



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**TESIS DE DOCTOR EN INGENIERIA QUIMICA**

**SINTESIS DE POLIPROPILENO RAMIFICADO  
POR MEZCLADO REACTIVO**

**JORGE ARIEL GUAPACHA MARTINEZ**

**BAHIA BLANCA**

**ARGENTINA**

**2014**

## **PREFACIO**

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 1 de Octubre de 2008 y el 30 de Septiembre de 2013, bajo la dirección de la Doctora en Ingeniería Química Lidia María Quinzani, el Doctor en Ingeniería Química Enrique Marcelo Vallés y el Doctor en Ingeniería Química Marcelo Daniel Failla.

Jorge Ariel Guapacha M.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ...../...../....., mereciendo la calificación de ..... (.....)

## **AGRADECIMIENTOS**

Este es el espacio para rendir tributo a todas aquellas personas que con su compañía, en cualquiera de sus matices, ayudaron a que este objetivo se haya cumplido. Algunas de ellas no serán mencionadas de manera particular debido a que no alcanzaría la extensión de esta sección para mencionarlas una a una.

A mis tutores, la Doctora Lidia Quinzani, los Doctores Enrique Vallés y Marcelo Failla, por su acompañamiento en este largo camino con su amplio conocimiento y experticia, que fueron indispensables para lograr el fin de esta etapa y el inicio del constante aprendizaje como investigador.

Al grupo de Becarios que con sus charlas, celebraciones y anécdotas hacen del lugar de trabajo un lugar más cómodo y divertido. Además al personal que conforma la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) que con su constante apoyo y profesionalismo nos hacen las cosas más simples.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), a la Universidad Nacional del Sur (UNS) y al pueblo Argentino por el apoyo financiero que hizo posible mi formación como Doctor en Ingeniería Química.

A mis compañeros y personal de apoyo del grupo de Polímeros en quienes encontré amistades invaluable que espero perduren por mucho tiempo, por los tiempos y charlas compartidas que enriquecieron mi visión de la vida y el mundo.

Y por último a un conjunto de personas que son los motivadores de todo lo que me he propuesto: al ausente (mi padre), a la luchadora (mi madre), a mis compañeros eternos (mis hermanos), a mis hermanos elegidos (mis amigos) y a ti (Julie) que me has estado acompañando en mis momentos más difíciles, inclusive ni cuando yo mismo me soporto.

*Mil gracias*

# Resumen

---

El Polipropileno (PP) es una de las poliolefinas que presenta mayor consumo en el mercado mundial de los plásticos. El PP obtenido industrialmente posee buenas propiedades, tales como, baja densidad, alto punto de fusión, alta resistencia química y buena rigidez. Sin embargo, la estructura lineal de las moléculas de PP limita su uso en aplicaciones donde la deformación extensional es el proceso dominante, como en los procesos de termoformado, espumado, y moldeado y laminado por soplado. Desde hace algunas décadas hay un interés creciente en proporcionarle al PP adecuadas propiedades elongacionales que amplíen su rango de aplicación. En este sentido, una de las estrategias es modificar la topología de las moléculas lineales adicionándoles ramificaciones (PPr). Esta modificación ya se ha logrado por varios métodos: síntesis directa en presencia de comonomeros, irradiación y extrusión reactiva.

El objetivo del presente trabajo de tesis es producir PP con propiedades en estado fundido mejoradas mediante la incorporación de ramificaciones a un PP lineal usando el procesamiento de mezclado reactivo en presencia de agentes entrecruzantes (AE) no explorados previamente, y comparar las estructuras moleculares logradas, así como las propiedades reológicas y térmicas de los materiales obtenidos.

La síntesis se realiza partiendo de un PP que se encuentra funcionalizado con anhídrido maleico (PPg). Este material cuenta con 0.74 %p/p de grupos anhídrido (GA), es decir, aproximadamente 3.6 GA por molécula promedio de PPg. La alta reactividad de los GA en el PPg se aprovecha para que estos reaccionen con especies de diferente naturaleza química y funcionalidades, como son el glicerol, el 1,4-butanodiol (BD), una resina epoxi (RE) y la p-fenilendiamina (FDA). El proceso de modificación del PPg consiste en mezclarlo a 190°C en una mezcladora de laboratorio tipo *Brabender Plastograph* con diferentes dosis de los AEs. Las moléculas del agente reaccionan con los GA del PPg generando nuevos grupos funcionales a partir de los cuales se producen las estructuras ramificadas.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados usando espectroscopia de infrarrojo (IR), cromatografía de exclusión de tamaño con detectores múltiples (SEC-MD), reología

rotacional con flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud, y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los resultados de IR confirman que los AEs reaccionan con los GA siendo la FDA la que consume mayor proporción de los GA a igual relación de moles de AE respecto de GA. Los resultados de esta técnica sugieren que la FDA es el agente más eficiente, que presenta mejor dispersión en el PPg. La caracterización por SEC-MD permite comprobar que en todos los casos aparecen especies de mayor peso molecular, y que la complejidad molecular obtenida aumenta con la concentración de AE. Además, los resultados de esta técnica apoyan la conclusión de la alta reactividad de la FDA y su mejor dispersión, ya que con muy bajas concentraciones se produce la desaparición de moléculas lineales de todos los tamaños para dar lugar a un nuevo material ramificado de peso molecular similar al obtenido en los otros sistemas usando concentraciones más altas. Cabe señalar que tanto el glicerol como la RE y la FDA generan fracciones de material insoluble a concentraciones relativamente altas. No así en el BD, donde, aun habiendo explorado concentraciones molares mayores a las usadas en los otros sistemas, nunca se observa la presencia de geles. La técnica SEC-MD permitió, además, inferir un índice de ramificación promedio en aquellos materiales sin presencia de geles. Este índice toma un valor creciente con el peso molecular y alcanza un valor máximo de aproximadamente 0.4 ramas cada 1000 unidades monoméricas (2 ramas cada  $10^4$  carbonos) en el caso de la FDA y el glicerol.

En cuanto al comportamiento viscoelástico, todos los polímeros presentaron módulos dinámicos mayores a los del PPg, siendo mayor el aumento del módulo elástico a bajas frecuencias, y creciente con la concentración de AE. Este incremento se debe a la presencia de nuevas estructuras moleculares, más complejas que las iniciales, que presentan procesos de relajación asociados más lentos que los de las estructuras lineales. A medida que el grado de modificación de los polímeros aumenta, se observa la aparición de un punto de inflexión en las curvas de viscosidad dinámica de los materiales. Esto se puede relacionar con la presencia de dos tiempos de relajación dominantes en las estructuras moleculares presentes. Se observa, además, que el tiempo de relajación dominante a altas frecuencias es muy similar en todos los PPrs y es de 5 a 10 veces mayor el tiempo de relajación del PPg, mientras que el tiempo de relajación de las nuevas estructuras complejas, que domina a bajas frecuencias, es entre 100 y 300 veces mayor el correspondiente a altas frecuencias. En cuanto a la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula de los PPrs, ésta resulta menor a la que se estimaría para estructuras lineales ( $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$ ) de PPg. Esto puede ser consecuencia de una disminución del radio de giro de

las especies generadas respecto de las lineales equivalentes (lo que suele ocurrir en moléculas de pesos moleculares no muy altos), o de una reducción relativa de interacciones debido a la presencia de los puntos de entrecruzamiento. Todos los polímeros sintetizados presentaron comportamiento termo-reológico complejo, con energías de activación de flujo que resultan dependientes del ángulo de desfasaje, es decir, del estado de tensiones del material. Los valores obtenidos de energía de activación resultan crecientes con el aumento del ángulo de desfasaje (frecuencias más chicas), y confirman la presencia de estructuras ramificadas en los PPrs.

El análisis térmico de los polímeros permitió observar que el proceso de fusión del PPg no se ve significativamente afectado por la modificación química, y que la presencia de ramificaciones tampoco tendría un efecto muy importante en la cristalización, aunque sería relativamente más notable que en la fusión. La temperatura y entalpía de cristalización resultan iguales o levemente inferiores a las del PPg en prácticamente todos los materiales, excepto en el caso de los obtenidos con la RE que muestran un aumento gradual con la concentración de AE. Este comportamiento puede deberse a los efectos opuestos que tienen sobre el proceso de nucleación, el consumo de GA y la generación de puntos de entrecruzamiento a medida que aumenta la concentración de AE utilizada. Por otro lado, todos los PPrs presentan energías de activación de cristalización mayores a las del PPg, lo que señala que cristalizan más lentamente que el polímero original. Es decir, en todos los casos, la movilidad de las macromoléculas, la cual se ve restringida debido a la presencia de las estructuras ramificadas, genera un aumento de la energía de activación de cristalización, sin que se distinga un ordenamiento en función del tipo de AE utilizado.

Resumiendo, la FDA demostró ser la sustancia más eficiente en comparación con los dos alcoholes y la resina epoxi, en la modificación de PPg. Con concentraciones muy pequeñas de la diamina se lograron PPrs con valores de peso molecular equivalentes al de los otros sistemas en los que se ha usado dosis mayores, y distribuciones más angostas de pesos moleculares con valores relativamente grandes de cantidad de ramas por molécula.

# Abstract

---

Polypropylene (PP) is one of the most widely used polyolefin polymers. It has good properties, such as low density, high melting point, high chemical resistance and rigidity. However, the linear structure of the PP molecules limits its use in applications such as in thermoforming, foaming, and blow molding, where the extensional deformation is the dominant process. During the last decades, there has been a growing interest in providing the appropriate elongational properties to PP to extend its range of application. In this sense, one strategy that can be used is the modification of the topology of the linear molecules by the addition of long chain branches (PPr). This modification has been already been achieved by various methods: direct synthesis in the presence of comonomers, irradiation and reactive extrusion.

The objective of this thesis is to produce PP with improved melt properties by the addition of long chain branches to a linear PP using reactive mixing in the presence of crosslinking agents (CA) not previously explored, and to compare the obtained molecular structures, as well as the rheological and thermal properties of the synthesized materials.

The synthesis is performed using a maleic anhydride grafted PP (PPg). This material has 0.74 wt% of anhydride groups (AG), that is, approximately 3.6 AG per average molecule of PPg. The great reactivity of the AG of the PPg is used to modify this polymer with CAs of different chemical nature and functionality, such as glycerol, 1,4-butanediol (BD), an epoxy resin (RE) and p-phenylenediamine (FDA). The modification process involves mixing the PPg with different doses of the CAs at 190°C in a *Brabender Plastograph* mixer. The reaction between the CAs and the AG of PPg generate new functional groups from which the branched structures are produced.

The materials obtained were characterized using infrared spectroscopy (IR), size exclusion chromatography with multiple detectors (SEC-MD), rotational rheology using small amplitude oscillatory shear flow, and differential scanning calorimetry (DSC).

The results of IR confirm that the reaction between the AG and the CAs takes place, and suggest that the FDA is the agent that consumes the larger proportion of AGs at the same molar ratio of CA to AG. The results also suggest that the FDA is the most efficient CA presenting the best dispersion in the bulk of PPg. As the concentration of CA

increases, the characterization using SEC-MD confirms the existence of higher molecular weight species in the PPrs with increasing molecular complexity. Moreover, the results of this technique support the conclusions obtained from infrared spectroscopy regarding the high reactivity of the FDA and its good dispersion. Very low concentrations of FDA produces the disappearance of all sizes of linear molecules of PPg and yields a branched material similar to that obtained using higher concentrations of the other CAs. Glycerol, RE and FDA generate fractions of insoluble material at relatively high concentrations. BD, on the other side, did not produce gel fraction at any of the explored concentrations even though higher values were used in this systems. Making use of SEC-MD, an average branching index of the modified PPrs was estimated in those materials that did not show evidence of gels. This index is observed to increase with molecular weight and to reach a maximum value of about 0.4 branches per 1000 monomer units (that is, two branches every  $10^4$  carbons) in the case of FDA and glycerol.

Regarding the viscoelastic behavior, all synthesized polymers display higher dynamic moduli than PPg that increase with the concentration of CA. This effect is more noticeable in the elastic modulus at small frequencies. The increment of the dynamic properties is due to the presence of new and more complex molecular structures with relaxation processes that are slower than those of the original linear ones. As the degree of modification of the polymer increases, an inflection point appears in the curves of dynamic viscosity. This may be related to the presence of two dominant relaxation times in the molecular structures. The dominant one at high frequencies is 5 to 10 times larger than the relaxation time of PPg and is similar for all PPrs. The relaxation time that characterizes the new complex structures at low frequencies has a value 100 to 300 times larger than the former relaxation time. As for the zero shear-rate viscosity of the PPrs, it is lower than that estimated for linear structures ( $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$ ) of PPg. This may be a consequence of a decrease in the radius of gyration of the generated species in comparison to that of equivalent linear ones (which is an effect normally observed in branched molecules of not too high molecular weights), or of a reduction of the degree of interactions between molecules due to the presence of the crosslinking points. Moreover, all synthesized polymers displayed thermo-rheological complex behavior, with flow activation energies that depend on the phase angle, that is, on the state of stress of the material. The values of calculated flow activation energy increase with increasing the phase angle (decrease in frequencies) confirming the presence of branched structures in the PPrs.

According to the thermal analysis of the polymers, the melting and crystallization processes of PPg are not significantly affected by the chemical modification of the polymer, being the crystallization process slightly more affected than the fusion one. For example, the crystallization temperature and enthalpy are equal or slightly lower than those of PPg in almost all materials, except in the case of the PPrs obtained with RE that display a gradual increase with the concentration of AE. This behavior may be due to two opposing effects on the nucleation process, the consumption of AGs and the generation of crosslinking points as the concentration of CA increases. Furthermore, all PPrs have crystallization activation energies larger than those of PPg, indicating that the modified polymers crystallize at slower rate than PPg. This effect, which does not depend on the chemical structure associated to the CA used, is due to the restricting effect of the generated branched structures.

Summarizing, the FDA has proven to be the most efficient crosslinking agent in the modification of PPg in comparison to the tested alcohols and the epoxy resin. With very low concentrations of the diamine, it was possible to obtain branched polymers with similar values of average molecular weights, narrower molecular weight distributions and larger amount of branches per molecule than with the other CAs.

# Indice

---

Resumen	i
Abstract	iv
Indice	vii
Indice de Figuras	ix
Indice de Tablas	xvi
<b>1. Polipropileno Ramificado: Generalidades</b>	<b>1</b>
1.1. Aspectos Generales	2
1.2. Materiales Ramificados	3
1.3. Polipropileno Ramificado	6
1.4. Objetivos	8
<i>Referencias</i>	9
<b>2. Síntesis de Polipropileno Ramificado: Revisión Bibliográfica</b>	<b>11</b>
2.1. Métodos de Síntesis	12
2.2. Antecedentes en Producción de PPr por Mezclado Reactivo	16
<i>Referencias</i>	30
<b>3. Materiales, Métodos y Técnicas de Caracterización</b>	<b>33</b>
3.1. Materiales	34
3.2. Síntesis de PPr	43
3.3. Técnicas de Caracterización	45
<i>Referencias</i>	65
<b>4. Síntesis de Polipropileno Ramificado usando Glicerol como Agente Entrecruzante</b>	<b>68</b>
4.1. Introducción	69
4.2. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo	70
4.3. Caracterización por Cromatografía de Exclusión de Tamaños	73
4.4. Caracterización Viscoelástica Lineal	80
4.5. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido	89
4.6. Caracterización por Difracción de Rayos X	100

4.7. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear	102
<i>Referencias</i>	104
<b>5. Síntesis de Polipropileno Ramificado usando 1,4-Butanodiol como Agente Entrecruzante</b>	108
5.1. Introducción	109
5.2. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo	111
5.3. Caracterización por Cromatografía de Exclusión de Tamaños	113
5.4. Caracterización Viscoelástica Lineal	118
5.5. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido	124
5.6. Caracterización por Difracción de Rayos-X	129
5.7. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear	131
<i>Referencias</i>	132
<b>6. Síntesis de Polipropileno Ramificado usando Resina Epoxi como Agente Entrecruzante</b>	134
6.1. Introducción	135
6.2. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo	137
6.3. Caracterización por Cromatografía de Exclusión de Tamaños	139
6.4. Caracterización Viscoelástica Lineal	144
6.5. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido	149
<i>Referencias</i>	156
<b>7. Síntesis de Polipropileno Ramificado usando 1,4-Fenilendiamina como Agente Entrecruzante</b>	158
7.1. Introducción	159
7.2. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo	160
7.3. Caracterización por Cromatografía de Exclusión de Tamaños	162
7.4. Caracterización Viscoelástica Lineal	166
7.5. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido	172
7.6. Caracterización por Difracción de Rayos-X	177
7.7. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear	179
<i>Referencias</i>	180
<b>8. Conclusiones y Trabajo Futuro</b>	181
<i>Referencias</i>	201

# Índice de Figuras

---

Figura 1.1. Tipos de estructuras ramificadas: (A) con ramas largas tipo peine, (B) en estrella, (C) hiper-ramificada y (D) con ramificaciones cortas.	3
Figura 1.2. Representación esquemática del comportamiento de la viscosidad elongacional transitoria y la viscosidad elongacional de estado estacionario de polímeros lineales y ramificados.	4
Figura 1.3. Flujo elongacional generado en el sistema <i>Rheotens</i> y datos de melt strength obtenidos en función de la velocidad de estirado usando PP con RLs sintetizados con tecnología <i>Borealis</i> .	6
Figura 2.1. Representación esquemática del proceso de obtención de PPr por polimerización in situ.	12
Figura 2.2. Representación esquemática del proceso de preparación de PPr por irradiación de PP lineal.	14
Figura 2.3. Representación esquemática del proceso de preparación de PPr por mezclado reactivo.	15
Figura 2.4. Datos de módulo elástico, viscosidad compleja y viscosidad elongacional, e imágenes de espumas extrudadas usando un PP lineal y dos PP con RLs obtenidos por extrusión reactiva. Datos de Nam <i>et al.</i>	20
Figura 2.5. Módulo elástico y viscosidad compleja en función de la frecuencia para un PP, el PP modificado con peróxido y PPrs obtenidos a partir del PP con peróxido y diferentes dosis de PETA. Datos de Tian <i>et al.</i>	22
Figura 2.6. Datos reológicos extraídos de los trabajos de Li y colaboradores: módulo elástico y viscosidad dinámica de PP, PPg-G y PPr, y viscosidad elongacional del PPg-G y el PPr.	23
Figura 2.7. Distribuciones de masas molares de PP modificado con DCP y TAP en un paso, de PP funcionalizado con VTES y luego entrecruzado por curado y de PP funcionalizado con AM y luego reaccionado TAEA. Datos de Malbrouk <i>et al.</i>	24
Figura 2.8. Módulo elástico de PPs modificados con DBPH y distintos agentes trifuncionales. Datos de Parent <i>et al.</i>	26
Figura 2.9. Módulo elástico en función de la frecuencia de PPrs obtenidos por extrusión reactiva asistida con CO <sub>2</sub> supercrítico. Datos de Su y Huang.	27
Figura 2.10. Módulo elástico, viscosidad compleja y viscosidad elongacional transitoria de PP, el PP modificado con peróxido y PPrs obtenidos	29

usando diferentes agentes entrecruzantes con dos dobles enlaces C-C. Datos de Zhang *et al.*.

Figura 3.1. Esquema representativo de la molécula de PPg.	34
Figura 3.2. Mecanismos de reacción simplificados que tendrían lugar al modificar el PPg con glicerol, 1,4-butanodiol, diglicidil éter de bisfenol-A , y 1,4-fenilendiamina.	37
Figura 3.3. Algunas posibles topologías de moléculas obtenibles durante el proceso de entrecruzamiento	37
Figura 3.4. Foto de la mezcladora BrabenderPlastograph con detalle de la cámara de mezclado.	43
Figura 3.5. Esquema generalizado del proceso de síntesis de PP con RLs.	44
Figura 3.6. Esquema de lavado de los materiales modificados.	45
Figura 3.7. Esquemas representativos del efecto de los distintos modos de vibración de enlaces químicos sobre la longitud de onda de una radiación incidente.	46
Figura 3.8. Región del espectro IR entre 1480 y 2780 $\text{cm}^{-1}$ del PPg y de muestras de materiales modificados con los diferentes entrecruzantes.	47
Figura 3.9. Esquema representativo del proceso de separación de moléculas por tamaño en una columna rellena.	49
Figura 3.10. Curvas de datos (normalizadas) obtenidas de los distintos detectores del sistema SEC para el polímero PPgB2 (agente entrecruzante: 1,4-butanodiol).	55
Figura 3.11. Esquema representando el flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud.	56
Figura 3.12. Representación esquemática del comportamiento de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para polímeros homogéneos de muy baja polidispersión.	58
Figura 3.13. Vista parcial del reómetro rotacional AR-G2 con cámara de calefacción y geometría de platos paralelos.	63
Figura 3.14. Esquema representativo del funcionamiento de un calorímetro diferencial de barrido.	65
Figura 4.1. Mecanismo simplificado de la síntesis de PPr por mezclado reactivo usando glicerol como agente entrecruzante.	69
Figura 4.2. Espectro IR acotado para el PPg y sus modificaciones con glicerol. Los números sobre cada curva corresponden a la dosis utilizada en su modificación.	71
Figura 4.3. Cociente de absorbancias A1735/A2720 correspondientes a los espectros de la Figura 4.2, y concentración de GA del PPg y los PPgG, en función de la concentración de glicerol.	73
Figura 4.4. Cromatogramas del PPg y los PPgGs en función del volumen de retención.	76

Figura 4.5. Distribuciones de pesos moleculares correspondientes al PPg y a los materiales modificados por mezclado reactivo usando glicerol.	77
Figura 4.6. Viscosidad intrínseca en función del peso molecular. Datos del polímero precursor y de los PPgG menos modificados. La ecuación corresponde a la línea recta.	78
Figura 4.7. Distribución de número de ramificaciones por cada 1000 unidades monoméricas en función del peso molecular para las tres concentraciones más bajas de glicerol.	79
Figura 4.8. Módulo elástico y viscoso del PPg y los polímeros modificados con glicerol en función de la frecuencia a 180°C.	81
Figura 4.9. Representación de Han de los datos de la Figura 4.8.	82
Figura 4.10. Módulo elástico del PPg y el PPgG02 en función de la frecuencia a distintas temperaturas.	83
Figura 4.11. Ángulo de desfase del PPg y el PPgG02 en función de la frecuencia a distintas temperaturas.	83
Figura 4.12. Curva maestra del ángulo de desfase del PPg a 180°C.	84
Figura 4.13. Curva maestra del ángulo de desfase del material modificado con 0.2 %p/p de glicerol, obtenida usando los factores de corrimiento tiempo-temperatura de la Tabla 4.4.	86
Figura 4.14. Energía de activación del PPgG02 en función del ángulo de desfase.	86
Figura 4.15. Viscosidad dinámica en función de la frecuencia a 180°C.	87
Figura 4.16. Termogramas de cristalización y de fusión del PPg y los polímeros modificados usando glicerol, obtenidos a 10°C/min.	90
Figura 4.17. Cristalinidad relativa del PPg y los PPgGs en función del tiempo, correspondientes a ensayos realizados a 10°C/min.	92
Figura 4.18. Termogramas de cristalización obtenidos a diferentes velocidades de enfriamiento.	94
Figura 4.19. Velocidad de enfriamiento en función del tiempo de cristalización necesario para alcanzar las cristalinidades relativas indicadas en la leyenda para el PPg y dos de los PPgGs.	96
Figura 4.20. Representación de la velocidad de cristalización en función de la temperatura a un grado de cristalización $\chi=0.4$ .	97
Figura 4.21. Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa del PPg y dos de los polímeros ramificados.	98
Figura 4.22. Micrografías ópticas de PPg, PPgG03 y PPgG5 obtenidas con luz polarizada.	99
Figura 4.23. Difractogramas de rayos-X de un PP, el PPg y dos de los PPgGs.	101
Figura 4.24. Espectro <sup>13</sup> C RMN del el PPgG03.	103
Figura 4.25. Espectro <sup>13</sup> C RMN del PPgG06.	104

Figura 5.1. Mecanismo simplificado de la síntesis de PPr por mezclado reactivo utilizando 1,4-butanodiol como agente entrecruzante.	109
Figura 5.2. Espectro IR acotado para el PPg y sus modificaciones con BD. Los números sobre cada curva corresponden a la dosis de gente usada en cada caso.	11
Figura 5.3. Cociente de absorbancias A1735/A2720 correspondientes a los espectros de la Figura 5.2.	113
Figura 5.4. Cromatogramas de PPg y los PPgBs obtenidas por SEC-LS en función del volumen de retención.	114
Figura 5.5. Distribuciones e pesos moleculares correspondientes al PPg y a los materiales modificados por mezclado reactivo usando BD.	115
Figura 5.6. Viscosidad intrínseca en función del peso molecular. Datos de PPg y los materiales modificados con BD.	116
Figura 5.7. Distribución de número de ramificaciones por cada 1000 unidades monoméricas en función del peso molecular de los PPgBs.	117
Figura 5.8. Módulo elástico y módulo viscoso en función de la frecuencia a 180°C para los materiales sintetizados con BD	118
Figura 5.9. Representación de Han de los datos de la Figura 5.8.	119
Figura 5.10. Grafica de van Gurr Palmén a 180°C para los PPgBs.	120
Figura 5.11. Viscosidad dinámica en función de la frecuencia a 180°C para los PPgBs, y curvas resultantes del ajuste con el modelo de Cross de dos modos.	121
Figura 5.12. Curvas maestras del ángulo de desfase de cuatro de los PPgBs. Temperatura de referencia = 180°C.	123
Figura 5.13. Energías de activación de flujo de los materiales modificados con BD.	123
Figura 5.14. Termogramas de cristalización y de fusión del PPg y los materiales modificados usando BD obtenidos a 10°C/min.	124
Figura 5.15. Cristalinidad relativa del PPg y los materiales modificados con BD en función del tiempo.	125
Figura 5.16. Termogramas de cristalización a diferentes velocidades de enfriamiento para el PPg y tres de los PPgBs.	126
Figura 5.17. Representación de la velocidad de cristalización en función de la temperatura a un grado de cristalización $\chi=0.2$ .	128
Figura 5.18. Energía de activación de cristalización de algunos de los polímeros en función de la cristalinidad relativa.	129
Figura 5.19. Micrografías ópticas de PPg, PPgB09 y PPgB3 obtenidas con luz polarizada.	130
Figura 5.20. Difractogramas de rayos X de PPgB2 y PPgB3.	130
Figura 5.21. Espectro <sup>13</sup> C-RMN de PPgB2.	131
Figura 5.22. Espectro <sup>13</sup> C-RMN de PPgB3.	132

Figura 6.1. Molécula de RE y sus homólogos.	135
Figura 6.2. Estructura básica de generación de ramificaciones en PP a partir del uso de RE como agente entrecruzante.	136
Figura 6.3. Espectro IR acotado para el PPg y sus modificaciones con RE. Los números sobre cada curva corresponden a la dosis de agente usada en cada caso.	138
Figura 6.4. Cociente de absorbancias A1735/A2720 correspondientes a los espectros de la Figura 6.3.	139
Figura 6.5. Cromatogramas de PPg y los PPgEs obtenidas por SEC-LS en función del volumen de retención .	140
Figura 6.6. Distribuciones de pesos moleculares correspondientes al PPg y a los materiales.	141
Figura 6.7. Viscosidad intrínseca en función del peso molecular del PPg y los materiales obtenidos por modificación con RE.	142
Figura 6.8. Distribución de número de ramificaciones por cada 1000 unidades monoméricas en función del peso molecular para los PPgEs.	143
Figura 6.9. Módulo elástico y módulo viscoso en función de la frecuencia del PPg y los PPgEs a 180°C.	144
Figura 6.10. Representación de Han de los datos de la Figura 6.9.	145
Figura 6.11. Viscosidad dinámica en función de la frecuencia a 180°C, y curvas resultantes del ajuste con el modelo de Cross de dos modos.	146
Figura 6.12. Curva maestras del ángulo de desfasaje de PPgE07 y PPgE1 calculadas a la temperatura de referencia de 180°C.	147
Figura 6.13. Energía de activación de flujo de PPgE07 y PPgE1 en función del ángulo de desfase.	148
Figura 6.14. Termogramas de cristalización y fusión del PPg y los polímeros sintetizados utilizando RE como agente entrecruzante obtenidos a 10°C/min.	149
Figura 6.15. Cristalinidad relativa en función del tiempo para el PPg y los materiales modificados con RE.	151
Figura 6.16. Termogramas de cristalización obtenidos a diferentes velocidades de enfriamiento para el PPg y los PPgEs.	152
Figura 6.17. Representación de la velocidad de cristalización en función de la temperatura a un grado de cristalización $\chi=0.2$ .	154
Figura 6.18. Energía de activación de cristalización de PPg, PPgE07 y PPgE1 en función de la cristalinidad relativa.	155
Figura 6.19. Micrografías ópticas de PPg, PPgE07, PPgE1 y PPgE2 obtenidas con luz polarizada.	156
Figura 7.1. Mecanismo simplificado de la síntesis de PP ramificado por mezclado reactivo utilizando FDA como agente entrecruzante.	159

Figura 7.2. Espectro IR acotado para el PPg y sus modificaciones con FDA. Los números sobre las curvas corresponden a las dosis utilizadas en la modificación.	161
Figura 7.3. Cociente de absorbancias A1717/A2720 correspondiente a los espectros de la Figura 7.2 y concentración de GA del PPg y los PPgFs, en función de la concentración de FDA.	162
Figura 7.4. Cromatogramas de PPg y los PPgFs obtenidas por SEC-LS en función del volumen de retención.	164
Figura 7.5. Distribuciones normalizadas de pesos moleculares del PPg y sus modificaciones utilizando FDA como agente entrecruzante.	164
Figura 7.6. Viscosidad intrínseca $[\eta]$ en función del peso molecular para el PPg y su modificación con 0.1 %p/p de FDA.	165
Figura 7.7. Ramificaciones promedio por cada 1000 unidades monoméricas en función del peso molecular para los PPgFs.	166
Figura 7.8. Módulos elástico y viscoso en función de la frecuencia a 180°C para los materiales sintetizados con FDA.	167
Figura 7.9. Representación de Han de los datos de la Figura 7.8.	167
Figura 7.10. Representación de van Gurp Palmen de los datos de la Figura 7.8.	168
Figura 7.11. Viscosidad dinámica $\eta'$ en función de la frecuencia a 180°C para los PPgFs.	169
Figura 7.12. Curvas maestras del ángulo de desfase de PPgF01 y PPgF02. Temperatura de referencia =180°C.	171
Figura 7.13. Energía de activación de flujo para PPg y dos de los materiales modificados con FDA.	171
Figura 7.14. Termogramas de cristalización y de fusión para el PPg y los PPgFs obtenidos a 10°C/min.	172
Figura 7.15. Cristalinidad relativa del PPg y los materiales modificados con FDA en función del tiempo.	173
Figura 7.16. Termogramas de cristalización del PPg y los PPgFs obtenidos a diferentes velocidades de enfriamiento.	174
Figura 7.17. Representación de la velocidad de cristalización en función de la temperatura a un grado de cristalización $\chi=0.2$ .	176
Figura 7.18. Dependencia de la energía de activación, $E_{\chi}$ , con respecto a la cristalinidad para el PPg y sus modificaciones con FDA.	177
Figura 7.19. Micrografías ópticas de PPg, PPgF01, PPgF02 y PPgF03 obtenidas con luz polarizada.	178
Figura 7.20. Difractogramas de rayos-X de PPgF01 y PPgF03.	178
Figura 7.21. Espectro <sup>13</sup> C-RMN de PPgF01.	179
Figura 7.22. Espectro <sup>13</sup> C-RMN de PPgF03.	180

Figura 8.1. Concentración de GA remanentes en función de la relación molar de AE a GA iniciales en cada material. Todos los datos, y detalle de datos a baja concentración, con rectas de ajuste de datos a mínimas concentraciones.	184
Figura 8.2. Distribución normalizada de pesos moleculares del PPg y los PPrs preparados con las menores dosis de los diferentes AE y las correspondientes curvas acumulativas.	185
Figura 8.3. Distribución normalizada de pesos moleculares del PPg y los PPrs preparados con mayores dosis de los diferentes AE y las correspondientes curvas acumulativas.	186
Figura 8.4. Ramificaciones promedio por cada 1000 unidades monoméricas en función del peso molecular para los PPgFs.	187
Figura 8.5. Diagrama de Han de los módulos dinámicos de los PPrs del Grupo I y Grupo II.	188
Figura 8.6. Viscosidad dinámica de los PPrs del Grupo I en función de la frecuencia a 180°C.	188
Figura 8.7. Viscosidad dinámica de los PPrs del Grupo II en función de la frecuencia a 180°C.	189
Figura 8.8. Viscosidad a velocidad de deformación de corte nula de los PPrs de los Grupos I y II.	191
Figura 8.9. Energías de activación de flujo de los PPrs del Grupo I.	193
Figura 8.10. Accesorio SER del reómetro AR-G2 para mediciones de viscosidad elongacional.	194
Figura 8.11. Viscosidad elongacional transitoria a 170°C del PPgF03 y un PP lineal.	196
Figura 8.12. Cristalinidad relativa del PPg y los materiales del Grupo I y del Grupo II en función del tiempo, obtenidas a 10°C/min.	198
Figura 8.13. Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa del PPg y alunos de los materiales del Grupo I y Grupo II.	199

# Indice de Tablas

---

Tabla 1.1. Comparación de sistemas comerciales de medición de propiedades extensionales.	5
Tabla 2.1. Listado de trabajos más relevantes en los que se analiza la obtención de PPr.	16
Tabla 3.1. Especies químicas utilizadas como agentes entrecruzantes.	35
Tabla 3.2. Dosis de glicerol utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.	38
Tabla 3.3. Dosis de 1,4-butanodiol utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.	38
Tabla 3.4. Dosis de resina epoxi utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.	39
Tabla 3.5. Dosis de 1,4-fenilendiamina utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.	39
Tabla 4.1. Dosis de glicerol utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.	70
Tabla 4.2. Parámetros del PPg y los materiales modificados usando glicerol, calculados en la caracterización por SEC.	75
Tabla 4.3. Factores de corrimiento usados en la Figura 4.12.	84
Tabla 4.4. Factores de corrimiento tiempo-temperatura y energías de activación del PPgG02 en función del ángulo de desfase ( $T_0 = 180^\circ\text{C}$ ).	86
Tabla 4.5. Constantes del modelo de Cross de dos modos usadas en el ajuste de los datos de la Figura 4.15.	89
Tabla 4.6. Propiedades térmicas del PPg y los polímeros modificados utilizando glicerol como agente entrecruzante.	90
Tabla 4.7. Propiedades térmicas del PPg, PPgG03 y PPgG5 obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento.	94
Tabla 4.8. Constantes de la aproximación de Avrami-Ozawa correspondientes a diferentes cristalinidades relativas.	96
Tabla 4.9. Cristalinidad e intensidad relativa de los picos de difracción de estructuras $\alpha$ y $\beta$ de PPgG03 y PPgG06.	102
Tabla 5.1. Dosis de 1,4-butanodiol utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.	110
Tabla 5.2. Parámetros de los materiales modificados con BD calculados en la caracterización por SEC.	113
Tabla 5.3. Constantes del modelo de Cross de dos modos usadas en el ajuste de los datos de la Figura 5.11.	122

Tabla 5.4. Propiedades térmicas del PPg y los polímeros modificados utilizando BD como agente entrecruzante.	124
Tabla 5.5. Propiedades térmicas del PPg y los PPgBs obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento.	127
Tabla 5.6. Constantes de la aproximación de Avrami-Ozawa correspondientes a diferentes cristalinidades relativas.	128
Tabla 6.1. Dosis de resina epoxi utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.	137
Tabla 6.2. Parámetros del PPg y los materiales modificados utilizando RE calculados en la caracterización por SEC.	140
Tabla 6.3. Constantes del modelo de Cross de dos modos resultantes del ajuste de los datos de viscosidad dinámica de la Figura 6.11.	147
Tabla 6.4. Propiedades térmicas del PPg y los PPgEs.	149
Tabla 6.5. Propiedades térmicas del PPg y los PPgEs a diferentes velocidades de enfriamiento.	153
Tabla 6.6. Constantes de la aproximación de Avrami-Ozawa correspondientes a diferentes cristalinidades relativas.	154
Tabla 7.1. Dosis de 1,4-fenilendiamina utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.	160
Tabla 7.2. Parámetros de los materiales modificados con FDA calculados en la caracterización por SEC.	163
Tabla 7.3. Constantes del modelo de Cross de dos modos usadas en el ajuste de los datos de la Figura 7.11.	169
Tabla 7.4. Propiedades térmicas del PPg y los polímeros modificados utilizando FDA como agente entrecruzante.	172
Tabla 7.5. Propiedades térmicas del PPg y los PPgFs a diferentes velocidades de enfriamiento.	175
Tabla 7.6. Constantes de la aproximación de Avrami-Ozawa correspondientes a diferentes cristalinidades relativas.	176
Tabla 8.1. Listado de los PPrs según el grado de modificación logrado.	182
Tabla 8.2. Pendientes de las rectas de ajuste de la Figura 8.1.	184
Tabla 8.3. Características moleculares y reológicas de materiales con dosis moderadas de agentes entrecruzantes.	190
Tabla 8.4. Propiedades térmicas del PPg y los polímeros modificados utilizando diferentes agentes entrecruzantes.	197

# Capítulo 1

---

## Polipropileno Ramificado: Generalidades

---

**1.1.****Aspectos Generales**

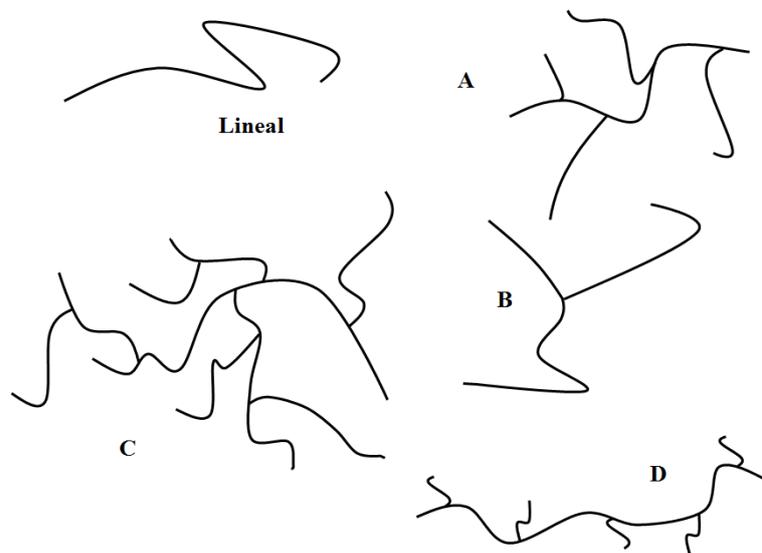
El consumo y producción de polipropileno (PP) se ha incrementado desde su descubrimiento en los años 50. Un reciente estudio estima ingresos alrededor de US\$ 145 billones para el año 2019 conservando la tendencia de crecimiento anual de 4.4% de los últimos 8 años [Ceresana, 2012]. Este fenómeno se debe a sus buenas propiedades físicas, mecánicas y térmicas, tales como alto punto de fusión ( $\sim 170^{\circ}\text{C}$ ), baja densidad, adecuada resistencia química, alta rigidez, bajo costo de producción, fácil disposición final para su reciclaje, entre otras. Estas buenas características hacen que resulte atractivo intentar generarle nuevas y mejores propiedades a esta poliolefina, que permitan incrementar sus aplicaciones finales.

El PP es un material termoplástico que se produce tradicionalmente por síntesis química en presencia de catalizadores tipo Ziegler Natta o metalocénicos, lo que genera macromoléculas altamente lineales, estereoregulares y de relativa baja distribución de pesos moleculares. Sus principales propiedades en estado fundido se derivan de la longitud promedio de las macromoléculas, su topología y de su distribución de pesos moleculares. En estado sólido, sus principales propiedades se deben al tipo y proporción de fase cristalina, además de la fase amorfa, que forman las cadenas lineales en el producto final [Moore, 1996; Gahleitner, 2001; Karian, 2003]. Aun así, son varias las estrategias que se han usado para dotar al PP de mejores y nuevas propiedades que permitan ampliar su rango de aplicaciones finales. Por un lado, se lo mezcla con pequeñas cantidades de otros polímeros (como polietileno (PE), poliamidas, etc.) o sistemas inorgánicos (como arcillas, calcita, etc.) que permitan generar compuestos y nanocompuestos basados en PP. Otro mecanismo es el de copolimerización, para generar, por ejemplo, el copolímero propileno-etileno o la goma de propileno-etileno (EPR), con mejores propiedades de impacto que el PP equivalente. Otra técnica muy usada es la modificación química por funcionalización con moléculas polares pequeñas (como anhídrido maleico, acetato de vinilo, acrilato de butilo, etc.). El proceso de funcionalización le confiere al PP otras propiedades, pero sobre todo le otorga más afinidad a materiales polares, por lo que el objetivo de este tratamiento es usarlo para generar, por ejemplo, compuestos y nanocompuestos con talco, arcillas, vidrio, materiales de origen natural, etc., que utilizan el PP funcionalizado como matriz o como compatibilizante en una matriz de PP. Finalmente, otro método que se suele utilizar, es el de generar PP con ramificaciones, especialmente con ramificaciones largas. Este mecanismo, al que se le ha prestado especial atención en los últimos 20 años, modifica el com-

portamiento del material principalmente en estado fundido [Moore, 1996; Gahleitner, 2001; Rätzsch, 2002; Karian, 2003].

## 1.2. Materiales Ramificados

Los polímeros ramificados pueden tener diversas estructuras, que se ejemplifican en la Figura 1.1, siendo frecuente encontrar que un polímero ramificado presenta una mezcla de estas estructuras, sobre todo en aquellos ramificados en procesos pos-reactor. Estas ramificaciones pueden variar, principalmente en su longitud y densidad en la cadena principal, lo que determina el comportamiento del polímero en diferentes condiciones de flujo. Cabe señalar que en algunos casos se suele confundir los materiales ramificados con los entrecruzados. En estos últimos un gran número de macromoléculas se unen entre sí formando una red interconectada químicamente que, dependiendo del nivel de entrecruzamiento, pueden llegar a formar estructuras levemente entrecruzadas como en el caucho, o altamente entrecruzadas como en los materiales termorrígidos.

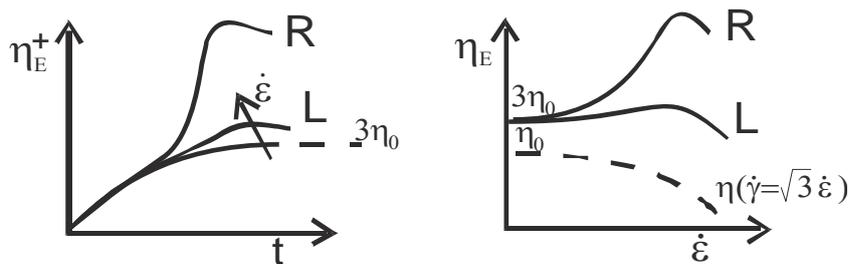


**Figura 1.1.** Tipos de estructuras ramificadas: (A) con ramas largas tipo peine, (B) en estrella, (C) hiper-ramificada y (D) con ramificaciones cortas.

Desde el punto de vista reológico, las ramificaciones largas deben cumplir con la condición de que su masa molar ( $M_R$ ) debe ser mayor del doble de la masa molar entre entrelazamientos ( $M_E$ ) [Dealy y Wang, 2013]. De esta manera las ramas tienen alta probabilidad de participar de al menos un entrelazamiento con otra molécula, interfiriendo fuertemente con la dinámica de la red entrelazada de macromoléculas en estado fundido,

que se hace mucho más lenta, es decir, presenta tiempos característicos de movilidad grandes. Así, por ejemplo, si el valor de la inversa de la velocidad de deformación extensional ( $\dot{\epsilon}$ ) aplicada a una muestra es mayor que el tiempo de vida medio de los entrelazamientos de la red, el segmento de polímero entre entrelazamientos actúa momentáneamente como parte de un sólido elástico y las tensiones aumentan considerablemente.

Este comportamiento de los materiales con ramas largas (RL) se traduce en un fenómeno, muchas veces espectacular, que presenta la viscosidad elongacional, conocido como *strain hardening* (“endurecimiento por deformación”) [Stadler *et al.*, 2009; Dealy y Wang, 2013]. Éste se refiere al incremento significativo que suele sufrir la viscosidad elongacional transitoria,  $\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, t)$ , en un rango muy pequeño de tiempo, incluso a veces sin llegar a alcanzarse el estado estacionario. De la misma manera, en el caso de alcanzarse el estado estacionario, la viscosidad elongacional de estado estacionario,  $\eta_E(\dot{\epsilon})$ , suele presentar un aumento muy grande con  $\dot{\epsilon}$ . Es más, la “relación de Trouton”, que se define como el cociente entre  $\eta_E$  y la viscosidad de corte,  $\eta(\dot{\gamma})$ , medidas a velocidades de deformación equivalentes (esto es,  $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\epsilon}$ ), comienza valiendo 3 a velocidades de deformación pequeñas (como en todo otro material polimérico) y presenta luego una gran desviación positiva. La Figura 1.2 esquematiza los comportamientos típicos de  $\eta_E^+(\dot{\epsilon}, t)$  y  $\eta_E(\dot{\epsilon})$  para materiales lineales y ramificados simples.



**Figura 1.2.** Representación esquemática del comportamiento de la viscosidad elongacional transitoria (izq.) y la viscosidad elongacional de estado estacionario (der.) de polímeros lineales (L) y ramificados (R).

