 67, p. 106, (1992).
- [18] B. J. Scheve, J. W. Mayfield, and A. J. DeNicola, Jr., *U.S. Pat. N° 4,916*, p. 198, (1990).
- [19] Hou Z, Chen S, Sheng K, *J. of App. Polym. Sci.*, 103, p. 1570, (2007).
- [20] Park S. J., Kim B. K., Jeong H.M., *J. Eur. Polym.*, 26, p. 131, (1990).
- [21] Xiaomin Z., Gang L., Dongmei W., *Polymer*, 39(1), p. 15, (1998).
- [22] Hongxia Tang, Wenli Dai, Baiquan Chen, *Polym. Eng. and Sci.*, p. 1339, (2008).
- [23] Park S. J., Kim B. K., Jeong H.M., *J. Eur. Polym.*, 26, p. 131, (1990).
- [24] Xiaomin Z., Gang L., Dongmei W., *Polymer*, 39(1), p. 15, (1998).
- [25] Hong S., Pin C., Ching M., Chiu S., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 95, p. 280, (2005).
- [26] Su L., Wu X., Liu N., Chen L., *Chinese J. Chem. Eng.*, 13(6), p. 845, (2005).
- [27] Berzin F., Vergnes B., Canevarolo S. V., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 99, p. 2082, (2006).
- [28] Berzin F., Vergnes B., Delamare L., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 80, p. 1243, (2001)
- [29] Suwanda D., Lew R., Balke S.T., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 35, p. 1019, (1998).
- [30] Oliveira J., C. E., Biscaia Jr., C. Jose, *Macromol. Mater. Eng.*, 291, p. 552, (2006).
- [31] Choda'k, I.; Zimányová, E. *Eur. Polym. J.*, 20, p. 81, (1984).
- [32] Yu,Q., Zhu S., *Polymer*, 40, p. 2961, (1999).
- [33] B.K Kim, Do I., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 61, p. 439, (1996).
- [34] Romani F., Corrieri R., Braga V., Ciardelli F., *Polymer*, 43, p. 1115, (2002).

- [35] Chew S., Hacker M., Saraf Anita, M. R., *Biomacromolecules*, 10, p. 2436, (2009).
- [36] Zhang K., Ye Z., Subramanian R., *Macromolecules*, 42, p. 2313, (2009).
- [37] Shukri T. M., Mosnacek J., Basfar A., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 109, p. 167, (2008).
- [38] Choda'k, I.; Fabianová, K.; Borsig, E.; Lazár, M. *Angew. Makromol. Chem.*, 69, 1, p. 107, (1978).
- [39] Wang X., Tzoganakis C., Rempel G. L. *J. of Appl. Polym. Sci.*, 61 p. 1395, (1996).
- [40] Scorah M., Zhu S., Psarreas A., McManus N., *Polym. Ing. and Sci.*, p. 1760, (2009).
- [41] Cerna J., Disertación de Tesis de Doctoral "Usos de peróxidos cíclicos multifuncionales como iniciadores de la polimerización de estireno" Centro de Investigación en Química Aplicada (2002).
- [42] Cerna J., R. Morales G., Eyler G., Cañizo A., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 83, p. 1, (2002).
- [43] Tian J., Yu W., Zhou C., *Polymer*, 47, p. 7962, (2006).
- [44] M. Gahleitner, *Prog. Polym. Sci.*, 26, p. 895, (2001).
- [45] Masakata Sugimoto, Tadashi Tanaka, Masubuchi Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, p. 1493, (1999).
- [46] Justin A. Langston, Ralph H. Colby, T. C. Mike Chung, Fumihiko Shimizu, Toru Suzuki, *Macromolecules*, 40, 8, p. 2712, (2007).
- [47] Kao Y. H., Phillips P. J., *Polymer*, 27, p. 1669, (1986).
- [48] R. M. Gohil, Phillips P. J., *Polymer* 27, p. 1687 (1986).
- [49] Nam G. J., Yoo J. H., J., Lee W. *J. of Appl. Polym. Sci.*, 96, p. 1793, (2005).
- [50] Cristalización: Polímeros cristalinos
<http://www6.uniovi.es Tema1.Cristalinidad.POLIMEROS.pdf>