Otro comportamiento típico de los polímeros ramificados es el aumento del *melt strength* (“resistencia del fundido”) respecto del de materiales lineales equivalentes. El melt strength se define como la fuerza máxima a la cual un polímero fundido hilado puede ser estirado sin romperse [Gotsis *et al.*, 2004; Dealy y Wang, 2013]. Algunas estrategias que se usan para generar un adecuado melt strength consisten en incrementar el peso mo-

lecular y/o ampliar la distribución de pesos moleculares, pero no son tan efectivas como la incorporación de ramificaciones que incrementen el nivel de entrelazamiento molecular y, por lo tanto, mejoran el desempeño en flujo extensional.

Las características antes mencionadas resultan ser una condición necesaria para un adecuado comportamiento del material en procesos o flujos donde las deformaciones extensionales son el fenómeno dominante. Esto ocurre, por ejemplo, en procesos industriales como termoformado, espumado, laminado por soplado, moldeado por soplado, etc., donde este tipo de flujo tiene alta relevancia [Gaylord *et al.*, 1992; Sugimoto *et al.*, 1999; Gotsis *et al.*, 2004; Auhl *et al.*, 2004; Nam *et al.*, 2005; Münstedt *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2011].

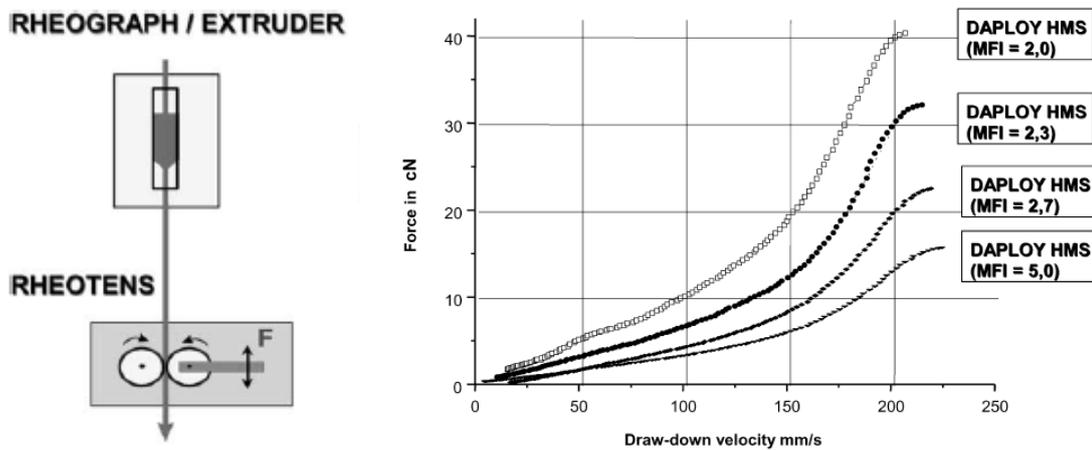
Diversos instrumentos han sido desarrollados para medir propiedades extensionales de líquidos poliméricos, aunque pocos de ellos comerciales [Tropea *et al.*, 2007; Dealy y Wang, 2013]. La Tabla 1.1 presenta un resumen de estos equipos.

**Tabla 1.1.** Comparación de sistemas comerciales de medición de propiedades extensionales

Instrumento	Compañía	Rango Viscosidad [Pa.s]	Tipo de flujo	Tipo de dato
Existentes en el mercado				
Rheotens	<i>Göttfert</i>	> 100	Estirado de fibra	Índice
CaBER	<i>ThermoFisher HAAKE</i>	0.01 – 10	Estirado de filamento y rotura capilar	$\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, \epsilon)$
Sentmanat extension rheometer (SER)	<i>Xpansion Instruments</i>	> 10.000	Estirado de filamento	$\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, \epsilon)$
Fuera de mercado				
RFX	<i>Rheometrics</i>	0.01 – 1	Choque de jets	Índice
RME	<i>Rheometrics</i>	> 10.000	Estirado de filamento	$\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, \epsilon)$
MXR2	<i>Magna Projects &amp; Instruments</i>	> 10.000	Estirado de filamento	$\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, \epsilon)$

De los equipos existentes, el más antiguo y tal vez más conocido es el sistema *Rheotens* de *Göttfert* [Tropea *et al.*, 2007]. Este es un aparato basado en el estirado de fibra (*fiber spinning*) que funciona controlando la velocidad de estirado (ver esquema en Figura 1.3) por lo que resulta de fácil uso, buena reproductibilidad y adecuada simulación

de los procesos a condiciones reales. Sin embargo, éste no es un sistema ‘controlado’ que genere velocidad de deformación uniforme en la muestra, por lo que solo se usa para clasificar a los materiales o comparar materiales de similar MFI (*melt flow index*). En la Figura 1.3 se presentan datos de melt strength de PPs ramificados y lineales (dada por la fuerza de tirado medida) determinados con este equipo en función de la velocidad de tirado [Borsig *et al.*, 2008]. Se puede observar una gran diferencia en los valores de la fuerza medida en cada tipo de material. El PE de baja densidad, LDPE, que es un polímero comercial con RLs, también presenta valores relativamente altos de melt strength, como ya es conocido [Stadler *et al.*, 2009].



**Figura 1.3.** Flujo elongacional generado en el sistema *Rheotens* (izq.) y datos obtenidos de melt strength en función de la velocidad de estirado usando PP con RLs sintetizados con tecnología *Borealis* [Borsig *et al.*, 2008]

El sistema comercial que permite determinar viscosidad elongacional de polímeros fundidos de una manera controlada es el *SER*, de *Xpansions Instruments*. Éste se utiliza como accesorio de reómetros rotacionales como el *AR-G2* de *TA Instruments* y será descrito en más detalle en el Capítulo 8.

### 1.3. Polipropileno Ramificado

La incorporación de ramificaciones largas en el PP pueden afectar, entre otras propiedades, a las mecánicas. Por ejemplo, Rätzsch y colaboradores [2002] observaron un aumento en la rigidez sin cambio en la resistencia al impacto, en PPrs obtenidos por modificación en estado sólido. Esta mejora en la rigidez es asociada al aumento en cristalinidad por la mayor cantidad de puntos de nucleación debido al efecto nucleante de los pun-

tos de ramificación y por el alto peso molecular de las ramas.

En cuanto al procesamiento, y como fue mencionado anteriormente, los materiales ramificados presentan un mejor desempeño en los procesos en los cuales el flujo extensional es un fenómeno dominante. Estos procesos a nivel industrial son variados y frecuentes por lo que, al proporcionarle un adecuado comportamiento extensional al PP, se estaría aumentando su rango de aplicaciones, sobre todo en los casos en que las propiedades finales del PP le permiten a su vez mejor desempeño comparado con otros polímeros.

Así, por ejemplo, la manufactura de extrusión de espumas a partir de PP lineal ha enfrentado muchos inconvenientes asociados al procesamiento del polímero, tales como la estabilidad y el crecimiento no controlado de las burbujas, además del fenómeno de coalescencia. De hecho, por estos motivos, sólo es posible obtener espumas de densidades muy altas, alrededor de  $0.7 \text{ g/cm}^3$ . Con el desarrollo de la síntesis de PP ramificados (PPr) es posible superar estos inconvenientes y obtener espumas con densidades en el rango de  $0.04\text{-}0.7 \text{ g/cm}^3$  dependiendo del contenido de PPr en el material final. De esta manera es posible obtener espumas de bajo peso, alta resistencia al calor y alta temperatura de operación, alta rigidez, buena resistencia al impacto a baja temperatura, adecuado moldeo térmico, excelente propiedades aislante y facilidad de la disposición final para su reciclaje [Gaylord *et al.*, 1992; Nam *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2011].

De la misma forma, el PP lineal no ha sido ampliamente utilizado en el proceso de obtención de películas por soplado debido a que presenta muchos inconvenientes que han sido superados al utilizar PE con distintos grados y tipos de ramificaciones [Münstedt *et al.*, 2005]. Entre los principales inconvenientes se encuentran una baja estabilidad de la burbuja, baja productividad, formación de pliegues en las películas, heterogeneidad en el espesor de las películas y altos costos. Sin embargo con el desarrollo de la síntesis de PPr estos problemas han empezado a superarse utilizando mezclas que contiene entre 10-20 % de material ramificado, además de obtenerse películas de alta rigidez, baja permeación al vapor de agua y mayor resistencia al calor comparada con las de PE [Rätzsch *et al.*, 2002; Dealy y Wang, 2013].

Otra potencial aplicación del PPr es en procesos de recubrimiento directo sobre telas no tejidas o metales laminados como el aluminio, que permiten proteger las láminas matrices y reducir costos. Cuando el PP lineal es utilizado como material de cubrimiento con copolímeros heterofásicos, la velocidad de procesamiento que se utiliza es de 150 – 200 m/min, con presencia de una importante heterogeneidad en el espesor de las película

polimérica. Sin embargo utilizando mezclas de PPr y lineal como película protectora se pueden obtener velocidades de procesamiento de 250- 300 m/min con buena homogeneidad de la película [Rätzsch *et al.*, 2002; Dealy y Wang, 2013].

De igual modo, el PPr ha empezado a tener una importante participación en el termoformado donde la manufactura de envases para alimentos y de autopartes se ha convertido en su principal campo de acción. En este caso se utilizan mezclas que contienen entre 5 y 20 % de material ramificado. La presencia de PPr afecta las propiedades reológicas y termomecánicas durante el procesamiento y en las piezas finales de tal manera que se presenta una menor fluidez, amplitud operativa y mejor termoformado, reducción en los ciclos de tiempo e incremento en la estabilidad del proceso [Rätzsch *et al.*, 2002].

Desde el punto de vista de la síntesis de materiales ramificados en la familia de las poliolefinas, la obtención de PE ramificado ha sido la más estudiada y solo en los últimos 20 años se ha incrementado el interés por obtener PPrs. Los métodos más usados son los procesos de polimerización *in situ*, en presencia de comonómeros y de nuevos catalizadores que facilitan la polimerización y ramificación simultáneas [Paavola *et al.*, 2004; Langston *et al.*, 2005, 2007], y los procesos pos-reactor que modifican el PP lineal previamente sintetizado generando macroradicales e incorporando posteriormente ramas por reacción química [Rätzsch, 1999; Rätzsch *et al.*, 2002; Graebing, 2002; Auhl *et al.*, 2004; Tian *et al.*, 2006; Krause *et al.*, 2006]. En el Capítulo 2 se extenderá el análisis sobre cada una de las estrategias antes mencionadas, utilizadas para modificar la topología del PP lineal, haciendo una revisión bibliográfica sobre el estado del arte de estos procesos, con énfasis en las ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

## **1.4.**

## **Objetivos**

Presentada la problemática general con respecto a la limitaciones de la aplicación del PP lineal en procesos de manufactura donde el flujo extensional en estado fundido es importante, se puede definir el objetivo del trabajo de tesis que se ha llevado a cabo, esto es:

*Producir PP con propiedades en estado fundido mejoradas. Para ello se propone obtener PP ramificado a partir de PP lineal usando procesamiento reactivo en presencia de agentes entrecruzantes no explorados previamente, y comparar las estructuras moleculares logradas así como las propiedades reológicas y térmicas de los materiales obtenidos.*

El estudio se lleva adelante analizando principalmente: las modificaciones estructurales generadas por la incorporación de grupos químicos y por cambios en el tamaño de las moléculas usando espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) con múltiples detectores, el comportamiento térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), y el comportamiento viscoelástico lineal y de viscosidad elongacional mediante reometría rotacional y de flujo extensional uniaxial.

## Referencias

- Auhl, D.; Stange, J.; Munstedt, H.; Krause, B.; Voigt, D.; Lederer, A.; Lappan, U.; Lunkwitz, K. "Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological properties" *Macromolecules* **2004**, 37, 9465–9472.
- Borsig, E.; van Duin, M.; Gotsis, A.D.; Picchioni, F. "Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions" *European Polymer Journal* **2008**, 44, 200–212
- Ceresana Market Intelligence Consulting: "Market Study: Polypropylene". En <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/>; **2012**
- Dealy, J.M.; Wang, J. *Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry*, 2da ed.; Springer: Dordrecht, **2013**.
- Gahleitner, M. "Melt rheology of polyolefins" *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 895–944.
- Gaylord, N.G.; Katz, L.; Park, J.J. "Polypropylene foam sheets" U.S. Patent 5,149,579, **1992**
- Gotsis, A.D.; Zeevenhoven, B.L.F.; Tsenoglou, C. "Effect of long branches on the rheology of polypropylene" *Journal of Rheology* **2004**, 48, 895-915.
- Graebing, D. "Synthesis of branched polypropylene by a reactive extrusion process" *Macromolecules* **2002**, 35, 4602–4610.
- Karian, H.G. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 2da ed.; CRC Press: New York, **2003**.
- Krause, B.; Voigt, D.; Häubler, L.; Auhl, D.; Munstedt, H. "Characterization of electron beam irradiated polypropylene: Influence of irradiation temperature on molecular and rheological properties" *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100, 2770–2780.
- Langston, J.; Dong, J.Y.; Chung, T.C. "One-pot process of preparing long chain branched polypropylene using C<sub>2</sub>-symmetric metallocene complex and a "T" reagent" *Macromolecules* **2005**, 38, 5849–5853.
- Langston, J.A.; Colby, R.H.; Chung, T.C.M.; Shimizu, F.; Suzuki, T.; Aoki, M. "Synthesis and characterization of long chain branched isotactic polypropylene via metallocene catalyst and T-reagent" *Macromolecules* **2007**, 40, 2712–2720.
- Li, S.; Xiao, M.; Zheng, S.; Xiao, H.; Guan, Y.; Zheng, A. "The characterization of rheological properties of melt grafting polypropylene for foaming" *Polymer Bulletin* **2009**, 63, 111–123.
- Li, Y.; Yao, Z.; Chen, Z.; Cao, K.; Qiu, S.; Zhu, F.; Zeng, C.; Huang, Z. "Numerical simulation of polypropylene foaming process assisted by carbon dioxide: Bubble growth dynamics and stability" *Chemical Engineering Science* **2011**, 66, 3656–3665.
- Moore, E.P. *Polypropylene Handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*; Hanser Gardner Publications: New York, **1996**.
- Münstedt, H.; Steffl, T.; Malmberg, A. "Correlation between rheological behaviour in uniaxial elongation and film blowing properties of various polyethylenes" *Rheologica Acta* **2005**, 45, 14–22.
- Nam, G.J.; Yoo, J.H.; Lee, J.W. "Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances" *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 1793–1800.
- Paavola, S.; Saarinen, T.; Löfgren, B.; Pitkänen, P. "Propylene copolymerization with non-

- conjugated dienes and  $\alpha$ -olefins using supported metallocene catalyst” *Polymer* **2004**, 45, 2099–2110.
- Rätzsch, M. “Reaction mechanism to long-chain branched PP” *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1999**, 36, 1759–1769.
- Rätzsch, M.; Arnold, M; Borsig, E.; Bucka, H.; Reichelt, N. “Radical reactions on polypropylene in the solid state” *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1195–1282.
- Stadler, F.J.; Joachim, K.; Munstedt, H.; Becker, F.; Buback, M. “Influence of molar mass distribution and long-chain branching on strain hardening of low density polyethylene” *Rheologica Acta* **2009**, 48, 479–490.
- Sugimoto, M.; Tanaka, T.; Masubuchi, Y.; Takimoto, J.; Koyama, K. “Effect of chain structure on the melt rheology of modified polypropylene” *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73, 1493–1500.
- Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. “The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene” *Polymer* **2006**, 47, 7962–7969.
- Tropea, C.; Yarin, A.; Foss, J. (Edit.) *Handbook of Experimental Fluid Mechanics*; Springer-Verlag: Berlin, **2007**, Cap. 9.

## Capítulo 2

---

# Síntesis de Polipropileno Ramificado: Revisión Bibliográfica

---

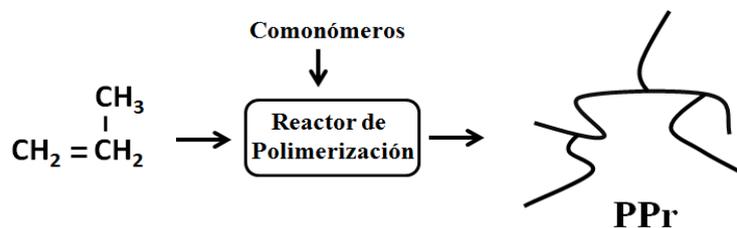
## 2.1. Métodos de Síntesis

El interés por desarrollar nuevas y diferentes estrategias para modificar la estructura molecular del PP lineal adicionándole RLs ha aumentado gradualmente en los últimos 20 años. Las estrategias comúnmente utilizadas se pueden reunir en dos grandes grupos. El primero de ellos contempla todos los procesos que simultáneamente polimerizan y ramifican el material en un reactor; y el segundo agrupa aquellos procesos que modifican al material después de llevarse a cabo la polimerización. Estos últimos se conocen como procesos pos-reactor y pueden, a su vez, dividirse en dos subgrupos en función de cómo se generan los macrorradicales para la reacción de ramificación: por radiación o por ataque químico. Los procesos pos-reactor resultan más atractivos desde el punto de vista de los procesadores de polímeros por su simpleza y versatilidad.

A continuación se exponen los aspectos generales de los procesos utilizados para introducir RLs en la estructura molecular del PP.

### ▪ Polimerización *in situ* en presencia de comonómeros

En este proceso la generación de ramificaciones y la polimerización son simultáneas, es decir, el crecimiento de una cadena macromolecular durante la síntesis química se da en más de dos direcciones. Para ello se utilizan generalmente dosis moderadas de comonómeros del tipo dienos no-conjugados, tal como el p-(3-butenil)estireno, en presencia de un catalizador isoespecífico. La incorporación del comonómero en la cadena de PP da origen a puntos de posible ramificación, que incluso se pueden controlar con la concentración del comonómero [Paavola *et al.*, 2004; Ye *et al.*, 2004; Langston *et al.*, 2005, 2007].



**Figura 2.1.** Representación esquemática del proceso de obtención de PPr por polimerización *in situ*

Langston y colaboradores [2005,2007] prepararon una serie de PPrs de pesos moleculares similares y diferentes densidades y longitudes de ramificaciones usando p-(3-

butenil)estireno. La presencia de ramificaciones fue confirmada combinando la información obtenida por cromatografía por exclusión de tamaños (SEC-TD) y por resonancia magnética nuclear (NMR). La presencia de nuevas señales en el espectro  $^1\text{H}$  NMR revelan la inclusión del comonomero en la estructura del PP y sugiere la presencia de estructuras ramificadas. Por otra lado, la presencia de poblaciones moleculares de mayores masas molares y menor viscosidad intrínseca, revelan la complejidad de las estructuras generadas.

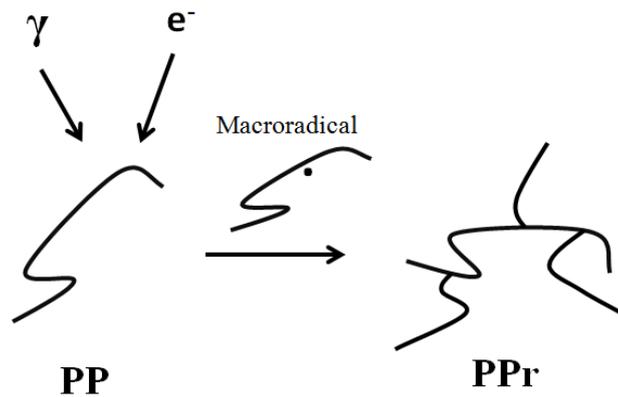
Paavola *et al.* [2004] también sintetizaron PPrs. Para ello copolimerizaron propileno con pequeñas cantidades de diferentes dienos, como 7-metil-1,6-octadieno y 1,9-decadieno usando un catalizador heterogéneo. El 7-metil-1,6-octadieno produjo PPs con pesos moleculares mas bien bajos y sin ramificaciones. En cambio, los materiales sintetizados con 1,9-decadieno presentaron estructuras con RLs, las cuales fueron confirmadas por la presencia de distribuciones bimodales de pesos moleculares, alto nivel de elasticidad en propiedades reológicas de corte, y altas energías de activación de flujo (con valores máximos de 100 kJ/mol). Los polímeros sintetizados presentaron pequeñas cantidades de material entrecruzado.

Similarmente, Ye *et al.* [2004] obtuvieron PP con RLs por copolimerización de propileno con diferentes concentraciones de 1,9-decadieno o 1,7-octadieno, usando catalizador metalocénico soportado. El uso de 1,9-decadieno produciría polímeros con hasta 0.53 RLs cada 1000 carbonos (dato calculado a partir de espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR) e incluso estructuras tipo gel. Por otro lado, la ciclo-adición que se produce al usar 1,7-octadieno (una fracción del comonomero injertado genera anillos pendientes en la estructura del PP) da lugar a materiales con bajo contenido de ramas largas. El análisis de la caracterización viscoelástica lineal permitió observar en los materiales ramificados mayores módulos dinámicos (sobre todo el módulo elástico,  $G'$ , a bajas frecuencias) con región “shear-thinning” más extensa en la viscosidad, comportamiento termo-reológicamente complejo y aumento de la energía de activación de flujo a bajas frecuencias.

#### ▪ Irradiación

Este tipo de modificación pos-reactor consiste en generar macroradicales a partir de la sustracción de un átomo de hidrógeno de las cadenas poliméricas, generalmente de un carbono terciario, por radiación con haz de electrones u ondas electromagnéticas. La reacción de recombinación de estos macroradicales, que son altamente inestables y pueden producir también escisión de cadenas, origina ramificaciones y entrecruzamiento. Este tipo de proceso ya es aplicado comercialmente, siendo *Basell* y *Borealis* los propietarios

de las patentes [Huovinen *et al.*, 2005].



**Figura 2.2.** Representación esquemática del proceso de preparación de PPr por irradiación de PP lineal

El propósito de aplicar este proceso pos-reactor en particular es generar ramificaciones evitando la escisión y promoviendo la combinación, para obtener así estructuras ramificadas relativamente uniformes. Sin embargo, dada la aleatoriedad del proceso de sustracción de átomos de hidrógeno, el nivel de ramificación que se logra en el PPr resulta dependiente de la dosis de irradiación usada y del tiempo y la temperatura de exposición. En general, a bajas dosis de energía y temperaturas moderadas se produce una baja densidad de ramificación y alto peso molecular de las ramas, mientras que altas dosis y altas temperaturas tienen el efecto contrario [Rätzsch, 1999; Auhl *et al.*, 2004, 2012a, 2012b; Krause *et al.*, 2006].

A finales de los años 90, Rätzsch [1999] generó un PPr usando haz de electrones, extendiendo el proceso a altas temperaturas (alrededor de 180°C) y utilizando estireno como monómero para prevenir reacciones de escisión-β. El PPr sintetizado presentó mayores módulos dinámicos, e incluso mayor melt strength, que el PP original.

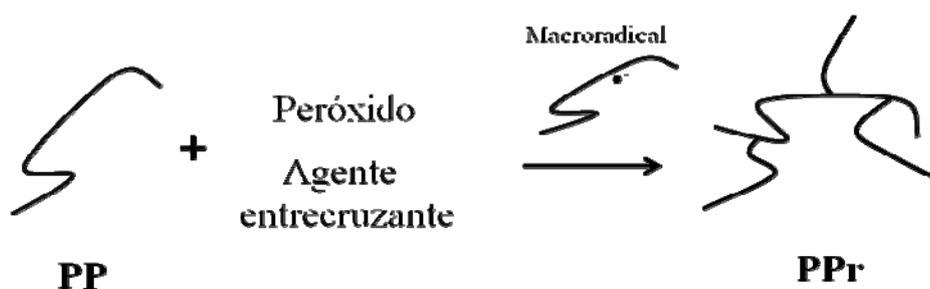
Auhl y colaboradores [2012], en uno de sus trabajos más recientes, evaluaron los efectos de utilizar diferentes fuentes de radiación, esto es, utilizando haz de electrones y ondas electromagnéticas, a diferentes dosis. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por SEC acoplada con un detector multiángulo de dispersión de luz, y reología de corte y elongacional. La existencia de RLs queda confirmada por la reducción observada en el radio medio de giro,  $\langle S_0^2 \rangle$ , especialmente de las fracciones de alto peso molecular, el aumento de la viscosidad en flujo elongacional, y la desviación respecto de la relación entre el peso molecular y la viscosidad a velocidad de deformación corte nula,  $\eta_0 = KM^a$ , que

existe en los materiales lineales. Por otra parte, de acuerdo con los autores, los resultados señalan que las cinéticas de reacción para cada tipo de radiación no son iguales y que el uso de haz de electrones genera preferentemente estructuras tipo estrella mientras que las ondas electromagnéticas producen mezclas de estructuras tipo árbol.

Recientemente, Shamsoddini Zarch *et al.* [2012] evaluaron las propiedades de PPs irradiados con haz de electrones en presencia de polibuteno (PB). El PB tiene un efecto plastificante en el PP y le disminuye su viscosidad. La presencia del PB aumenta, por ello, el grado de ramificación producido por la irradiación, ya que aumenta la movilidad de las macromoléculas en estado sólido a la vez que aumenta la eficiencia de recombinación de los macrorradicales de PP y disminuye la escisión de cadenas. Los radicales libres de PB que se forman durante el proceso de irradiación pueden, además, unirse a los macrorradicales libres de PP disminuyendo el grado de degradación que éste sufre durante el procesamiento.

#### ▪ Mezclado reactivo

El mezclado reactivo, o extrusión reactiva, involucra el ataque químico del PP en estado fundido en presencia de peróxido y, generalmente, un monómero polifuncional [Graebing, 2002; Mabrouk *et al.*, 2009].



**Figura 2.3.** Representación esquemática del proceso de preparación de PPr por mezclado reactivo

El proceso se inicia con la descomposición del peróxido que induce la formación de macrorradicales por sustracción de un átomo de hidrógeno de las cadenas de PP, generalmente de un carbono terciario. Este radical es inestable y suele dar lugar a la escisión- $\beta$  de la cadena. Sin embargo, si se halla presente un monómero polifuncional, éste puede reaccionar con el macrorradical reduciendo la escisión de cadenas de PP (estabilizando los macrorradicales) y promoviendo la generación de ramificaciones. El proceso de extrusión

reactiva también se puede aplicar a PP previamente funcionalizado, como el PP funcionalizado con anhídrido maleico (PPg), que sólo necesita mezclarse en fundido con un monómero polifuncional u oligómero para obtener un PPr [Lu y Chung, 1999; Li *et al.*, 2009; Tang *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2012].

Un método posreactor similar al de mezclado reactivo es el de reacción y modificación por funcionalización en estado sólido [Rätzsch *et al.*, 2002; Borsig *et al.*, 2008]. Al utilizar bajas temperaturas, este método reduce la posibilidad de escisión- $\beta$  de cadenas y aumenta las reacciones de combinación. Sin embargo el mezclado no resulta tan efectivo.

De todas las metodologías existentes para generar PPr, el proceso de extrusión reactiva parece ser la estrategia más prometedora desde el punto de vista de implementación industrial debido a ventajas tales como: la rapidez de la reacción, la continuidad del proceso, la relativa fácil implementación industrial, la baja inversión, y la ausencia de solventes en la síntesis [Moad, 1999].

## **2.2. Antecedentes en Producción de PPr por Mezclado Reactivo**

Son varios los trabajos que aparecen en la bibliografía que analizan algún aspecto de la preparación de PPr por mezclado o extrusión reactiva. En la Tabla 2.1 se listan los más importantes y se incluye un resumen del método de preparación y los materiales usados en cada caso, así como las técnicas de caracterización empleadas. Posteriormente se realiza un breve resumen de cada uno de esos trabajos, presentándolos en orden cronológico, y haciendo hincapié en la metodología utilizada y en las características del polímero obtenido.

**Tabla 2.1.** Listado de trabajos más relevantes en los que se analiza la obtención de PPr

<b>Publicación</b>	<b>Año</b>	<b>Materiales</b>	<b>Método</b>	<b>Técnicas de Caracterización</b>	<b>Efectividad del método</b>
Lu y Chung	1999	PPg 3 PPg- <i>t</i> -N	solución	FTIR, SEC, $[\eta]$	alta
Sugimoto <i>et al.</i>	1999	PP EHPC	extrusión	SEC, MFI, MS <sup>(*)</sup> , relac. de hinchamiento, módulos dinámicos y visc. elongacional	baja, mucha escisión
Hogt, Gotsis y colab.	2001 2004	PP PODIC PND	extrusión	SEC-TD, $[\eta]$ , MS, MFI, viscosidad elongacional, termo- formado, espumado	mala con PND alta con PODICs, función del peróxido

Publicación	Año	Materiales	Método	Técnicas de Caracterización	Efectividad del método
Graebing	2002	PP DBPH TMPT TDS	extrusión	módulos dinámicos, DSC	buena con TDS mala no con otros comp. sulfurosos
Nam <i>et al.</i>	2005	PP DBPH TMPT	extrusión	módulos din. y visc. elongacional, sagging, DSC, espumado	alta
Tian <i>et al.</i>	2006	PP DBPH PETA	mezclado	FTIR, módulos diná- micos	alta
Tang <i>et al.</i>	2008	PP PPg epoxis	extrusión	FTIR, MS, sagging, DSC, reometría capi- lar	moderada
Li <i>et al.</i>	2009 2012	PPg-G PHGH	mezclado	FTIR, SEC, DSC, microsc. óptica, MFI, módulos dinámicos, visc. elongacional	alta
Mabrouk <i>et al.</i>	2009	PP DCP/TAP PPg-VTES PPg/TAEA	extrusión	FTIR, SEC-TD, mó- dulos dinámicos, creep, viscosidad elongacional	mala en PP/DCP/TAP moderada en PPg/TAEA alta en PPg-VTES curado
Parent <i>et al.</i>	2009	PP DBPH TAM TMPTA TAP	mezclado	NMR, SEC, extrac- ción, módulos dinámi- cos, viscosidad elon- gacional	baja en cuanto a PPr (se produce PP de bajo peso molec. con material hiper-ramificado)
Su y Huang	2009	PP DCP HDDA	extrusión	FTIR, extracción, DSC, MFI, módulos dinámicos	buena
Su y Huang	2010	PP POB varios ag.	extrusión	FTIR, extracción, DSC, MFI, módulos dinámicos	función del agente (bue- na con los de baja pola- ridad y cadena corta)
Su y Huang	2011	PP HPC HDDA	extrusión	FTIR, extracción, DSC, MFI, MS, mó- dulos dinámicos, vis- cosidad elongacional	buena
Cao <i>et al.</i>	2011	PPg y PEg EDA CO <sub>2</sub>	extrusión	MS, módulos dinámi- cos, visc. elongacio- nal, prop. mecánicas	buena
Zhang <i>et al.</i>	2012	PP DBPH St, DVB, BS	mezclado	SEC-TD, NMR, DSC, extracción, módulos dinámicos, viscosidad elongacional, propie- dades mecánicas	buena con DVB alta con BS
Xing <i>et al.</i>	2012	PP DBPH TMPT DTCs	mezclado	FTIR, SEC-LS, NMR, extracción, MFI, mó- dulos dinámicos	buena con alil-DTC baja con bencil- y propil- DTC
Wan <i>et al.</i>	2012	PP DBPH TMPT het.-arom.	mezclado	FTIR, SEC-LS, NMR, extracción, FESEM, módulos dinámicos	buena (función del deri- vado heteroaromático)

(\*)MS: melt strength

Entre los primeros trabajos se encuentran los de Lu y Chung [1999] y Sugimoto y colaboradores [1999]. Lu y Chung hicieron reaccionar un PPg ( $M_w=52,000$  g/mol) con PPs terminados en grupo amina (PPg-*t*-N) de diversos pesos moleculares mediante mezclado intensivo en solución en xileno a 130°C durante 1 hora. La generación de PPrs fue comprobada usando FTIR, SEC y mediciones de viscosidad intrínseca. Los polímeros obtenidos presentan grupos imida que conectarían la cadena principal con las ramas, distribuciones angostas de pesos moleculares que muestran reducción de volumen hidrodinámico, y viscosidades intrínseca significativamente menores a las de las correspondientes mezclas físicas de PPg y PPg-*t*-N ( $[\eta]/[\eta]_{PPg} \rightarrow 0.2$  a 0.5). Todas estas características señalan la generación de RLs. Es más, la viscosidad intrínseca de los PPrs disminuye sistemáticamente con el aumento de la densidad de moléculas injertadas y su longitud.

Por su parte, Sugimoto y colaboradores [1999] analizaron PPs modificados usando diversas dosis de irradiación con haz de electrones y un PP modificado con di-2-etil hexil peroxi dicarbonato (EHPC) por mezclado en un extrusor a 230°C. Ambos mecanismos dieron lugar a materiales de menores pesos moleculares que el PP original (la escisión de cadenas fue notable en ambos casos) pero importante melt strength, dado por un significativo strain hardening en mediciones de viscosidad elongacional uniaxial (aunque con  $\eta_{E,0}$  menor a la del polímero lineal). Además, las mediciones de dispersión de luz láser de bajo ángulo mostraron que los materiales obtenidos por irradiación presentan cadenas ramificadas de alto peso molecular mientras que no fue posible detectar estas estructuras en el modificado con EHPC. Los autores concluyen que las propiedades reológicas de ambos sistemas se ven influenciadas por la competición entre reacciones de escisión- $\beta$  y de entrecruzamiento, y que en el caso del PPr obtenido por modificación con EHPC las moléculas ramificadas son pocas pero de muy alto peso molecular.

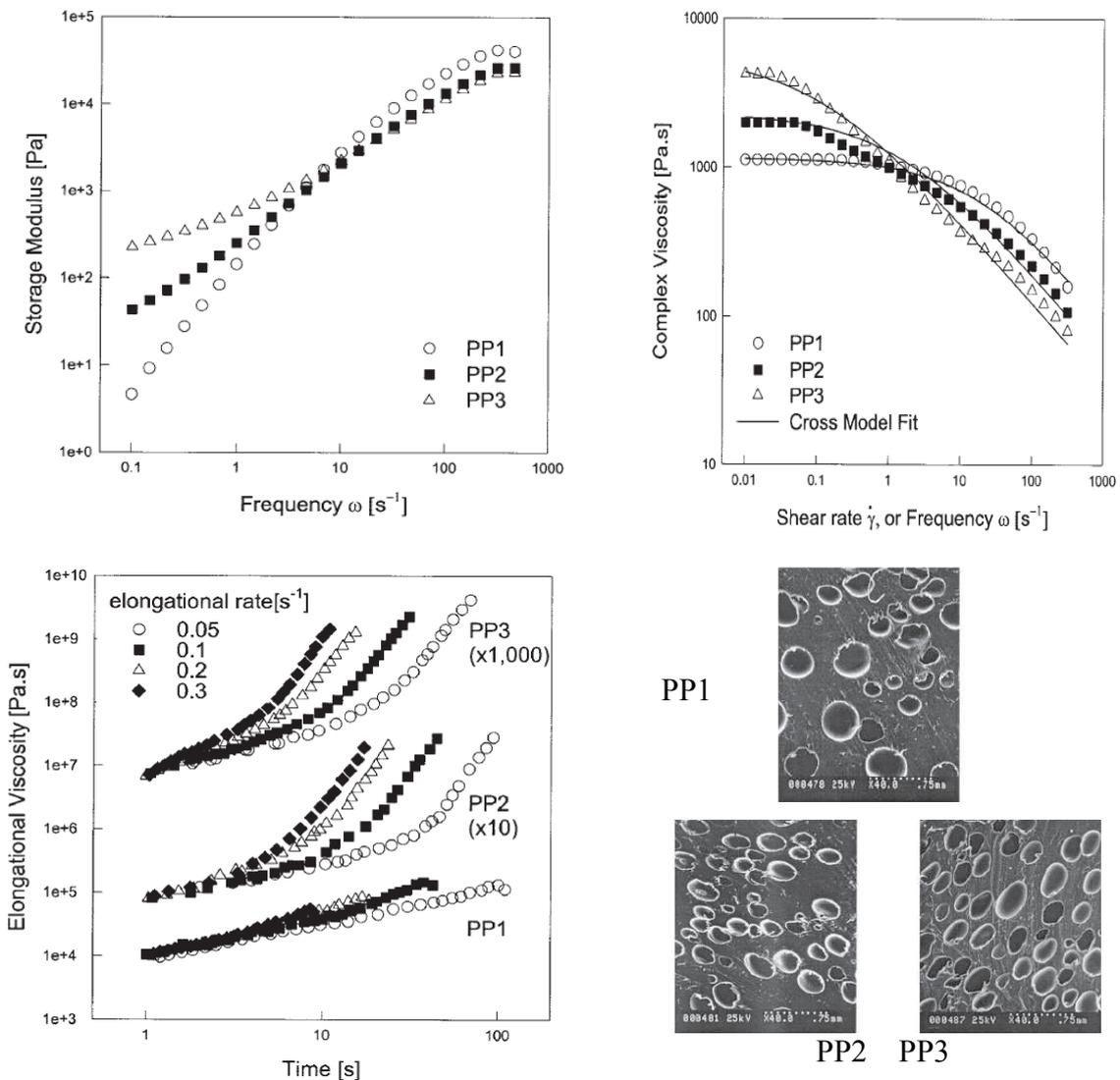
Legendijk y colaboradores [2001] modificaron un PP isotáctico ( $M_w=450,000$  g/mol) en un extrusor de doble tornillo utilizando doce peroxi dicarbonatos (PODIC) diferentes y un terbutil peroxi neodecanoato (PND) de igual reactividad. Los PP modificados con PODIC presentaron distintos grados de ramificaciones largas que fueron acompañados por strain hardening, mayor melt strength, aparición de pequeños hombros en las distribuciones medidas por SEC-TD a altos pesos moleculares, leve descenso de la viscosidad intrínseca del material por encima de masa molares de  $10^{5.5}$  g/mol, y menor MFI. Además, por comparación de los resultados, ellos concluyeron que los PODIC que contienen grupos alquílicos lineales y extensos son más eficientes que los que tienen grupos cortos y que los que poseen grupos no-lineales son aún más eficientes que los lineales, a igual número de

carbonos. La cantidad de ramificaciones lograda quedó prácticamente controlada por el tipo y la cantidad de peróxido adicionado, estimándose un máximo de  $\sim 0.03$  ramificaciones cada 1000 carbonos en el material de alto peso molecular del PP más modificado. Por otra parte, el PND produjo el efecto contrario ya que la escisión de cadenas por reacción- $\beta$  resultó dominante dando lugar a materiales con propiedades inferiores al PP original. Este trabajo fue extendido años más tarde [Gotsis et al., 2004a, 2004b] utilizando algunos de estos PODIC y PPs de diferentes pesos moleculares, y ampliando el análisis mediante un extenso estudio reológico en flujo de corte y analizando desempeño en el termoformado y espumado de los materiales finales. Ellos verificaron la existencia de un espectro de tiempos de relajación amplio en los PPs, con especies con tiempos de relajación ( $\lambda$ ) grandes (y, por lo tanto, mayor elasticidad), al igual que strain hardening en la viscosidad elongacional, no existente en el material de partida. También determinaron el nivel óptimo de ramificación para obtener un adecuado comportamiento en el procesamiento, por encima del cual, mayores grados de ramificación parece no tener mayor efecto

Graebling [2002] logró injertar RLs en un PP ( $M_w=324,000$  g/mol) por extrusión reactiva utilizando 2,5-dimetil-2,5-di(*tert*-butil peroxi) hexano (DBPH), el monómero polifuncional trimetilol propano triacrilato (TMPT), y diferentes disulfuro de tiuram que actúan a la vez como *iniciador* radicalario, agente de *transferencia* y *terminador* (por lo que se los conoce como *iniferters*). Los iniferters generan radicales ditiocarbamato que pueden reaccionar reversiblemente con los macroradicales de PP, disminuyendo la concentración instantánea de radicales libres e inhibiendo la escisión- $\beta$  y el entrecruzamiento. Los PPs presentaron mayores módulos dinámicos (sobre todo  $G'$ ) que el PP original y mayor temperatura de inicio de la cristalización ( $\sim 10^\circ\text{C}$  por encima de la del material de partida). El uso de otros componentes sulfurosos como estabilizadores de macroradicales no permitió sintetizar moléculas ramificadas.

En otro trabajo, Nam *et al.* [2005] compararon el comportamiento térmico y reológico y el desempeño en espumado por extrusión de un PP ( $M_w=260,000$  g/mol) y dos PPs obtenidos por extrusión reactiva adicionando distintas concentraciones de DBPH y TMPT (peróxido y monómero polifuncional también usados por Graebling [2002]). La temperatura de fundido ( $T_f$ ) resultó similar para los tres polímeros, mientras que la de cristalización ( $T_c$ ) fue mayor en los PP con RLs. La presencia de puntos de ramificación aumentó considerablemente la densidad de puntos de nucleación acelerando la cristalización. La presencia de RLs produjo, además, un aumento significativo de:  $\eta_0$ , energía de activación de flu-

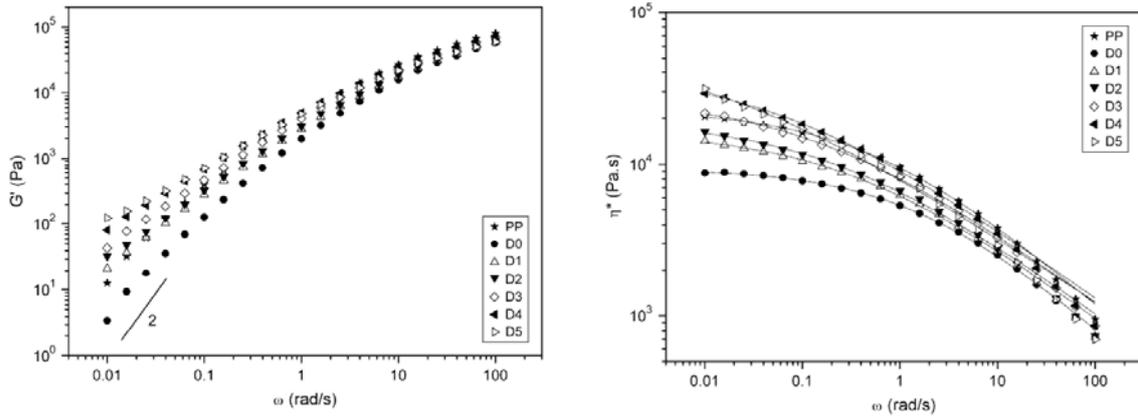
jo, módulos dinámicos (sobre todo  $G'$  a bajas frecuencias), melt strength y strain hardening en la viscosidad elongacional. También produjo disminución del grado de ablandamiento (“sagging”). En la Figura 2.4 se reproducen los datos de  $G'$ , viscosidad compleja,  $\eta^*(\omega)$ , y viscosidad elongacional transitoria,  $\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, t)$ , de los tres polímeros. Es interesante observar que las curvas de  $G'$  claramente demuestran que los PPRs presentan estructuras moleculares con tiempos de relajación,  $\lambda$ , grandes, a la vez que resulta menor el aporte de aquellas con  $\lambda$  menores (a altas frecuencias). También se observa que las curvas de  $\eta^*$  presentan un



**Figura 2.4.** Datos de módulo elástico (arr. izq.), viscosidad compleja (arr. der.) y viscosidad elongacional (ab. izq.) e imágenes de espumas extrudadas usando un PP lineal (PP1) y dos PP con RLs obtenidos por extrusión reactiva. Datos de Nam *et al.* [2005].

punto de inflexión a frecuencias intermedias, como si fueran el resultado de la suma de dos poblaciones de materia con distintos tiempos de relajación dominantes. Por otra parte, cuando estos autores analizaron el efecto que el tipo de material, tipo y concentración de agente de espumado, temperatura y relación diámetro/largo de la boquilla, y velocidad de tornillo, tienen sobre la densidad de la espuma, encontraron que el grado de ramificación del PP es el factor más importante. En este sentido, la presencia de RLs disminuye marcadamente la densidad del espumado.

Tian y colaboradores [2006] también realizaron un estudio sistemático de las propiedades reológicas en flujo de corte de PPrs obtenidos por mezclado reactivo a 180°C. El PP lineal fue modificado usando DBPH como iniciador y 0.6 a 4.0 %p/p de pentaeritritol triacrilato (PETA) como agente polifuncional. La efectividad de la reacción de modificación fue comprobada mediante FTIR. Por otro lado, el estudio reológico muestra que la elasticidad de los materiales aumenta con el incremento de la concentración de agente entrecruzante, lo que verifica la presencia de estructuras moleculares ramificadas con diferentes grados de ramificación. La Figura 2.5, extraída de la citada referencia, muestra el incremento de la viscosidad dinámica,  $\eta^*(\omega)$ , con el incremento de la concentración de PETA (mínima en D1 y máxima en D5). D0, que es el PP lineal procesado sólo en presencia de DBPH, presenta menor viscosidad debido a una reducción de peso molecular por escisión- $\beta$  de las moléculas. El uso de concentraciones bajas de copolímero resulta en materiales (D1 y D2) con comportamientos intermedios entre el PP y D0. Esto indica que, en estos casos aún resulta notable el efecto de escisión de cadenas aun cuando la aparición de ramificaciones comienza a contrarrestarlo. A medida que la concentración de comonomero aumenta, la región Newtoniana de  $\eta_0$  aumenta en valor y se ve desplazada hacia valores de frecuencias más bajas (correspondiendo a estructuras con tiempos de relajación terminales,  $\lambda_0$ , mayores). Esto hace que el efecto *shear-thinning* se haga cada vez más notable. El módulo elástico muestra una tendencia equivalente aunque más marcada (sobre todo a bajas frecuencias) con un aumento que llega a ser de dos órdenes de magnitud. El uso de modelos de dinámica molecular le permitió a los autores estimar a partir de valores de viscosidad y tiempos de relajación, la existencia de material de alto peso molecular con entre 0.0025 y 0.038 ramas cada 1000 carbonos a medida que la concentración de PETA usada aumenta.

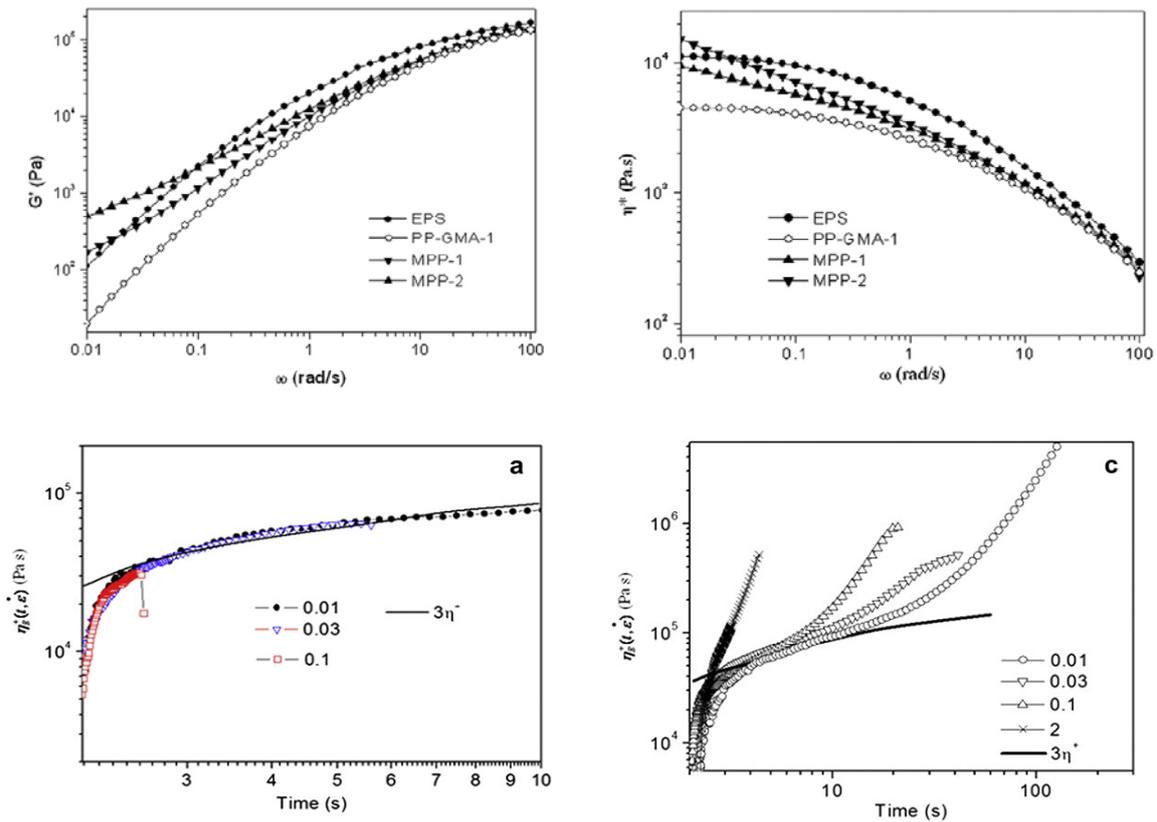


**Figura 2.5.** Módulo elástico y viscosidad compleja en función de la frecuencia para un PP, el PP modificado con peróxido (D0) y PPRs obtenidos a partir del PP con peróxido y diferentes dosis de PETA. Datos de Tian *et al.* [2006].

Tang y colaboradores [2008] evaluaron el comportamiento térmico y reológico de PP modificados por extrusión reactiva en un proceso en dos etapas. En la primera funcionalizaron el PP con anhídrido maleico (AM) para generar PPg, y en la segunda, mezclas 50/50 de PP/PPg fueron hechas reaccionar con distintas concentraciones (3 a 11 %p/p) de diversas resinas epoxi. El injerto del epoxi es confirmado por FTIR a través de la aparición de bandas de absorvancia en los espectros correspondientes a enlaces C=O, tipo éster, y anillos aromáticos. Además, los PPRs obtenidos presentaron aumento de melt strength y de  $T_c$  y cristalinidad. Nuevamente se sugiere que esto ocurre porque los puntos de ramificación actúan como puntos de nucleación que aceleran la cristalización, aunque también se observó que  $T_c$  disminuye al aumentar la concentración de resina epoxi.

Li y colaboradores [2009, 2012] prepararon PPRs por mezclado reactivo a  $180^\circ\text{C}$  con el fin de obtener un material con un adecuado comportamiento en el proceso de espumado. Para ello partieron de un PP lineal ( $M_w=398,000$  g/mol) y dos PPs previamente funcionalizados con glicidil-metacrilato (PPg-G), y utilizaron cloruro de poli(hexamutilendiamina-guanidina) (PHGH) como agente entrecruzante. La presencia de RLs fue confirmada por análisis del comportamiento térmico y reológico. Los autores observaron que  $T_f$  disminuye y  $T_c$  aumenta gradualmente con el aumento de la concentración de PHGH, y que el calor de fusión disminuye con respecto al PP, lo que sugiere que el grado de cristalinidad de los PP modificados disminuye con el aumento de las estructuras ramificadas. Además, observaron el proceso de cristalización y la morfología del PP, uno de los PPg-G y el PPR obtenido a partir de éste, mediante un microscopio de luz polarizada asociado a un sistema reológico. Así encontraron que el PP y el PPg-G preparados cristalizan con la

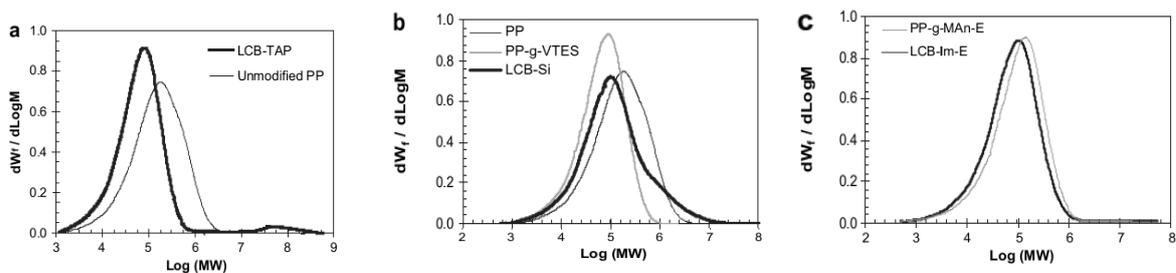
típica morfología global, mientras que el PPr presenta abundantes cristales irregulares que señalan que las RLs actúan como nucleantes heterogéneos. Estos autores también analizaron el comportamiento reológico en flujo de corte y elongacional encontrando el esperado aumento de los módulos dinámicos (sobre todo a bajas frecuencias y principalmente de  $G'$ ) y la aparición de strain hardening en la viscosidad elongacional. La Figura 2.6 muestra las curvas de  $G'(\omega)$  y  $\eta^*(\omega)$  extraídas de Li *et al.* [2009] y las de  $\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0 t)$  de Li *et al.* [2012]. El PP presenta el comportamiento típico de un polímero lineal con una viscosidad elongacional que no se aleja de la envolvente viscoelástica lineal en el rango de velocidades de deformación considerado (con  $\eta_E^+$  similar a  $3\eta^*(\omega)$  en  $t=1/\omega$ ). El PPr, por otro lado, presenta el comportamiento característico de materiales ramificados, con un significativo strain hardening que aleja los valores del parámetro de la envolvente.



**Figura 2.6.** Datos reológicos extraídos de los trabajos de Li y colaboradores [2009, 2012]: módulo elástico (arr. izq.) y viscosidad dinámica (arr. der.) de PP, PPg-G y PPr, y viscosidad elongacional del PPg-G (ab. izq) y el PPr (ab. der.).

Mabrouk y colaboradores [2009] generaron estructuras ramificadas a partir de PP lineal ( $M_w=298,000$  g/mol) por extrusión reactiva siguiendo dos mecanismos: en un paso y

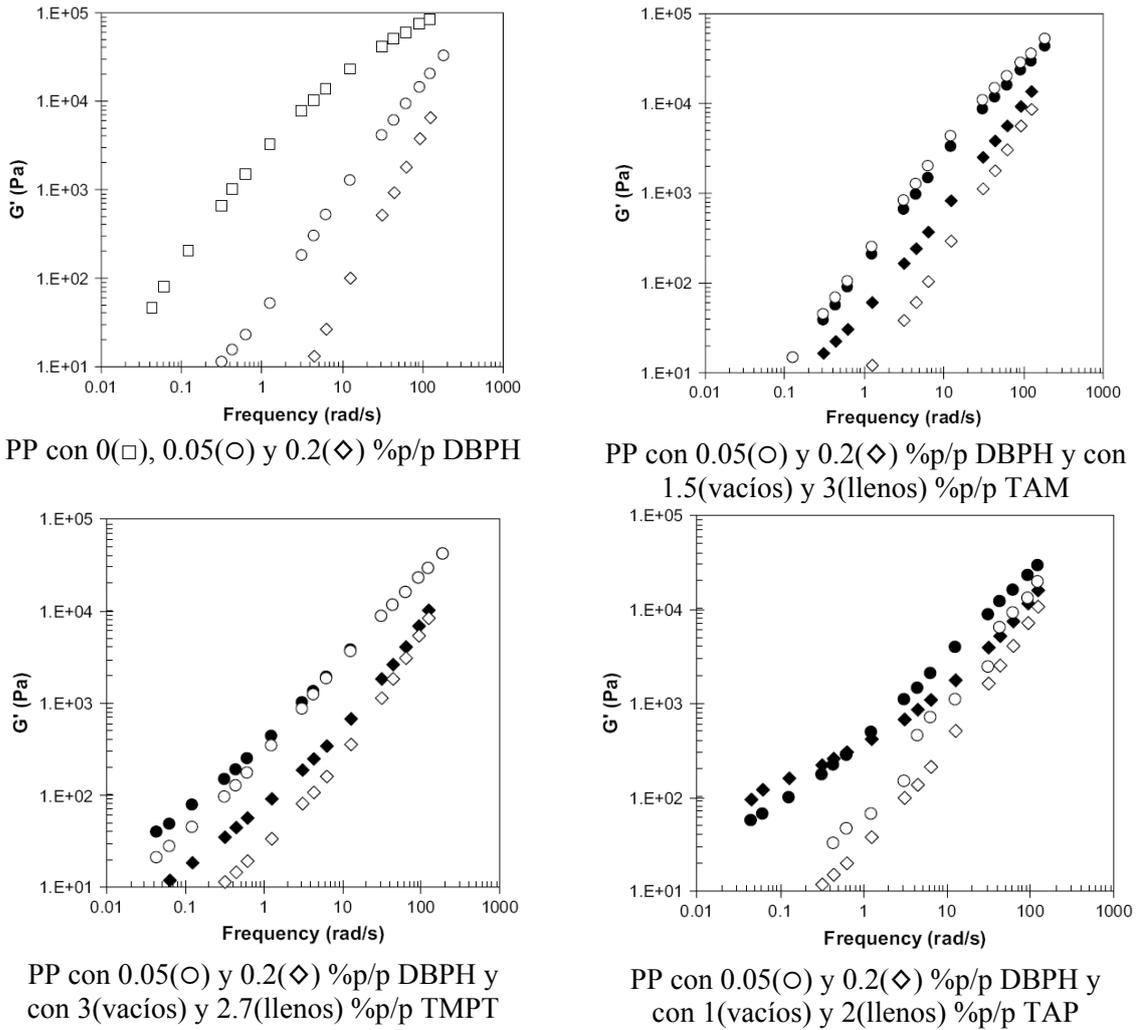
en dos pasos secuenciales. El primero, en el que se adicionan peróxido de dicumilo (DCP) y trialil fosfato (TAP) simultáneamente, da lugar a materiales con dos poblaciones bien diferenciadas de macromoléculas que determinan una distribución bimodal de pesos moleculares (ver Figura 2.7). La población más grande está formada por material lineal (con datos de  $\log [\eta]$  en función de  $\log M_w$  que se superponen con los del PP) y de peso molecular algo inferior al del PP, apareciendo una nueva población, pequeña y de muy alto peso molecular, formada por material altamente ramificado (mayormente gel). Por otro lado, en el proceso secuencial en dos etapas, primero funcionalizaron el PP con vinil-trietoxilano (PPg-VTES) o con AM (PPg), y posteriormente llevaron a cabo el proceso de entrecruzamiento, por curado en el caso del PPg-VTES o por adición de tris(2-aminoetil)amina (TAEA) en el caso del PPg. La Figura 2.7 muestra las distribuciones de pesos moleculares obtenidas, las que resultaron más uniformes que en el proceso en un solo paso. El PPg-VTES tiene menor peso molecular que el PP debido a la escisión de cadenas por escisión- $\beta$  pero el PPr generado por curado presenta un claro hombro de material de alto peso molecular. El PPg también presenta una leve disminución de peso molecular respecto del PP, que disminuye aún más al reaccionarlo con TAEA. Sin embargo los datos de  $\log [\eta]$  en función de  $\log M_w$  de ambos polímeros presentan un alejamiento respecto del comportamiento lineal del PP (más marcado en PPg-VTES curado) que señala la presencia de estructuras ramificadas en ambos sistemas. El comportamiento reológico en flujo de corte oscilatorio y en flujo elongacional apoya la conclusión de la existencia de RLs en ambos materiales al mostrar módulos que aumentan (sobre todo el elástico y principalmente a bajas frecuencias) y aparición de strain hardening en  $\eta_E^+$ . El proceso secuencial, según estos autores, permitiría tener mayor control sobre el proceso de síntesis de PPrs (aunque es claro que la comparación realizada se basa en sistemas diferentes por lo que no sería justa la generalización de las observaciones realizadas).



**Figura 2.7.** Distribuciones de masas molares de PP modificado con DCP y TAP en un paso (a), de PP funcionalizado con VTES y luego entrecruzado por curado (b) y de PP funcionalizado con AM y luego reaccionado TAEA (c). Datos de Malbrouk *et al.* [2009].

En otro trabajo del mismo grupo, Parent y colaboradores [2009] prepararon PPr por ataque químico de PP con dos concentraciones de DBPH (0.05 y 0.2 %p/p) y de cada uno de los agentes trifuncionales TMPT (1.3 y 2.7 %p/p), TAP (1 y 2 %p/p) y trialil-trimesato, TAM (1.5 y 3 %p/p). Cabe señalar que para el trabajo usaron dos PPs isotácticos, uno ( $M_w = 301,000$  g/mol) para el análisis de los cambios estructurales por SEC, y otro ( $M_w = 389,000$  g/mol) para el estudio reológico. Mediante un estudio previo usando un PE, los autores concluyen que la reactividad de los entrecruzantes es tal que  $TMPT \gg TAP > TAM$ . La misma conclusión sería aplicable a PP, para el que obtuvieron 4 a 5 %p/p de gel al usar tanto TMTP como TAP, y no evidencia de material insoluble al usar TAM bajo condiciones similares de mezclado. Por otra parte, la escisión de cadenas resultó el proceso dominante en la modificación, todos los polímeros presentaron viscosidad bastante menor que el PP y distribuciones de pesos moleculares desplazadas hacia valores menores, aunque con una población pequeña de moléculas presente a muy altos pesos moleculares en el caso de los PPr basados en TMTP y TAP. Las arquitecturas moleculares ramificadas se evidencian en la desviación negativa de la curva de viscosidad intrínseca en función del peso molecular (leve en algunos casos) que aumenta a mayores pesos moleculares. Considerando que estos resultados corresponden a muestras filtradas por el sistema de SEC, se podría concluir que en todos los casos (menos a baja concentración de TAM) existiría una población de material ramificado, además de los microgeles de polímero hiper-ramificado en el caso de TMTP y TAP. La caracterización reológica en inserción de flujo elongacional muestra aparición de strain hardening sólo al usar la mayor concentración de TAP y en ambas concentraciones de TMTP. Por su parte y como ya se dijera, los módulos dinámicos son bastante menores a los del PP original debido al proceso dominante de escisión de cadenas (ver Figura 2.8). Aun así, se observa aumento relativo, sobre todo a bajas frecuencias, al usar TMTP y TAP, y levemente al usar TAM a la mayor concentración de peróxido. Globalmente, todos estos resultados reológicos, resultan coherentes con la presencia de geles, y no necesariamente con la existencia de RLs. Indudablemente, la reactividad de los agentes trifuncionales analizados resulta demasiado grande y básicamente se generan PPs de menor peso molecular con estructuras hiper-ramificadas.

Su y Huang [2009] estudiaron la generación de ramificaciones en PP usando distintas concentraciones de DCP y del monómero bifuncional 1,6-hexanodiol diacrilato (HDDA). El análisis comparativo se basa en la información obtenida por FTIR, reología de corte en flujo oscilatorio y comportamiento térmico en condiciones no-isotérmicas. El



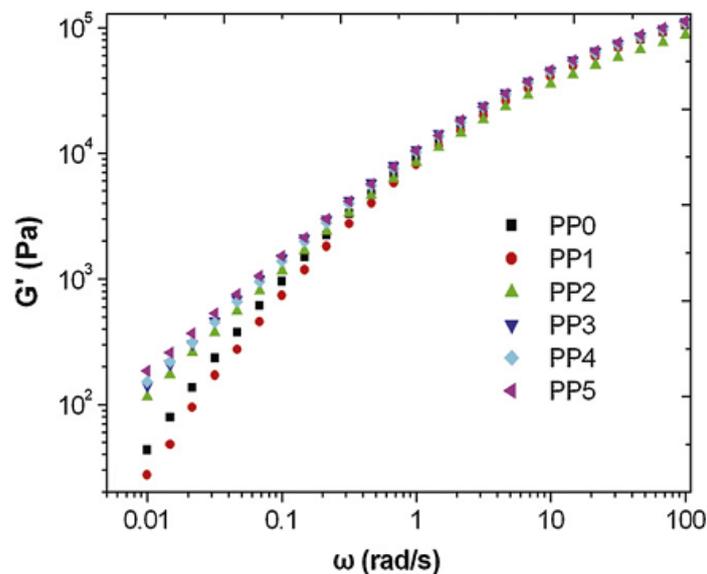
**Figura 2.8.** Módulo elástico de PPs modificados con DBPH y distintos agentes trifuncionales. Datos de Parent *et al.* [2009].

estudio confirma la presencia de ramificaciones por la señal de grupos éster en los espectros de infrarrojo, el aumento del MFI, al elasticidad y el tiempo de relajación terminal (a bajas frecuencias), además del aumento en la temperatura de cristalización respecto de la del PP lineal. La concentración de RLs resulta del compromiso entre la escisión que produce el DCP y el entrecruzamiento por la presencia del HDDA

Los mismos autores estudiaron la eficiencia del uso de peróxido de benzoilo (POB) y diferentes monómeros polifuncionales tipo acrilatos en la generación de RLs en PP [Su y Huang, 2010]. Nuevamente usaron FTIR para confirmar la reacción entre el PP y los agentes durante el proceso de extrusión reactiva. Varios de los materiales presentaron comportamiento similar a los del trabajo anterior [Su y Huang, 2009], es decir, mayor temperatura de cristalización que el precursor lineal, mayor elasticidad, menor MFI, incremento del grado de melt strength y aumento de la  $T_c$ , lo que estaría confirmando la pre-

sencia de RLs. Por otro lado, monómeros con bajo punto de fusión, como el 1,4-butanadiol diacrilato, no pudieron generar RLs en el cadena de PP, y aquellos con grupos polares en su estructura, como hidroxilo, resultan perjudiciales para el proceso de ramificación ya que no logran buena dispersión durante el mezclado con el PP. Por otro lado, los agentes polifuncionales que resultaron más eficientes son los bifuncionales de cadena corta, como el HDDA, cuyo punto de ebullición está por encima de la máxima temperatura usada en la extrusión.

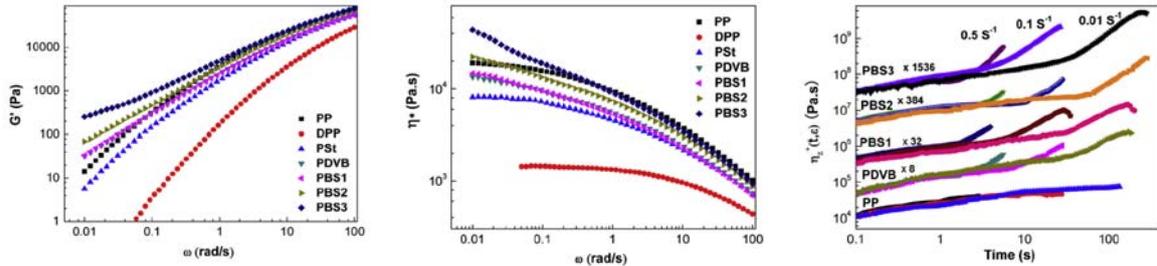
En otro estudio, Su y Huang [2011] utilizaron HDDA e hidroperóxido de cumeno (HPC) para modificar PP en extrusión reactiva asistida por CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas, lo que favorecería la transferencia de masa. En este caso también comprueban el éxito de la reacción de modificación mediante FTIR, y confirman la presencia de RLs por el aumento del MFI, el melt strength, los módulos dinámicos (sobre todo  $G'(\omega)$ , y principalmente a baja frecuencia) y la temperatura de cristalización respecto de la del PP lineal, así como la aparición de strain hardening. El uso de mayores dosis de CO<sub>2</sub> aumenta la eficiencia de la reacción de entrecruzamiento ya que éste actúa como un plastificante reduciendo la viscosidad del sistema reactivo y como portador de especies químicas activas. La Figura 2.9 muestra el módulo elástico de los PPr obtenidos por la metodología descrita, donde se aprecia un incremento discreto y gradual con el aumento de la dosis de CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas (PP2 a PP5).



**Figura 2.9.** Módulo elástico en función de la frecuencia de PPrs obtenidos por extrusión reactiva asistida con CO<sub>2</sub> supercrítico. Datos: PP (PP0); PP+peróxido HPC (PP1); PP+HPC+entrecruzante HDDA (PP2); PP+HPC+HDDA+ CO<sub>2</sub> en concentración creciente (PP3, PP4, PP5). Datos de Su y Huang [2011].

En un trabajo reciente, Cao y colaboradores [2011] sintetizan PPr a partir de PPg y etilendiamina (EDA) por extrusión reactiva. Además, preparan PEr a partir de PE funcionalizado con AM (PEg) y poliolefinas modificadas agregando PEg al PPg. Comparando con el PPr, el PEr y sus mezclas, las poliolefinas modificadas exhiben excelentes propiedades dinámicas y viscosidad elongacional transitoria (es decir, mayores módulos a baja frecuencia, mayores tiempos de relajación terminales, aumento del melt strength y mejora del strain-hardening). Las poliolefinas también tienen mayor tensión de fluencia, módulo elástico y resistencia al impacto, y menor elongación a la rotura, que las mezclas PPr/PEr. Los autores además usaron CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas y observaron que los materiales presentaban aún mejores propiedades. Esto estaría indicando que el uso de CO<sub>2</sub> favorece la reacción de entrecruzamiento al reducir la viscosidad del medio y facilitar la difusión de las especies reactivas.

Zhang y colaboradores [2012] modificaron PP (307,000 g/mol) usando DBPH y tres agentes entrecruzantes: estireno (St), divinilbenzeno (DVB) y p-(3-butenil)estireno (BS), conteniendo este último dos dobles enlaces C-C de diferente reactividad. El BS también fue utilizado por Langston *et al.* [2005] al preparar PPr por polimerización *in situ* (denominándolo reactivo “T”). La microestructura de los polímeros fue caracterizada por SEC-TD y NMR. La muestra preparada con St no presenta ramificaciones mientras que la preparada con DVB y la de mayor concentración de BS llegan a tener una fracción de material insoluble. Los resultados de SEC-TD confirman que los tres PPr preparados con BS y el preparado con DVB contienen estructuras con RLs. Además, demuestran que el BS lleva a la formación de RLs mejor distribuidas en la cadena de PP que cuando se usa DVB. Esto se debe a que el grupo vinilo del estireno en el BS tiene alta reactividad y reacciona con los macroradicales formando especies más estables debido a la presencia del anillo aromático, mientras que el enlace vinilo remanente es menos reactivo y contribuye a la reacción de ramificación sin llegar a generar estructuras entrecruzadas. Esto genera, por lo tanto, un material más homogéneo. Los PPr obtenidos con BS presentaron, además, los mayores módulos dinámicos (ver Figura 2.10), mayores efectos de strain hardening en flujo extensional y mayor melt strength. Todos los PPr exhibieron aumento de  $T_c$  y mayores entalpías de cristalización, aunque el grado de cristalinidad y la  $T_f$  resultaron similares en todos los materiales.



**Figura 2.10.** Módulo elástico (izq.), viscosidad compleja (centro) y viscosidad elongacional transitoria (der.) de PP, el PP modificado con peróxido (DPP) y PPrs obtenidos usando diferentes agentes entrecruzantes con dos dobles enlaces C-C. Datos de Zhang *et al.* [2012].

En otro trabajo, el mismo grupo de investigadores [Xing *et al.*, 2012] analizaron la modificación de PP (463,000 g/mol) por mezclado reactivo con DBPH y TMPT en presencia de ditiocarbamatos (DTC). Mediante  $^1\text{H}$  NMR, FTIR, SEC-LS y mediciones reológicas, los autores concluyeron que el agregado de DTCs estaría ayudando a la formación de RLs en el PP y que la estructura química del DTC juega un papel clave en el control de la reacción de modificación en fundido del PP en presencia de peróxido y monómeros multifuncionales. Por ejemplo, los grupos alil o bencil provenientes de DTCs reducirían la escisión de cadenas de PP dando lugar a que mayor número de monómeros polifuncionales se incorporen a la cadena de PP y, consecuentemente, que el PPr tenga mayor grado de ramificación, con ramificaciones mejor distribuidas. En otro trabajo [Wan *et al.*, 2012], investigadores del mismo grupo analizan el efecto de la presencia de derivados de anillos hetero-aromáticos en la misma reacción de modificación de PP, aunque usando un PP de muy bajo peso molecular (29,000 g/mol). Este tipo de sistemas resultan muy eficientes para reducir las escisiones- $\beta$  que genera el DBPH y promover las reacciones entre los macrorradicales y el TMPT, aunque el efecto es muy dependiente del co-agente. Los derivados más efectivos son aquellos en los que la unión C-C tiene baja densidad de electrones.

### Resumiendo...

El análisis bibliográfico presentado en la Sección anterior muestra el interés creciente que ha existido en estos últimos años por adquirir capacidad de generar RLs en el PP teniendo control sobre la microestructura lograda. La metodología de mezclado reactivo tiene claras ventajas a nivel industrial sobre las otras técnicas que motivan este interés. Aun así, los estudios realizados han involucrado gran variedad de materiales y condiciones, sin que exista un estudio sistemático que permita inferir las ventajas de un sistema

frente a otro. Los grupos de Gotsis [Lagendijk *et al.*, 2011; Gotsis *et al.*, 2004a, 2004b] y de Zhang [Zhang *et al.*, 2012; Xing *et al.*, 2012; Wan *et al.*, 2012] son los únicos que han publicado trabajos en los que mantienen fijo al menos uno de los materiales involucrados en la modificación (PP, peróxido o agente). Aun así, la combinación de materiales y/o condiciones de concentraciones y/o mezclado utilizadas por estos y demás autores no permite contar aún con una clara comprensión del proceso ni con una metodología (materiales y condiciones de concentraciones y mezclado) precisa para la obtención de PPr con propiedades elongacionales mejoradas que no llegue a contener material hiper-ramificado. Por ello, en el presente trabajo de tesis se ha seleccionado trabajar un único PP ya funcionalizado con AM, es decir, un PPg, y un único sistema de mezclado (equipo y condiciones), dejando al agente entrecruzante y su concentración como únicas variables. Los resultados del trabajo realizado pretenden ser un aporte significativo a la metodología de obtención de PPr con propiedades elongacionales mejoradas.

En cuanto a las técnicas de caracterización, se observa que la mayoría de los autores utilizan al menos FTIR, SEC frecuentemente asociado a uno o más detectores, DSC y reología al menos rotacional. Estas también serán las técnicas usadas en este trabajo. También se observa que la técnica más utilizada es la reología rotacional en flujo oscilatorio de pequeña amplitud, aún más que FTIR o SEC. Esto se debe a gran sensibilidad de las funciones reológicas a la estructura molecular de los polímeros. Aun así, es fundamental la combinación de la medición de los módulos dinámicos con SEC con múltiples detectores ya que las propiedades reológicas reflejan la respuesta global del material y pueden enmascarar la presencia de heterogeneidades y/o microgeles.

## Referencias

- Auhl, D.; Stange, J.; Munstedt, H.; Krause, B.; Voigt, D.; Lederer, A.; Lappan, U.; Lunkwitz, K. "Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological properties" *Macromolecules* **2004**, 37, 9465–9472.
- Auhl, D.; Stadler, F.J.; Münstedt, H. "Rheological properties of electron beam-irradiated polypropylenes with different molar masses" *Rheologica Acta* **2012a**, 51, 979–989.
- Auhl, D.; Stadler, F.J.; Münstedt, H. "Comparison of molecular structure and rheological properties of electron-beam- and gamma-irradiated polypropylene" *Macromolecules* **2012b**, 45, 2057–2065.
- Borsig, E.; van Duin, M.; Gotsis, A.D.; Picchioni, F. "Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions" *European Polymer Journal* **2008**, 44, 200–212
- Cao, K.; Li, Y.; Lu, Z.; Wu, S.; Chen, Z.; Yao, Z.; Huang, Z. "Preparation and characterization of high melt strength polypropylene with long chain branched structure by the reactive extrusion process" *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 121, 3384–3392
- Gotsis, A.D.; Zeevenhoven, B.L.F.; Tsenoglou, C. "Effect of long branches on the rheology of polypropylene" *Journal of Rheology* **2004a**, 48, 895–915.

- Gotsis, A.D.; Zeevenhoven, B.L.F.; Hogt, A.H. “The effect of long chain branching on the processability of polypropylene in thermoforming” *Polymer Engineering and Science* **2004b**, 44, 973–982.
- Graebbling, D. “Synthesis of branched polypropylene by a reactive extrusion process” *Macromolecules* **2002**, 35, 4602–4610.
- Huovinen, P.; Harlin, A.; Jääskeläinen, P.; Karbasi, A.; Manner, N. “High melt strength polypropylene” *Patente US 6875826 B1*, **2005**.
- Krause, B.; Voigt, D.; Häubler, L.; Auhl, D.; Munstedt, H. “Characterization of electron beam irradiated polypropylene: Influence of irradiation temperature on molecular and rheological properties” *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100, 2770–2780.
- Lagendijk, R.P.; Hogt, A.H.; Buijtenhuijs, A.; Gotsis, A.D. “Peroxy dicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties” *Polymer* **2001**, 42, 10035–10043.
- Langston, J.; Dong, J.Y.; Chung, T.C. “One-pot process of preparing long chain branched polypropylene using C<sub>2</sub>-symmetric metallocene complex and a “T” reagent” *Macromolecules* **2005**, 38, 5849–5853.
- Langston, J.A.; Colby, R.H.; Chung, T.C.M.; Shimizu, F.; Suzuki, T.; Aoki, M. “Synthesis and characterization of long chain branched isotactic polypropylene via metallocene catalyst and T-reagent” *Macromolecules* **2007**, 40, 2712–2720.
- Li, S.; Xiao, M.; Wei, D.; Xiao, H.; Hu, F.; Zheng, A. “The melt grafting preparation and rheological characterization of long chain branching polypropylene” *Polymer* **2009**, 50, 6121–6128.
- Li, S.; Xiao, M.; Guan, Y.; Wei, D.; Xiao, H.; Zheng, A. “A novel strategy for the preparation of long chain branching polypropylene and the investigation on foamability and rheology” *European Polymer Journal* **2012**, 48, 362–371.
- Lu, B.; Chung, T.C. “Synthesis of long chain branched polypropylene with relatively well-defined molecular structure” *Macromolecules* **1999**, 32, 8678–8680.
- Mabrouk, K.E.; Parent, J.S.; Chaudhary, B.I.; Cong, R. “Chemical modification of PP architecture: Strategies for introducing long-chain branching” *Polymer* **2009**, 50, 5390–5397.
- Moad, G. “The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion” *Progress in Polymer Science* **1999**, 24, 81–142.
- Nam, G.J.; Yoo, J.H.; Lee, J.W. “Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances” *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 1793–1800.
- Paavola, S.; Saarinen, T.; Löfgren, B.; Pitkänen, P. “Propylene copolymerization with non-conjugated dienes and  $\alpha$ -olefins using supported metallocene catalyst” *Polymer* **2004**, 45, 2099–2110.
- Parent, J.S.; Bodsworth, A.; Sengupta, S.S.; Kontopoulou, M.; Chaudhary, B.I.; Poche, D. “Structure–rheology relationships of long-chain branched polypropylene: Comparative analysis of acrylic and allylic coagent chemistry” *Polymer* **2009**, 50, 85–94.
- Rätzsch, M. “Reaction mechanism to long-chain branched PP” *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1999**, 36, 1759–1769.
- Rätzsch, M.; Arnold, M.; Borsig, E.; Bucka, H.; Reichelt, N. “Radical reactions on polypropylene in the solid state” *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1195–1282.
- Shamsoddini Zarch, F.; Jahani, Y.; Nekoomanesh Haghghi, M.; Morshedian, J. “Rheological evaluation of electron beam irradiated polypropylene in the presence of a multifunctional monomer and polybutene resin” *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 123, 2036–2041.
- Su, F.; Huang, H. “Rheology and thermal behavior of long branching polypropylene prepared by reactive extrusion” *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 113, 2126–2135.
- Su, F.; Huang, H. “Influence of polyfunctional monomer on melt strength and rheology of long-chain branched polypropylene by reactive extrusion” *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 116, 2557–2565.
- Su, F.; Huang, H. “Supercritical carbon dioxide-assisted reactive extrusion for preparation long-chain branching polypropylene and its rheology” *The Journal of Supercritical Fluids* **2011**, 56, 114–120.

- Sugimoto, M.; Tanaka, T.; Masubuchi, Y.; Takimoto, J.; Koyama, K. "Effect of chain structure on the melt rheology of modified polypropylene" *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73, 1493–1500.
- Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. "The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene" *Polymer* **2006**, 47, 7962–7969.
- Tang, H.; Dai, W.; Chen, B. "A new method for producing high melt strength polypropylene with reactive extrusion" *Polymer Engineering and Science* **2008**, 48, 1339–1344.
- Wan, D.; Ma, L.; Zhang, Z.; Xing, H.; Wang, L.; Jiang, Z.; Zhang, G.; Tang, T. "Controlling degradation and branching reactions of polypropylene by different heteroaromatic ring derivatives" *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 40-48
- Xing, H.; Jiang, Z.; Zhang, Z.; Qiu, J.; Wang, Y.; Ma, L.; Tang, T. "Effect of leaving group in dithiocarbamates on mediating melt radical reaction Turing preparing long chain branched polypropylene" *Polymer* **2012**, 5, 947-955
- Ye, Z.; Alobaidi, F.; Zhu, S. "Synthesis and rheological properties of long-chain-branched isotactic polypropylenes prepared by copolymerization of propylene and nonconjugated dienes" *Industrial Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, 2860–2870.
- Zhang, Z.; Wan, D.; Xing, H.; Zhang, Z.; Tan, H.; Wang, L.; Zheng, J.; An, Y.; Tang, T. "A new grafting monomer for synthesizing long chain branched polypropylene through melt radical reaction" *Polymer* **2012**, 53, 121–129.

## **Capítulo 3**

---

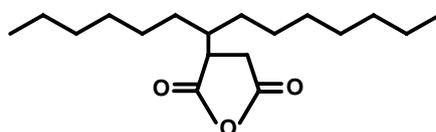
# **Materiales, Métodos y Técnicas de Caracterización**

---

En este Capítulo se presentan las principales propiedades de los materiales utilizados en la síntesis de PPr por mezclado reactivo, además del procedimiento utilizado para la preparación de los polímeros modificados y en el proceso de purificación para su posterior análisis. También se incluyen en este Capítulo, los aspectos generales de las técnicas de caracterización utilizadas para identificar las estructuras ramificadas.

### **3.1. Materiales**

En el desarrollo de este trabajo se utilizó el proceso de *mezclado reactivo en estado fundido* como estrategia para modificar la estructura lineal del PP. Con el fin de reducir el número de variables que afectan al proceso de modificación y tener más control sobre el mismo, se decidió trabajar con un material que ya estuviera funcionalizado, de manera de evitar realizar la etapa de reacción del PP con un peróxido. Para ello se seleccionó como precursor un material comercial funcionalizado con anhídrido maleico, PPg (ver Figura 3.1). La presencia de los grupos anhídrido (GA) en la estructura molecular del PP le permite tener varias aplicaciones. Por ejemplo, se lo usa como precursor en reacciones de copolimerización y como compatibilizante para materiales inorgánicos u orgánicos en la manufactura de composites [Rätzsch *et al.*, 2002; Karian, 2003]. El uso de un PPg en el presente estudio permite contar con un PP que siempre tendrá la misma concentración de grupos reactivos (sin depender de la reacción de ataque con un peróxido para injertarlos) y aprovecha la ventaja de la alta reactividad de los grupos anhídrido ante alcoholes, epoxis y aminas, que a su vez permite comparar la síntesis de PPrs usando agentes entrecruzantes de diferente naturaleza.



**Figura 3.1.** Esquema representativo de una sección de la molécula de PPg con grupo anhídrido.

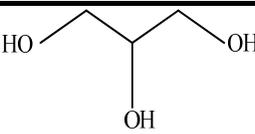
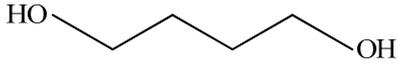
El PPg utilizado en esta tesis fue proporcionado por *Chemtura* y es comercializado con el nombre de *Polybond 3200* bajo las siguientes especificaciones:  $M_w=120,000$  g/mol,  $M_w/M_n=2.6$  y GA=1 %p/p. La concentración de GA medida (ver Sección 4.2) resultó algo inferior, 0.74 %p/p. Dado que durante el almacenamiento, la humedad del ambiente inter-

actúa con el PPg reaccionando con los GA para generar ácidos carboxílicos, es necesario someter al polímero a un pretratamiento antes del mezclado reactivo, ya que la presencia de grupos ácidos afecta las reacciones de entrecruzamiento. El tratamiento consiste en someter durante 2 horas a la muestra de PPg a ser usada, a condiciones de vacío y temperaturas entre 180 y 200°C, con el fin de volver a ciclar los anillos del anhídrido.

Otro polímero utilizado en este trabajo como precursor es el comercializado por *Petroquímica Cuyo S.A.I.C.* con el nombre *PP1102H*. Este es un homopolímero ( $M_w = 330,000$  g/mol y  $M_w/M_n = 4.7$ ) que no necesita pretratamiento previo. Este PP fue usado para ensayos comparativos.

Los agentes entrecruzantes seleccionados se listan en la Tabla 3.1 y se describen en detalle más adelante en esta Sección. Son cuatro: dos alcoholes, el 1,2,3-propanotriol (o glicerol) y el 1,4-butanodiol (BD); una resina epoxi, el diglicidil éter de bisfenol-A (RE); y una amina cíclica, la 1,4-fenilendiamina (FDA). Estas especies químicas se eligieron de manera de considerar diferentes naturalezas químicas, reactividades y funcionalidades, e incluso de manera que su uso resultara novedoso. En comparación con los trabajos de la bibliografía comentados en el Capítulo 2, sólo habría coincidencia en el uso de la resina epoxi que habría sido usada por Tang y colaboradores [2008], aunque en dicho trabajo no se aclara qué resina bisfenol-A usaron. Los resultados que se presentan en esta tesis resultan, en este sentido, totalmente originales y constituyen una contribución al conocimiento y desarrollo global del tema de síntesis de PPr.

**Tabla 3.1.** Especies químicas utilizadas como agentes entrecruzantes.

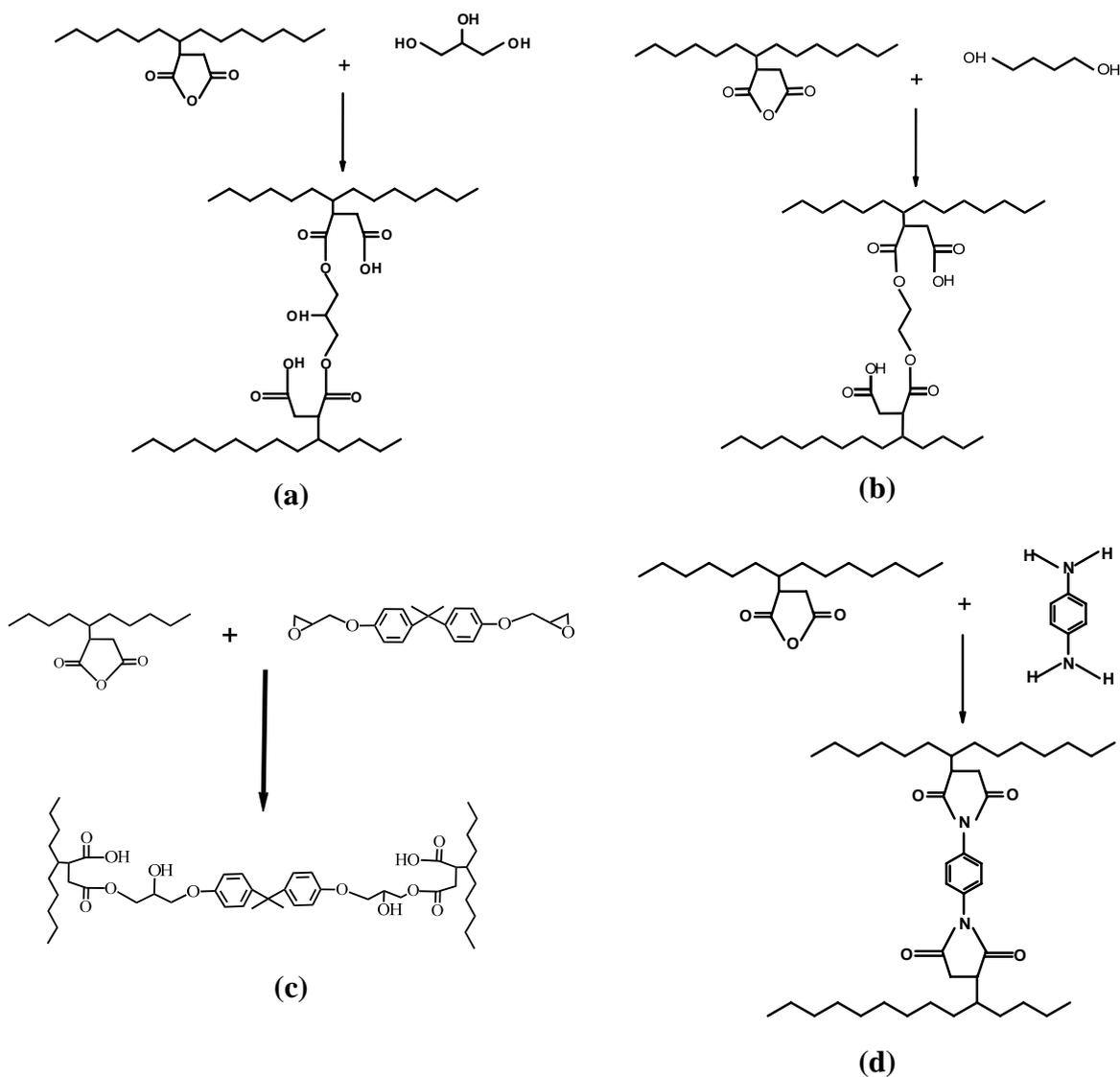
Nombre	Estructura molecular	PM (g/mol)
1,2,3-Propanotriol (glicerol)		92.1
1,4-Butanodiol (BD)		90.1
Resina Epoxi (RE)		340
1,4-fenilendiamina (FDA)		108.1

Teóricamente el BD y la RE presentan funcionalidad 2, el glicerol 3, y la FDA 4. Sin embargo, como se discutirá más adelante, no todos los grupos reactivos de estas últimas moléculas tienen la misma reactividad (por ejemplo, el grupo OH central del glicerol es menos reactivo que los grupos en los extremos de la molécula) por lo que en la práctica las funcionalidades del glicerol y la FDA son menores a las teóricas.

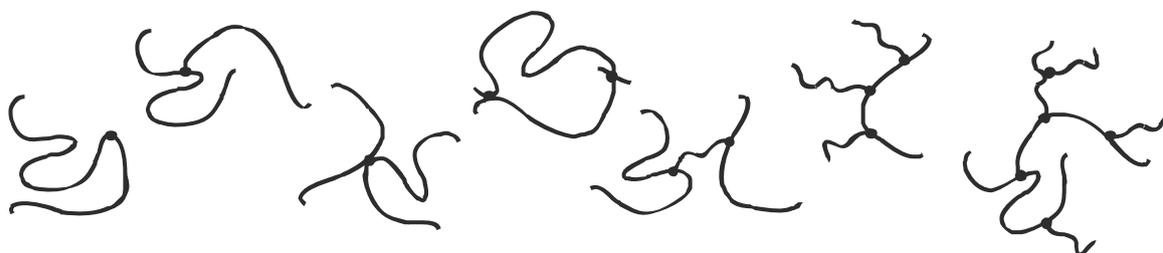
La polaridad del agente entrecruzante es también una variable importante en el proceso de modificación de PP ya que se relaciona con el nivel de heterogeneidad de estructuras moleculares en el material final. La polaridad de una molécula depende de la presencia de átomos específicos en la estructura y de la heterogeneidad en la distribución de electrones. Cuanto menor es la polaridad del agente, se podría esperar una mezcla más homogénea y una modificación más uniforme de la matriz polimérica. Por el contrario, las regiones de alta concentración de especies polares llevarían a un mayor grado de entrecruzamiento intramolecular local y heterogeneidad en la distribución de estructuras finales. En este sentido, una buena compatibilidad entre el polímero y el entrecruzante es un factor clave en el proceso de entrecruzamiento, ya que cuanto más homogéneo es el mezclado, mejor se dispersará el entrecruzante en el seno de la matriz polimérica y más homogéneo será el proceso de entrecruzamiento.