- [51] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 9, 2, p. 177, (1941).
- [52] Gedde, U., *Polymer Physics*, Chapman and Hall, London, (1995).
- [53] Dosière, M., Colet, M.C., Point, J.J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 24, p. 345, (1986).
- [54] Doye J.P.K., Frenkel D., *Polymer*, 41, p. 1519, (2000).
- [55] Sperling, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*, (4ta edición), John Wiley and Sons, Inc. (2006).
- [56] Tabatabaei S, Carreau P.J., *J. of Appl., Polym. Sci.*, 104, p. 3592, (2007).
- [57] Tian J., Yu W., Zhou Ch., *J. of Macromol. Sci., Part B: Physics*, 45. P. 969, (2006).
- [58] Jing Bai, Huagao Fang, Yaqiong Zhang, Zhigang Wang, *CrystEngComm.*, 16, p. 2452, (2014).
- [59] Iwata, K. *Polymer*, 43, p. 6609, (2002).
- [60] Strobl, G. *Prog. Polym. Sci.*, 31, P. 398, (2006).
- [61] Doi, M.; Edwards, S. F.; *Clarendon Press: Oxford*, (1986).
- [62] Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.*, 55, p. 572, (1971).
- [63] Rouse, P. E., Jr., *J. Chem. Phys.*, 21, p. 1272, (1953).
- [64] Kimmich, R.; Fatkullin, N., *Adv. Polym. Sci.*, 170, p. 1, (2004).
- [65] Ball, R. C.; Callaghan, P. T., *J. Chem. Phys.*, 106, p. 7352, (1997).
- [66] Cohen-Addad., J. P., *Prog. NMR Spectrosc.*, 25, p. 1, (1993).
- [67] Vaca Chavez, F.; Saalwächter K., *Phys. Rev. Lett.*, 104, p. 198305, (2010).
- [68] Lorenzo, A.T., Arnal, M.L., Albuerne, J., Müller, A.J., *Polymer Testing*, 26, p. 222, (2007).
- [69] Coiai S., Passaglia E., Aglietto M., Ciardelli F., *Macromolecules*, 37, p. 8414, (2004)

- [70] Rolón Garrido V., *Polym. Degrad. Stab.*, 99, p. 136, (2014).
- [71] Datta, S. K.; Bhowmick, A. K.; Chaki, T. K.; Majali, A. B.; Despande, R. S. *Polymer*, 37, p. 45, (1996).
- [72] Dhal, P. K.; Vidyasankar, S.; Arnold, *Chem. Mater.*, 7, p. 154 (1995).
- [73] <http://www.sartomer.com/TechLit/4006.pdf>: *Propoxylated TMPTA Monomers: Properties and Performance*. <http://www.eternal-grup.com>, Trifunctional monomers.
- [74] Zhou S., Hu M., Hu Y., Wang Z., *Polym-Plast. Tech. and Eng.*, 48, p. 193, (2009).
- [75] Phong L., Sheng E., Xiong S., *Polym. Degrad. Stab.*, 95, p. 771, (2010).
- [76] Jacoby P., Bersted B., Kissel W., *J. Polym. Sci. Part B*, 24, p. 461, (1996).
- [77] Arroyo, M.; López-Manchado, M. A. *Polymer*, 38, p. 5587, (1997).
- [78] Feng-Hua S., Han-Xiong H. *Adv. Polym. Tech.*, 28, p. 16, (2009).
- [79] Keith H., Padden F., Walter N., Wickoff H., *J. Appl. Phys.*, 30, p. 134, (1959).
- [80] Li Y., Shen K., *J. Macromol. Sci., Phys.*, 47, p. 1000, (2008).
- [81] Mezghani, K., Phillips, P., *J. Polymer*, 36, p. 2407, (1995).
- [82] Laihonem S., Gedde U.W., Werner P.E., Martínez S., *J. Polymer*, 38, p. 361, (1997).
- [83] Qing-Lin Ni, Jia-Qi Fan, Jin-Yong Dong, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 114, p. 2180, (2009).
- [84] Wyatt, P. *J. Anal. Chim. Acta*, 1, p. 272, (1993).
- [85] Podzimek, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, p. 91, (1994).
- [86] Podzimek S., Vlcek T., Johann C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, p. 1588 (2001).
- [87] Yu Y., Rohlfing D., *Macromolecular Symposia*, 330, 1, p. 92, (2013).