La Figura 3.2 esquematiza de manera simplificada las reacciones que tendrían lugar al modificar el PPg con los cuatro agentes entrecruzantes listados en la Tabla 3.1. También cabe aclarar que, aun esperando homogeneidad de reacciones, y suponiendo que los GA están aleatoriamente distribuidos en la molécula de PPg (0.74 %p/p de GA representa un promedio de 3.6 GA/molécula de PPg), es de esperar que se generen diferentes moléculas con diferentes topologías como se muestra en la Figura 3.3. Es decir, podrían sintetizarse desde macromoléculas prácticamente lineales (por unión de dos moléculas de PPg por sus extremos o cerca de ellos), pasando por macrociclos y estrellas de tres o cuatro ramas, hasta estructuras tipo peine o árbol.

Las Tablas 3.2 a 3.5 listan las dosis utilizadas de cada agente entrecruzante así como las siglas usadas para identificar los polímeros obtenidos y las relaciones de moles de agente a moles de GA del PPg resultantes en cada caso. Los moles de GA se calcularon a partir de la concentración medida en el PPg, 0.74 %p/p, y los pesos moleculares del GA, 99 g/mol, y del PPg,  $M_n = 48,600$  g/mol (dato medido, informado en el Capítulo 4). La



**Figura 3.2.** Mecanismos de reacción simplificados que tendrían lugar al modificar el PPg con (a) glicerol, (b) 1,4-butanodiol, (c) diglicidil éter de bisfenol-A , y (d) 1,4-fenilendiamina



**Figura 3.3.** Algunas posibles topologías de moléculas obtenibles durante el proceso de entrecruzamiento

dosis inicial máxima de cada agente se calculó de manera que hubiera un mol de agente por cada 2 moles de PPg, lo que resulta en

$$\text{dosis máxima teórica} = 0.139 \text{ moles de agente entrecruzante por cada mol de GA.}$$

De esta manera habría una molécula de entrecruzante por cada dos de PPg, y se estaría en la concentración límite teórica para la aparición de más de una ramificación. Luego, en función de los resultados preliminares de la caracterización de los materiales que se generaron con cada agente, se realizaron nuevas reacciones, con diferentes concentraciones. Por ello los distintos valores de concentraciones que se terminaron usando en cada sistema. Por otro lado, el sistema que se estudió en más detalle fue el basado en glicerol, por ello se ha cubierto en ese caso un rango más amplio de concentraciones (desde 0.11 a 5 %p/p).

**Tabla 3.2.** Dosis de glicerol utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.

Muestra	moles glicerol	%p/p glicerol	<u>moles glicerol</u> moles GA
PPgG01	$4.8 \times 10^{-4}$	0.11	0.16
PPgG02	$9.1 \times 10^{-4}$	0.21	0.31
PPgG03	$1.3 \times 10^{-3}$	0.31	0.45
PPgG06	$2.6 \times 10^{-3}$	0.60	0.87
PPgG08	$3.4 \times 10^{-3}$	0.79	1.15
PPgG09	$4.0 \times 10^{-3}$	0.91	1.32
PPgG1	$4.3 \times 10^{-3}$	1.00	1.45
PPgG5	$2.2 \times 10^{-2}$	5.00	7.27

**Tabla 3.3.** Dosis de 1,4-butanodiol utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.

Muestra	moles BD	%p/p BD	<u>moles BD</u> moles GA
PPgB03	$1.2 \times 10^{-3}$	0.28	0.41
PPgB09	$4.1 \times 10^{-3}$	0.92	1.36
PPgB2	$1.0 \times 10^{-2}$	2.29	3.40
PPgB3	$1.3 \times 10^{-2}$	2.95	4.38
PPgB4	$2.0 \times 10^{-2}$	4.58	6.80

**Tabla 3.4.** Dosis de resina epoxi utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.

<b>Muestra</b>	<b>moles RE</b>	<b>%p/p RE</b>	<b><u>moles RE</u> moles GA</b>
<b>PPgE07</b>	$7.4 \times 10^{-4}$	0.63	0.24
<b>PPgE1</b>	$1.2 \times 10^{-3}$	1.01	0.40
<b>PPgE2</b>	$2.2 \times 10^{-3}$	1.89	0.78
<b>PPgE3</b>	$3.7 \times 10^{-3}$	3.15	1.24

**Tabla 3.5.** Dosis de 1,4-fenilendiamina utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.

<b>Muestra</b>	<b>moles FDA</b>	<b>%p/p FDA</b>	<b><u>moles FDA</u> moles GA</b>
<b>PPgF01</b>	$4.2 \times 10^{-4}$	0.11	0.14
<b>PPgF02</b>	$7.9 \times 10^{-4}$	0.21	0.27
<b>PPgF03</b>	$1.3 \times 10^{-3}$	0.34	0.42

A continuación se exponen las principales propiedades y características de los agentes entrecruzantes utilizados.

- **1,2,3-Propanotriol**

Conocido comúnmente como glicerol o glicerina, el 1,2,3-propanotriol es un líquido viscoso inodoro, incoloro y con un sabor dulce suave, de allí su nombre derivado del griego *glykos*, “dulce”. El glicerol contiene tres grupos hidroxilos hidrofílicos, los cuales son responsables de su solubilidad en agua y de su alta naturaleza higroscópica. En condiciones anhidras, tiene una densidad de 1.261 g/ml, una temperatura de fusión de 18.2°C y un punto de ebullición de 290°C a 1 atm. El glicerol crudo se presenta en solución en agua en concentraciones de 70-80%. Para el uso comercial frecuentemente se lo concentra hasta 95 a 99% de pureza. El glicerol es completamente soluble en agua y alcoholes, y ligeramente soluble en solventes como el éter y el dioxano, pero insoluble en hidrocarburos.

El glicerol es una de las sustancias más versátiles y valiosas conocidas por el hombre dada su amplia variedad de aplicaciones (alrededor de 1500 usos conocidos), incluyendo la producción de productos comestibles, cosméticos, de cuidado personal, farmacéuticos, etc. [Pagliario y Rossi, 2008]. En la actualidad se cuenta con una alta disponibilidad de glicerol como producto del proceso de transesterificación para producir biodiesel,

lo que ha generado también un alto interés para ampliar sus aplicaciones. Por otro lado, el glicerol es altamente estable bajo condiciones de almacenamiento normal, compatible con muchos materiales químicos, no es potencialmente irritante y no tiene efectos negativos sobre el ambiente.

El glicerol es un material de alta polaridad. Sus grupos OH le confieren una funcionalidad teórica de 3, aunque en la práctica es seguramente menor debido a la diferencia en reactividad entre estos grupos. La eventual reacción de los oxidrilos con los GA del PPg generarían grupos éster en el PP modificado.

El glicerol usado en esta tesis es un producto bidestilado (99.5% pureza) adquirido a *Anedra Research AG S.A.*, que fue usado como fue provisto por el fabricante.

#### ▪ **Resina epoxi**

Las resinas epoxi son un grupo de sustancias que contiene éteres cíclicos u óxidos de alqueno que poseen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono adyacentes (estructura oxirano). Estos éteres reaccionan con grupos amino, oxhidrilo y carboxilo, así como con ácidos inorgánicos, para dar compuestos relativamente estables. Actualmente, con el elevado número de las distintas resinas epoxi básicas y el avance conseguido en los sistemas de aplicación, es difícil imaginar un área tecnológica donde las resinas epoxi no estén siendo utilizadas [Williams y Pascault, 2010]. En particular, ellas resultan de interés en la industria plástica, por su carácter polifuncional y su capacidad para formar productos de adición con un gran número de sustancias sin generar productos de descomposición.

Las resinas son sustancias altamente reactivas que, en combinación con otros compuestos, pueden generar tanto sistemas lineales como entrecruzados (termo-rígidos) por reacciones de polimerización de adición o, eventualmente, por combinación, o por ambos mecanismos. Según el origen de los grupos oxiranos, la familia de las resinas epoxi se dividen en cinco grupos fundamentales: éteres glicéricos, ésteres glicéricos, aminas glicéricos, alifáticas lineales, y cicloalifáticas. Comercialmente los éteres son los más importantes, y se obtienen por reacción de la epiclorhidrina con el bisfenol-A (2-2-bis(p-hidroxifenil)propano) en presencia de hidróxido de sodio, con formación de una molécula de diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA por sus siglas en inglés, RE en esta tesis). Los motivos del extenso uso de estas materias primas son la alta reactividad de la epiclorhidrina que permite su combinación con cualquier molécula portadora de hidrógenos activos, y la posibilidad de obtención por vía petroquímica. Además, el bisfenol-A es comparativamente barato al serlo los productos de partida para su síntesis: acetona y fenol.

La porción de bisfenol-A en RE le proporciona excelentes propiedades finales, como dureza, rigidez y buen desempeño a alta temperatura. Además, los enlaces éter aportan la resistencia química y los grupos epoxi e hidroxilo las propiedades adhesivas y reactivas. Una característica única de las resinas epoxi de bisfenol-A es que con el aumento del número de grupos repetitivos, el número de grupos hidroxilo también se incrementa, mientras la funcionalidad epoxi se conserva en dos. La presencia de los grupos hidroxilo es importante en el buen desempeño de las RE líquidas, además de mejorar la reactividad y aumentar su viscosidad. Las resinas con valores pequeño de unidades repetitivas ( $n$ ) son líquidos viscosos, mientras que aquellas con valores grandes de  $n$ , en especial mayores de 3000, se encuentran normalmente en solución y son generalmente usadas en sistemas de curado térmico.

La RE usada en este trabajo es un diglicidil éter de bisfenol-A, con  $n=0$  (por lo que le corresponde un peso molecular de 340 g/mol). Su funcionalidad es de 2, dada por los dos grupos epoxi en los extremos de la cadena. La reacción de los grupos oxirano con los GA del PPg (previamente hidrolizado) generarían grupos éster en el PP modificado. La RE utilizada en este trabajo es el producto *D.E.R 332* de *Dow Chemical*, y se utilizó como fue provista por el fabricante.

#### ▪ **1,4-Butanodiol**

El 1,4-butanodiol (BD), uno de los cuatro isómeros estables del butanodiol, es un diol con dos grupos hidroxilos en los extremos de la cadena de cuatro carbonos. En condiciones estándar, es un líquido incoloro, completamente soluble en agua y en la mayoría de los alcoholes, ésteres, cetonas y acetatos, pero inmisible o parcialmente inmisible en hidrocarburos. Su punto de fusión es 20.1°C y el de ebullición es 235°C. La densidad a 20°C es 1.017 g/mL.

La síntesis industrial del BD se realiza comúnmente a partir del acetileno y el formaldehído, en relación molar estequiométrica de 1:2. El BD se utiliza como intermediario para producir poliuretanos y poliéster por intermedio de reacciones con diácidos y diisocianatos. Así, por ejemplo, el BD se usa para producir el polibutilen-tereftalato, un poliéster termoplástico muy usado en el sector automotriz y eléctrico por su capacidad aislante, y para preparar copoliésteres elastoméricos ya que proporciona cristalinidad, elasticidad y resiliencia. Por otro lado, en aplicaciones con poliuretanos, el BD es usado como un componente de los poliésteres o como extensor de cadena. Por ejemplo, un poliéster como el poli(butilen-adipato)glicol se formula en los elastómeros de uretano proporcionando exce-

lente resistencia química y a la radiación UV y buenas propiedades mecánicas en un rango amplio de temperaturas. Como extensor de cadena en elastómeros termoplástico de uretanos, el BD participa generando los dominios cristalinos que se funden y fluyen a altas temperaturas pero que se separan en fases a temperatura ambiente produciendo redes elastoméricas rígidas. El BD también se utiliza como plastificante para poliésteres otorgando mayor compatibilidad con polímeros vinílicos, excelente resistencia a la oxidación, buena flexibilidad a baja temperatura y teniendo menor migración que otros plastificantes.

Los dos grupos hidroxilos en los extremos de la cadena del BD le dan una funcionalidad de 2 y alta polaridad. Al igual que en el caso del glicerol, la reacción del BD con los GA del PPg genera grupos éster. El BD usado fue adquirido a *Fluka Sigma Aldrich* (pureza > 98%) y se utilizó como fue provisto por el fabricante.

#### ▪ **1,4-Fenilendiamina**

La 1,4-fenilendiamina (FDA) es un componente orgánico derivado de la anilina. Su apariencia física es de un sólido de color blanco que, con el paso del tiempo, va tomando un color rojizo intenso debido a la oxidación por el aire. Tiene un punto de fusión de 146°C y un punto de ebullición de 267°C. La FDA es soluble en agua, alcohol y éter y levemente soluble en cloroformo. Su síntesis se realiza tradicionalmente por tres vías, siendo la más común la que consiste en tratar el 4-nitroclorobenceno con amoníaco produciendo 4-nitroanilina, seguido de un proceso de hidrogenación para finalmente obtener FDA.

El principal uso de la FDA es como componente de polímeros de ingeniería y composites [Solomons, 1992], y como componente de las tinturas para el cabello, aunque en este caso está siendo reemplazado por otros compuestos ya que hay estudios que han relacionado la exposición prolongada a este compuesto con la aparición de un tipo de cáncer en el sistema circulatorio [Rollison *et al.*, 1992]. La FDA es un componente precursor de aramidas, caracterizadas por ser muy fuertes y tener una alta resistencia al calor, como el Kevlar, producto de la reacción entre la FDA y el cloruro de tereftaloilo. El origen de estas propiedades se debe a la bifuncionalidad de los grupos amina que al reaccionar generan enlaces muy fuertes. Por otro lado, dada su fácil oxidación, se utiliza como agente antioxidante en productos derivados del caucho.

Los grupos amina de la FDA le otorgan una funcionalidad teórica de 4. Sin embargo, una vez que uno de los grupos amina reacciona con un GA seguramente no podrá reaccionar con otro, por lo que en la práctica la funcionalidad de la FDA en la modifica-

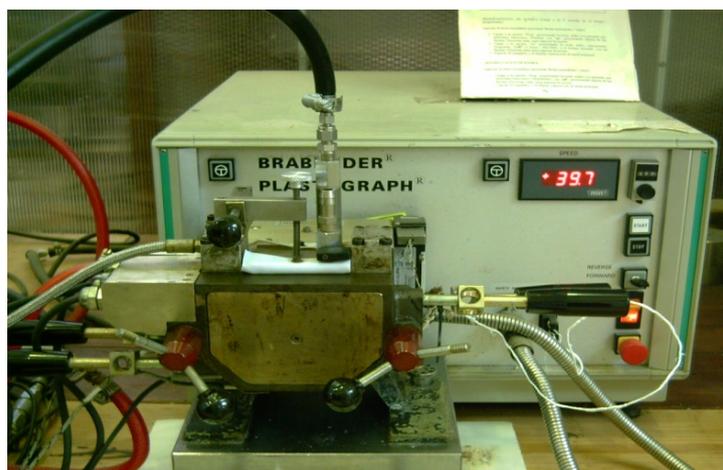
ción del PPg es seguramente más bien cercana a 2. La FDA usada en este trabajo fue adquirida a *Fluka Sigma Aldrich* (pureza > 97%) y se utilizó como fue provista por el fabricante.

### **3.2.**

### **Síntesis de PPr**

Las reacciones de modificación del PPg fueron realizadas en una mezcladora de termoplásticos *Brabender Plastograph* (ver Figura 3.4) siguiendo el procedimiento que se esquematiza en la Figura 3.5. Las condiciones de operación usadas en la mezcladora en todos los casos fue de 190°C, 40 rpm de velocidad de rotación de los tornillos, aproximadamente 40 g de polímero, y 15 min de tiempo de reacción. El torque se registró durante el tiempo de mezclado. Al final del proceso, el material aún en estado fundido es retirado de la cámara de la mezcladora, y es prensado antes de que se enfríe, para finalmente llevarlo a temperatura ambiente y luego almacenarlo.

Con el fin de retirar el exceso de agente entrecruzante que puede haber quedado sin reaccionar con el PPg, todos los materiales modificados fueron disueltos en xileno (en una relación 1g de material en 100 ml de xileno) para su lavado. Como se esquematiza en la Figura 3.6, la solución es llevada a 120°C utilizando una placa calefactora, y mantenida



**Figura 3.4.** Foto de la mezcladora *Brabender Plastograph* con detalle de la cámara de mezclado.

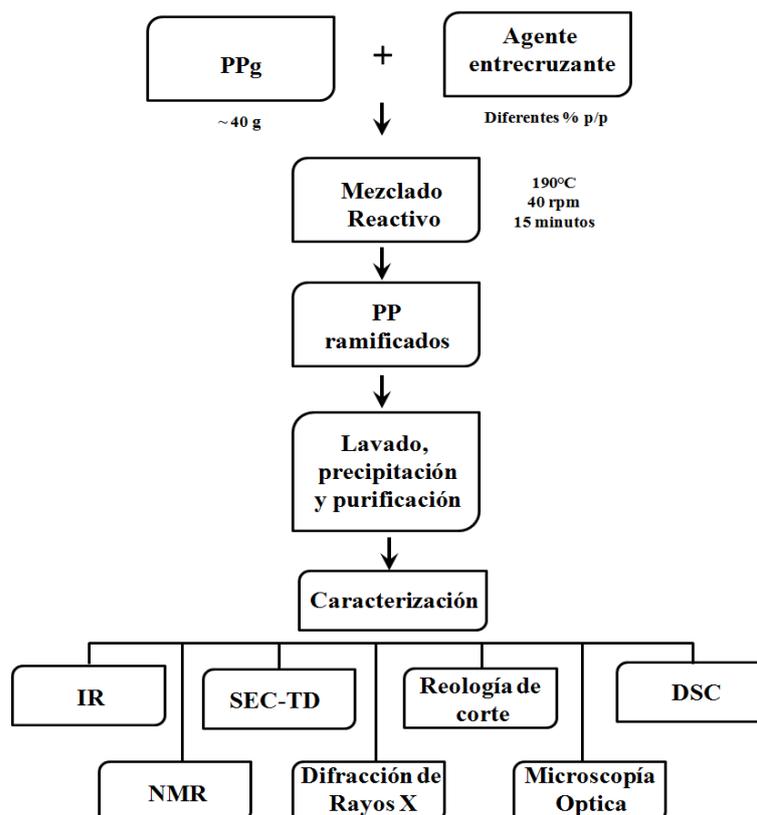
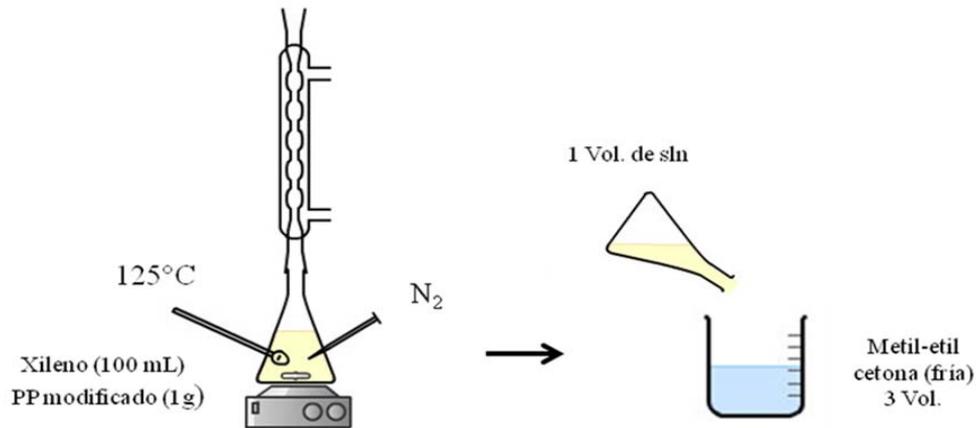


Figura 3.5. Esquema generalizado del proceso de síntesis de PP con RLs.

bajo constante agitación y burbujeo de nitrógeno para evitar degradación. El proceso de lavado se lleva a cabo hasta que visualmente se observa que el material se encuentra completamente disuelto, momento en el cual la solución es cuidadosamente vertida en metil-etil-cetona fría ( $\sim 5^{\circ}\text{C}$ ) previamente destilada, utilizando 3 volúmenes por 1 volumen de solución. Estas condiciones se eligieron para favorecer el proceso de precipitación del material limpio, ya que la fracción de agente entrecruzante remanente queda disuelta en la mezcla de solventes. Después de 24 horas de reposo la solución es filtrada para separar el material sólido de la fase líquida que contiene los solventes, el exceso de agente entrecruzante y algún aditivo del precursor. Finalmente el material se seca durante 48 horas a  $80^{\circ}\text{C}$  bajo campana de extracción. Una vez completamente libre de solventes, el material está en condiciones de ser caracterizado. En el caso de los materiales modificados con glicerol, las muestras debían ser sometidos a un tratamiento final de estabilización térmica durante 2h a  $180^{\circ}\text{C}$  para lograr reacción completa. Esto surgió como consecuencia de observar que los resultados de la caracterización reológica de los materiales preparados con glicerol no eran estables en el tiempo.



**Figura 3.6.** Esquema de lavado de los materiales modificados

### 3.3.

### Técnicas de Caracterización

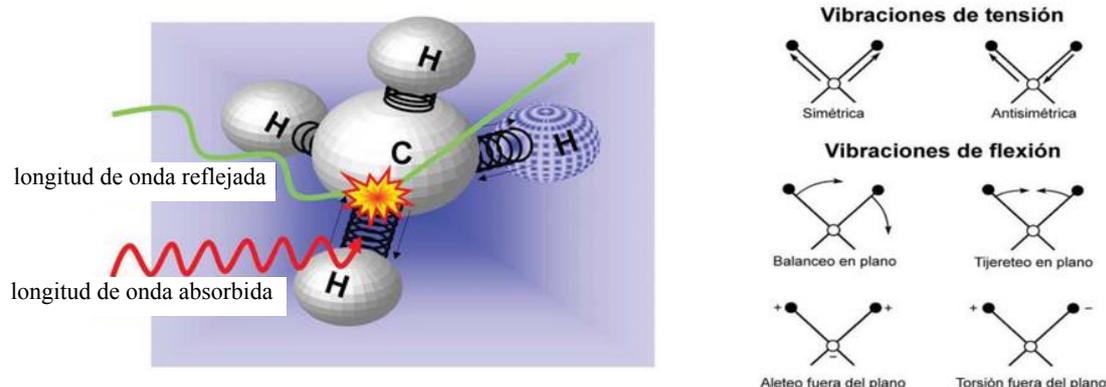
Los materiales obtenidos por mezclado reactivo del PPg fueron caracterizados por: a) espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), para identificar la presencia de nuevos grupos químicos en la estructura molecular del polímero; b) cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) con detectores de índice de refracción (RI), viscosidad intrínseca (IV) y dispersión de luz (LS) a ángulo de 7 y 90°, para analizar los cambios en la distribución de pesos moleculares y los cambios en estructura (que se traducen en cambios en volumen hidrodinámico); c) reología rotacional usando flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud, para observar los cambios en propiedades elásticas y viscosas, y correspondientes cambios en procesos de relajación, asociados a nuevas estructuras moleculares; d) reometría extensional usando inserción de flujo elongacional; y e) calorimetría diferencial de barrido (DSC) para analizar los procesos de cristalización y fusión. En algunos casos particulares se usaron también técnicas tales como resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$  NMR), difracción de rayos-X (DRX), microscopía de luz polarizada, y geometría extensional.

Los fundamentos de cada una de las principales técnicas usadas en el desarrollo de este trabajo de tesis son presentados a continuación junto con la descripción del equipo utilizado y las condiciones de trabajo.

#### ▪ Espectroscopía de infrarrojo

La radiación infrarroja (IR) se refiere a la sección del espectro electromagnético comprendido entre la región de las microondas y la región visible, es decir, entre 4000 y

400  $\text{cm}^{-1}$ . La técnica FTIR se basa en el hecho de que las moléculas tienen enlaces específicos que rotan y vibran con niveles de energía discretos y que están asociados con un tipo de frecuencia particular [Silverstein y Webster, 1997; Socrates, 2001]. Por ejemplo, la Figura 3.7 ilustra el efecto que la vibración de un enlace químico tendría sobre la longitud de onda de una radiación incidente, y los distintos modos de vibración de un enlace. Por lo tanto, aún una especie química simple puede tener un espectro de IR complejo que muestra la forma en la que se enlazan e interaccionan todos sus átomos. En este sentido el espectro de IR de una sustancia es casi como su huella digital, y la espectroscopia de IR se ha convertido en una herramienta muy utilizada en química para diagnosticar estructuralmente, de manera cualitativa y cuantitativa, una especie bajo estudio.



**Figura 3.7.** Esquemas representativos del efecto de los distintos modos de vibración de enlaces químicos sobre la longitud de onda de una radiación incidente.

En el presente estudio, la espectroscopia IR se utiliza para identificar enlaces particulares que permitan identificar grupos funcionales que puedan estar presentes en las macromoléculas de PP. De esta manera se comprueba el éxito de la reacción de entrecruzamiento entre el PPg y los distintos agentes entrecruzantes, y se plantea la posibilidad de generación de estructuras macromoleculares ramificadas.

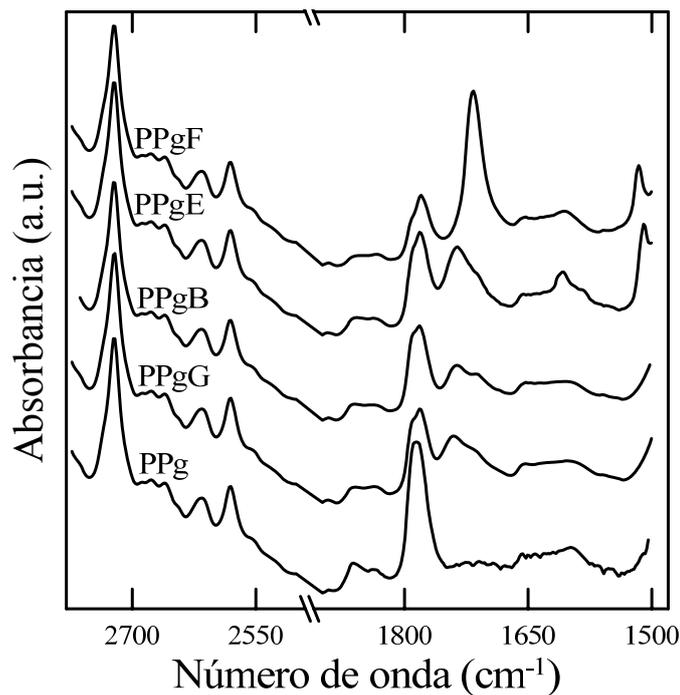
La ley de Lambert-Beer,

$$A = \epsilon l c = -\log \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

relaciona la absorbancia,  $A$ , de un grupo funcional con la intensidad de la radiación incidente sobre la muestra,  $I_0$ , y la intensidad de la radiación,  $I$ , que atraviesa una muestra de espesor  $l$ . Además, conocida la absorptividad  $\epsilon$ , se puede deducir la concentración  $c$  de

grupos funcionales. En este trabajo, la evolución del grado de injerto del agente entrecruzante en las macromoléculas bajo distintas condiciones de operación se obtiene del cociente entre los valores de la absorbancia de un enlace característico de un grupo funcional originado por la reacción de entrecruzamiento y la de un grupo de la estructura macromolecular inicial.

Para las muestras de PPg modificadas resulta especialmente útil observar la región del espectro comprendida entre 1400 y 2800  $\text{cm}^{-1}$ , donde se encuentran bandas de absorción asociadas al grupo carbonilo [Socrates, 2001]. El PPg presenta dos bandas superpuestas a 1784 y 1792  $\text{cm}^{-1}$ , y una banda de absorción débil alrededor de 1850  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas respectivamente con la vibración simétrica y asimétrica del enlace C=O de los anillos del GA injertado en el PP [De Roover *et al.*, 1995]. La Figura 3.8 incluye el espectro IR del PPg usado en este estudio, donde aparecen las bandas típicas antes mencionadas.



**Figura 3.8.** Región del espectro IR entre 1480 y 2780  $\text{cm}^{-1}$  del PPg y de muestras de materiales modificados con los diferentes entrecruzantes.

La reacción de los GAs con los distintos entrecruzantes produce la disminución de la altura de las bandas de absorción correspondientes a estos grupos y la aparición de bandas características de los grupos que se generen en cada caso. Por ejemplo, la reacción de GAs con glicerol, BD y RE, da lugar a grupos éster y a una banda a 1735  $\text{cm}^{-1}$  asociada a

la vibración del enlace C=O de este grupo, y la reacción con FDA produce la aparición de una banda de absorción a  $1715\text{ cm}^{-1}$  relacionada con los grupos imida que se generan, así como bandas a  $1610$  y  $1510\text{ cm}^{-1}$  debidas a la presencia de grupos aromáticos que se observan tanto con la FDA como la RE. La Figura 3.8 ejemplifica estos casos al mostrar espectros obtenidos para PPg modificados con los entrecruzantes utilizados en este trabajo que se discutirán en detalle en los Capítulos siguientes.

Para la obtención de los espectros de IR se usó un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier *Nexus* de *Nicolet*. Los espectros fueron obtenidos usando una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y promediando 50 barridos entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ . El análisis se hizo sobre películas de aproximadamente  $100\text{ }\mu\text{m}$  preparadas por moldeado a compresión. En el caso de los PPg modificados, se usaron los materiales purificados de acuerdo a la descripción presentada en la Sección 3.2.

#### ▪ Cromatografía de exclusión de tamaño con detección múltiple

La mayoría de los polímeros comerciales son *polidispersos*, esto es, contienen moléculas de distintos pesos moleculares que dan lugar a una *distribución de pesos moleculares*. Por ello se definen pesos moleculares promedio, los cuales permiten caracterizar a los materiales de una manera simple. El *peso molecular promedio en número* ( $M_n$ ) se obtiene de la suma de los pesos moleculares de las fracciones,  $M_i$ , ponderados por su fracción molar  $x_i$ , esto es,

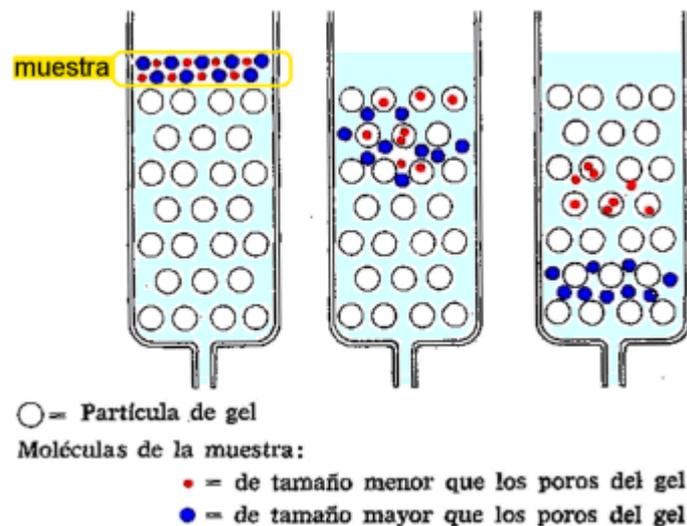
$$M_n = \sum x_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (3.2)$$

donde  $N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$  presentes en el polímero. El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) se define como:

$$M_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (3.3)$$

donde  $w_i$  es la fracción en peso de las moléculas de peso molecular  $M_i$  con masa  $m_i$ . De esta manera, las fracciones de alto peso molecular tienen mayor injerencia en el valor de  $M_w$ . La relación  $M_w / M_n$ , conocida como *polidispersión* (PD) del polímero, es comúnmente tomada como medida del grado de dispersión en los pesos moleculares [Rosen, 1993]. Para polímeros homogéneos  $PD = 1$  mientras que para la mayoría de los polímeros comerciales, que resultan materiales polidispersos,  $PD > 1$ .

La cromatografía por exclusión de tamaño o por permeación de geles, conocida comúnmente como SEC o GPC respectivamente por sus siglas en inglés, es la técnica más utilizada para obtener información de la distribución de masas molares y sus valores promedio. Básicamente la técnica consiste en hacer pasar una solución diluida de material polimérico disuelto en un solvente a través de una columna o serie de columnas rellenas con un material inerte poroso. La tortuosidad del camino que recorren las macromoléculas en la columna depende de su tamaño, por lo que ellas emergen luego de distintos tiempos de residencia y quedan distribuidas según su tamaño [Grubisic *et al.*, 1967; Rosen, 1993]. Las macromoléculas de mayor tamaño son retenidas menos tiempo ya que tienen menor posibilidad de acceder a los poros y ser retenidas. Las macromoléculas más pequeñas, por otro lado, entran en los poros del relleno de la columna, y presentan tiempos de residencia mayores y consecuentes mayores tiempos de elusión.



**Figura 3.9.** Esquema representativo del proceso de separación de moléculas por tamaño en una columna rellena.

Este fraccionamiento sistemático permite obtener la distribución de pesos moleculares de un polímero si se conoce la relación entre el volumen de elusión,  $V_e$  (equivalente al tiempo de elusión), y el peso molecular,  $M$ , de las moléculas que corresponden a ese  $V_e$ . Para ello es necesario calibrar el sistema a una dada temperatura usando fracciones de polímeros de baja polidispersión de peso molecular previamente determinado por técnicas absolutas. El procedimiento estándar que normalmente se sigue consiste en construir una curva de calibración usando muestras estándar de poliestireno (PS) lineal, que luego permite calcular la curva de calibración para otros polímeros utilizando la relación  $[\eta]_{PS} M_{PS} =$

$[\eta]_{\text{pol}}M_{\text{pol}}$  y las correspondientes constantes de *Mark-Houwink* de PS y del polímero analizado para el solvente seleccionado. Esta relación proviene del hecho que el volumen hidrodinámico de las moléculas, que es proporcional al producto de la viscosidad intrínseca y el peso molecular,  $[\eta]M$  [Flory, 1953], es una función universal de  $V_e$ . Esto es así tanto para moléculas lineales como para ramificadas, independiente de la naturaleza química de los polímeros [Grubizic *et al.*, 1967].

Conocida, entonces, la curva de calibración que permite asignar el peso molecular que corresponde a cada  $V_e$ , se necesita determinar la concentración de moléculas de polímero en función de  $V_e$ , para finalmente obtener la curva de distribución de la concentración de moléculas en función del peso molecular,  $c(M)$ . La técnica de SEC permite que se le asocien diferentes detectores que analizan la solución a medida que sale de la columna. En particular, un detector diferencial de índice de refracción (RI) permite obtener la curva de concentración de especies ( $c_i$ ) de peso molecular ( $M_i$ ) mediante la relación:

$$c_i = RI_i / k \frac{dn}{dc} \quad (3.4)$$

donde  $RI_i$  es la intensidad de la señal del detector,  $k$  la constante del detector, y  $dn/dc$  es la variación del índice de refracción de la solución con la concentración del polímero. Corresponde señalar que el índice de refracción ( $n$ ) de un líquido varía sustancialmente con la presencia de las macromoléculas.

La interpretación adecuada de los datos obtenidos por SEC se basa en tres suposiciones o consideraciones:

- 1) la técnica SEC es un método relativo; las masas molares exactas sólo se podrían obtener usando estándares de igual naturaleza química y topología que el polímero analizado,
- 2) esta técnica trabaja adecuadamente sólo si no hay interacciones entre la fase estacionaria (columna y relleno) y el material macromolecular, y
- 3) el adecuado tratamiento de los datos requiere una señal proporcional a la concentración másica y al tamaño molecular, independencia con la composición química.

En cuanto a la caracterización de macromoléculas ramificadas, ésta presenta dificultades que tienen que ver con la diferencia de tamaño respecto de una lineal de igual peso molecular. La curva de distribución de pesos moleculares obtenida con la calibración convencional de estándares lineales no es aplicable por lo tanto a moléculas ramificadas.

La presencia de ramas, inclusive en muy baja densidad, reduce las dimensiones de la molécula de polímero en comparación con su contraparte lineal del mismo peso molecular. Esto significa, además, que en sistemas con polidispersión de estructuras moleculares, habría superposición de moléculas de diferentes topologías (y diferentes pesos moleculares) que presenten el mismo tiempo de residencia por tener igual volumen hidrodinámico [Pool, 2002]. Este inconveniente se evita con el uso de detectores asociados a SEC, como viscosimetría intrínseca (IV) y dispersión de luz (LS), que permiten evaluar pesos moleculares reales, aún para topologías ramificadas [Rosen, 1993].

El detector LS permite determinar los pesos moleculares absolutos, sin requerir el uso de curvas de calibración. La intensidad de la señal de la dispersión de luz se utiliza para estimar el peso molecular y el radio medio de giro,  $\langle S_0^2 \rangle$ , de un polímero en solución. Para ello se requiere conocer el  $dn/dc$  de la solución y se necesita que el índice de refracción,  $n$ , sea significativamente diferente al del solvente puro. Estos detectores miden simultáneamente la intensidad de un rayo láser monocromático incidente y la intensidad de la luz dispersa a uno o varios ángulos  $\theta$  respecto del rayo incidente. Con esta información se calcula la relación de Rayleigh  $R_\theta$  que permite estimar el peso molecular  $M$  a partir de

$$R_\theta = K' c M \quad (3.5)$$

donde  $c$  es la concentración del polímero (determinada por el detector de IR), y  $K'$  es una constante óptica, que incluye el  $dn/dc$ , definida por:

$$K' = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (3.6)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente,  $n$  es el índice de refracción del solvente y  $N_A$  es el número de Avogadro. La ec. (3.5) es una simplificación de la ecuación de Rayleigh [Rosen, 1993] aplicable a dilución infinita, situación que se cumpliría en las soluciones usadas en la técnica SEC. La mayor desventaja de la técnica LS es que requiere que las moléculas sean lo suficientemente grandes como para ser detectadas. Por ejemplo, de acuerdo con el manual de operación del equipo que se usó en esta tesis, que se describirá más abajo, las moléculas deberían tener un radio de giro mayor a 15 nm para poder ser detectadas.

El detector IV permite calcular la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , de una solución polimérica al hacerla pasar por un capilar. Básicamente se mide la presión en la entrada del

detector y la diferencia de presión entre capilares idénticos por los que circula igual caudal de solvente y de solución polimérica respectivamente. Con estos datos se determina la viscosidad específica de la solución,  $\eta_{esp}$ , y finalmente  $[\eta]$  usando la concentración  $c$  de polímero de peso molecular  $M$  determinada por el detector diferencial de IR.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{esp}}{c} \quad (3.7)$$

Zimm y Stockmayer [Zimm y Stockmayer, 1949; Zimm y Kilb, 1959] desarrollaron un método para determinar la densidad de ramificaciones a partir de información de la distribución de pesos moleculares y la medición simultánea de la distribución de  $\langle S_0^2 \rangle$ . Según esta teoría, combinada con la metodología de Lecacheux [Lecacheux *et al.*, 1982], el cociente entre el radio medio de giro del material ramificado y el lineal,  $g = \langle S_0^2 \rangle_b / \langle S_0^2 \rangle_l$ , se relaciona el cociente de las viscosidades intrínsecas de estos dos tipos de polímeros,  $g'$ , mediante:

$$g^\varepsilon = g' = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l} \quad (3.8)$$

por lo que  $g$  se puede calcular tanto a partir de datos del detector LS como del IV. El exponente  $\varepsilon$  es un parámetro cuyo valor depende del tipo de estructura ramificada de la molécula y de la interacción solvente-polímero. Normalmente se utiliza un valor de 0.5 para topologías moleculares tipo estrella, 1.5 para moléculas tipo peine con cadena principal larga y ramificaciones cortas, y 0.7 para topologías en estrella de multi-ramas [Berry, 1971; Roovers *et al.*, 1989; Wood Adams *et al.*, 2000]. Para macromoléculas ramificadas aleatoriamente, con puntos de ramificación triple y cuádruple, se usa frecuentemente un valor de 0.75 [Lagendijk *et al.*, 2001], y el número promedio de ramificaciones por macromolécula,  $m$ , se calcula respectivamente mediante:

$$g = \left[ \left( 1 + \frac{m}{7} \right)^{0.5} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-0.5} \quad (3.9)$$

$$g = \left[ \left( 1 + \frac{m}{6} \right)^{0.5} + \frac{4m}{3\pi} \right]^{-0.5} \quad (3.10)$$

y para ramificaciones al azar con:

$$g = \frac{6}{m} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{2+m}{m} \right)^{0.5} \ln \left( \frac{(2+m)^{0.5} + m^{0.5}}{(2+m)^{0.5} - m^{0.5}} \right) - 1 \right] \quad (3.11)$$

Finalmente, el número de ramificaciones promedio por cada 1000 unidades monoméricas,  $N_{LCB}$ , se puede estimar a partir de  $m$  con:

$$N_{LCB} = 1000 \times M_M \times \frac{m}{M} \quad (3.12)$$

donde  $M_M$  es la masa molar de la unidad monomérica ( $C_3H_6$ ) que aporta dos carbonos a la cadena principal y  $M$  la masa molar del polímero ramificado de la correspondiente fracción analizada. Cabe señalar que el valor de  $m$ , y por lo tanto el de  $N_{LCB}$ , es estimado, ya que el fraccionamiento que realiza la técnica de SEC es por tamaños y, por lo tanto, cada fracción analizada de la solución contiene mezcla de moléculas de igual tamaño pero distinta topología molecular (distinto peso molecular).

Una herramienta cualitativa muy útil para confirmar la presencia de ramificaciones es la denominada gráfica de *Mark-Houwink*, que se obtiene representando  $\log [\eta]$  en función de  $\log M$ . Si un polímero está formado por moléculas lineales, estos datos caen sobre una recta que obedece la ecuación de *Mark-Houwink*,

$$[\eta] = KM^a \quad (3.13)$$

donde las constantes de *Mark-Houwink*  $K$  y  $a$  son función del polímero y el solvente, así como de la temperatura y el tipo de topología molecular.

Con la presencia de las ramificaciones en la estructura macromolecular, la gráfica de *Mark-Houwink* presenta una desviación negativa respecto del comportamiento lineal del material lineal ya que, a igual peso molecular, las moléculas ramificadas tienen menor volumen hidrodinámico y, por lo tanto, menor  $[\eta]$ . Es más, la relación entre  $[\eta]$  y el volumen hidrodinámico se puede describir con la ecuación de *Flory-Fox*,

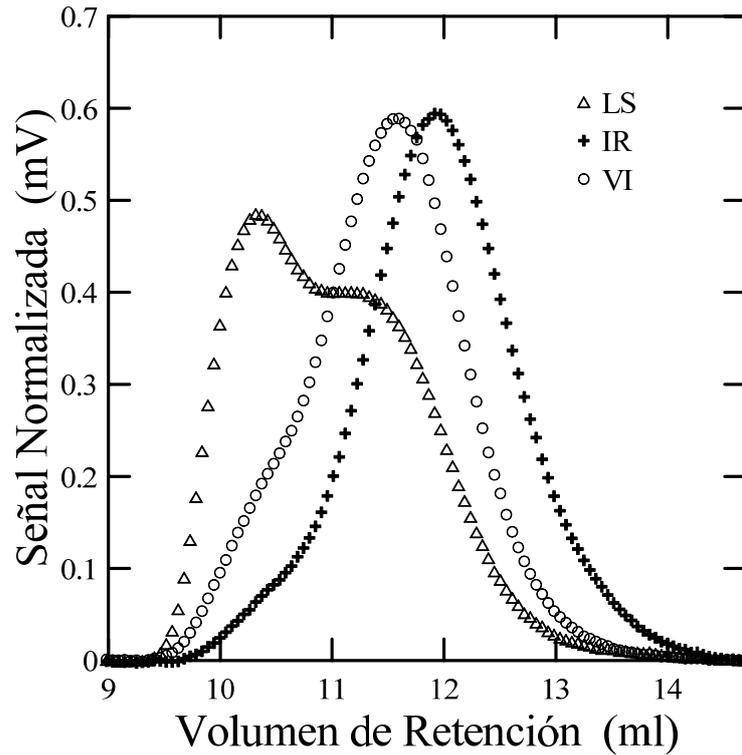
$$[\eta]M = 6^{3/2} \Phi \langle S_0^2 \rangle^{3/2} \quad (3.14)$$

donde  $\Phi$  es la constante de Flory que vale  $2.86 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

El equipo utilizado para caracterizar molecularmente los materiales en este trabajo es el cromatógrafo *350 HT-GPC Viscotek*, de *Malvern*, asociado a tres tipos de detectores: un detector diferencial de IR para determinar la concentración de polímero en función de

$V_e$ , un detector de LS con receptores a bajo ángulo  $7^\circ$  y a ángulo recto  $90^\circ$ , y un detector diferencial de IV a través del cual se cuantifica la viscosidad intrínseca. La adquisición de datos y análisis se realizó con ayuda del software *OmniSEC versión 4.6.1* de *Malvern*. El sistema SEC consta de dos columnas *PLgel 10  $\mu$ m MIXED-B LS*, adquiridas a *Polymer Laboratories*, empacadas con geles de PS/DVB. Estas son las columnas recomendadas por el fabricante para usar cuando se tiene detector de LS porque disminuyen la relación ruido/señal que puede ocurrir por la fuga de nanopartículas del relleno. Según las especificaciones técnicas, el rango de operación de las columnas definido para peso molecular de PS lineal es de  $500\text{-}10^7$  g/mol. El solvente utilizado es 1,4 triclorobenceno (TCB) previamente destilado y filtrado para eliminar impurezas, con la adición de butil-hidroxi-tolueno (0.1 %p/p) como agente antioxidante. Las soluciones de polímero se prepararon con aproximadamente 3 mg/ml y fueron sometidas a agitación previa durante 2 - 3 h a  $135^\circ\text{C}$  para asegurar completa homogeneidad y solubilización. Las condiciones de operación utilizadas son:  $135^\circ\text{C}$ , 0.8 ml/min de flujo y 200  $\mu$ l de volumen de inyección. El sistema fue calibrado con estándares monodispersos de PS, *PolyCAL<sup>TM</sup>* de *Viscotek*, de 98,291 y 228,283 g/mol. El valor de  $dn/dc$  del PPg fue calculado de manera de tener recuperación completa de la masa de PPg, y resultó ser de 0.099 ml/g. El valor computado es similar al de soluciones de PP en TCB, 0.104 ml/g [Brandrup *et al.*, 1999; Langston *et al.*, 2007; Parent *et al.*, 2009].

Para ilustrar los resultados que se obtienen de los tres detectores del sistema SEC, la Figura 3.10 muestra las curvas obtenidas para uno de los polímeros ramificados sintetizados en esta tesis. Como se puede observar, cada detector tiene una sensibilidad distinta a un mismo tamaño de molécula, esto es, el detector de LS es sensible a las de mayor tamaño mientras que el de IR lo es a las más pequeñas. Por ejemplo, en la Figura 3.10 se observa que, a un  $V_e$  de 10 ml (correspondiente a material de alto peso molecular), el detector de LS muestra una señal de gran intensidad mientras que el de IR resulta poco sensible. De igual manera, a un  $V_e$  de 13 ml (correspondiente a material de bajo peso molecular), el LS presenta una señal muy débil mientras que la del IR es importante. Esto demuestra que las distribuciones de pesos moleculares que se calculan a partir de la combinación de resultados de los distintos detectores tendrán mayor o menor precisión en sus extremos de altos y bajos pesos moleculares dependiendo del rango de pesos moleculares de la muestra analizada.



**Figura 3.10.** Curvas de datos (normalizadas) obtenidas de los distintos detectores del sistema SEC para el polímero PPgB2 (agente entrecruzante: 1,4-butanodiol).

#### ▪ Reología en flujo corte dinámica oscilatoria

La reología de polímeros estudia el comportamiento en flujo de sistemas macromoleculares relacionando el estado de tensiones y las deformaciones o velocidades de deformación en cada punto del espacio y cada instante del tiempo de flujo. El estudio del comportamiento reológico de sistemas macromoleculares es una herramienta muy útil para analizar sus estructuras moleculares y morfologías, ya que estas variables afectan marcadamente la movilidad de las moléculas y, por lo tanto, las propiedades reológicas medidas [Ferry, 1980; Graessley, 2008; Dealy y Wang, 2013]. En particular, la presencia de RLs es un elemento de la topología de macromoléculas que hace que el material fluya cualitativa y cuantitativamente diferente.

Los flujos más utilizados para la caracterización reológica de polímeros son los flujos de corte simple que quedan definidos por el siguiente campo de velocidades:

$$v_x = \dot{\gamma} y \quad ; \quad v_y = 0 \quad ; \quad v_z = 0 \quad (3.15)$$

donde  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de deformación de corte (módulo del correspondiente tensor), que puede ser función del tiempo pero no de la posición.

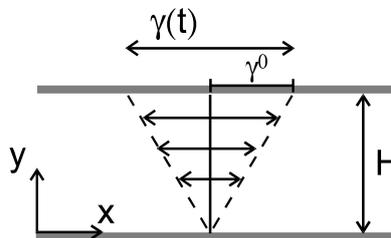
Uno de los flujos de corte simple más utilizados para la caracterización de polímeros y sus mezclas es el *flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud*. Este se usa principalmente cuando se desea analizar el efecto que la estructura molecular y morfológica de un material polimérico tiene sobre su comportamiento en flujo. La cinemática de este flujo no cambia sustancialmente la conformación de las moléculas y, por lo tanto, la respuesta reológica obtenida se puede asociar directamente a la estructura del material.

El ensayo de flujo de corte oscilatorio consiste en someter a la muestra a una deformación sinusoidal de frecuencia  $\omega$  y amplitud  $\gamma^0$ . Esto es,

$$\gamma(t) = \gamma^0 \sin(\omega t) \tag{3.16}$$

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma^0 \omega \cos(\omega t) = \dot{\gamma}^0 \cos(\omega t) \tag{3.17}$$

donde  $\gamma(t)$  y  $\dot{\gamma}(t)$  son los valores instantáneos de la deformación y velocidad de deformación de corte respectivamente. La Figura 3.11 muestra un esquema de este flujo de corte.



**Figura 3.11.** Esquema representando el flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud.

En fluidos Newtonianos, la tensión de corte resultante de este flujo oscila en fase con la velocidad de deformación. En fluidos no-Newtonianos, la tensión de corte generada en flujo oscilatorio de pequeña amplitud también varía en forma sinusoidal, pero lo hace fuera de fase con respecto a la velocidad de deformación aplicada. Esto sucede siempre y cuando la deformación sea lo suficientemente pequeña como para que la tensión de corte resultante dependa linealmente de  $\gamma(t)$ . En este caso la tensión de corte  $\tau_{yx}$  se puede expresar como,

$$\tau_{yx} = -A(\omega) \gamma^0 \sin(\omega t + \delta) \tag{3.18}$$

donde  $A(\omega)$  es la amplitud de la tensión medida y  $\delta$  es el ángulo de desfase entre la tensión y la deformación. Este ángulo vale  $\pi/2$  para fluidos Newtonianos y es nulo para materiales perfectamente elásticos. Es costumbre expresar la ecuación anterior separándola en dos términos, uno en fase y otro fuera de fase con la deformación. Esto es,

$$\tau_{yx} = -G'(\omega) \gamma^0 \sin(\omega t) - G''(\omega) \gamma^0 \cos(\omega t) \quad (3.19)$$

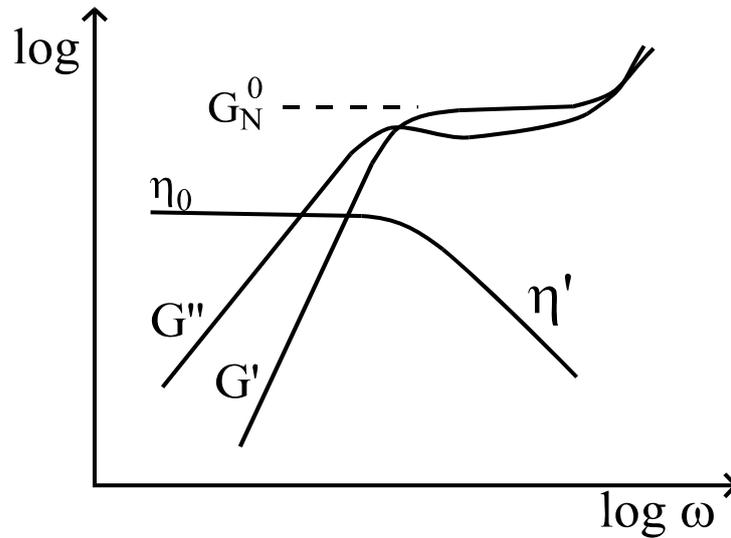
Los coeficientes  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  que aparecen en esta expresión son los *módulos dinámicos* conocidos como *módulo elástico* y *módulo viscoso* respectivamente. Estos son los parámetros más comúnmente usados en el estudio de las propiedades viscoelásticas lineales de los polímeros. Otros parámetros también muy usados son la *viscosidad dinámica* ( $\eta'$ ), la *rigidez dinámica* ( $\eta''$ ), y el *módulo de viscosidad compleja* ( $\eta^*$ ), que se definen de la siguiente manera,

$$\eta' = G''/\omega \quad \eta'' = G'/\omega \quad \eta^* = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad (3.20)$$

Además, el ángulo de desfase se puede calcular a partir de los módulos dinámicos mediante

$$\delta = \tan^{-1} \frac{G''}{G'} \quad (3.21)$$

La Figura 3.12 esquematiza el comportamiento típico de los módulos  $G'$  y  $G''$  para materiales poliméricos formados por cadenas flexibles homogéneas lineales de peso molecular mayor que un peso molecular crítico ( $M_c$ ) [Graessley, 2008]. Los materiales entrelazados presentan a baja frecuencia, en la región terminal, un módulo viscoso que resulta proporcional a  $\omega$ , lo que corresponde a una viscosidad dinámica que se aproxima al valor constante usualmente denominado *viscosidad a velocidad de deformación de corte nulo* ( $\eta_0$ ). El módulo elástico, por su parte, es proporcional a  $\omega^2$  en esta región. A frecuencias intermedias, o “región de transición”, tanto  $\eta'$  como  $\eta''/\omega$  muestran una dependencia potencial con la frecuencia (comportamiento tipo *ley de la potencia*). Además, los materiales lineales con muy baja polidispersión exhiben en esta zona un máximo bien definido en  $G''$  mientras que el módulo elástico alcanza un valor constante conocido como *módulo de plateau*,  $G_N^0$ . La viscosidad  $\eta_0$  y el ancho de la región del plateau (conocida como *meseta gomosa*) de polímeros fundidos y en solución concentrada aumenta con  $M_w^a$ , donde  $a$  típicamente toma valores entre 3,3 y 3,7 para polímeros lineales.



**Figura 3.12.** Representación esquemática del comportamiento de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para polímeros homogéneos de muy baja polidispersión.

El peso molecular crítico,  $M_c$ , a partir del cual se puede esperar el comportamiento reológico descrito en los párrafos anteriores, es el peso molecular a partir del cual se espera que las macromoléculas participen de al menos un entrelazamiento. Cuando el peso molecular es pequeño, las moléculas actúan como cadenas flexibles que se mueven independientemente en un medio viscoso. Al aumentar su tamaño o su concentración, éstas comienzan a enredarse y se generan ‘entrelazamientos’, que son restricciones físicas temporarias. Al aumentar el número de entrelazamientos por molécula, aumenta el número de restricciones topológicas sobre el movimiento de las moléculas, y aumentan drásticamente las propiedades reológicas ya que son función de la movilidad de las moléculas.  $M_c$  es generalmente 2 a 3 veces mayor que el peso molecular promedio entre entrelazamientos,  $M_e$  [Graessley, 2008]. Los valores de  $M_e$  de PP que se pueden encontrar en la literatura son pocos y variados. Así por ejemplo, Pearson *et al.* [1988] reportan  $M_e=2900$  g/mol para un PP atáctico modelo obtenido por polimerización aniónica y posterior hidrogenación y Plazek y Plazek [1983] calculan  $M_e=5950$  g/mol también para un PP atáctico, mientras que Eckstein *et al.* [1998] determinaron  $M_e$  de 6900, 7050 y 2170 g/mol para PP isotáctico, atáctico y sindiotáctico, respectivamente, que ellos sintetizaron. Estos últimos autores atribuyen la fuerte influencia de la estereoregularidad del polímero a las conformaciones muy distintas que adoptan las moléculas de PP sindiotáctico respecto de las de PP isotáctico y atáctico fundidos. De acuerdo con estos resultados es de esperar que  $M_c$  del iPP estaría entonces entre 10,000 y 20,000 g/mol. Langston y colaboradores usan un valor de  $M_c = 2 M_e = 13,640$  g/mol.

La región terminal de todos los polímeros está dominada por los procesos de relajación más lentos de los materiales (determinados por movimientos globales de las moléculas más grandes), mientras que la región de transición es afectada por los procesos de relajación relativamente más rápidos (correspondientes a movimientos de moléculas pequeñas o secciones de moléculas). Por otra parte, a muy altas frecuencias se encuentra la zona dominada por la relajación vítrea de los polímeros, que es consecuencia de los movimientos a escala de unos pocos átomos de las moléculas. En esta zona los módulos dinámicos vuelven a crecer con la frecuencia alcanzando un comportamiento que es independiente del peso molecular [Ferry, 1980]. Por ello, cuando el tamaño de las macromoléculas o su complejidad estructural aumenta, son los parámetros de la región terminal los que se ven más afectados. Por ejemplo, el ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares aumenta los módulos dinámicos a bajas frecuencia disminuyendo las pendientes de 1 y 2 (en gráficos logarítmicos) de la región terminal. De igual manera, el aumento del contenido de RLs no sólo disminuye sensiblemente los valores de estas pendientes sino que también aumenta el ancho de la transición entre la región terminal y la zona del plateau.

Si la molécula es ramificada, es de esperar que su movimiento esté sujeto a más restricciones que en el caso de moléculas lineales. Si las ramas son relativamente cortas ( $M_R \ll M_c$ ), el comportamiento viscoelástico del material es muy similar al del material lineal (aunque con coeficiente de fricción algo mayor, lo que lleva a una mayor energía de activación de flujo). Las viscosidades a velocidad de corte nula de un polímero lineal y de uno con ramas cortas son muy similares si se comparan a igual radio medio de giro [Graessley, 2008]. Sin embargo, si las ramas son largas ( $M_R \gtrsim M_c$ ), y pueden participar de entrelazamientos, el efecto es muy importante y  $\eta_0$  del polímero ramificado crece muy rápidamente con  $M_w$ . La dependencia de  $\eta_0$  con  $M_w$  ya no es simplemente potencial y parece ser una función exponencial de la longitud de las ramas [Graessley, 2008].

Otra variable que afecta fuertemente la dinámica de los sistemas poliméricos es la temperatura. En el caso de muchos materiales poliméricos simples, se ha observado que las funciones materiales medidas en el estado fundido a distintas temperaturas constituyen curvas (en función de  $\dot{\gamma}$ ,  $\omega$  o  $t$ , según el caso) que tienen “formas similares”. Esto ha llevado al desarrollo del *método de superposición tiempo-temperatura* que permite combinar curvas de datos obtenidos a distintas temperaturas para obtener curvas maestras a una temperatura de referencia  $T_0$  [Ferry, 1980; Graessley, 2008; Dealy y Wang, 2013]. Este procedimiento se fundamenta en el concepto de que todos los procesos de relajación que

intervienen en la ventana de deformaciones aplicadas son afectados por la temperatura de la misma manera. Los materiales que se comportan de esta manera se denominan “termo-reológicamente simples” (TRS), en oposición a los “termo-reológicamente complejos” (TRC), en los que es imposible construir curvas maestras por corrimiento de los datos a distintas temperaturas.

El método de superposición tiempo-temperatura considera que cuando se aplica una misma deformación a un material a dos temperaturas diferentes ( $\gamma(T_0) = \gamma(T)$ ) resulta que:

- a) las tensiones generadas en el polímero escalan con un factor  $b_T(T)$  que es levemente dependiente de la temperatura ( $b_T = T_0 \rho_0 / T \rho$  de acuerdo a la teoría de Rouse),

$$\tau_{ij}(T_0) = b_T \tau_{ij}(T) \quad (3.22)$$

y

- b) el tiempo involucrado en la deformación escala con un factor  $a_T(T)$ , que es fuertemente dependiente de la temperatura, esto es

$$\begin{aligned} t(T_0) &= t(T) / a_T \\ \omega(T_0) &= a_T \omega(T) \\ \dot{\gamma}(T_0) &= a_T \dot{\gamma}(T) \end{aligned} \quad (3.23)$$

donde la dependencia de la densidad con la temperatura es generalmente despreciada.

De acuerdo a estas consideraciones, la aplicación del método de superposición tiempo-temperatura a distintos tipos de historias de deformación permite obtener curvas maestras de las funciones materiales a la temperatura de referencia  $T_0$ . Por ejemplo, en el caso de los módulos dinámicos se construirían curvas maestras al representar:

$$\begin{aligned} b_T G'(\omega, T) &\text{ versus } a_T \omega \\ b_T G''(\omega, T) &\text{ versus } a_T \omega \\ b_T \eta'(\omega, T) / a_T &\text{ versus } a_T \omega \\ b_T \eta''(\omega, T) / a_T &\text{ versus } a_T \omega \end{aligned} \quad (3.24)$$

El efecto del factor de corrimiento  $b_T$  es frecuentemente despreciado, excepto que se consideren rangos muy amplios de temperatura o se esté realizando un trabajo detallado de modelado. El factor más importante es el factor de corrimiento tiempo-temperatura  $a_T$ , que se determina experimentalmente por desplazamiento vertical de las curvas de viscosidad hasta superposición de la zona terminal ( $a_T = \eta_0(T) / \eta_0(T_0)$ ), o por corrimiento horizontal de las curvas de ángulo de desfase ya que el cociente  $G''/G'$  es independiente de la

temperatura.

La dependencia con la temperatura del factor  $a_T$  queda descrita por una expresión exponencial de "tipo Arrhenius" cuando se trata de materiales procesados a temperaturas relativamente alejadas de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , esto es a  $T \gtrsim T_g + 100^\circ\text{C}$ . Sería entonces,

$$a_T = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (3.25)$$

donde  $E_a$  es la *energía de activación de flujo* y  $R$  la constante universal de los gases ideales. Las poliolefinas homogéneas fundidas son un ejemplo de materiales en los que el método de superposición tiempo-temperatura es muy usado para obtener una caracterización reológica más completa. En las condiciones normales de procesamiento, la dependencia del factor de corrimiento tiempo-temperatura de estos materiales con la temperatura es normalmente descrita por la ec. (3.25) [Gahleitner, 2001].

La utilidad del método de superposición tiempo-temperatura, sin embargo, va más allá de la construcción de curvas maestras de las funciones materiales. Los coeficientes de los modelos de ajuste de los factores  $a_T$  con la temperatura, como  $E_a$  en el caso del modelo de Arrhenius, permiten obtener información muy valiosa sobre la estructura de los polímeros, ya que sus valores dependen fuertemente de ella. La determinación de estos coeficientes provee un método que permite diferenciar tipos de polímeros y cambios en la estructura molecular para una dada especie de polímero. Así, por ejemplo, la presencia de ramas cortas afecta el valor de la energía de activación del PE lineal convencional ( $\sim 27.5$  kJ/mol) aumentando a medida que la concentración de ramas cortas aumenta [Carella, 1982; Villar *et al.*, 2001]. El largo de las ramas cortas en poli- $\alpha$ -olefinas también afecta al valor de la energía de activación, que alcanza su valor máximo para polímeros con ramas de 4 átomos de carbono y luego decrece para ramas más largas [Rohn, 1995]. El cambio se debe al aumento del coeficiente de fricción y del volumen libre al aumentar el largo de las ramas. Una vez alcanzado el valor máximo, el efecto dominante es el aumento del volumen libre. El PS es uno de los materiales más sensibles a la temperatura ( $E_a \sim 116$  kJ/mol) y esto es debido a la presencia de los voluminosos grupos fenilo. La energía de activación del iPP es de 35-42 kJ/mol [Eckstein *et al.*, 1998; Gahleitner, 2001; Galgali *et al.*, 2001; Paavola *et al.*, 2004; Langston *et al.*, 2007]. El sindiotáctico tendría una  $E_a$  algo mayor,  $\sim 50$  kJ/mol [Eckstein *et al.*, 1998].

Por otro lado, la presencia de RLs (ramas con peso molecular semejante o mayor a  $M_c$ ) produce un aumento marcado de la energía de activación debido a la participación de las ramas en entrecruzamientos físicos. Por ejemplo, la  $E_a$  del LDPE es de  $\sim 55$  kJ/mol [Pérez *et al.*, 2002]. Nuevamente, al igual que con ramas cortas, aparecen dos mecanismos con efectos opuestos que compiten y que llevan a que la energía de activación alcance un valor máximo para aproximadamente 25 ramas largas para luego comenzar a disminuir por efecto de la reducción del volumen hidrodinámico de la molécula [Bersted, 1985; Rohn, 1995]. En PP con RLs también hay varias evidencias de aumento del valor de  $E_a$  [Ye *et al.*, 2004; Nam *et al.*, 2005]. Paavola *et al.* [2004] midieron valores de hasta 100 kJ/mol en PPr sintetizado usando 1,9-decadieno como agente entrecruzante.

Por otro lado, el aumento de la energía de activación observado en sistemas con RLs suele tener otra consecuencia, que aunque la dinámica de las estructuras globales ramificadas tienen una dependencia más marcada con la temperatura (dada por el mayor valor de  $E_a$ ), la de estructuras moleculares de pequeña escala (moléculas pequeñas y/o segmentos de moléculas) sigue teniendo la dependencia que tenía en el sistema lineal equivalente. Esto hace que muy frecuentemente los polímeros con RLs tengan comportamiento termo-reológicamente complejo (TRC). Que un polímero presente comportamiento TRC significa que el principio de superposición tiempo-temperatura no es aplicable ya que deberían realizarse corrimientos de distinta magnitud en distintos rangos de tiempo o velocidad de deformación. En el caso de polímeros con topología tipo estrellas, se han reportado casos de comportamiento TRS y casos de comportamiento TRC.

Una técnica simple y directa para evaluar la complejidad termo-reológica es utilizando la gráfica de *van Gorp Palmén* ( $\delta$  en función de  $\log G^*$ ) [Han, 2007]. Si el efecto de factor de corrimiento  $b_T$  sobre la magnitud del módulo complejo,  $G^* = \omega \eta^*$ , es despreciable, los datos dibujados de esta manera se superponen en una única curva cuando un material es TRS, mientras que si el material tiene comportamiento complejo, se observa un ‘abanico’ de curvas de datos.

En los casos de materiales TRC, por lo tanto, debería determinarse una ‘distribución de energías de activación’ que corresponde a la distribución de procesos de relajación de las diferentes estructuras moleculares que participan en la dinámica del fluido. Es por ello que algunos autores, al trabajar con materiales TRC aplican el principio de superposición tiempo-temperatura en los extremos de baja y de alta frecuencia y calculan dos valores de  $E_a$  que corresponden a los dos procesos de relajación dominantes en los extremos

del rango de velocidades de deformación cubierto en los ensayos [Villar *et al.*, 2001]. Otros autores han aplicado el *principio de superposición tiempo-temperatura* introduciendo un factor de ajuste vertical dependiente de la temperatura o dependiente de la tensión medida [Kießner y Münstedt, 2010; Wood Adams y Costeaux, 2001; Ye *et al.*, 2004]. Este método genera una distribución de energías de activación.

Las mediciones reológicas que se presentan en esta tesis fueron realizadas en un reómetro *AR-G2* de *TA Instruments* equipado con una geometría de platos paralelos de 25 mm, que puede apreciarse en la Figura 3.13.



**Figura 3.13.** Vista parcial del reómetro rotacional *AR-G2* con cámara de calefacción y geometría de platos paralelos

Las propiedades viscoelásticas lineales de los polímeros fueron medidas a temperaturas entre 170 y 210°C, dependiendo del nivel de modificación del material, y en atmósfera de nitrógeno, a frecuencias entre 0.01 y 100 rad/s. Los ensayos se realizaron a tensión controlada, con tensiones que se seleccionaron a partir de barridos de tensión efectuados previamente, de manera de trabajar dentro del rango viscoelástico lineal de cada material. Las muestras utilizadas fueron preparadas por moldeo a compresión a 190°C. La reproducibilidad de los resultados se verificó repitiendo los ensayos con distintas muestras de cada polímero.

El único modelo reológico que se utilizó en este trabajo de tesis fue una adaptación del modelo de Cross [Han, 2007; Dealy y Wang, 2013] para viscosidad de corte en estado estacionario,

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^n} \quad (3.26)$$

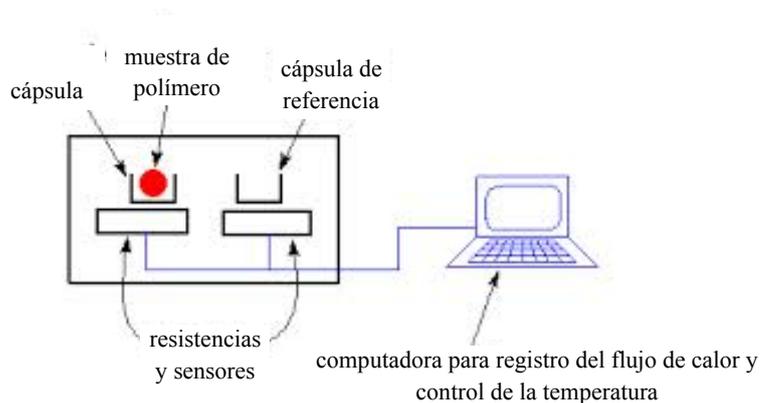
donde  $\eta_0$  es la viscosidad a velocidad de deformación de corte nulo,  $\lambda$  un tiempo de relajación y  $n$  un parámetro adimensional que determina la pendiente de los datos en la región potencial a altas velocidades de deformación. El modelo de Cross describe la región de viscosidad constante a bajas velocidades de deformación (caracterizada por el parámetro  $\eta_0$ ) seguida de una región de comportamiento potencial a velocidades de deformación altas en la que la viscosidad decrece. En esta tesis se usó este modelo para ajustar datos de viscosidad dinámica,  $\eta'(\omega)$ , dada la forma cualitativamente equivalente a la de  $\eta(\dot{\gamma})$ .

Este modelo, aun dentro de su simpleza, permite calcular  $\eta_0$  y un tiempo de relajación característico del comportamiento terminal de los polímeros. Así se puede comparar el efecto que las modificaciones del PPg tienen sobre la dinámica de los fluidos.

#### ▪ **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La técnica conocida como calorimetría diferencial de barrido (DSC) consiste en medir el flujo de calor entregado a una muestra en función del tiempo o la temperatura, mientras la temperatura de la muestra, en una atmósfera específica, aumenta o disminuye linealmente con el tiempo [Groenewoud, 2001]. Dos cápsulas, una conteniendo la muestra de polímero y otra vacía, reciben sendos flujos de calor para lograr la misma rampa de temperatura y diferencia mínima entre sus temperaturas (ver Figura 3.14). Cuando la muestra presenta una transición térmica tal como un cambio de fase, el sistema debe entregar una cantidad distinta de calor que a la referencia para mantener la variación lineal de temperatura. El registro de esta diferencia de calor entregado permite analizar la transición o cambio de fase que ocurre en el material.

El DSC usado en este trabajo es un equipo *Pyris I* de *Perkin Elmer*. Las temperaturas y entalpías de cristalización y fusión de los polímeros fueron medidas usando aproximadamente 10 mg de polímero previamente depositado y sellado en una capsula de aluminio. Todas las muestras fueron sometidas a un proceso de fusión inicial calentado desde 30 hasta 180°C a una velocidad de 50°C/min, y mantenido esta temperatura de



**Figura 3.14.** Esquema representativo del funcionamiento de un calorímetro diferencial de barrido.

180°C durante 10 minutos para lograr fusión completa y para eliminar la historia térmica del material. Luego se realizaron los ensayos de cristalización bajando la temperatura desde 180 hasta 30°C usando distintas velocidades de enfriamiento, entre 2.5 y 20 °C/min, para poder evaluar el efecto del grado de ramificación sobre la cinética de cristalización. Finalmente los materiales fueron nuevamente fundidos hasta 180°C usando una velocidad de 10°C/min.

A partir de los cromatogramas de fusión y de cristalización se determinaron parámetros como la temperatura de fusión ( $T_f$ ), la entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ), la temperatura de inicio de cristalización ( $T_{c,onset}$ ), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), la entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y el tiempo medio de cristalización ( $t_{1/2}$ ), entre otros.

## Referencias

- Berry, G.C. "Thermodynamic and conformational properties of polystyrene. III. Dilute solution studies on branched polymers" *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1971**, 9, 687–715.
- Bersted, B.H. "On the effects of very low levels of long chain branching on rheological behavior in polyethylene" *Journal of Applied Polymer Science* **1985**, 30, 3751-3765.
- Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. *Polymer Handbook*, 4ta.edic.; John Wiley & Sons: New York, **1999**.
- Carella, J.M. *Rheological Properties of Linear and Star-branched Model Polymers. Polybutadienes and Hydrogenated Polybutadienes*, Ph.D. Thesis in Chemical Eng.; Northwestern Univ., EEUU, **1982**.
- De Roover, B.; Sclavons, M.; Carlier, V.; Devaux, J.; Legras, R.; Momtaz, A. "Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene" *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1995**, 33, 829–842.
- Dealy, J.M.; Wang, J. *Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry*, 2da ed.; Springer: Dordrecht, **2013**.

- Eckstein, A.; Suhm, J.; Friedrich, C.; Maier, R.D.; Sassmannshausen, J.; Bochmann, M.; Mülhaupt, R. "Determination of plateau moduli and entanglement molecular weights of isotactic, syndiotactic, and atactic polypropylenes synthesized with metallocene catalysts" *Macromolecules* **1998**, 31, 1335–1340.
- Ferry, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; 3ra. edic.; John Wiley&Sons:Nueva York, **1980**.
- Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Univ. Press: Ithaca, **1953**.
- Gahleitner, M. "Melt rheology of polyolefins" *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 895-944.
- Galgali, G.; Ramesh, C.; Lele, A. "A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites" *Macromolecules* **2001**, 34, 852-858.
- Graessley, W.W. *Polymeric Liquids and Networks. Dynamics and Rheology*; Garland Science: Londres, **2008**.
- Groenewoud, W. *Characterization of Polymers by Thermal Analysis*; 1ra.edic.; Elsevier B.V.: Amsterdam, **2001**.
- Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. "A universal calibration for gel permeation chromatography" *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1967**, 5, 753–759.
- Han, C.D. *Rheology and Processing of Polymeric Materials. Vol.1: Polymer Rheology*; Oxford Univ. Press: Nueva York, **2007**.
- Karian, H.G. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*; 2da ed.; CRC Press: New York, **2003**, p. 576.
- Keßner, U.; Kaschta, J.; Münstedt, H. "Determination of method-invariant activation energies of long-chain branched low-density polyethylenes" *Journal of Rheology* **2009**, 53, 1001–1016.
- Keßner, U.; Münstedt, H. "Thermorheology as a method to analyze long-chain branched polyethylenes" *Polymer* **2010**, 51, 507–513.
- Lagendijk, R.P.; Hogt, A.H.; Buijtenhuijs, A.; Gotsis, A.D. "Peroxy dicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties" *Polymer* **2001**, 42, 10035–10043.
- Langston, J.A.; Colby, R.H.; Chung, T.C.M.; Shimizu, F.; Suzuki, T.; Aoki, M. "Synthesis and characterization of long chain branched isotactic polypropylene via metallocene catalyst and T-reagent" *Macromolecules* **2007**, 40, 2712–2720.
- Lecacheux, D.; Lesec, J.; Quivoron, C. "High-temperature coupling of high speed GPC with continuous viscometry. I. Long-chain branching in polyethylene" *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, 27, 4867-4877.
- Nam, G.J.; Yoo, J.H.; Lee, J.W. "Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances" *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 1793–1800.
- Paavola, S.; Saarinen, T.; Löfgren, B.; Pitkänen, P. "Propylene copolymerization with non-conjugated dienes and  $\alpha$ -olefins using supported metallocene catalyst" *Polymer* **2004**, 45, 2099–2110.
- Pagliario, M.; Rossi, M. *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*; The Royal Society of Chemistry: Londres, **2008**.
- Parent, J.S.; Bodsworth, A.; Sengupta, S.S.; Kontopoulou, M.; Chaudhary, B.I.; Poche, D. "Structure–rheology relationships of long-chain branched polypropylene: Comparative analysis of acrylic and allylic coagent chemistry" *Polymer* **2009**, 50, 85–94.
- Pearson, D.S.; Fetters, L.J.; Younghouse, L.B.; Mays, J.W. "Rheological properties of poly(1,3-dimethyl-1-butenylene) and model atactic polypropylene" *Macromolecules* **1988**, 21, 478-484.
- Pérez, C.J; Cassano, G.A.; Vallés, E.M.; Failla, M.D.; Quinzani, L.M. "Rheological study of linear high density polyethylenes modified with organic peroxide" *Polymer* **2002**, 43, 2711-2720.
- Plazek, D.L.; Plazek, D.J. "Viscoelastic behavior of atactic polypropylene" *Macromolecules* **1983**, 16, 1469-1475.
- Poole, C.F. *The Essence of Chromatography*; Elsevier Science: Amsterdam, **2002**.
- Rätzsch, M.; Arnold, M; Borsig, E.; Bucka, H.; Reichelt, N. "Radical reactions on polypropylene in the solid state" *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1195–1282.

- Rohn, C.L. *Analytical Polymer Rheology. Structure, Processing, Property Relationships*; Carl Hanser Verlag: Munich, **1995**.
- Rollison, D.E.; Helzlsouer, K.J.; Pinney, S.M. “Personal hair dye use and cancer: A systematic literature review and evaluation of exposure assessment in Studies published since 1992” *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part B, Critical Reviews* **2006**, 9, 413–439.
- Roovers, J.; Toporowski, P.; Martin, J. “Synthesis and characterization of multiarm star polybutadienes” *Macromolecules* **1989**, 22, 1897–1903.
- Rosen S.L. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2da. edic.; Jhon Wiley & Sons: Nueva York, **1993**.
- Silverstein, R.M.; Webster, F.X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5ta. ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, **1997**.
- Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3ra. ed.; John Wiley & Sons: Nueva York, **2001**, p. 366.
- Solomons, T.W.G. *Organic Chemistry*, 5ta. edic.; John Wiley & Sons: Nueva York, **1992**.
- Tang, H.; Dai, W.; Chen, B. “A new method for producing high melt strength polypropylene with reactive extrusion” *Polymer Engineering and Science* **2008**, 48, 1339–1344.
- Villar, M.A.; Failla, M.D.; Quijada, R.; Santos Mauler, R.; Vallés, E.M.; Galland, G.B.; Quinzani, L.M. “Rheological characterization of molten ethylene- $\alpha$ -olefin copolymers synthesized with Et[Ind]<sub>2</sub> ZrCl<sub>2</sub>/MAO catalyst” *Polymer* **2001**, 42, 9269-9279.
- Williams, R.J.J.; Pascault, J.P. “General concepts about epoxy polymers”; En *Epoxy Polymers*, Pascault, J.P. y Williams, R.J.J. (eds.); Wiley-VCH Verlag: Weinheim, **2010**, Cap. 1.
- Wood-Adams, P.; Dealy, J.M.; deGroot, A.W.; Redwine, O.D. “Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene” *Macromolecules* **2000**, 33, 7489–7499.
- Wood-Adams, P.; Costeux, S. “Thermo-rheological behavior of polyethylene: Effects of microstructure and long chain branching” *Macromolecules* **2001**, 34, 6281-6290.
- Ye, Z.; Alobaidi, F.; Zhu, S. “Synthesis and rheological properties of long-chain-branched isotactic polypropylenes prepared by copolymerization of propylene and nonconjugated dienes” *Industrial Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, 2860–2870.
- Zimm, B.H.; Kilb, R.W. “Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution” *Journal of Polymer Science* **1959**, 37, 19–42.
- Zimm, B.H.; Stockmayer, W.H. “The dimensions of chain molecules containing branches and rings” *The Journal of Chemical Physics* **1949**, 17, 1301–1314.

## **Capítulo 4**

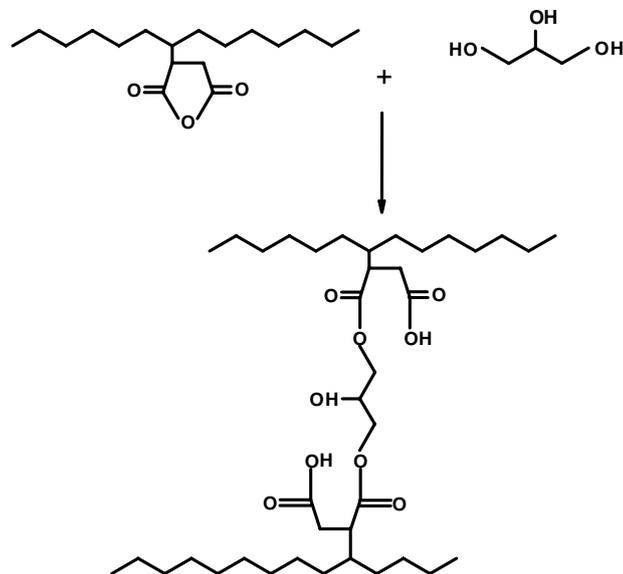
---

# **Síntesis de Polipropileno Ramificado usando Glicerol como Agente Entrecruzante**

---

**4.1.****Introducción**

En este capítulo se exponen los resultados del proceso de síntesis de PPr a partir del PPg y glicerol como agente entrecruzante. El polímero, el entrecruzante y las características generales del proceso de modificación y de las técnicas de caracterización fueron descritas en el Capítulo 3. El proceso de modificación del PPg por mezclado reactivo en estado fundido con glicerol involucra la reacción de esterificación entre los carbonilos de los grupos anhídrido (GA) del PPg y los hidroxilos del glicerol. La reacción de más de un grupo hidroxilo del glicerol con moléculas de PPg genera el PP ramificado. La Figura 4.1 esquematiza este proceso.



**Figura 4.1.** Mecanismo simplificado de la síntesis de PPr por mezclado reactivo usando glicerol como agente entrecruzante

Las concentraciones de glicerol usadas, que se vuelven a listar en la Tabla 4.1, se seleccionaron de manera de obtener materiales con diferente grados de ramificación y en la búsqueda de una dosis óptima para obtener un material ramificado con una adecuada procesabilidad. Los materiales modificados son llamados PPgG#, donde # corresponde a la dosis de entrecruzante utilizada en la síntesis.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización.

**Tabla 4.1.** Dosis de glicerol utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.

Muestra	moles glicerol	%p/p glicerol	moles de glicerol moles de GA	moles de glicerol moles de PPg
PPgG01	$4.8 \times 10^{-4}$	0.11	0.17	0.61
PPgG02	$9.1 \times 10^{-4}$	0.21	0.32	1.1
PPgG03	$1.3 \times 10^{-3}$	0.31	0.47	1.7
PPgG06	$2.6 \times 10^{-3}$	0.60	0.91	3.3
PPgG08	$3.4 \times 10^{-3}$	0.79	1.20	4.3
PPgG09	$4.0 \times 10^{-3}$	0.91	1.38	5.0
PPgG1	$4.3 \times 10^{-3}$	1.00	1.52	5.5
PPgG5	$2.2 \times 10^{-2}$	5.00	7.61	27

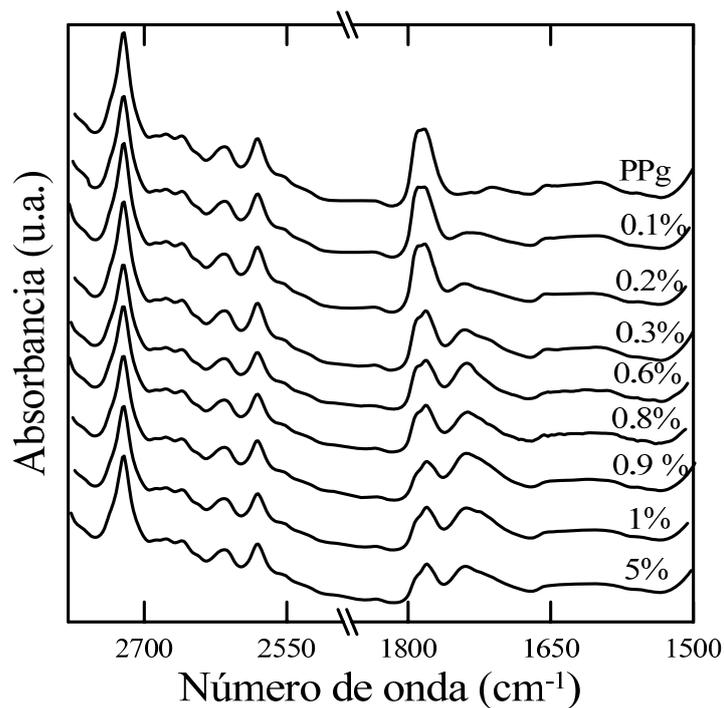
## **4.2. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo**

Como ya se comentara, la reacción de esterificación entre los GA y los hidroxilos del glicerol fue verificada por espectroscopia FTIR utilizando películas de  $\sim 100 \mu\text{m}$  de espesor de cada uno de los materiales modificados. Todos los materiales fueron purificados antes de su caracterización. Esta técnica también permitió cuantificar la cantidad de GA que reaccionaron en cada caso. Las películas de material polimérico fueron preparadas por moldeado por compresión a  $190^\circ\text{C}$  en una prensa con control de temperatura.

La reacción de esterificación entre el PPg y el glicerol produce un PP funcionalizado con grupos carboxílicos de éster y ácido y grupos oxidrilo, que llamamos PPgG. Como se muestra en forma esquemática en la Figura 4.1, una molécula de glicerol tiene tres grupos oxidrilo en su estructura y podría reaccionar con varios GA de diferentes macromoléculas generando diferentes estructuras ramificadas. Sin embargo, los tres grupos hidroxilo del glicerol no tienen la misma reactividad, el hidroxilo del carbono secundario es menos reactivo que aquellos unidos a los carbonos primarios [Solomons, 1992]. Aun así, la posibilidad de reacción de este oxidrilo hace posible pensar que la reacción de modificación del PPg con el glicerol genere moléculas con heterogeneidad de topologías (estrellas, peine, H, etc., como se comentó en la Sección 3.1, o inclusive estructuras complejas hiper-ramificadas tipo árbol). En este sentido la técnica FTIR permite verificar la reacción de esterificación e inclusive cuantificar los GA que han reaccionado, pero no aporta información sobre la existencia, localización o distribución de las ramificaciones.

La Figura 4.2 muestra los espectros normalizados del material precursor, el PPg, y

de los PPgGs obtenidos mostrando dos regiones en particular. La zona de la izquierda es donde se encuentra la banda de referencia del PPg,  $2720\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a la presencia de los grupos C-H, y que fue utilizada para normalizar todos los espectros [Silvestein y Webster, 1997]. Las bandas de absorción a  $1784$  y  $1792\text{ cm}^{-1}$  y una banda de absorción débil alrededor de  $1850\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración simétrica y asimétrica del enlace C=O de los anillos de los GA injertados en el PPg [De Roover *et al.*, 1995; Severini *et al.*, 1999; Bettini y Agnelli, 2000]. Por otro lado, los materiales modificados con glicerol muestran señales a  $1715$  y  $1735\text{ cm}^{-1}$  que son asignables a la vibración del enlace C=O en los grupos carbonilo del ácido y el éster respectivamente. Como se puede observar, la intensidad de estas dos bandas se incrementa con el incremento de la dosis de entrecruzante, mientras que la de las bandas a  $1784$  y  $1792\text{ cm}^{-1}$  disminuye. Esto confirma la desaparición gradual de los GA en el PPg modificado que cada vez presenta mayor concentración de grupos éster.



**Figura 4.2.** Espectro IR acotado para el PPg y sus modificaciones con glicerol. Los números sobre cada curva corresponden a la dosis utilizada en su modificación.

Para evaluar la concentración de GA remanentes en los PPgG se utiliza el cociente entre las áreas de las bandas de absorción a  $1792\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1792}$ ) y a  $2720\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{2720}$ ) correspondientes al enlace C=O del GA y a los grupos C-H del PP respectivamente. Una cali-

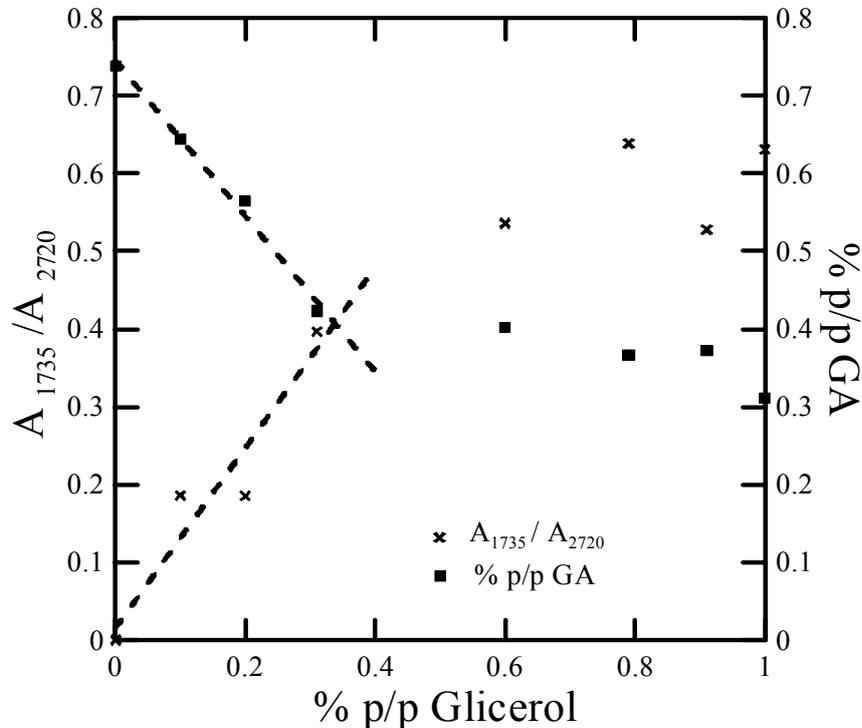
bración previa realizada en nuestro grupo de trabajo dentro de un estudio del proceso de funcionalización de PP con anhídrido maleico (AM) permitió obtener una curva de calibración a partir de la medición de estas dos absorbancias en mezclas físicas de PP con anhídrido succínico, usando dosis entre 0.2 y 3 %p/p [González Fragua, 2012]. Así se pudo determinar que:

$$\% GA = 0.7706 \times \frac{A_{1792}}{A_{2720}} \quad (4.1)$$

La Figura 4.3 muestra los valores del cociente de absorbancias  $A_{1735}/A_{2720}$  obtenidas a partir de los espectros de IR de la Figura 4.2. Este cociente sería proporcional a la concentración de grupos éster que se generan en las moléculas de PPg por reacción con el glicerol. Esta figura también incluye la concentración de GA remanente calculada a partir de la ec. (4.1) y los cocientes de absorbancias  $A_{1792}/A_{2720}$  calculados a partir de los espectros de la Figura 4.2. La concentración de GA en el PPg también fue calculada de esta manera y se ubica en la Figura 4.3 en la posición de 0 %p/p de glicerol. Así es como se estimó la concentración de 0.74 %p/p de GA en el PPg (menor que el 1 %p/p informado por el fabricante).