- [88] Eyler N. Cañizo A. I., Alvarez E. E. Caffarata L. F. *J. Org. Chem.*, 56, p. 411, (1991).
- [89] Liu C.; Wei D.; Zheng, A.; Li Y.; Xiao H., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 101, p. 4114, (2006).
- [90] Shinichi Kitade, Isamu Akida, Yusuke Sanada, Kazuo Sakurai, Hiroyasa Masunaga, *Polymer*, 54, p. 246, (2013).
- [91] Trujillo, M., Arnal, M.L., Müller, A.J., Mujica, M.A, *Polymer*, 53, p. 832, (2012).
- [92] Lauritzen JI, Hoffman JD. *J Res. Natl. Bur. Stand. A*, 64(1), p. 73, (1960).
- [93] Hiemenz, P.C., Lodge, T.P. *Polymer Chemistry*, Second Edition, CRC Press, (2007).
- [94] Müller, A.J., Albuerne, J., Marquez, L., Raquez, J-M., Degée, P., Dubois, P., Hobbs, J., Hamley, I.W. *Faraday Discuss*, 128, p. 231, (2005).
- [95] Lorenzo, A.T., Müller, A.J, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, p. 1478, (2008).
- [96] Mark, J.E. *Physical Properties of Polymers Handbook*, second edition, Springer (2007).
- [97] Hua F., Huang H-X., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 114, p. 2126, (2009).
- [98] Hua F., Huang H., *Adv. Polym. Tech.*, 28, 16, (2009).
- [99] Wan D., L. Ma, Z. Zhang, H. Xing, L Wang, Z. Jiang, G. Zhang, T. Tang, *Polym. Degrad. Stab.*, 97, p. 40, (2012).
- [100] Shinzato R., Otaguro H., Int. Nucl Atlantic Conf-INAC (2007).
- [101] T. Otte, H. Pasch, T. Macko, R. Brüll, F.J. Stadler, J. Kaschta, F. Becker, M. Buback, *J. Chromatogr. A*, 1218, p. 4257, (2011).
- [102] H. Xing, Z. Jiang, Z. Zhang J. Qiu, Y. Wang, Li Ma, T. Tang, *Polymer*, 53, p. 947, (2012).
- [103] Tabatabaei S., P. Carreau, A. Ajji, *Chem. Eng. Sci.*, 64, p. 4719, (2009).

- [104] Podzimek S. *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation*, (2011).
- [105] Babu R., N. Singha, K. Naskar, *Polym. Bull.*, 66, p. 95, (2011).
- [106] Zhang Z., H. Xing , J. Qiu, Z. Jiang, H. Yu, X. Du, Y. Wang, L. Ma, T. Tang, *Polymer*, 51, p. 1593, (2010).
- [107] Yamaguchi M., M. Wagner, *Polymer*, 47, p. 3629, (2006).
- [108] Li S., Xiao M., Wei D., Xiao H., Hua F., Zheng A., *Polymer*, 50, p. 6121, (2009).
- [109] Trinkle S, Walter P, Friedrich C. *Rheol. Acta*, 41, p. 103, (2002).
- [110] Lohse DJ, Milner ST, Fetters LJ, Xenidou M, Hadjichristidis N, Mendelson RA, *Macromolecules*, 35, p. 3066, (2002).
- [111] Yoshiga A., Otaguro H., Fernández D., Lima L. F., Lugao A., B. *Polym. Bull.*, 63, p. 397, (2009).
- [112] Grcev S, Schoenmakers P, Iedema P, *Polymer*, 45, p. 39, (2004).
- [113] M. Sugimoto, Y. Suzuki. A. Nishioka, *Rheol. Acta*, 46, p. 33, (2006).
- [114] Baum, J.; Pines, A. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, p. 7447, (1986).
- [115] Saalwächter K *Prog. NMR Spectrosc.*, 51, p.1, (2007).
- [116] Vaca Chavez F., Saalwächter K., *Macromolecules*, 44, p. 1549, (2011).
- [117] Schäler K., Ostas E., Schröter K, Thurn-Albrecht T., Wolfgang H. Binder, Saalwächter K. *Macromolecules*, 44, p. 2743, (2011).