Como se observa en la figura, a medida que la concentración de glicerol aumenta se produce tanto un aumento del cociente  $A_{1735}/A_{2720}$  como una disminución de la concentración de GA. Esto es indicativo de que, como es de esperar, los GA se consumen en la reacción con el glicerol para generar grupos éster y, posiblemente, ramificaciones. También se observa que, hasta una concentración de ~0.3 %p/p de glicerol, tanto la concentración de GA como el cociente  $A_{1735}/A_{2720}$  varían rápidamente con la concentración del agente, presentando ambos una variación lineal. Sin embargo, para concentraciones mayores la variación es muy pequeña, variando la concentración de GA de ~0.4 a 0.27 %p/p y el cociente  $A_{1735}/A_{2720}$  de 0.4 a 0.5 al aumentar la concentración de glicerol de 0.3 a 5 %p/p. El PPgG5 no se incluye en la figura para mostrar con más claridad los datos a bajas concentraciones. Esto indica que aproximadamente el 50% de los GA inicialmente presentes en el PPg no reaccionan con el glicerol, aun cuando se siga aumentando la concentración del agente entrecruzante. Esto podría deberse a una falta de ‘accesibilidad’ del glicerol a los GA que quedan en las moléculas que ya se han modificado, a la formación de un sistema heterogéneo de glicerol en PPg, y/o a la posibilidad de consumo de glicerol en reacciones con grupos ácidos que se generan en el PPg modificado. Como se verá más adelante, otras técnicas de caracterización demuestran la existencia de fracciones de gel en

PPgG desde aproximadamente 0.6 %p/p de agente. Cabe señalar que la recta de ajuste de los datos de %p/p de GA remanentes para bajas concentraciones de glicerol es %p/p GA =  $0.74 - 0.98 \times$  %p/p glicerol.



**Figura 4.3.** Cociente de absorbancias  $A_{1735}/A_{2720}$  correspondientes a los espectros de la Figura 4.2, y concentración de GA del PPg y los PPgG, en función de la concentración de glicerol

La información que proporciona la técnica FTIR sugiere que el glicerol reacciona con los GA del PPg, generando grupos éster por la apertura del anillo del GA. El análisis de los espectros de FTIR también indica que el incremento de la dosis de glicerol aumenta la concentración de estos nuevos grupos funcionales y el consumo del GA en el PPg, y lo hace en forma proporcional a la concentración de glicerol hasta  $\sim 0.3$  %p/p. Los resultados complementarios de las técnicas de caracterización que se exponen a continuación confirman la presencia de estructuras ramificadas en los PPgGs.

### **4.3. Caracterización por Cromatografía de Exclusión de Tamaños**

El material precursor, PPg, y sus modificaciones se caracterizaron utilizando la técnica SEC dotada con detectores de índice de refracción (RI), viscosidad intrínseca (IV) y dispersión de luz (LS). La combinación de estas técnicas permiten determinar las distri-

buciones de pesos moleculares y sus valores promedio, además de permitir un análisis de la estructura topológica de las macromoléculas.

El análisis de los cromatogramas se realizó considerando un valor para  $dn/dc$  igual a 0.099 ml/g. Este valor fue obtenido analizando el cromatograma correspondiente al PPg y considerando que en ese caso se recupera el 100% de la masa inyectada. El  $dn/dc$  es una constante crítica en la estimación de los pesos moleculares e indica la variación del índice de refracción de la solución,  $n$ , con la concentración de polímero disuelto,  $c$ . El valor de  $dn/dc$  encontrado es cercano (6% inferior) al comúnmente utilizado para las soluciones de iPP en TCB,  $dn/dc = 0.104$  ml/g [Brandrup *et al.*, 1999; Langston *et al.*, 2007; Parent *et al.*, 2009]. Como fue planteado en el Capítulo 3 los resultados de la caracterización molecular son muy sensibles al valor de  $dn/dc$ , especialmente en la estimación del  $M_w$  ya que su dependencia es cuadrática. Una sobreestimación del valor del  $dn/dc$  de, por ejemplo, 5% genera una subestimación de ~6% en la masa recuperada y, por lo tanto, una subestimación en el cálculo del  $M_n$  y  $M_w$ .

Una primera observación del análisis cromatográfico de los PPgGs es que los materiales preparados con dosis de glicerol superiores a 0.3 %p/p presentaron fracciones de masa retenida en el sistema de filtrado del cromatógrafo, y que esta fracción de masa aumenta con el incremento de concentración de glicerol (ver Tabla 4.2). Esta observación sugiere la existencia de geles desde aproximadamente 0.6 %p/p de agente, coincidiendo con el comportamiento distintivo observado en FTIR.

Debido al descenso del porcentaje de masa recuperada con el aumento de la dosis de glicerol usada en las modificaciones del PPg, se procedió a realizar extracción de solubles con xileno para verificar los resultados proporcionados por la técnica SEC. Para ello muestras de los polímeros fueron encapsuladas usando un papel de filtro de 14  $\mu$ m de diámetro promedio de poros y sumergidas en el solvente a 120°C en atmósfera de nitrógeno durante dos horas. Solamente para las muestras PPgG1 y PPgG5 fue posible obtener masas no solubles de geles cuantificables (de entre el 10 y 20 % sobre la masa total analizada), resultados que están en concordancia con los obtenidos por SEC.

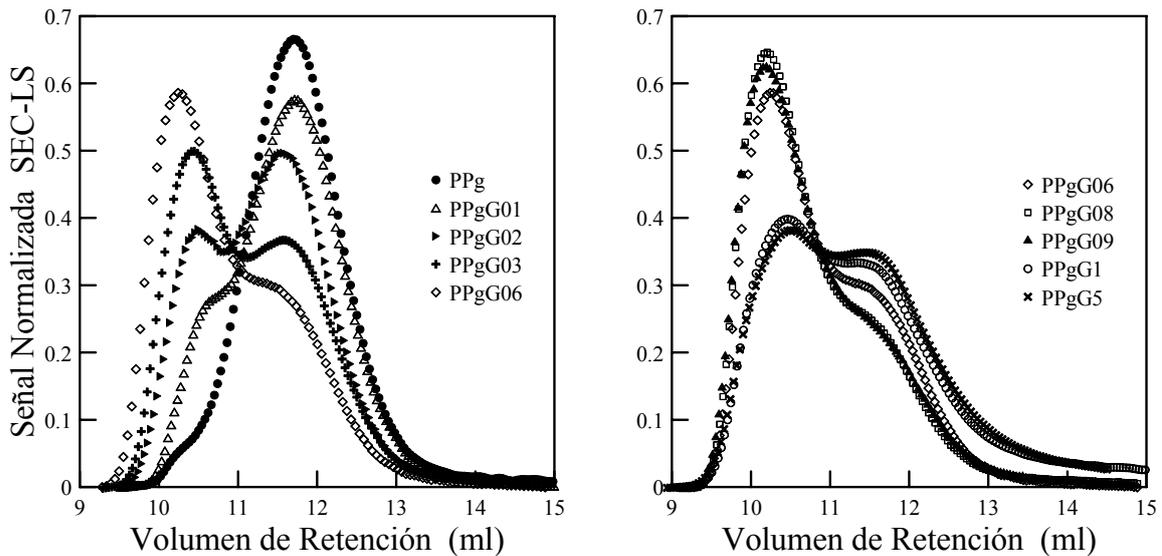
La Figura 4.4 muestra los cromatogramas normalizados del PPg y los materiales modificados con glicerol obtenidos del detector LS. Este detector es muy sensible a la presencia de especies de alto peso molecular, independientemente de la baja concentración de estas especies. Los datos mostrados en la figura son los obtenidos con el detector a 90° y son muy similares a los obtenidos por el detector de bajo ángulo (7°). Los cromatogra-

**Tabla 4.2.** Parámetros del PPg y los materiales modificados usando glicerol, calculados en la caracterización por SEC

	%p/p glicerol	Masa recu- perada (%)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w$ (kg/mol)	$M_w/M_n$
<b>PPg</b>	0	100	48.6	132	2.7
<b>PPgG01</b>	0.11	97	52.3	161	3.1
<b>PPgG02</b>	0.21	98	69.8	241	3.4
<b>PPgG03</b>	0.31	98	60.5	403	6.7
<b>PPgG06</b>	0.60	92	69.8	378	5.4
<b>PPgG08</b>	0.79	92	81.0	424	5.2
<b>PPgG09</b>	0.91	88	108	522	4.8
<b>PPgG1</b>	1	85	266	833	3.1
<b>PPgG5</b>	5	76	364	1010	2.8

mas de la Figura 4.4 se han organizado en dos grupos. A la izquierda se incluyen los de los materiales en los que no se detecta presencia de geles y a la derecha aquellos de los materiales que presentaron una fracción detectable de material retenido por los filtros. El cromatograma obtenido para el PPgG06 se incluye en ambas figuras con fines comparativos. El PPg muestra un cromatograma unimodal típico de un material con distribución normal de pesos moleculares, mientras que los demás polímeros muestran distribución bimodal. La ubicación de los picos en los cromatogramas de los PPgGs señalan la existencia de dos poblaciones de moléculas, una correspondiente a material con nuevas topologías, de mayor peso molecular, y otra que básicamente estaría integrada por el PPg lineal remanente. La intensidad del pico centrado a un volumen de retención de ~12 ml disminuye casi sin sufrir corrimiento, mientras que la distribución de material nuevo, centrada en un volumen de retención menor a 11 ml aumenta gradualmente en intensidad y se desplaza hacia volúmenes menores (pesos moleculares mayores) a medida que la concentración de glicerol aumenta hasta 6 %p/p de glicerol. Este comportamiento coincide con el consumo de moléculas de PPg en el mezclado reactivo y la generación de nuevas moléculas de mayor tamaño. Por otra parte, el desplazamiento hacia volúmenes menores señala que las nuevas estructuras tienen peso molecular creciente al aumentar la dosis de glicerol. En la figura de la derecha, se observa que el cromatograma de la especie PPgG08 aún presenta las tendencias antes enumeradas aunque los cambios relativos respecto del PPgG06 son menores. El PPgG09, por otra parte, comienza a mostrar una tendencia opuesta (leve disminución del pico a bajos volúmenes de retención y leve aumento del de altos volúme-

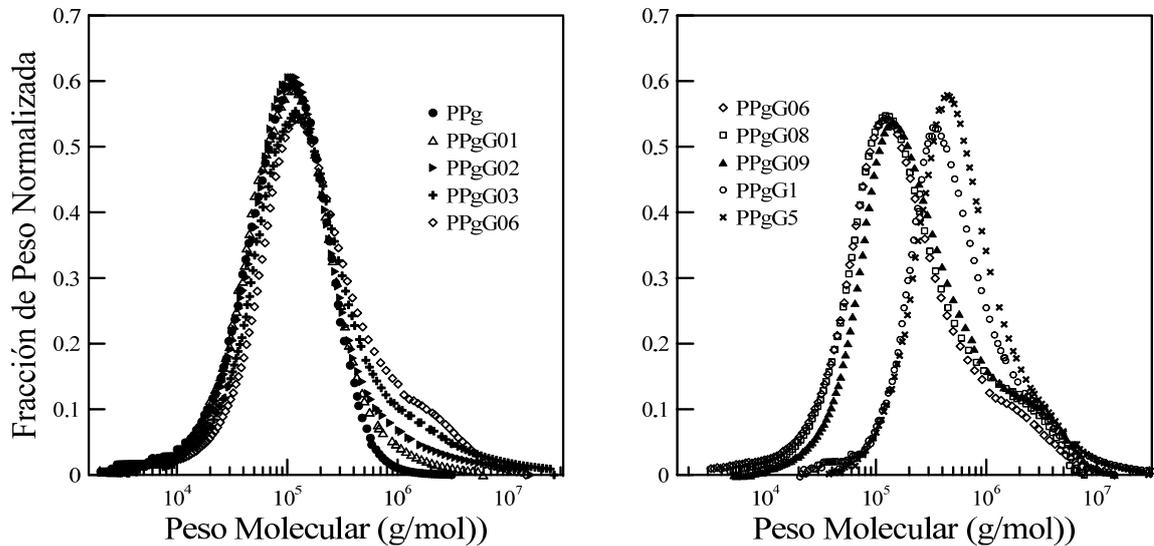
nes de retención, es decir, bajos pesos moleculares), cosa que se ve drásticamente aumentada en PPgG1 y PPgG5. La disminución del pico a bajos volúmenes de retención se debe a que, a medida que la concentración de glicerol aumenta a partir de 0.6 %p/p, los cromatogramas que se obtienen corresponden al material soluble, que ha perdido por filtrado parte de la fracción de alto peso molecular. La detección de un pico de material lineal cada vez más alto es engañosa, y se debe simplemente a que se trata de cromatogramas normalizados.



**Figura 4.4.** Cromatogramas del PPg y los PPgGs en función del volumen de retención (curvas normalizadas con el área).

En la Figura 4.5 se muestran las distribuciones de las masas molares correspondientes a los cromatogramas de la Figura 4.4, obtenidas con la información de todos los detectores. Se puede observar que aún el material preparado con la menor dosis de glicerol, PPgG01, tiene una distribución de pesos moleculares más ancha que el PPg, producto de la presencia de una fracción de moléculas de mayor peso molecular. Con el incremento de la dosis de glicerol, la población a mayores pesos moleculares se hace más significativa, con la presencia cada vez más importante de macromoléculas de pesos moleculares por encima de  $10^6$  g/mol. Por otra parte, para dosis superiores a 0.6 %p/p de glicerol, sobre todo en el caso de PPgG1 y PPgG5, la curva de distribuciones de pesos moleculares se ve desplazada hacia la derecha como resultado del consumo de macromoléculas de pesos moleculares pequeños y medianos durante el procesamiento reactivo. Nuevamente, cabe recordar, que el proceso de filtrado ha eliminado una fracción de alto peso molecular que

resulta cada vez más significativa cuanto mayor es la dosis de glicerol, y que los cromatogramas mostrados han sido normalizados.



**Figura 4.5.** Distribuciones de pesos moleculares correspondientes al PPg y a los materiales modificados por mezclado reactivo usando glicerol (curvas normalizadas con el área)

A partir de los cromatogramas se calcularon los pesos moleculares promedio en número y peso que se listan en la Tabla 4.2. Ambos,  $M_n$  y  $M_w$  aumentan gradualmente con el incremento de la dosis de glicerol usada en la síntesis. Esta tendencia también se cumple en los materiales modificados con dosis superiores a 0.6 %p/p de glicerol aun cuando los valores de los pesos moleculares promedio corresponden sólo a las fracciones solubles. La polidispersión, sin embargo, aumenta notablemente sólo hasta el PPgG03, y luego disminuye. Este comportamiento de  $M_w/M_n$  sugiere que hay una concentración crítica entre 0.3 y 0.6%p/p de glicerol, luego de la cual la polidispersión decrece efecto seguramente por el efecto combinado del filtrado de la fracción insoluble de alto peso molecular y el consumo cada vez mayor de especies de bajo peso molecular.

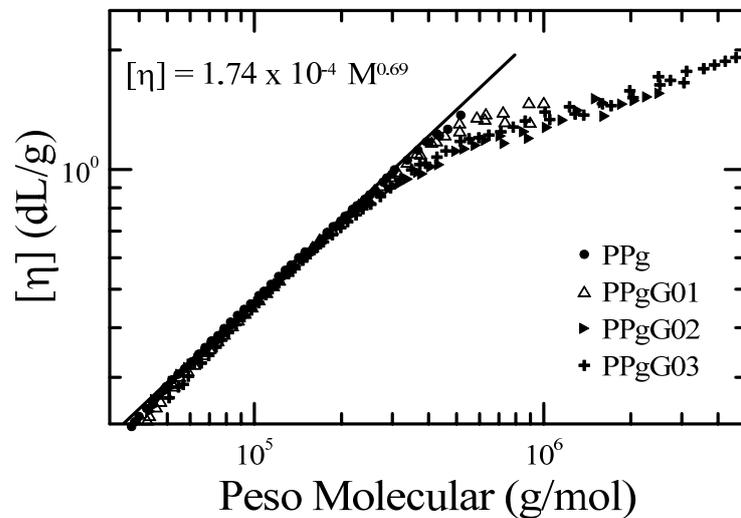
La mayor ventaja de utilizar la técnica SEC con triple detección, es la posibilidad de determinar la existencia de material ramificado. La combinación de la información proporcionada por los detectores de RI, LS e IV permite incluso estimar la concentración de RLs de las fracciones solubles que abandonan la columna del cromatógrafo.

La Figura 4.6 muestra los datos viscosidad intrínseca en función del peso molecular obtenidos para los materiales que no presentan una fracción detectable de gel, esto es, de PPg, PPgG01, PPgG02 y PPgG03. La línea recta que aparece en esta figura correspon-

de a la predicción de la relación de *Mark-Houwink*,  $[\eta] = KM^a$  ya comentada en el Capítulo 3 (ec. (3.12)). Esta relación se aplica para polímeros con moléculas de topología lineal, como el PPg. El ajuste de los datos correspondientes al PPg a la mencionada ecuación permitió determinar las constantes:

$$a = 0.69 \quad \text{y} \quad K = 1.74 \times 10^{-4} \quad \text{constantes de Mark-Houwink del PPg}$$

que resultan tener valores muy cercanos a las reportadas en la literatura para PP lineal [Scholte *et al.*, 1984; Langston *et al.*, 2007].

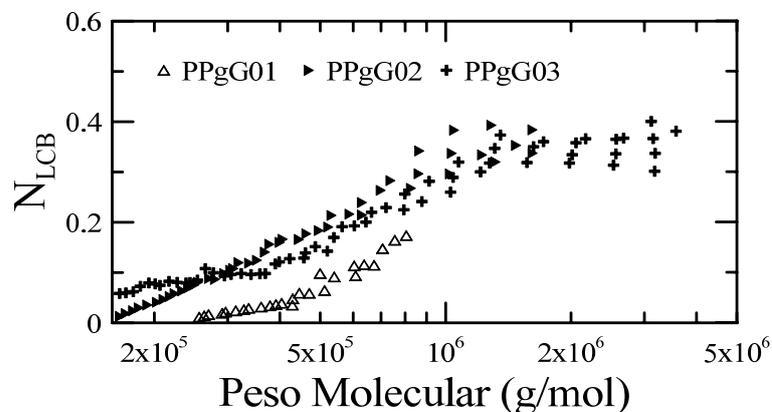


**Figura 4.6.** Viscosidad intrínseca en función del peso molecular. Datos del polímero precursor y de los PPgG menos modificados. La ecuación corresponde a la línea recta.

Los otros tres polímeros presentan valores de viscosidad intrínseca con desviación negativa respecto del comportamiento lineal para pesos moleculares superiores a aproximadamente 300,000 g/mol en PPgG01, y cercanos a 200,000 g/mol en los otros dos materiales. Esto confirma la presencia de estructuras moleculares en estos polímeros que, para un dado peso molecular, tienen menor volumen hidrodinámico que el material lineal, es decir, confirma la presencia de estructuras ramificadas en las fracciones de alto peso molecular [Langston *et al.*, 2007; Mabrouk *et al.*, 2009]. Esta desviación de  $[\eta]$  aumenta con el aumento de la dosis de glicerol. De hecho, en PPgG06 y los siguientes materiales, la desviación es en todo el rango de pesos moleculares de la figura (aunque distorsionadas por tratarse de las fracciones de alto peso molecular que, justamente, han sufrido pérdida de masa).

Como se comentara en el Capítulo 3, la aplicación de la teoría de Zimm y Stockmayer [Zimm y Stockmayer, 1949; Zimm y Kilb, 1959] combinada con la metodología de Lecachaux [Lecacheux *et al.*, 1982] permite determinar el número promedio de ramificaciones por macromolécula,  $m$ , y el correspondiente número promedio de ramificaciones por cada 1000 unidades monoméricas,  $N_{LCB}$  (ver ecs. 3.8 a 3.12). En el presente estudio se utilizó el modelo polidisperso para ramificaciones aleatorias con funcionalidad triple (ec. (3.11)), que aunque no corresponde estrictamente al tipo de ramificaciones que seguramente se generan en los PPgG, permite estimar cualitativa la concentración de ramas y comparar el avance y grado de ramificación con el incremento de la dosis de glicerol usada en el mezclado reactivo.

La Figura 4.7 muestra los resultados obtenidos para las distribuciones del parámetro  $N_{LCB}$  de los materiales PPgG01, PPgG02 y PPgG03 en función del peso molecular. Esta representación de los resultados permite confirmar el aumento en la densidad de ramificaciones que presentan las moléculas modificadas con el aumento del peso molecular y con la dosis de agente entrecruzante. Además, se puede concluir que la densidad de ramificaciones en la fracción de alto peso molecular del PPgG01 es de aproximadamente 0.1 ramas por cada 1000 unidades monoméricas (es decir, aproximadamente 0.1 ramas por cada molécula de peso molecular  $M_n$ ), mientras llega a ser de 0.4 ramas por cada 1000 unidades monoméricas en PPgG02 y PPgG03. Como se viera en el Capítulo 2, otros autores han estimado valores similares para PPr sintetizados por diferentes métodos. Por ejemplo, Lagendijk y colaboradores [2001] modificaron un PP usando diferentes PODIC y estimaron un promedio de hasta  $\sim 0.03$  ramificaciones cada 1000 carbonos en el material



**Figura 4.7.** Distribución de número de ramificaciones por cada 1000 unidades monoméricas en función del peso molecular para las tres concentraciones más bajas de glicerol.

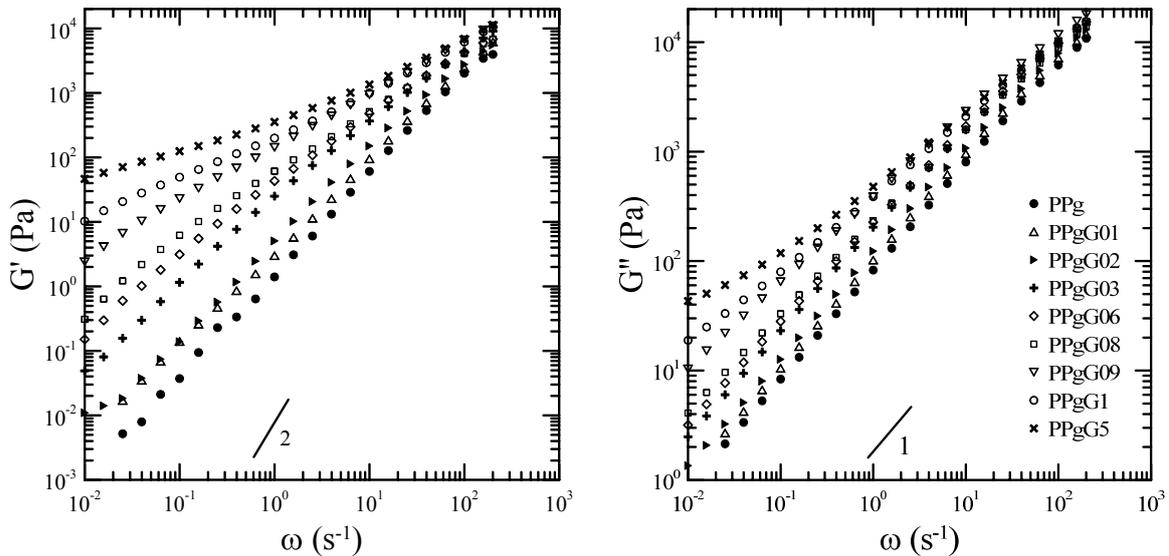
material de alto peso molecular del PP más modificado; y Tian *et al.* [2006b] prepararon PPrs por mezclado reactivo de PP lineal con PETA en presencia de DBPH, y estimaron (a partir de información reológica) la presencia un promedio de entre 0.0025 y 0.038 ramas cada 1000 carbonos con el aumento de la concentración de PETA. De igual manera, otros autores estimaron números similares en PPrs preparados por otras metodologías [Sugimoto *et al.*, 1999; Ye *et al.*, 2004; Langston *et al.*, 2007].

#### **4.4. Caracterización Viscoelástica Lineal**

Como se comentara en la Sección 3.2, el comportamiento reológico en el rango viscoelástico lineal de un polímero es muy sensible a cambios en su topología molecular y organización morfológica, por lo que el estudio comparativo de los módulos dinámicos de familias de polímeros es una técnica muy utilizada para confirmar la presencia de RLs. Las estructuras macromoleculares más complejas y/o de mayor peso molecular presentan procesos de relajación más lentos que aquellas más simples o de menor peso molecular, por lo que su presencia afecta el comportamiento en flujo especialmente a bajas velocidades de deformación.

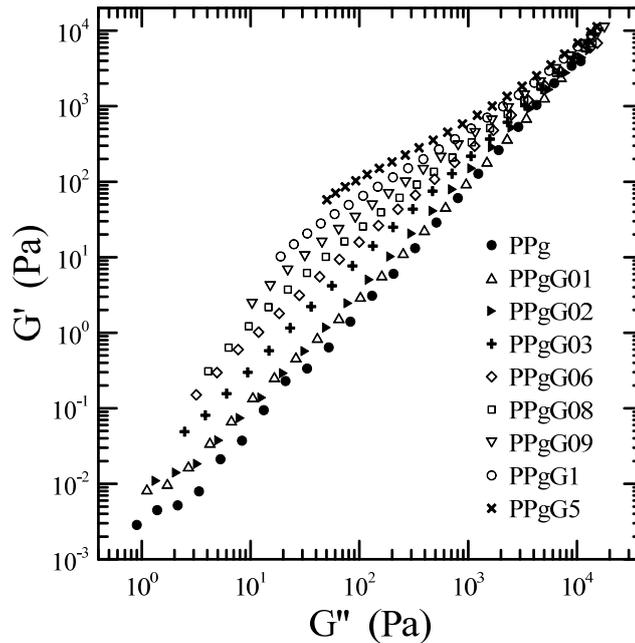
La Figura 4.8 presenta los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) del PPg y los materiales modificados con glicerol medidos a 180°C. El PPg tiene un comportamiento típico de un material lineal con una baja polidispersión que también se comentara en la Sección 3.3. Se observa que los módulos  $G'$  y  $G''$  tienen un comportamiento cercano a  $\omega^2$  y  $\omega$ , respectivamente, en la región terminal de bajas frecuencias, donde la respuesta del material se asocia a los procesos más lentos de relajación debidos a los movimientos reptantes de las moléculas completas [Graessley, 2008]. Con el incremento de la dosis de glicerol ambos módulos aumentan siendo más evidente el efecto sobre  $G'$  y a bajas frecuencias. A altas frecuencias, todos los materiales tienden a un comportamiento reológico similar debido a que, cuanto mayor es la frecuencia, más rápidos son los procesos de relajación que dominan el flujo en esas condiciones, y procesos más rápidos corresponden a estructuras moleculares más pequeñas (moléculas chicas, segmentos de moléculas, etc.), los que son similares en todas las topologías estructurales presentes en estos materiales. A bajas frecuencias, sin embargo, se produce un aumento muy marcado de los módulos dinámicos con el aumento de la concentración de glicerol. Este aumento es más importante en el módulo elástico, por lo que el ángulo de desfase,  $\delta = \tan^{-1}(G''/G')$ , disminuye con el aumento de la dosis del agente entrecruzante. Esto confirma la existencia de estructuras mo-

leculares más complejas y/o de organizaciones moleculares con tiempos de relajación grandes, cuya proporción y/o complejidad aumentan con la concentración del agente entrecruzante. Es más, los materiales modificados con las dosis más grandes presentan comportamiento tipo-gel.



**Figura 4.8.** Módulo elástico (izq) y viscoso (der) del PPg y los polímeros modificados con glicerol en función de la frecuencia a 180°C

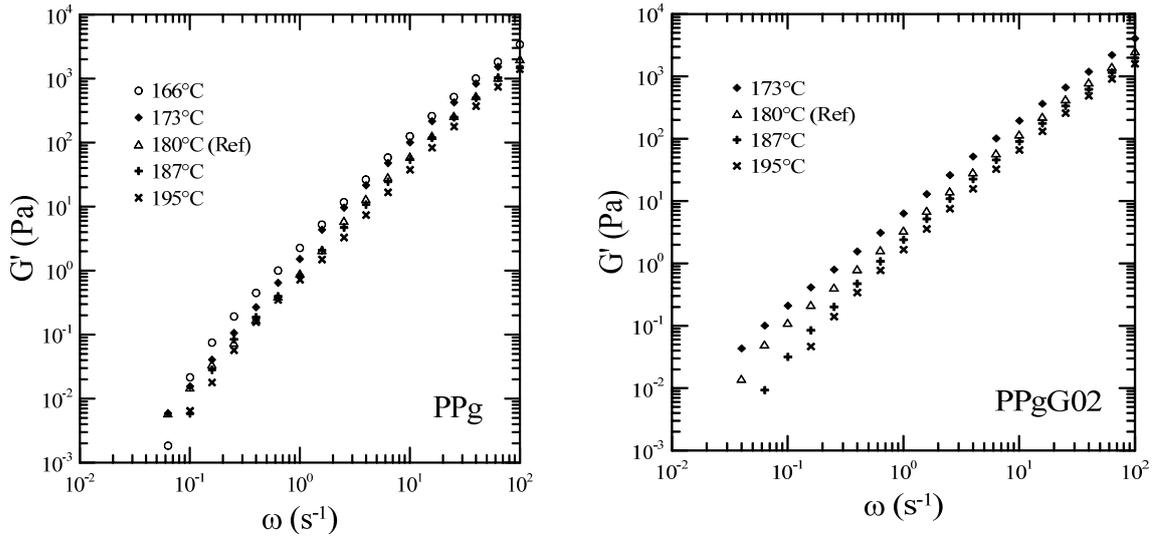
Los datos dinámicos de la Figura 4.8 se vuelven a presentar en la Figura 4.9 en una representación del módulo elástico en función del módulo viscoso. Esta manera de presentar los datos enfatiza los comentarios anteriores. La representación de  $\log G'$  en función de  $\log G''$ , conocida como *diagrama de Han* [Han, 2007], resulta en curvas de datos que dependen de las características moleculares y la estructura química del fluido. Los módulos de los polímeros homogéneos simples de baja polidispersión caen sobre una recta. El alejamiento de los datos de un material polimérico respecto de este comportamiento lineal señala un aumento en la polidispersión y/o en el grado de ramificaciones [Ye *et al.*, 2004; Tian *et al.*, 2006b; Han, 2007; Li *et al.*, 2009; Su *et al.*, 2009]. Como se puede observar, los datos de la Figura 4.9 se desvían significativamente de la recta formada por los datos del PPg (para los cuales  $\log G' = -6.72 + 1.62 \log G''$ ) y esa desviación aumenta con la concentración de glicerol. Esto indica que en estos materiales aparecen mecanismos con tiempos de relajación grandes y que la complejidad estructural aumenta con la concentración de agente.



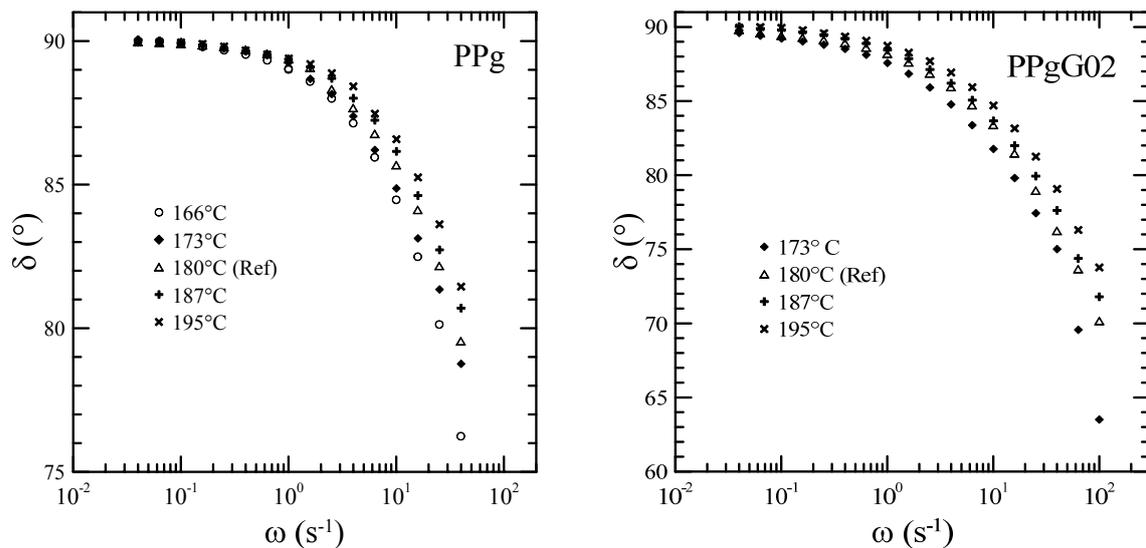
**Figura 4.9.** Representación de Han de los datos de la Figura 4.8.

Para analizar el comportamiento termo-reológico de estos polímeros se midieron los módulos dinámicos del PPg y el PPgG02 a temperaturas entre 173 y 195°C. El PPgG02 fue seleccionado como material representativo de los PPrs que no presenta evidencia de gel. Las Figuras 4.10 y 4.11 presentan el módulo elástico y el ángulo de desfase, respectivamente, de ambos polímeros en función de la frecuencia medidos a las distintas temperaturas. Como se puede observar las curvas de  $G'$  y  $\delta$  del PPg tienen formas similares (dentro del error experimental a bajas frecuencias dada las bajas señales). Eso significa que la temperatura afecta a la movilidad de las distintas estructuras moleculares presentes en el PPg de la misma manera. Es decir, un único factor de corrimiento tiempo-temperatura,  $a_T$ , permitiría trasladar los datos medidos a una  $T$  hasta superposición con los obtenidos a otra. La Figura 4.12 muestra la curva maestra de  $\delta$  del PPg obtenida a una temperatura de referencia de 180°C por superposición de los datos de la Figura 4.11. Se deduce entonces, que el PPg tiene un comportamiento termo-reológicamente simple (TRS), al menos en el rango de frecuencias y temperaturas considerado. La Tabla 4.3 lista los valores de los factores  $a_T$  usados para generar esta figura. El ajuste de esos valores al modelo de Arrhenius (ec. (3.25)) permite calcular la energía de activación de flujo del PPg, la cual resulta en:

$$E_a(\text{PPg}) = 43.8 \text{ kJ/mol} \quad (4.2)$$



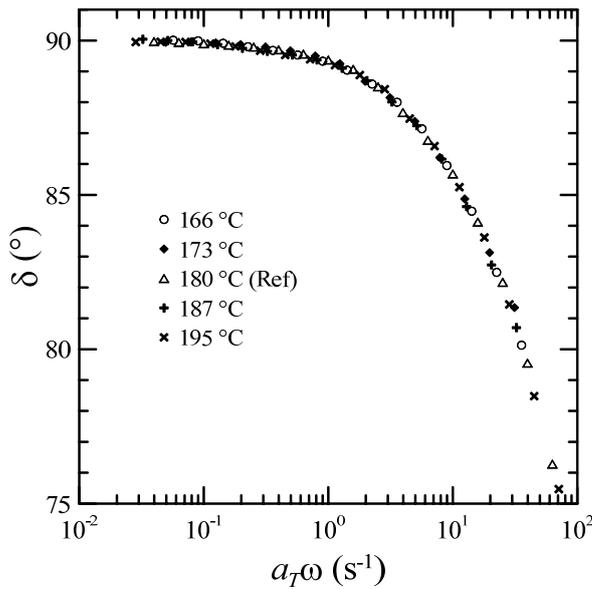
**Figura 4.10.** Módulo elástico del PPg y el PPgG02 en función de la frecuencia a distintas temperaturas.



**Figura 4.11.** Angulo de desfase del PPg y el PPgG02 en función de la frecuencia a distintas temperaturas.

Este valor es muy cercano al reportado en la literatura para el iPP que generalmente está entre 35 y 42 kJ/mol [Eckstein *et al.*, 1998; Gahleitner, 2001; Galgali *et al.*, 2001; Paavola *et al.*, 2004; Langston *et al.*, 2007], aunque también se han informado valores de hasta 49 kJ/mol [Paavola *et al.*, 2004; Pivokonsky *et al.*, 2009].

En el caso del PPgG02, el intento de desplazamiento horizontal de las curvas de  $\delta(\omega)$  no produce una curva maestra. Esto señala un comportamiento termo-reológica-



**Tabla 4.3.** Factores de corrimiento usados en la Figura 4.12

$T$ (°C)	$a_T$
166	1.42
173	1.24
180	1
187	0.81
195	0.71

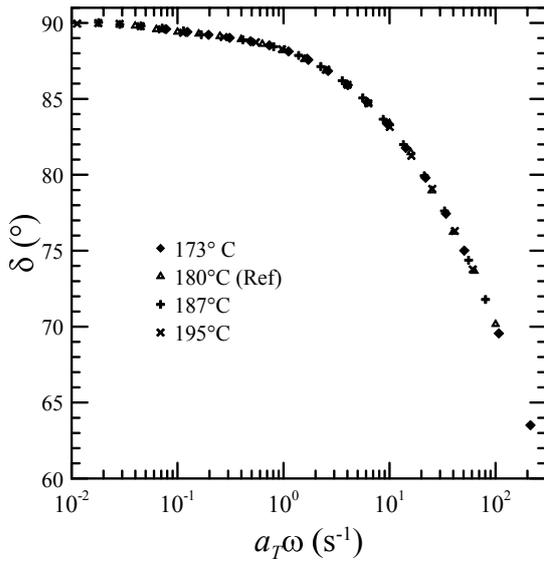
**Figura 4.12.** Curva maestra del ángulo de desfase del PPr a 180°C.

mente complejo (TRC) en este polímero. Las moléculas de topología ramificada presentan generalmente mayor energía de activación que las equivalentes lineales debido a las restricciones impuestas por los puntos de ramificación en su dinámica de relajación y a la participación de las ramas en entrecruzamientos físicos que, a la vez, disminuyen el volumen hidrodinámico de la cadena de polímero [Wood-Adams y Costeux, 2001; Villar *et al.*, 2001; Rätzsch *et al.*, 2002; Ye *et al.*, 2004; Langston *et al.*, 2007; Keßner y Münstedt, 2010]. Por ello, y como se comentara en el Capítulo 3, los polímeros ramificados usualmente son TRCs, ya que la dependencia más marcada con la temperatura del movimiento de las moléculas más complejas afecta al comportamiento a bajas velocidades de deformación (tiempos de relajación grandes con  $E_a$  grande) mientras que las estructuras moleculares de pequeña escala (moléculas pequeñas y/o segmentos de moléculas) cuya dinámica afecta al comportamiento a altas frecuencias, siguen teniendo la dependencia que tiene en el sistema lineal equivalente (tiempos de relajación menores con  $E_a$  menor e igual a la del polímero lineal). Es más, este argumento justifica la existencia de una distribución de energías de activación en un sistema en el que se espera que existan distribuciones de topologías moleculares.

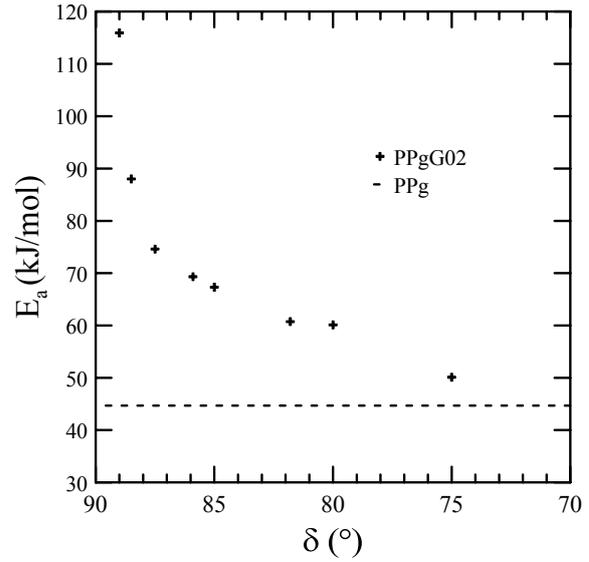
Este es el caso del PPrG02, donde se observa que, para generar una curva maestra de los módulos dinámicos o el ángulo de desfase, es necesario utilizar diferentes factores de corrimiento en diferentes rangos de frecuencias de un mismo conjunto de datos, o, lo que es equivalente, usar diferentes valores de  $E_a$  para distintos procesos de relajación.

La metodología de trabajo que se eligió para este análisis es la utilizada previamente por Keßner y Münstedt [2010]. Esta consiste en calcular el factor  $a_T$  que se necesita aplicar a cada dato de  $\delta$  de cada curva para superponerlo, por corrimiento horizontal, con la curva de datos a 180°C, y luego calcular la energía de activación para cada conjunto de factores de corrimiento tiempo-temperatura correspondientes a un mismo ángulo de desfasaje, es decir, calcular  $E_a$  en función del ángulo  $\delta$ . Cabe señalar que, Keßner y Münstedt analizaron tanto PE lineales como ramificados y mezclas de ambos, y que cuando analizaron las mezclas también encontraron una distribución de valores de  $E_a$  que iban desde la del material ramificado hasta la del lineal para diferentes  $\delta$ . Para ángulos de desfasaje grandes (bajas frecuencias) los valores de  $E_a$  eran cercanos a los del material ramificado y para  $\delta$  más chicos (altas frecuencias) a los del material lineal, asociando las  $E_a$  mayores a los procesos de relajación lentos y las menores a los procesos rápidos.

La aplicación del método descrito a los datos de la Figura 4.11 de  $\delta$  del PPgG02 permitió generar la curva maestra del ángulo de desfasaje a 180°C que se muestra en la Figura 4.13. La Tabla 4.4 lista los valores de los factores  $a_T$  utilizados para generar esta curva, presentados agrupados por ángulo de desfasaje. Como se puede observar, la dependencia de los  $a_T$  con la temperatura disminuye a medida que el ángulo de desfasaje es menor. El ajuste de los datos de  $a_T(T)$  al modelo de Arrhenius permitió calcular las  $E_a$  que se listan en la misma Tabla 4.4 y que se presentan en la Figura 4.14. Como se puede ver, la energía de activación se acerca a la del PPg lineal a  $\delta$  pequeños, donde dominan los procesos e relajación rápidos de las moléculas pequeñas y segmentos de moléculas, y crece marcadamente hacia la región terminal ( $\delta \rightarrow 90^\circ$ ). El incremento del valor de  $E_a$  está asociado al tiempo de relajación en la región terminal, y constituye una evidencia de la existencia de macromoléculas ramificadas. Como se comentara en la Sección 3.3, otros autores han calculado  $E_a$  para la región terminal de PP ramificados por distintos mecanismos, encontrando que la energía de activación asociada a la dinámica de PPr en la región terminal es prácticamente el doble de la de los polímeros precursores, generalmente cercana a 60 kJ/mol [Sugimoto *et al.*, 1999; Rätzsch *et al.*, 2002; Ye *et al.*, 2004; Nam *et al.*, 2005; Langston *et al.*, 2007]. En particular, Paavola y colaboradores [2004] midieron energías de activación de flujo de 68 y 100 kJ/mol en los dos PPrs que sintetizaron por copolimerizaron de propileno con dos concentraciones de 1,9-decadieno usando un catalizador heterogéneo.



**Figura 4.13.** Curva maestra del ángulo de desfase del material modificado con 0.2 %p/p de glicerol, obtenida usando los factores de corrimiento tiempo-temperatura de la Tabla 4.4.



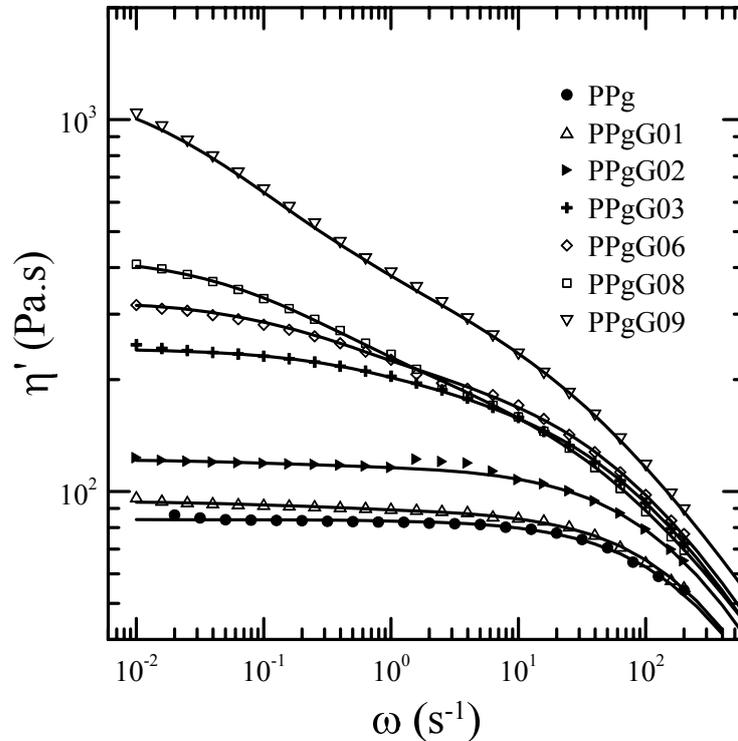
**Figura 4.14.** Energía de activación del PPgG02 en función del ángulo de desfase.

**Tabla 4.4.** Factores de corrimiento tiempo-temperatura y energías de activación del PPgG02 en función del ángulo de desfase ( $T_0 = 180^\circ\text{C}$ )

	$\delta=89^\circ$	$\delta=88.5^\circ$	$\delta=87.5^\circ$	$\delta=85.9^\circ$	$\delta=85^\circ$	$\delta=81.8^\circ$	$\delta=80^\circ$	$\delta=75^\circ$
<b>T (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b><math>a_T</math></b>							
<b>173</b>	1.95	1.83	1.69	1.60	1.55	1.42	1.38	1.27
<b>180</b>	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
<b>187</b>	0.57	0.77	0.88	0.89	0.88	0.85	0.84	0.87
<b>195</b>	0.46	0.58	0.62	0.63	0.63	0.64	0.63	0.66
	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>							
	<b>116</b>	<b>88.0</b>	<b>74.6</b>	<b>69.3</b>	<b>67.3</b>	<b>60.7</b>	<b>60.1</b>	<b>50.1</b>

Otro parámetro frecuentemente analizado es la viscosidad dinámica,  $\eta'(\omega)$ . Esta forma de presentar el módulo viscoso (ver ec. (3.20)) se utiliza porque destaca las variaciones que pueda sufrir este módulo (ya que los datos de  $\eta'$  cubren menos décadas que los de  $G''$ ) y, sobre todo, por la similitud que este parámetro tiene con la viscosidad de corte en los polímeros homogéneos simples [Dealy y Wang, 2013]. La Figura 4.15 muestra la viscosidad dinámica a  $180^\circ\text{C}$  de los polímeros modificados con hasta 0.9 %p/p de glicerol, siendo equivalentes a los datos presentados en la Figura 4.8. Los datos de PPgG1 y

PPgG5 no se incluyen porque no fueron usados en el modelado por tener un alto ‘yield stress’ (a altas frecuencias, los datos de  $\eta'$  aumentan monótonamente con la frecuencia a medida que ésta disminuye).



**Figura 4.15.** Viscosidad dinámica en función de la frecuencia a 180°C

La viscosidad dinámica de PPg, PPgG01 y PPgG02 tiene el comportamiento típico de materiales lineales o levemente ramificados. Este comportamiento se divide en dos regiones bien diferenciadas, una región de viscosidad constante ( $\eta_0$ ) a bajas frecuencias, que en este caso se presenta en una parte importante del rango de frecuencias cubierto en los ensayos, y una región *shear thinning*, o de la ley de la potencia, a mayores frecuencias. Equivalentemente a lo que se observara en  $G''$ ,  $\eta'$  aumenta con el incremento de la dosis de glicerol, especialmente a bajas frecuencias. Además, se observa que la transición de la zona Newtoniana a bajas  $\omega$  a la zona de la ley de la potencia ocurre cada vez a menores frecuencias, llegando a quedar fuera del rango de mediciones experimentales. Este comportamiento es atribuido a la existencia estructuras ramificadas y a los micro-geles y a su influencia en los procesos de relajación como ya se comentara en la descripción de los módulos dinámicos [Sugimoto *et al.*, 1999; Ye *et al.*, 2004; Nam *et al.*, 2005; Tian *et al.*, 2006b; Langston *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2009; Mabrouk *et al.*, 2009; Su y Huang, 2009].

Sin embargo, hay un comportamiento interesante que puede ser detectado cuando los datos dinámicos son presentados de esta forma. Con el incremento de la concentración de glicerol aparece un punto de inflexión en los datos que se hace cada vez más notorio con el incremento de la concentración de entrecruzante. Un comportamiento similar fue registrado por Nam y colaboradores [2005] en los datos de  $\eta^*(\omega)$  de PPs modificados por extrusión reactiva, aunque no fue discutido. Esta respuesta de los materiales modificados se debe seguramente a la existencia de dos poblaciones de diferentes estructuras moleculares, con tiempos de relajación lo suficientemente distintos como para generar el punto de inflexión en los datos. Por este motivo, y con el objeto de cuantificar los tiempos de relajación dominantes en ambas poblaciones de moléculas, se decidió realizar el ajuste de los datos de  $\eta'(\omega)$  con el modelo de Cross (ec. (3.26)) adaptado a datos dinámicos y a dos modos de relajación, esto es,

$$\eta'(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_A}{1 + (\lambda_A \omega)^{n_A}} + \frac{\eta_B}{1 + (\lambda_B \omega)^{n_B}} \quad (4.3)$$

donde los subíndices *A* y *B* hacen referencia a 'altas' y 'bajas' frecuencias respectivamente, y a su vez  $\eta_i$ ,  $\lambda_i$  y  $n_i$  corresponden a la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula, tiempo de relajación característico e índice tipo ley de potencia de cada modo respectivamente. Los parámetros estimados del ajuste de los datos de la Figura 4.15 a la ec. (4.3) se listan en la Tabla 4.5, y la Figura 4.15 incluye las predicciones del modelo en forma de curvas llenas.

Como se puede observar, los datos de PPg son adecuadamente modelados por el modelo de Cross utilizando un único tiempo de relajación, mientras que los datos de viscosidad de los demás materiales son descritos utilizando dos modos de relajación. El modo correspondiente al pequeño tiempo de relajación representa los datos a alta frecuencia y puede ser asociado a la población de PPg y a estructuras simples. El segundo modo, el cual corresponde a tiempos de relajación grandes, afecta la región de baja frecuencia y puede ser asociado a las fracciones de altos pesos moleculares y estructuras ramificadas y complejas. De los resultados obtenidos se puede observar que los tiempos de relajación del material simple,  $\lambda_A$ , son pequeños y se incrementan leve y gradualmente con el aumento de la dosis de glicerol, mientras que los tiempos de relajación que corresponden a las nuevas estructuras ramificadas y de alto peso molecular,  $\lambda_B$ , superan a los  $\lambda_A$  en por lo menos dos órdenes de magnitud y aumentan rápidamente con la concentración del agente.

Además, se puede ver que al incrementarse la concentración de glicerol, el primer modo pierde importancia gradualmente cuando se compara con el nuevo modo ( $\eta_A/\eta_B$  disminuye).

**Tabla 4.5.** Constantes del modelo de Cross de dos modos usadas en el ajuste de los datos de la Figura 4.15

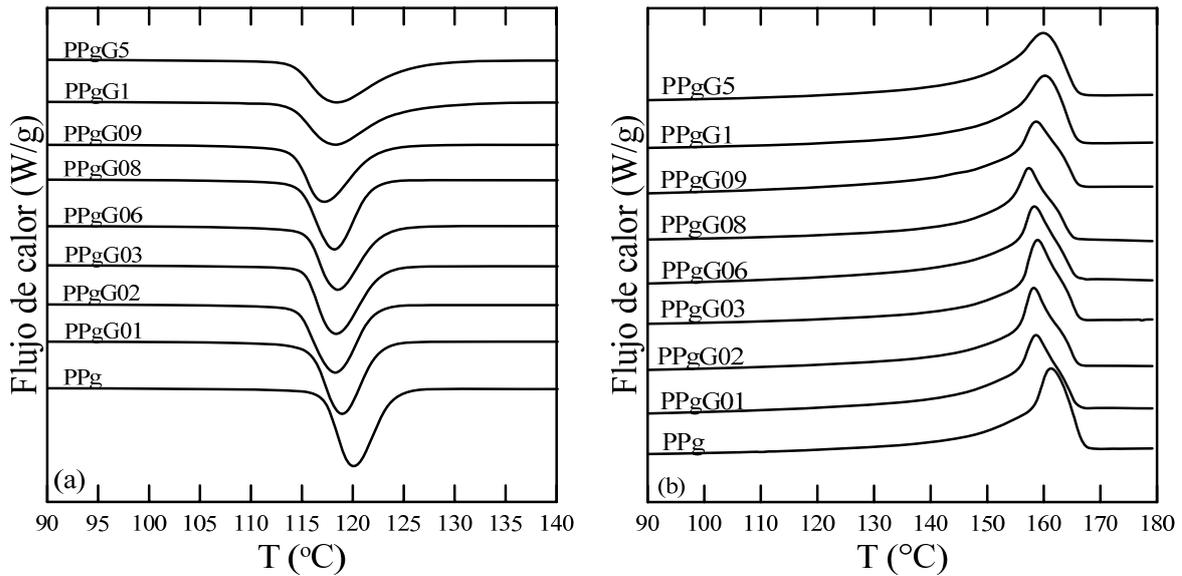
	PPg	PPgG01	PPgG02	PPgG03	PPgG06	PPgG08	PPgG09
$\eta_A$ (Pa.s)	84	89	117	184	205	200	350
$\lambda_A$ (s)	0.0026	0.0028	0.0038	0.01	0.012	0.016	0.04
$n_A$	~0.8	0.8	0.75	0.64	0.62	0.56	0.54
$\eta_B$ (Pa.s)	-	5	5	58	120	230	930
$\lambda_B$ (s)	-	~1	~1	1.1	3.5	6	28
$n_B$	-	(0.8)	(0.8)	0.8	0.8	0.75	0.7
$\eta_A/\eta_B$	-	18	23	3.2	1.7	0.87	0.38
$\lambda_B/\lambda_A$	-	-	-	110	290	375	700
$\eta_0$ (Pa.s)	84	94	122	242	325	430	1280

Cabe mencionar que, usando dinámica molecular, Tian y colaboradores [2006b] estimaron valores de los cocientes de tiempo de relajación de moléculas de PPr obtenidos por mezclado reactivo con 0.6 a 4.0 %p/p de PETA a 180°C y de su contraparte lineal (ver Sección 2.2). Aunque los materiales que ellos usaron son de peso molecular bastante mayor que los de nuestro trabajo, ellos obtuvieron valores de  $\lambda_{PPr}/\lambda_{PP}$  que varían entre 6.5 y 80 al aumentar la concentración de agente entrecruzante.

#### **4.5. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido**

Es sabido que las propiedades finales de los polímeros semicristalinos son afectadas en gran medida por la morfología que se genera durante su procesamiento. En ese sentido, la velocidad de enfriamiento desde el estado fundido al semicristalino es un factor importante en determinar esa morfología final. Es por ello que conocer el comportamiento térmico de los polímeros, sobre todo en cristalización, es parte importante de un estudio integral de un sistema polimérico. En esta sección se analiza el comportamiento en cristalización no isotérmico de los materiales usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) porque es un proceso análogo al que se somete comúnmente a los polímeros durante el procesamiento industrial. También se incluye el comportamiento térmico durante el calentamiento hasta la fusión de los materiales.

La Figura 4.16 contiene los termogramas de fusión y cristalización del PPg y los PPgGs, obtenidos a velocidad de 10°C/min según el procedimiento descrito en el Capítulo 3. Así mismo, en la Tabla 4.6 se listan los parámetros calculados a partir de estos termogramas, esto es, la temperatura de fusión ( $T_f$ ), la temperatura de inicio de cristalización ( $T_{c,onset}$ ), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), la entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) y la entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ).



**Figura 4.16.** Termogramas de cristalización (a) y de fusión (b) del PPg y los polímeros modificados usando glicerol, obtenidos a 10°C/min

**Tabla 4.6.** Propiedades térmicas del PPg y los polímeros modificados utilizando glicerol como agente entrecruzante

	$T_f$ (°C)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$t_{1/2}$ (min)
<b>PPg</b>	161	125	120	105	101	0.50
<b>PPgG01</b>	159	124	119	104	96.0	0.48
<b>PPgG02</b>	158	123	118	103	95.9	0.48
<b>PPgG03</b>	159	124	118	102	97.1	0.55
<b>PPgG06</b>	158	125	119	106	93.1	0.58
<b>PPgG08</b>	157	123	118	104	93.2	0.44
<b>PPgG09</b>	159	125	117	101	93.1	0.71
<b>PPgG1</b>	160	132	118	101	95.4	1.26
<b>PPgG5</b>	160	131	119	101	94.7	1.21

Los resultados señalan que todos los materiales presentan valores semejantes de  $T_f$  y que existe una muy leve disminución de  $\Delta H_f$  con el aumento de la dosis de glicerol, por lo que todos los polímeros estarían presentando procesos de fusión muy similares. Esto está en concordancia con lo reportado en la literatura de PP con RLs, que sugiere que la presencia de ramificaciones largas no afecta significativamente la fusión del PP [Nam *et al.*, 2005; Krause *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2009; Su y Huang, 2009].

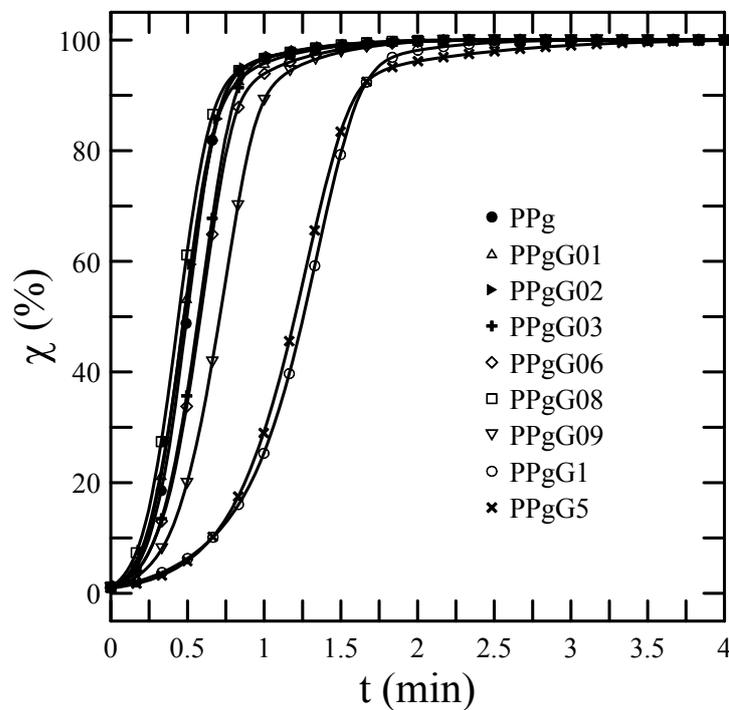
En cuanto al proceso de cristalización, la presencia de ramificaciones parece tener un efecto un poco más importante, aunque tampoco parece existir dependencia con el grado de modificación del polímero. La temperatura de cristalización cambia poco ante la presencia de material ramificado, siendo aproximadamente 2°C menor a la del PPg, mientras que la entalpía de cristalización es la que muestra un cambio mayor, siendo alrededor de 6 J/g menor a la del PPg. Tampoco hay un cambio significativo en el valor de  $T_{c,onset}$ , excepto en el caso de los dos materiales con mayor grado de modificación, PPgG1 y PPgG5.  $T_{c,onset}$  es la temperatura de inicio de cristalización, definida en este caso como la temperatura donde se logra el 1% de la cristalización total. Los cambios, aunque pequeños en  $T_c$  y  $T_{c,onset}$  muestran, sin embargo, que el incremento de la dosis de glicerol, y por lo tanto el grado de ramificación, aumenta leve pero gradualmente la amplitud térmica del proceso de cristalización ( $T_{c,onset}-T_c$ ) con el aumento de la dosis de glicerol. Esto indica una disminución en la velocidad de cristalización que se debe seguramente al efecto del aumento del peso molecular y la presencia de ramificaciones, que limitan el desarrollo de la cristalinidad.

La mayoría de los trabajos reportados en la literatura que estudian la influencia de las RLs en el proceso de cristalización en PP han encontrado que  $T_c$  se incrementa con respecto al PP lineal y aumenta gradualmente con el grado de ramificación [Graebing, 2002; Nam *et al.*, 2005; Krause *et al.*, 2006; Tian *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2009; Su y Huang, 2009]. Estos autores asocian este comportamiento con el efecto nucleante de las ramificaciones largas. Cabe señalar que en el caso del PPg, los GA actúan como agentes nucleantes, produciendo un incremento de 7 a 10°C en la  $T_c$  con respecto a la del PP lineal equivalente [Seo *et al.*, 2000]. Por lo tanto, cuando el PPg es modificado por mezclado reactivo ocurren dos cambios que tienen efectos opuestos en el proceso de cristalización, esto es, el consumo de los GA y la generación de RLs. La desaparición de GA debería producir un descenso en  $T_c$  mientras que la generación de ramificaciones debería aumentar este parámetro, ya que en el primer caso hay reducción de centros nucleantes y en el segundo, au-

mento. Aunque el cambio del peso molecular es otro factor que debe ser tenido en cuenta en este análisis, los factores analizados justifican la discreta reducción de la temperatura de cristalización del PPg observada en este trabajo.

Para evaluar la influencia de las ramificaciones de los PPgGs en la cinética del proceso de cristalización no isotérmico, se analizó la evolución de la entalpía parcial de cristalización en función del tiempo. Esta entalpía se obtiene por integración acumulativa de los termogramas de cristalización de la Figura 4.16(a). Estos datos, divididos por la entalpía de cristalización total,  $\Delta H_c$ , definen la ‘cristalinidad relativa’,  $\chi$ , como una función de la temperatura (o del tiempo). La Figura 4.17 muestra las curvas de  $\chi(t)$  de cada uno de los materiales, donde el tiempo,  $t$ , se obtiene a partir de las temperaturas medidas y la velocidad de enfriamiento,  $\phi$ , aplicada, esto es:

$$t = \frac{T_{c,onset} - T}{\phi} \quad (4.4)$$



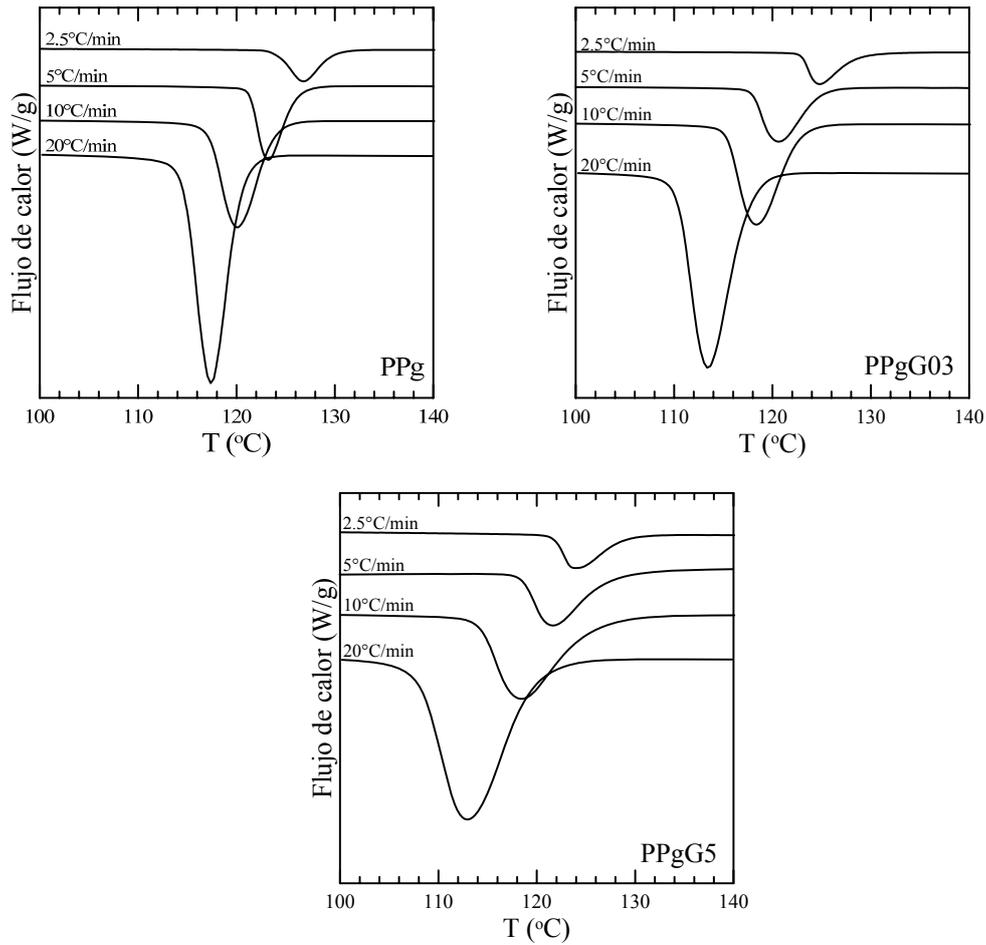
**Figura 4.17.** Cristalinidad relativa del PPg y los PPgGs en función del tiempo, correspondientes a ensayos realizados a 10°C/min.

La forma de 'S' de las curvas de la Figura 4.17 revela la existencia de una etapa de nucleación seguida de la etapa de crecimiento del cristal [Lang *et al.*, 1995]. PPgG09, PPgG1 y PPgG5 son los materiales que presentan un rango más grande de temperaturas de cristalización y, consecuentemente, menores velocidades de cristalización.

A partir de las curvas de la Figura 4.17 se puede calcular el tiempo medio de cristalización,  $t_{1/2}$ , que es tiempo al cual un material ha alcanzado el 50% de su cristalización ( $\chi=0.5$ ). El valor de este parámetro se incluye en la Tabla 4.6. Se puede observar que los valores de  $t_{1/2}$  de los materiales preparados con dosis hasta 0.9 %p/p de glicerol son similares al del PPg, mientras que los de PPgG1 y PPgG5 son más del doble. El incremento en el peso y la complejidad molecular dificultan el proceso de cristalización y justifican el incremento de  $t_{1/2}$ .

El estudio de la cristalización se completó usando diversas velocidades de enfriamiento en la cristalización del PPg y dos materiales ramificados, uno con bajo grado de modificación, el PPgG03, y otro con alto grado de modificación, el PPgG5. Se utilizaron cuatro velocidades de cristalización, 2.5, 5, 10 y 20 °C/min, y el mismo pretratamiento térmico ya descrito para los demás ensayos. La Figura 4.18 presenta los termogramas correspondientes para las condiciones y materiales antes mencionados. La Tabla 4.7 lista los parámetros calculados a partir de estas curvas. A cada velocidad de enfriamiento, el comportamiento térmico es equivalente al ya observado y comentado para 10°/min. Esto es, hay una disminución de la  $T_c$  y del  $\Delta H_c$ , un aumento en el rango de temperatura de cristalización, y un aumento en  $t_{1/2}$  a medida que el grado de ramificación aumenta. Esto indica un proceso de cristalización cada vez más lento cuanto mayor es la dosis de glicerol usada.

Por otra parte, y como es de esperar, la temperatura y la entalpía de cristalización disminuyen con el incremento de la velocidad de enfriamiento, para un dado material. En los tres materiales se aprecia una caída de  $\sim 10^\circ\text{C}$  en el valor de  $T_c$  (y en el de  $T_{c,\text{onset}}$ ), una reducción de  $\sim 8 \text{ J/g}$  en el de  $\Delta H_c$ , y una disminución de 10 veces en el valor de  $t_{1/2}$ , al aumentar la velocidad de enfriamiento de 2.5 a 20°C/min. Este fenómeno es típicamente observado en cristalización de polímeros y se debe a que, cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, la formación de los núcleos cristalinos ocurren cada vez a menor temperatura acompañados de un aumento en la velocidad de cristalización.



**Figura 4.18.** Termogramas de cristalización obtenidos a diferentes velocidades de enfriamiento.

**Tabla 4.7.** Propiedades térmicas del PPg, PPgG03 y PPgG5 obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento

Muestra	$\phi$ (°C/min)	$T_c$ (°C)	$T_{c,onset}$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>PPg</b>	2.5	127	132	2.0	103
	5	123	128	0.8	99.6
	10	120	125	0.5	101
	20	117	122	0.2	95.1
<b>PPgG03</b>	2.5	125	134	3.3	101
	5	121	126	1.1	95.3
	10	118	124	0.6	97.1
	20	113	119	0.3	95.3
<b>PPgG5</b>	2.5	124	132	3.1	100
	5	122	132	2.0	94.2
	10	119	131	1.2	94.7
	20	113	124	0.5	91.9

El análisis de la cinética de cristalización no isotérmica es usualmente estudiado en base a modelos. Por ejemplo, el modelo desarrollado por Liu y colaboradores combinando las formulaciones de Avrami y Ozawa [Liu *et al.*, 1997, Tian *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2012] ] plantea:

$$\ln(\phi) = \ln(F(T)) - \alpha \ln(t) \quad (4.5)$$

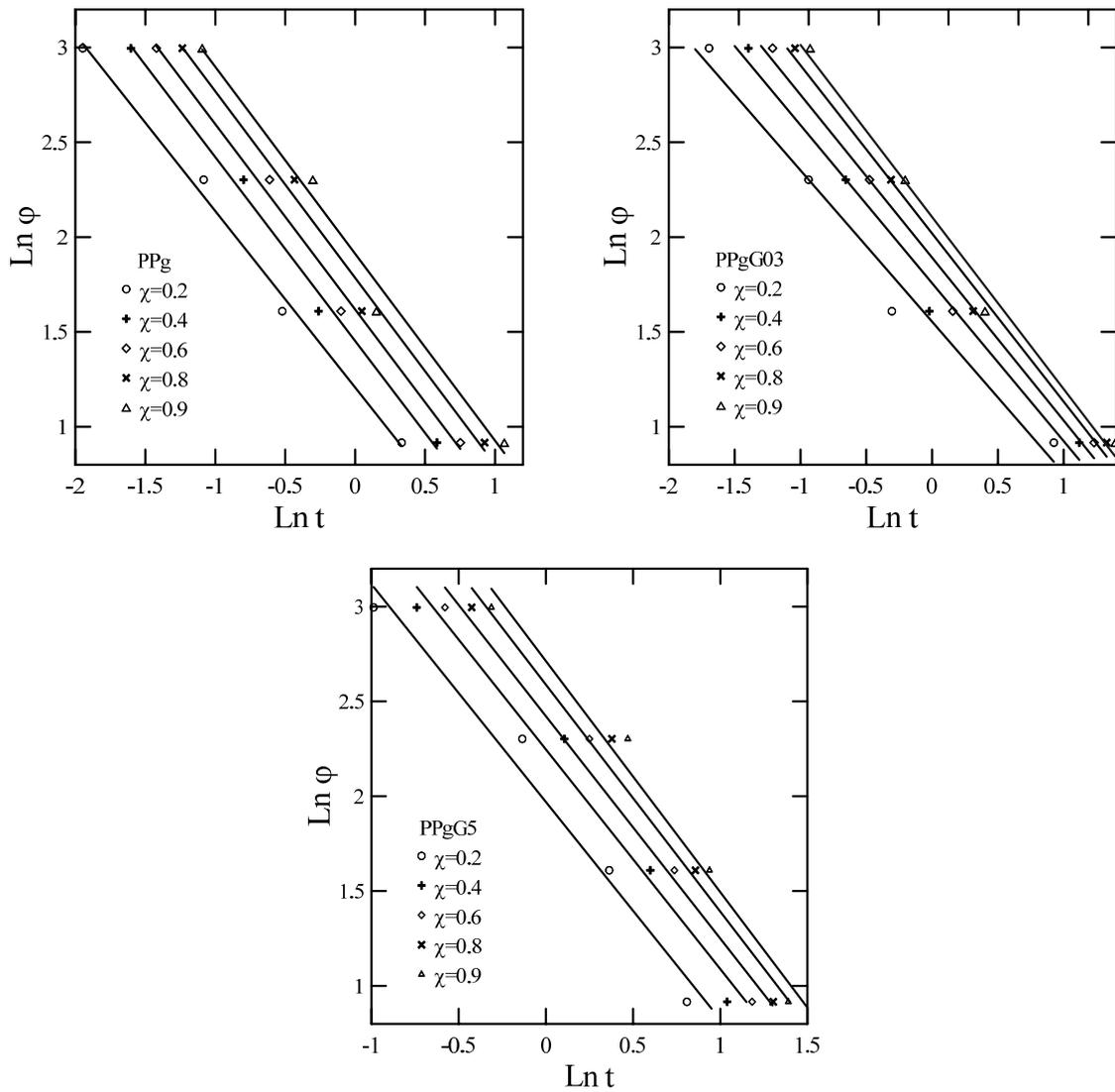
donde  $F(T)$  es la velocidad de enfriamiento que se debe aplicar para lograr una dada cristalinidad relativa en un tiempo de cristalización igual a 1, y  $\alpha$  es una relación de constantes.

De acuerdo a la ec. (4.5), al representar el  $\ln(\phi)$  en función de  $\ln(t)$  para una cristalinidad relativa específica, se debería obtener una relación lineal entre ambas variables, y los parámetros  $F(T)$  y  $\alpha$  se pueden determinar de la intercepción a la ordenada al origen y la pendiente de la línea recta, respectivamente.

La Figura 4.19 muestra los valores de  $\ln(\phi)$  en función de  $\ln(t)$  para PPgG, PPgG03 y PPgG5. Como se puede observar en todos los casos los datos quedan razonablemente bien ajustados por una línea recta. La Tabla 4.8 lista los coeficientes que resultan del ajuste de los datos de la Figura 4.19. En cada material,  $F(T)$  se incrementa con el aumento de la cristalinidad relativa, y  $\alpha$  es prácticamente constante. Un mayor valor de  $F(T)$  indica que se requiere una mayor velocidad de enfriamiento para un tiempo unitario de cristalización, sugiriendo una mayor dificultad en el proceso de cristalización [Tian *et al.*, 2007]. Para un mismo  $\chi$ ,  $F(T)$  aumenta con el incremento del nivel de modificación ( $F_{PPg} < F_{PPgG03} < F_{PPgG5}$ ), confirmando que la presencia de RLs restringe sistemáticamente la cristalización a cualquier grado de cristalinidad y velocidad de enfriamiento.

La influencia de la presencia de estructuras ramificadas en el proceso de cristalización también se puede analizar a través de la ‘energía de activación de cristalización’,  $\Delta E_\chi$ . En la literatura aparecen varios métodos propuestos para estimar esta variable térmica. Por ejemplo, el método de Kissinger [Tian *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2012] es uno muy usado, aunque se ha verificado que los resultados no son adecuados cuando se aplica en procesos de cristalización no isotérmicos. En este sentido, un método más confiable es el sugerido por Vyazovkin [2002] que fue aplicado con éxito en la determinación de  $\Delta E_\chi$  de PPrs por Yang y colaboradores [2012]. De acuerdo a esta técnica se tiene

$$\ln\left(\frac{d\chi}{dt}\right)_\chi = Cte - \frac{\Delta E_\chi}{RT_\chi} \quad (4.6)$$



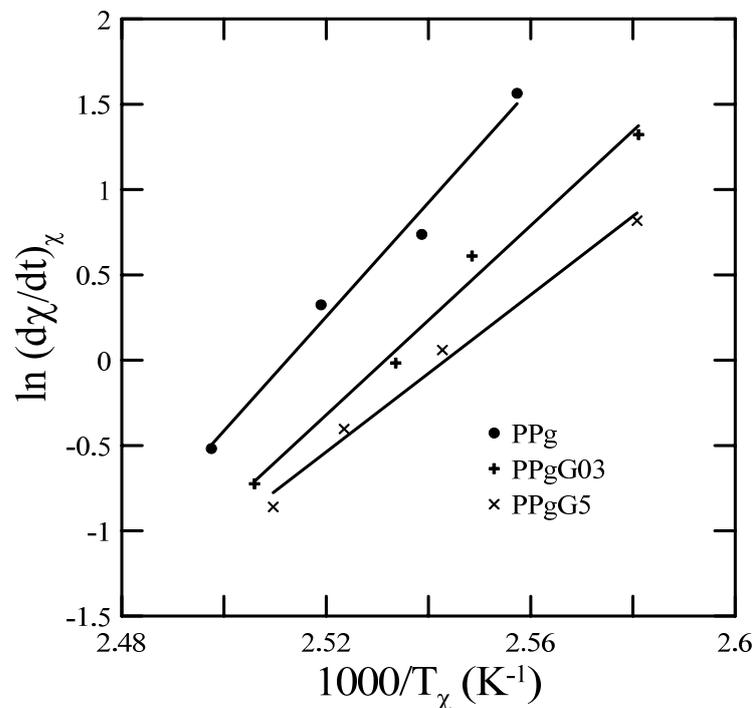
**Figura 4.19.** Velocidad de enfriamiento en función del tiempo de cristalización necesario para alcanzar las cristalinidades relativas indicadas en la leyenda para el PPg y dos de los PPgGs.

**Tabla 4.8.** Constantes de la aproximación de Avrami-Ozawa correspondientes a diferentes cristalinidades relativas

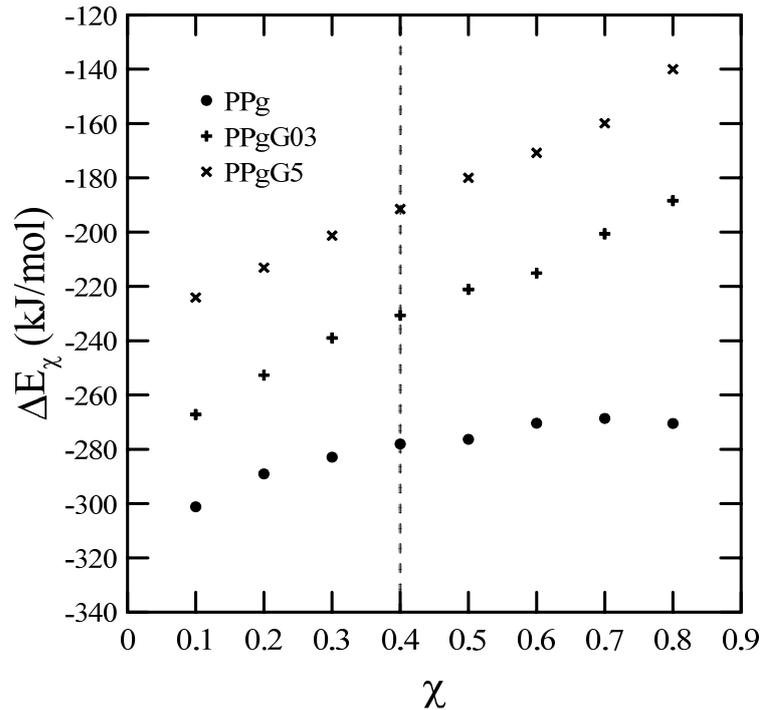
$\chi$	PPg		PPgG03		PPgG5	
	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$
<b>0.2</b>	3.3	0.9	4.7	0.8	7.2	1.15
<b>0.4</b>	4.3	1.0	5.8	0.8	9.5	1.15
<b>0.6</b>	5.1	1.0	6.6	0.9	11	1.2
<b>0.8</b>	6.0	1.0	7.5	0.9	13	1.2
<b>0.9</b>	6.8	1.0	8.2	0.9	15	1.2

donde  $(d\chi/dt)_\chi$  y  $T_\chi$  son, respectivamente, la velocidad de cambio de la cristalinidad relativa y la temperatura a la que se alcanza una dada cristalinidad relativa. La energía de activación de cristalización se puede obtener de la pendiente de los datos de  $(d\chi/dt)_\chi$  en función de  $1/T_\chi$ . La energía de activación de cristalización se puede considerar que está compuesta por la contribución de la energía de activación de formación del núcleo cristalino y la del transporte de segmentos moleculares al cristal [Vyazovkin, 2002]. La primera toma valores absolutos menores a medida que la temperatura disminuye, mientras que la segunda aumenta. Esto puede dar origen a un cambio de signo en  $\Delta E_\chi$  de un material al variar la temperatura, cuando pasa a dominar el mecanismo de transporte sobre el de nucleación.

La Figura 4.20 muestra, como ejemplo, los datos de los tres polímeros correspondientes a  $\chi=0.4$ , y el ajuste usando líneas rectas. Las pendientes de estas rectas permiten calcular las energías de activación de cristalización para 40% de cristalinidad relativa. Las energías calculadas para los tres polímeros se muestran en la Figura 4.21 en función de  $\chi$ . El valor negativo de la energía de activación surge del planteo de la ec. (4.6) y refleja el incremento de la velocidad instantánea con el descenso de la temperatura. Para cada material se observa un aumento de  $\Delta E_\chi$  con el incremento de  $\chi$ , debido a que la movilidad de



**Figura 4.20.** Representación de la velocidad de cristalización en función de la temperatura a un grado de cristalización  $\chi=0.4$ .



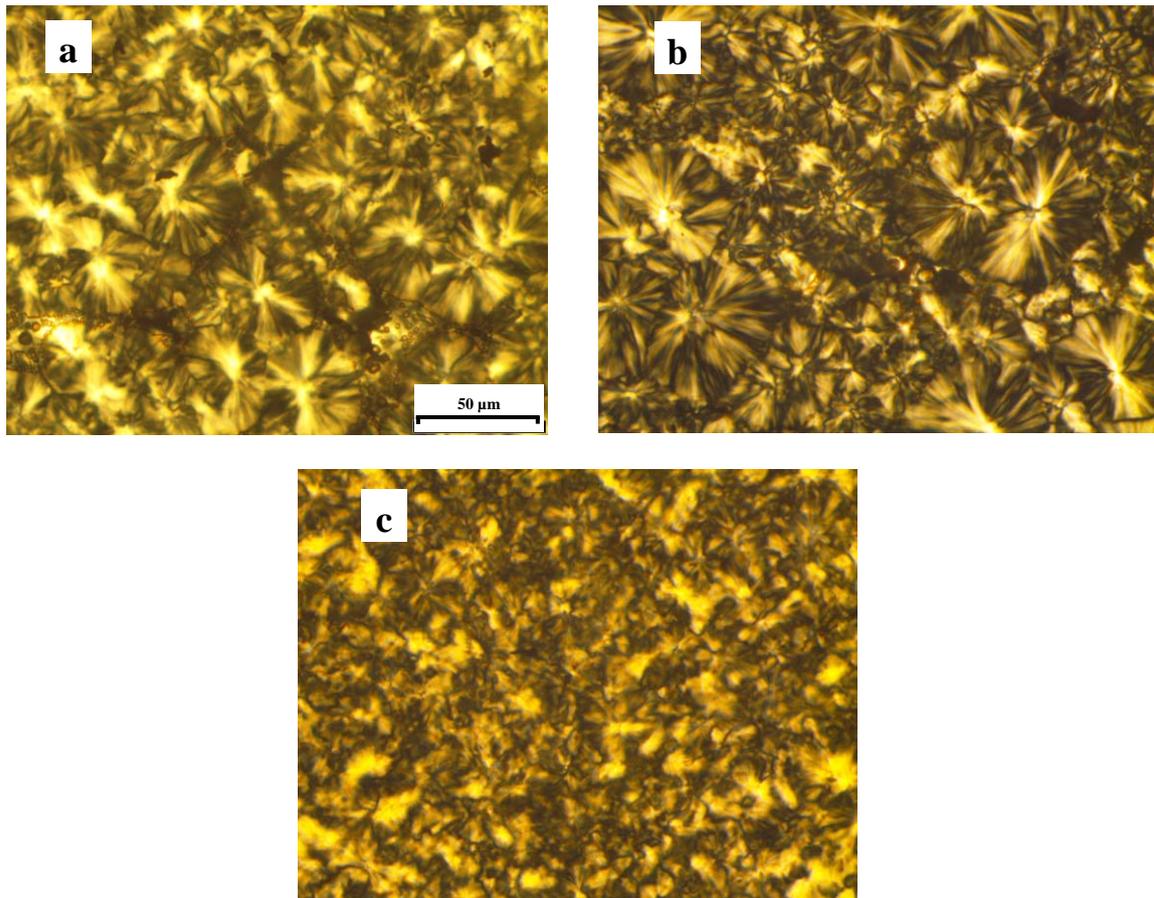
**Figura 4.21.** Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa del PPg y dos de los polímeros ramificados.

las macromoléculas resulta más restringida a mayores niveles de cristalización (temperaturas menores). El PPg presenta los menores valores de  $\Delta E_{\chi}$ , lo que significa que es el que cristaliza más rápido. El valor negativo de  $\Delta E_{\chi}$  indica que la cristalización está dominada por el fenómeno de nucleación. Además, la variación hacia valores cada vez mayores a medida que aumenta la cristalinidad relativa (disminución de la temperatura) indica que el mecanismo de transporte va cobrando cada vez mayor importancia relativa. Los valores prácticamente constantes de  $\Delta E_{\chi}$  del PPg indican que en este polímero no habría un cambio significativo en la influencia relativa de los dos mecanismos de cristalización al variar la temperatura. Por otra parte, la comparación de los valores de  $\Delta E_{\chi}$  a un dado  $\chi$  indican que la cristalización ocurre más lentamente cuanto mayor es la concentración de glicerol.

Tian *et al.* [2007] calcularon valores de  $\Delta E_{\chi}$  a  $\chi=0.2$  de -204 kJ/mol para un PP lineal y aproximadamente -240 kJ/mol para tres PPrs. A su vez, Ardanuy y colaboradores [2008] y Lonkar y colaboradores [2009] reportaron valores de -180 y -217 kJ/mol, respectivamente, para la energía de activación de cristalización de dos PP de distinto peso molecular al mismo  $\chi$ . Esto indicaría que los PPrs cristalizan a mayor velocidad que el PP, seguramente como consecuencia del efecto nucleante de los puntos de las ramificaciones. A esta misma cristalinidad relativa, PPg, PPgG03 y PPg5 presentan valores de  $\Delta E_{\chi}$  de -290,

-250 y -210 kJ/mol respectivamente. El bajo valor de  $\Delta E_x$  del PPg comparado con los de PP de la literatura concuerda con los comentarios hechos anteriormente respecto del efecto nucleante que tienen los GA [Seo *et al.*, 2000]. La modificación del PPg reduce la cantidad de GAs y, consecuentemente, la influencia de estos en la cristalización. Es decir, cuando el PPg es modificado por mezclado reactivo ocurren dos cambios que tienen efectos opuestos en el proceso de cristalización y en el cambio del valor de la energía de activación, esto es, el consumo de los GA y la generación de RLs. Finalmente, es interesante notar que los valores de la energía de activación de los PPgGs son comparables a los de los PPr reportados por Tian y colaboradores [2007], sugiriendo que tienen un comportamiento similar en la cristalización.

La Figura 4.22 muestra micrografías del PPg, PPgG03 y PPgG5 obtenidas en el microscopio óptico *Karl-Zeiss Phomi III Pol* de luz polarizada en el modo transmisión a una magnificación 400x. Las imágenes corresponden a láminas de 50  $\mu\text{m}$  de espesor



**Figura 4.22.** Micrografías ópticas de PPg (a), PPgG03 (b) y PPgG5 (c) obtenidas con luz polarizada

obtenidas por moldeo por compresión de los polímeros en una prensa a 190°C. Las láminas fueron previamente fundidas en una platina *Mettler FP5* a 180°C, mantenidas durante 5 min a esta temperatura, y posteriormente enfriadas hasta temperatura ambiente en iguales condiciones que en el DSC (a 10°C/min).

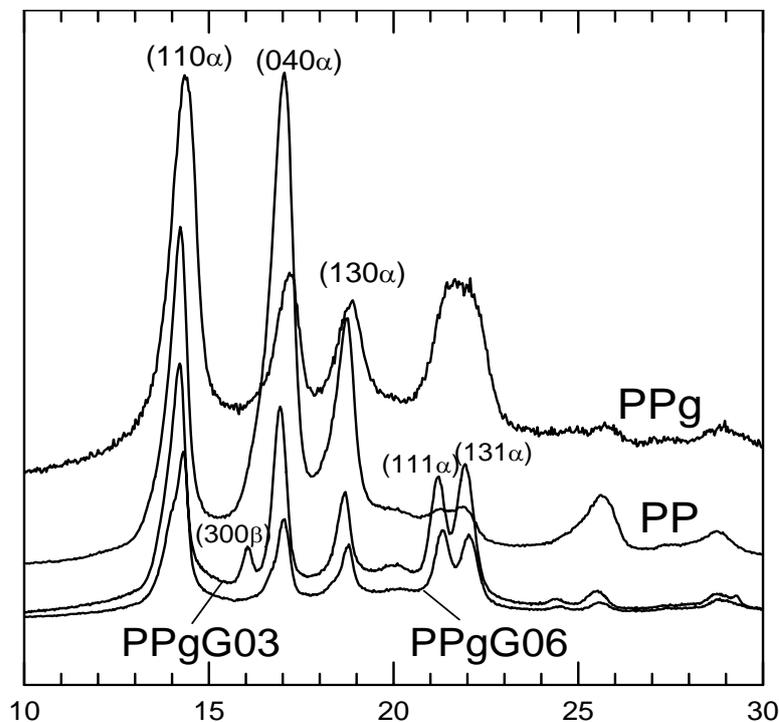
Se puede observar que el PPg presenta la estructura típica de un PP con esferulitas de un tamaño de ~50 µm de diámetro mientras que los PPgGs presentan estructuras esferulíticas distorsionadas. En el caso de PPgG03 la estructura está formada por una mezcla de esferulitas bien desarrolladas con esferulitas de menor tamaño y deformadas (Figura 4.22 b). En la micrografía del PPgG5 es posible distinguir esferulitas de mucho menor tamaño que las de los casos anteriores, con pobre desarrollo y contornos no bien definidos. Este efecto es atribuible a la presencia de moléculas de mayor peso molecular con RLs y microgeles, que afectan el proceso de nucleación y crecimiento de los cristales reduciendo el tamaño y la regularidad de la esferulitas [Tian *et al.*, 2007; Tabatabaei *et al.*, 2009]. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por calorimetría diferencial de barrido en el estudio de cristalización no isotérmica.

#### **4.6. Caracterización por Difracción de Rayos X**

Una técnica complementaria para estudiar la microestructura de los materiales modificados es la difracción de rayos X (DRX). El PP puede cristalizar en tres formas polimórficas, la  $\alpha$  (monoclínica), la  $\beta$  (pseudo-hexagonal), y la  $\gamma$  (triclínica). La estructura  $\alpha$  es la más frecuentemente observada en la mayoría de los métodos de procesamiento, mientras que la  $\beta$  aparece en condiciones particulares de procesamiento o en materiales en los que se han adicionado aditivos que inducen esta estructura, y la  $\gamma$  es muy poco frecuente [Tian *et al.*, 2006a; Menyhárd *et al.*, 2008].

La Figura 4.23 muestra los difractogramas de PPg, PPgG03 y PPgG06. La figura incluye el difractograma del PP definido en la Sección 3.1. Los resultados correspondientes al PP y PPg fueron obtenidos en un equipo *Phillips PW1710* usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  de longitud de onda 1.54 Å operado a 45 kV y 30 mA. Los difractogramas fueron registrados en modo reflexión en el rango  $2\theta$  de 2 a 45° en pasos de 0.035° y un tiempo de integración de 0.5s. Por otro lado, los difractogramas de los PPgGs se realizaron en un equipo *Bruker D8 Advance* con un detector *PSD Vantec* a temperatura ambiente y en modo reflexión, usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  operada a 40 kV y 40 mA. Estos resultados fueron

obtenidos en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP, CSIC, España. Los datos fueron obtenidos en el rango de 3 a 43°, con un paso  $2\theta$  de  $0.024^\circ$  y un tiempo de integración de 2 s. En todos los espectros se aprecian los picos de difracción típicos de la estructura tipo  $\alpha$  a ángulos  $2\theta$  de  $14.1^\circ$ ,  $16.9^\circ$ ,  $18.6^\circ$ ,  $21.1^\circ$  y  $21.8^\circ$  correspondientes a los planos (110), (040), (130), (111) y (131) respectivamente. Por otro lado, el PPgG03 muestra un pico a  $16.1^\circ$  que corresponde al plano (300) de cristales tipo  $\beta$ . Esto sugiere la presencia de estructuras cristalinas pseudo-hexagonales en este polímero. El mayor paso en  $2\theta$  y el menor tiempo de integración usado en la obtención de los datos de PP y PPg podría haber afectado la resolución de los difractogramas mostrando superposición de las difracciones de los planos (300) y (040).



**Figura 4.23.** Difractogramas de rayos-X de un PP, el PPg y dos de los PPgGs.

Cabe señalar que Menyhárd y colaboradores [2008] evaluaron la tendencia hacia la cristalización  $\beta$  de PPg con diferentes concentraciones de GA, y mezclas de iPP con PPg. Ellos observaron que PPgs con más de 0.5 %p/p de GA no presentan estructuras tipo  $\beta$ , como así tampoco las mezclas con más de 10 %p/p de los distintos PPg. Esto coincide con los resultados de la Figura 4.23 ya que el PPg, que contiene 0.74 %p/p de GA no presenta estructuras tipo  $\beta$ , mientras que el PPgG03, el cual contiene aproximadamente 0.5 %p/p de GA, si las tiene. Por otro lado, Tian *et al.* [2006a] observaron que la presencia de

RLs inhibe la formación de cristales tipo  $\beta$  por la desaparición de la señal a  $2\theta=16^\circ$ , que corresponde al plano (300) de estas estructuras, lo cual justificaría la no aparición de esta estructura en el PPgG06 aún cuando la concentración de GAs es similar a la del PPgG03.

El índice relativo de estructura tipo  $\beta$ ,  $K_\beta$ , puede ser calculado usando la ecuación de Turner-Jones y Cobbold [Tian *et al.*, 2006a]:

$$K_\beta = \frac{h_\beta}{h_\beta + (h_{\alpha 1} + h_{\alpha 2} + h_{\alpha 3})} \quad (4.7)$$

donde  $h_{\alpha 1}$ ,  $h_{\alpha 2}$  y  $h_{\alpha 3}$  son las áreas de los picos de las señales de difracción de la forma  $\alpha$  que corresponde a los planos (110), (040) y (130) de los cristales, y  $h_\beta$  es el área del pico del plano (300) de la forma  $\beta$ . De igual forma los índices relativos de las señales asociadas a la difracción de los planos de la estructura  $\alpha$  pueden calcularse mediante:

$$K_{\alpha n} = \frac{h_{\alpha n}}{h_\beta + (h_{\alpha 1} + h_{\alpha 2} + h_{\alpha 3})} \quad \text{con } n = 1,2,3 \quad (4.8)$$

La Tabla 4.9 listan los resultados obtenidos para los dos materiales analizados. Allí se incluye también la cristalinidad estimada a partir de los datos de DRX, las que resultan mayores a las obtenidas por calorimetría (0.48-0.49 para ambos PPgGs).

**Tabla 4.9.** Cristalinidad e intensidad relativa de los picos de difracción de estructuras  $\alpha$  y  $\beta$  de PPgG03 y PPgG06

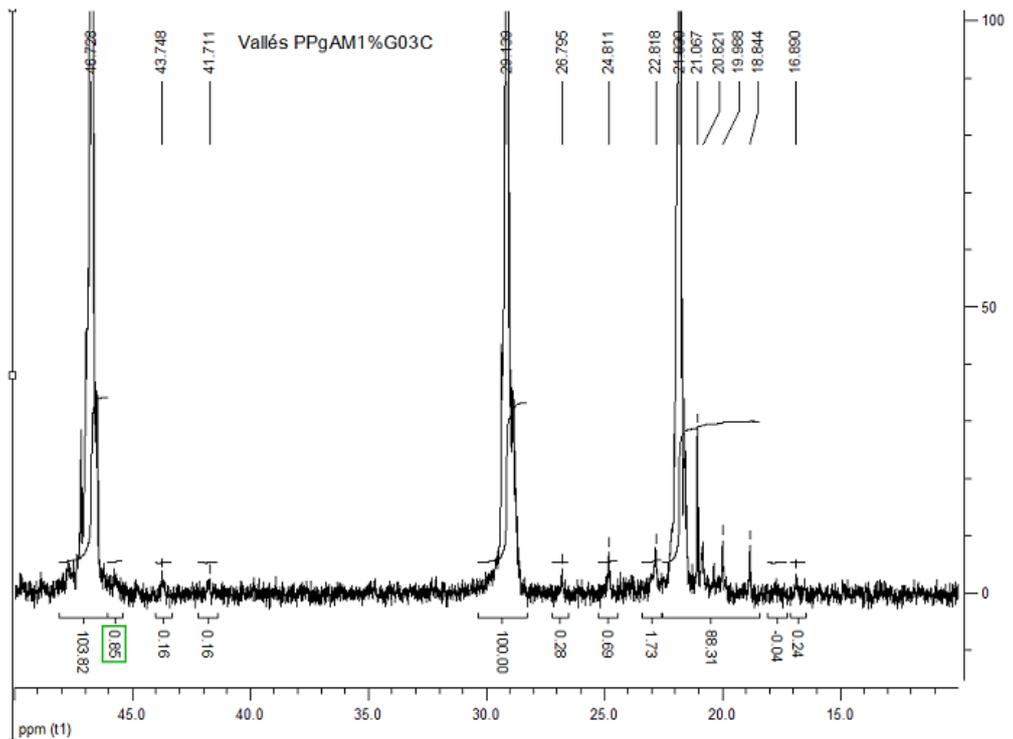
Muestra	$K_{\alpha 1}$ (110)	$K_{\alpha 2}$ (040)	$K_{\alpha 3}$ (130)	$K_\beta$ (300)	cristalinidad DRX
PPgG03	0,56	0,27	0,14	0,03	0.70
PPgG06	0,64	0,22	0,13	0,00	0.72

## 4.7. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear

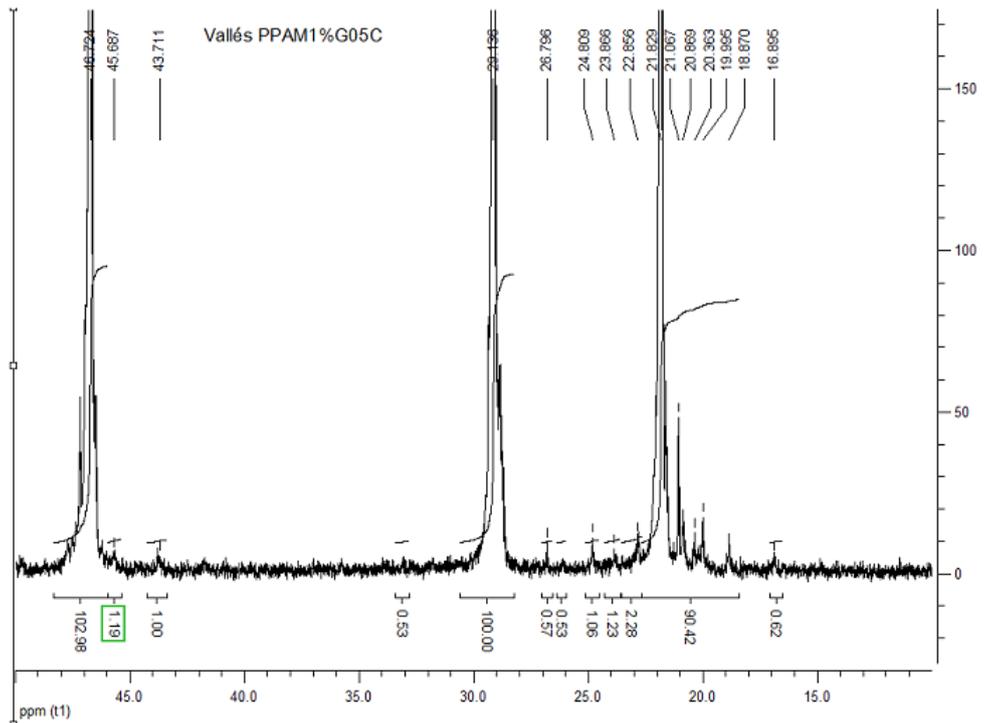
La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica que se usa para analizar la estructura química de polímeros y que, en el caso de materiales con ramificaciones, permitiría estimar la concentraciones de ramas a partir de identificación los grupos químicos asociados a las mismas. Sin embargo ésta es una técnica que necesita de una concentración relativamente alta de un grupo químico para poder cuantificarlo [Stadler, 2012].

Muestras de PPgG03 y PPgG06 fueron analizadas en el Instituto de Química de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul, Brasil, usando un equipo *Varian XL 300* operado a 75 MHz. Estas fueron disueltas en o-diclorobenceno y 20 %v/v de benceno deuterado. Los datos fueron adquiridos a 130°C con tiempo de adquisición de 1.5 s, ángulo de pulso de 74° y tiempo entre pulsos de 4 s. Los espectros RMN del PPgG03 y el PPgG06 se muestran en la Figura 4.24 y en la Figura 4.25, respectivamente. Un PP lineal tendría señales fuertes y típicas alrededor de 46, 29 y 21 ppm que corresponden a los carbonos metileno (-CH<sub>2</sub>-), metino (-CH-) y metilo (-CH<sub>3</sub>) que se encuentran a lo largo de su estructura lineal [Weng *et al.*, 2002; Ye *et al.*, 2004]. Estas señales se conservan en los espectros de los PPgGs. Los GA anclados a un PP generan señales a 49.5 y 31.6 ppm [Heinen *et al.*, 1996]. En los espectros de PPgG03 y PPgG06 no se detectan estas señales seguramente debido a la baja concentración de GA [Heinen *et al.*, 1996].

Algunos trabajos que estudian la funcionalización del PP con AM han analizado el mecanismo y la forma en que los GA quedan injertados en las moléculas de PP. Se ha



**Figura 4.24.** Espectro <sup>13</sup>C RMN del el PPgG03.



**Figura 4.25.** Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN del PPgG06.

sugerido que el AM se injerta en forma de oligómero y/o dando lugar a polimaleico [De Roover *et al.*, 1995; Gaylord y Mishra, 1983]. Este tipo de estructura podría originar una señal alrededor de 45 ppm. De igual manera se ha planteado la posibilidad de que los GA se ubiquen en los extremos de las macromoléculas debido a la escisión macromolecular previa que genera radicales en los extremos de las cadenas con los que reacciona el AM. De ser así, se le asociaría una señal a 45.8 ppm [Heinen *et al.*, 1996]. En los espectros de los PPgGs se aprecia una señal muy débil a 45.7 ppm, que es un poco más intensa en el PPgG06. Esta señal podría asociarse a GA remanentes en la estructura. Sin embargo su baja intensidad no hace posible la cuantificación. En conclusión, el análisis realizado no permite cuantificar GA ni RLs en los PPgGs debido a la relativamente baja concentración de GA (vale recordar que habría  $\sim 4$  por molécula en el PPg) y consecuente baja concentración de ramificaciones.

## Referencias

- Ardanuy, M.; Velasco, J.I.; Realinho, V.; Arencón, D.; Martínez, A.B. “Non-isothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposites” *Thermochimica Acta* **2008**, 479, 45–52.
- Avrami, M. “Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of

- nuclei” *The Journal of Chemical Physics* **1940**, 8,212–224.
- Bettini, S.H.P.; Agnelli, J.A.M. “Evaluation of methods used for analyzing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing” *Polymer Testing* **2000**, 19, 3–15.
- Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. *Polymer Handbook*, 4ta.edic.; John Wiley & Sons: New York, **1999**.
- De Roover, B.; Sclavons, M.; Carlier, V.; Devaux, J.; Legras, R.; Momtaz, A. “Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1995**, 33, 829–842.
- Dealy, J.M.; Wang, J. *Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry*, 2da edic.; Springer: Dordrecht, **2013**.
- Eckstein, A.; Suhm, J.; Friedrich, C.; Maier, R.D.; Sassmannshausen, J.; Bochmann, M.; Mülhaupt, R. “Determination of plateau moduli and entanglement molecular weights of isotactic, syndiotactic, and atactic polypropylenes synthesized with metallocene catalysts” *Macromolecules* **1998**, 31, 1335–1340.
- Galgali, G.; Ramesh, C.; Lele, A. “A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites” *Macromolecules* **2001**, 34, 852–858.
- Gahleitner, M. “Melt rheology of polyolefins” *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 895–944.
- Gaylord, N.G.; Mishra, M.K. “Non degradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides” *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1983**, 21,23–30.
- Gonzalez Fragua, F. *Comunicación personal*, **2012**.
- Graebing, D. “Synthesis of branched polypropylene by a reactive extrusion process” *Macromolecules* **2002**, 35, 4602–4610.
- Graessley, W.W. *Polymeric Liquids and Networks. Dynamics and Rheology*; Garland Science: Londres, **2008**.
- Han, C.D. *Rheology and Processing of Polymeric Materials. Vol.1: Polymer Rheology*, OxfordUniv. Press: Nueva York, **2007**.
- Heinen, W.; Rosenmöller, C.H.; Wenzel, C.B.; de Groot, H.J.M.; Lugtenburg, J.; van Duin, M. “<sup>13</sup>C NMR Study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene, and ethene-propene copolymers” *Macromolecules* **1996**, 29, 1151–1157.
- Keßner, U.; Münstedt, H. “Thermo-rheology as a method to analyze long-chain branched polyethylenes” *Polymer* **2010**, 51, 507–513.
- Krause, B.; Voigt, D.; Häubler, L.; Auhl, D.; Munstedt, H. “Characterization of electron beam irradiated polypropylene: Influence of irradiation temperature on molecular and rheological properties” *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100, 2770–2780.
- Lagendijk, R.P.; Hogt, A.H.; Buijtenhuijs, A.; Gotsis, A.D. “Peroxy dicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties” *Polymer* **2001**, 42, 10035–10043.
- Lang, Y.; Shanks, R.; Stochurski, Z. “Kinetics of polymer crystallization” *Progress in Polymer Science* **1995**, 20, 651–701.
- Langston, J.A.; Colby, R.H.; Chung, T.C.M.; Shimizu, F.; Suzuki, T.; Aoki, M. “Synthesis and characterization of long chain branched isotactic polypropylene via metallocene catalyst and T-reagent” *Macromolecules* **2007**, 40, 2712–2720.
- Lecacheux, D.; Lesec, J.; Quivoron, C. “High-temperature coupling of high-speed GPC with continuous viscometry. I. Long-chain branching in polyethylene” *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, 27, 4867–4877.
- Li, S.; Xiao, M.; Wei, D.; Xiao, H.; Hu, F.; Zheng, A. “The melt grafting preparation and rheological characterization of long chain branching polypropylene” *Polymer* **2009**, 50, 6121–6128.
- Liu, T.; Mo, Z.; Wang, S.; Zhang, H. “Non-isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly (aryl ether ether ketone ketone)” *Polymer Engineering and Science* **1997**, 37,568–575.
- Lonkar, S.P.; Morlat-Therias, S.; Caperaa, N.; Leroux, F.; Gardette, J.L.; Singh, R.P. “Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites” *Polymer* **2009**, 50, 1505–1515.

- Mabrouk, K.E.; Parent, J.S.; Chaudhary, B.I.; Cong, R. “Chemical modification of PP architecture: Strategies for introducing long-chain branching” *Polymer* **2009**, 50, 5390–5397.
- Menyhárd, A.; Faludi, G.; Varga, J. “ $\beta$ -crystallization tendency and structure of poly-propylene grafted by maleic anhydride and its blends with isotactic polypropylene” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, 93, 937–945.
- Nam, G.J.; Yoo, J.H.; Lee, J.W. “Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances” *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 1793–1800.
- Ozawa, T. “Kinetics of non-isothermal crystallization” *Polymer* **1971**, 12, 150–158.
- Paavola, S.; Saarinen, T.; Löfgren, B.; Pitkänen, P. “Propylene copolymerization with non-conjugated dienes and  $\alpha$ -olefins using supported metallocene catalyst” *Polymer* **2004**, 45, 2099–2110.
- Parent, J.S.; Bodsworth, A.; Sengupta, S.S.; Kontopoulou, M.; Chaudhary, B.I.; Poche, D. “Structure–rheology relationships of long-chain branched polypropylene: Comparative analysis of acrylic and allylic coagent chemistry” *Polymer* **2009**, 50, 85–94.
- Pivokonsky, R.; Zatloukal, M.; Filip, P.; Tzoganakis, C. “Rheological characterization and modeling of linear and branched metallocene polypropylenes prepared by reactive processing” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2009**, 156, 1–6.
- Rätzsch, M.; Arnold, M.; Borsig, E.; Bucka, H.; Reichelt, N. “Radical reactions on polypropylene in the solid state” *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1195–1282.
- Scholte, Th.G.; Meijerink, N.L.J.; Schoffeleers, H.M.; Brands, A.M.G. “Mark-Houwink equation and GPC calibration linear short-chain branched polyolefins, including polypropylene and ethylene-propylene copolymers” *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, 29, 3763–3782.
- Seo, Y.; Kim, J.; Kim, K.U.; Kim, Y.C. “Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene” *Polymer* **2000**, 41, 2639–2646.
- Severini, F.; Pegoraro, M.; Yuan, L.; Ricca, G.; Fanti, N. “Free radical grafting of maleic anhydride in vapour phase on polypropylene film” *Polymer* **1999**, 40, 7059–7064.
- Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 5ta, edic.; John Wiley and Sons: New York, **1991**.
- Solomons, T.W.G. *Organic Chemistry*, 5ta. edic.; John Wiley & Sons: Nueva York, **1992**.
- Stadler, F.J. “Detecting very low levels of long-chain branching in metallocene-catalyzed polyethylenes” *Rheologica Acta* **2012**, 51, 821–840.
- Su, F.; Huang, H. “Rheology and thermal behavior of long branching polypropylene prepared by reactive extrusion” *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 113, 2126–2135.
- Sugimoto, M.; Tanaka, T.; Masubuchi, Y.; Takimoto, J.; Koyama, K. “Effect of chain structure on the melt rheology of modified polypropylene” *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73, 1493–1500.
- Tabatabaei, S.H.; Carreau, P.J.; Ajji, A. “Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes” *Chemical Engineering Science* **2009**, 64, 4719–4731.
- Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. “Crystallization kinetics of linear and long-chain branched polypropylene” *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **2006a**, 45, 969–985.
- Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. “The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene” *Polymer* **2006b**, 47, 7962–7969.
- Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. “Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene” *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104, 3592–3600.
- Villar, M.A.; Failla, M.D.; Quijada, R.; Santos Mauler, R.; Vallés, E.M.; Galland, G.B.; Quinzani, L.M. “Rheological characterization of molten ethylene- $\alpha$ -olefin copolymers synthesized with Et[Ind]<sub>2</sub> ZrCl<sub>2</sub>/MAO catalyst” *Polymer* **2001**, 42, 9269–9279.
- Vyazovkin, S. “Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling?” *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23, 771–775.
- Weng, W.; Hu, W.; Dekmezian, A.H.; Ruff, C.J. “Long chain branched isotactic polypropylene”

- Macromolecules* **2002**, 35,3838–3843.
- Wood-Adams, P.; Costeux, S. “Thermorheological behavior of polyethylene: Effects of microstructure and long chain branching” *Macromolecules* **2001**, 34, 6281-6290.
- Yang, B.; Yang, M.; Wang, W.; Zhu, S. “Effect of long chain branching on nonisothermal crystallization behavior of polyethylenes synthesized with constrained geometry catalyst” *Polymer Engineering and Science* **2012**, 52, 21–34.
- Ye, Z.; Alobaidi, F.; Zhu, S. “Synthesis and rheological properties of long-chain-branched isotactic polypropylenes prepared by copolymerization of propylene and nonconjugated dienes” *Industrial Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, 2860–2870.
- Zimm, B.H.; Kilb, R.W. “Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution” *Journal of Polymer Science* **1959**, 37, 19–42.
- Zimm, B.H.; Stockmayer, W.H. “The dimensions of chain molecules containing branches and rings” *The Journal of Chemical Physics* **1949**, 17, 1301–1314.

## **Capítulo 5**

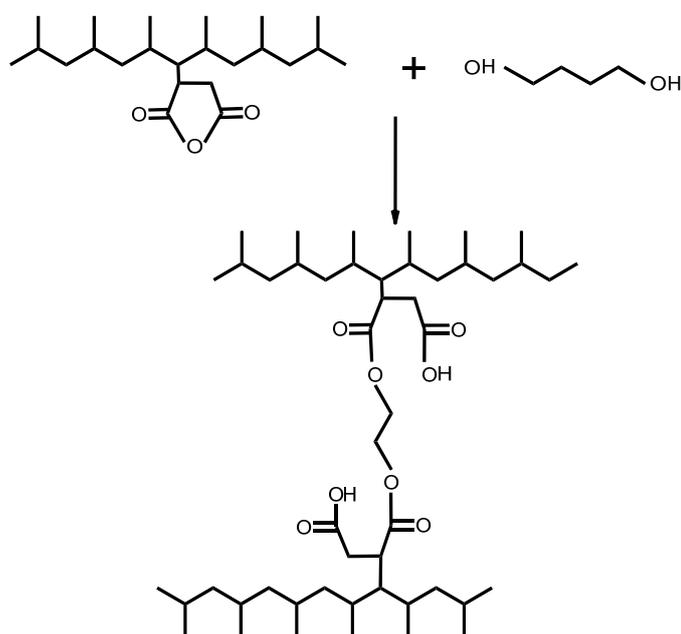
---

# **Síntesis de Polipropileno Ramificado usando 1,4-Butanodiol como Agente Entrecruzante**

---

**5.1.****Introducción**

En este capítulo se presentan los resultados relacionados con la modificación del PPg por mezclado reactivo utilizando 1,4-butanodiol (BD) como agente entrecruzante. Al igual que en el caso de la reacción del PPg con el glicerol, la reacción entre el PPg y el BD involucra los grupos carbonilo del anillo de los GA en el PPg y los grupos hidroxilo del alcohol. Como muestra la Figura 5.1, la reacción entre ellos genera grupos ester en los nuevos materiales.



**Figura 5.1.** Mecanismo simplificado de la síntesis de PPr por mezclado reactivo utilizando 1,4-butanodiol como agente entrecruzante

El BD es un agente entrecruzante de doble funcionalidad y requiere que ambos grupos hidroxilos reaccionen con GAs para unir dos moléculas de PPg y generar así cambios en su estructura. La ventaja de utilizar este alcohol bifuncional frente al glicerol trifuncional es que tiene mayores posibilidades de formar estructuras más simples. Sin embargo, debe observarse que una vez generado un grupo ester, el oxidrilo del grupo ácido remanente también podría reaccionar con otro GA dando lugar a estructuras más complejas (aunque el impedimento estérico seguramente hace que esta posibilidad sea mínima). Por otro lado, y como ya fue planteado en los capítulos anteriores, la generación de material entrecruzado depende también de la ubicación y concentración en la que se encuentren los GA en las cadenas del PPg. El material utilizado en esta tesis tiene en promedio 3.6

GA por cada macromolécula, pero se desconoce su ubicación y distribución. Resumiendo, es de esperar que los PPgBs presenten topologías moleculares más simples que los PPgGs pero, al igual que en estos últimos, es probable que coexistan diferentes topologías.

Por otro lado, como ya se comentara respecto del glicerol, las características moleculares y estructurales del polímero obtenido dependen también de la difusión del BD en el seno del PPg fundido y el grado de homogeneidad en la distribución de los reactivos al momento de la reacción, lo cual depende de la adecuada compatibilidad entre el material precursor y el entrecruzante, y de la adecuada distribución de los GA en las macromoléculas originales. Cabe recordar que, en la situación ideal de una compatibilidad perfecta de los reactivos y una distribución homogénea a nivel molecular, la presencia de 1 mol de agente por cada 2 moles de PPg (es decir, 0.139 moles de agente entrecruzante por cada mol de GAs) debería producir un promedio de 1 entrecruzamiento por molécula de PPg (es decir, 1 RL por macromolécula). En la práctica, la limitada compatibilidad entre materiales y la relativa heterogeneidad del agente disuelto en el PPg hace que la eficiencia de la reacción baje y se necesite mayor concentración del agente entrecruzante que la concentración ideal. Las dosis de BD utilizadas (ver Tabla 5.1) responden a la búsqueda de materiales con diferentes grados de ramificación y con buena procesabilidad. Los materiales obtenidos se designan como PPgB#, donde # corresponde a la dosis de BD utilizada.

**Tabla 5.1.** Dosis de 1,4-butanodiol utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.

<b>Muestra</b>	<b>moles BD</b>	<b>%p/p BD</b>	<b><u>moles de BD</u> <u>moles de GA</u></b>	<b><u>moles de BD</u> <u>moles de PPg</u></b>
<b>PPgB03</b>	$1.2 \times 10^{-3}$	0.28	0.41	1.5
<b>PPgB09</b>	$4.1 \times 10^{-3}$	0.92	1.36	4.9
<b>PPgB2</b>	$1.0 \times 10^{-2}$	2.29	3.40	12
<b>PPgB3</b>	$1.3 \times 10^{-2}$	2.95	4.38	16
<b>PPgB4</b>	$2.0 \times 10^{-2}$	4.58	6.80	24

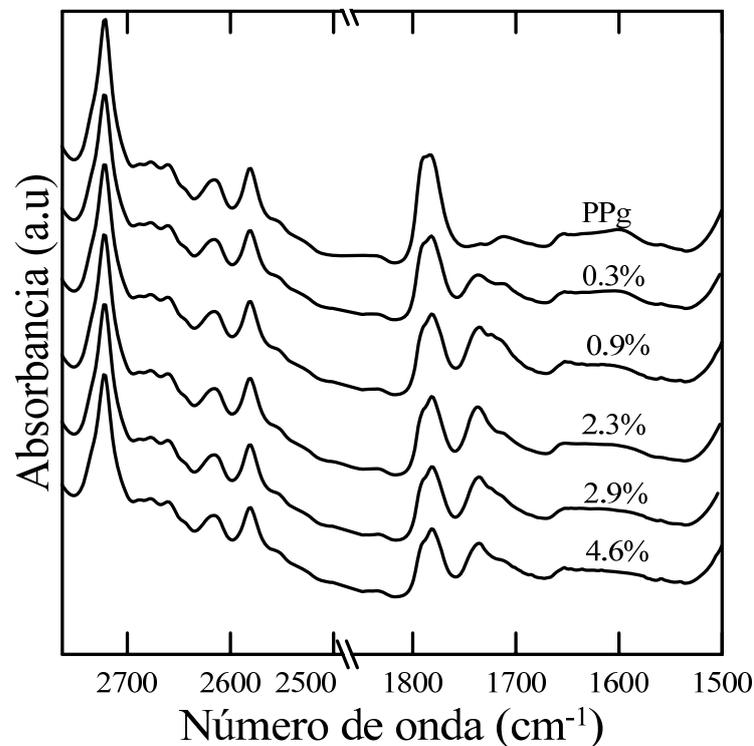
A continuación se presentan y discuten los resultados de la caracterización de los materiales listados en la Tabla 5.1. El análisis comparativo de los resultados obtenidos con aquellos correspondientes a los otros sistemas químicos considerados en la tesis se realizará mayoritariamente en el Capítulo 8. Se recuerda que en el Capítulo 3 se presenta información más detallada respecto del polímero y el entrecruzante, así como sobre las

características generales del proceso de modificación y de las técnicas de caracterización.

## 5.2. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo

El consumo de GA durante el mezclado reactivo y la generación de grupos ester en el polímero es verificado por espectroscopia FTIR. La presencia de grupos ester en el polímero procesado permite verificar su modificación con el BD, aunque no confirmar la presencia de RLs, las que surgirían de la reacción de un GA de una macromolécula con el oxidrilo restante de un BD que ya haya reaccionado con otro GA. Como se comentara en los Capítulos 3 y 4, cada material analizado por FTIR es sometido a un proceso de lavado antes de usarlo en la preparación de películas por moldeo por compresión.

La Figura 5.2 muestra los espectros del PPg y de los PPgBs obtenidos. A la izquierda, se muestran las fracciones de los espectros en la que encuentra la banda a  $2720\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los grupos C-H [Silverstein y Webster, 1997], que es utilizada como referencia para normalizar los espectros y cuantificar el grado de funcionalización. Al igual que los PPgGs, los PPgBs presentan bandas características a  $1784$  y  $1792\text{ cm}^{-1}$  (debidas a la vibración simétrica y asimétrica de del enlace C=O de los GA), las que

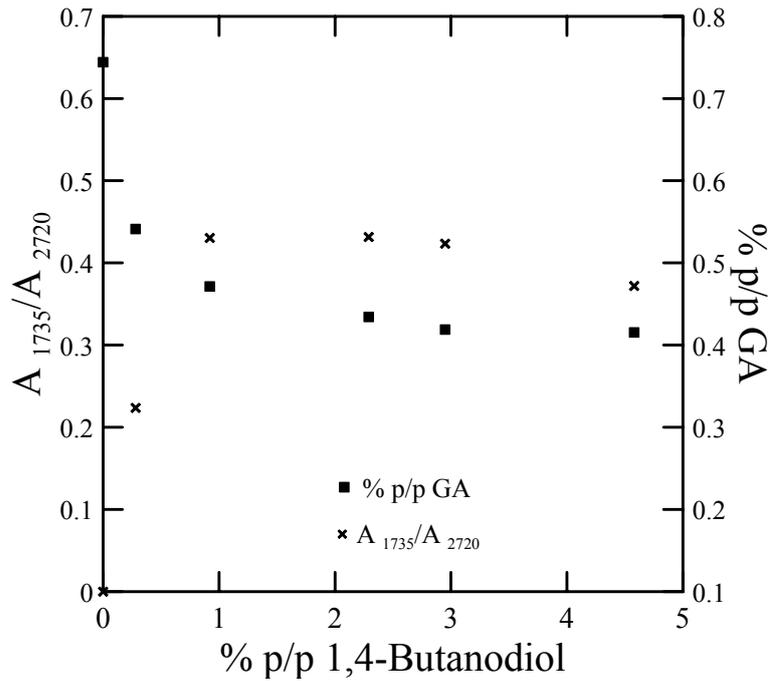


**Figura 5.2.** Espectro IR acotado para el PPg y sus modificaciones con BD. Los números sobre cada curva corresponden a la dosis de gente usada en cada caso.

disminuyen sistemáticamente con el aumento de la dosis de agente entrecruzante. También se puede observar la aparición de la banda a  $1735\text{ cm}^{-1}$  (debida a la vibración del enlace C=O de los grupos ester) que aumentan con la concentración de BD usada en la modificación. Estos resultados señalan que el incremento de la dosis de BD favorece la reacción de esterificación entre el PPg y el diol, consumiendo GAs y generando grupos ester, como se comentara en la Sección anterior. En los espectros de los PPgBs también se aprecia una señal más débil a  $1715\text{ cm}^{-1}$  por la presencia del enlace C=O de los grupos carbonilo de ácido carboxílico.

La concentración de GA remanentes en los PPGBs se calcula a partir del cociente de las áreas de las bandas de absorción a  $1792$  y  $2720\text{ cm}^{-1}$ , usando la ec. (4.1). Los resultados se muestran en la Figura 5.3. En esta figura también se presenta el valor del cociente de las bandas de absorción a  $1735$  y  $2720\text{ cm}^{-1}$  que muestra el crecimiento relativo de la concentración de grupos ester. El descenso en la concentración de GA y el correspondiente aumento de  $A_{1735}/A_{2720}$  señala que la reacción de esterificación se lleva a cabo, y que el BD se incorpora a la estructura del PPg. Como se puede observar, la variación de cantidad de GA y ester en los PPGBs con la concentración del diol presentan un cambio brusco de comportamiento a una concentración entre  $0.4$  y  $1\text{ %p/p}$  de BD. Para concentraciones menores, el descenso de la concentración de GA con la concentración de agente es muy pronunciado (acompañado por el pronunciado aumento de grupos ester), mientras que para concentraciones mayores la cantidad de GA remanentes y de grupos ester prácticamente no cambia. Una situación equivalente se da en el caso de los PPgGs a una concentración de  $\sim 0.3\text{ %p/p}$  de glicerol, es decir, a prácticamente la mitad de concentración de agente. A altas concentraciones de BD, la cantidad de GA se mantiene en  $\sim 0.42\%$ , indicando que  $\sim 55\%$  de los GA originalmente presentes en el PPg no participan de la reacción de modificación.

Los resultados de FTIR confirman entonces la reacción de modificación del PPg con BD y la existencia de una concentración límite de BD luego de la cual, el aumento de la cantidad de BD usado no cambia la concentración de GA y grupos ester en los PPGBs. Al igual que en el caso del uso de glicerol, superada una cierta concentración de agente, parece existir una falta de accesibilidad de las moléculas de agente a los GA del PPg. Esto puede deberse a un impedimento estérico, a la formación de un sistema heterogéneo en que el exceso de BD queda en forma de gotas y no está en contacto con el PPg, y/o al posible consumo del diol en reacciones con grupos ácido que aparecen en el PPg modificado.



**Figura 5.3.** Cociente de absorbancias  $A_{1735}/A_{2720}$  correspondientes a los espectros de la Figura 5.2 y concentración de GA del PPg y los PPgBs en función de la concentración de BD.

### 5.3. Caracterización por Cromatografía de Exclusión de Tamaños

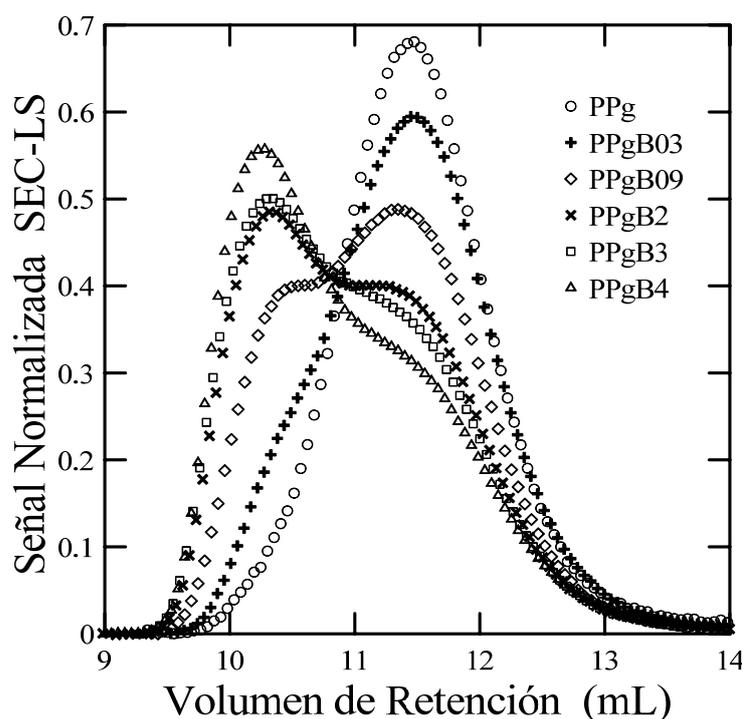
Los materiales modificados con BD son caracterizados a través de la técnica cromatografía por exclusión de tamaño con detección triple (SEC-TD): dispersión de luz, viscosidad intrínseca e índice de refracción. En la Tabla 5.2 se listan los valores de masa recuperada en los ensayos de SEC de los PPgBs. Como se puede observar, en todos los casos el valor es cercano al 100% (dentro del error experimental), lo que sugiere que ninguno de los polímeros modificados presenta fracciones de material no soluble, altamente

**Tabla 5.2.** Parámetros de los materiales modificados con BD calculados en la caracterización por SEC

Muestra	%p/p BD	Masa recuperada (%)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w$ (kg/mol)	$M_w / M_n$
PPg	0	100	48.6	132	2.7
PPgB03	0.28	104	59.3	135	2.7
PPgB09	0.92	101	72.2	204	2.8
PPgB2	2.29	102	76.9	273	3.5
PPgB3	2.95	102	83.8	327	3.9
PPgB4	4.58	105	70.8	331	4.7

entrecruzado. Este hecho se confirma con la extracción de geles por solvente realizada a los tres materiales de mayor grado de modificación. Este resultado fue confirmado usando la técnica de extracción con xileno a 120°C (ver Sección 4.3) según la cual no se encontró indicios de material insoluble en ninguno de los polímeros después de 2 horas de tratamiento.

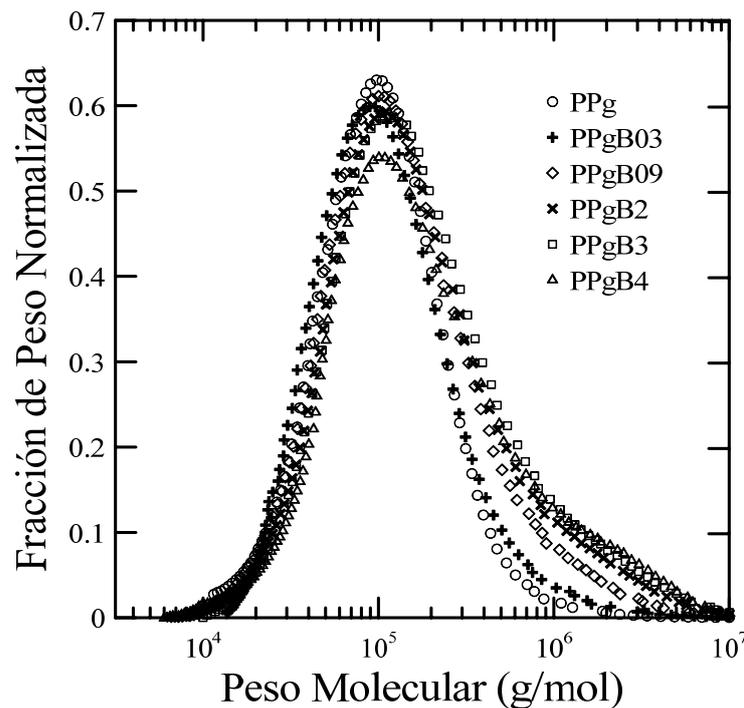
La Figura 5.4 muestra los cromatogramas normalizados del PPg y de los PPgBs obtenidos por SEC usando el detector de LS. Todos los polímeros modificados presentan cromatogramas con distribución bimodal. A medida que la concentración de agente entrecruzante aumenta, aumenta la intensidad de la distribución que aparece a bajos volúmenes de retención, centrada en ~10.2 mL. La distribución correspondiente a volúmenes de retención altos se mantiene centrada en la misma ubicación que la del PPg y disminuye en intensidad a medida que aumenta la concentración de BD. De esto puede inferirse que esta población estaría preferentemente formada por PPg lineal remanente.



**Figura 5.4.** Cromatogramas de PPg y los PPgBs obtenidas por SEC-LS en función del volumen de retención (curvas normalizadas con el área).

Por otra parte, en la Figura 5.5 se presentan las distribuciones de pesos moleculares correspondientes a los cromatogramas de la Figura 5.4 obtenidas con la información generada por todos los detectores. En concordancia con lo ya comentado en la Figura 5.4, se

observa la aparición de una población a altos pesos moleculares, que aumenta con la concentración de BD. Cabe señalar que en todos los casos el máximo del pico de la distribución de pesos moleculares se encuentra ubicado en aproximadamente el mismo valor, independientemente de la dosis de BD. Esto indicaría que la población de altos pesos moleculares que se genera lo hace a partir de reacciones en la que participan moléculas de todo el rango de pesos moleculares.

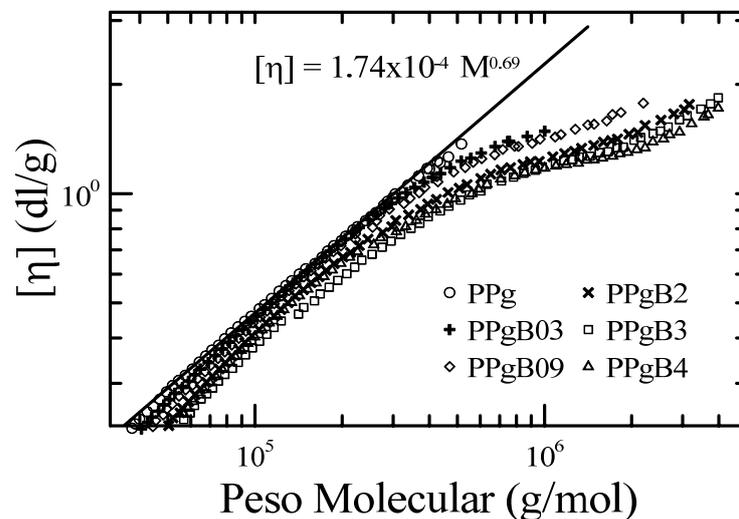


**Figura 5.5.** Distribuciones e pesos moleculares correspondientes al PPg y a los materiales modificados por mezclado reactivo usando BD (curvas normalizadas con el área).

A partir de los cromatogramas se calcularon los pesos moleculares promedio en número y peso que se listan en la Tabla 5.2. Ambos,  $M_n$  y  $M_w$  aumentan gradualmente con el incremento de la dosis de BD usada en la síntesis. Lo mismo le ocurre a la polidispersión como consecuencia de la aparición de moléculas de mayor peso molecular.

En la Figura 5.6 se muestran las distribuciones de  $[\eta]$  para todos los materiales modificados con BD. La línea recta que aparece en la figura corresponde a la predicción con la relación de *Mark-Houwink*,  $[\eta] = KM^a$  con  $a = 0.69$  y  $K = 1.74 \times 10^{-4}$ , que son los valores obtenidos del ajuste del PPg. La  $[\eta]$  del material modificado con la menor dosis de BD, el PPgB03, se desvía respecto del comportamiento lineal a partir de aproximadamente 250,000 g/mol, coincidiendo con la ubicación del comienzo de la cola de alto peso

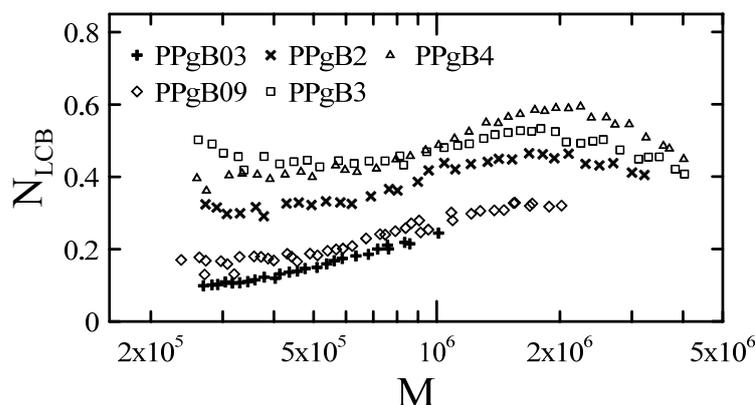
molecular observada en el cromatograma de la Figura 5.5. Este menor volumen hidrodinámico de las moléculas de alto peso molecular generadas indica que se trataría de moléculas no-lineales, ramificadas. Las curvas de  $[\eta]$  del resto de los PPgBs muestran desviaciones cada vez más notables respecto del comportamiento lineal. El alejamiento de las curvas en todo el rango de pesos moleculares para los materiales más modificados sugiere la presencia de estructuras ramificadas en ese rango, concordando con la conclusión ya obtenida en el análisis de los cromatogramas de que todas las moléculas, independientemente de su peso molecular, participan de la reacción. Esta conclusión también estaría indicando que prácticamente todas las moléculas de PPg tienen al menos un GA. Sin embargo, debe señalarse que los resultados de la Figura 5.6 son sensibles al valor de  $dn/dc$ , el cual probablemente cambia al cambiar la naturaleza del polímero con el mezclado reactivo. Los mismos datos de masa recuperada (ver Tabla 5.2) sugieren que el  $dn/dc$  de los PPgBs probablemente es mayor que el del PPg (ya que un valor mayor redundaría en un cálculo de masa recuperada menor) y esto reduciría el valor de los pesos moleculares asociados a las viscosidades intrínsecas medidas (las curvas de la Figura 5.6 se desplazarían hacia la izquierda).



**Figura 5.6.** Viscosidad intrínseca en función del peso molecular. Datos de PPg y los materiales modificados con BD.

Utilizando los datos de la  $[\eta]$  en función del peso molecular y la teoría de Zimm-Stockmayers [Zimm y Stockmayers, 1949; Zimm y Kilb, 1959] combinada con la metodología de Lecachaux [1982] se estimó el índice de ramificación ( $N_{LCB}$ ) de los PPgBs tal como se realizara en el Capítulo 4 para los materiales modificados con glicerol. Los resul-

tados se presentan en la Figura 5.7, donde se observa que  $N_{LCB}$  aumenta a medida que la dosis de BD aumenta, alcanzando un valor máximo de  $\sim 0.5$  ramas cada 1000 unidades monoméricas (es decir, cerca de una rama promedio por molécula original de PPg). Además, coincidiendo con las observaciones hechas anteriormente, se ve que  $N_{LCB}$  de PPgB03 aumenta con el peso molecular (alcanzando un máximo de 0.2 ramas cada 1000 unidades monoméricas), siendo casi nulo a pesos moleculares cercanos a 200,000. Los materiales generados con altas dosis de BD presentan un grado de ramificación relativamente importante en todo el rango de pesos moleculares considerado, con valores de  $N_{LCB}$  que aumentan levemente con el peso molecular. Los valores encontrados son aproximadamente un orden de magnitud mayor que los reportados en la literatura en trabajos basados en PPrs obtenidos por mezclado reactivo [Lagendijk et al., 2001; Tian *et al.*, 2006b] pero similares a los reportados en estudios de PPrs sintetizados por polimerización in-situ [Ye *et al.*, 2004; Langston *et al.*, 2007] o incluso menores que los calculados por Sugimoto *et al.* [1999] en PPrs generados por irradiación con haz de electrones.

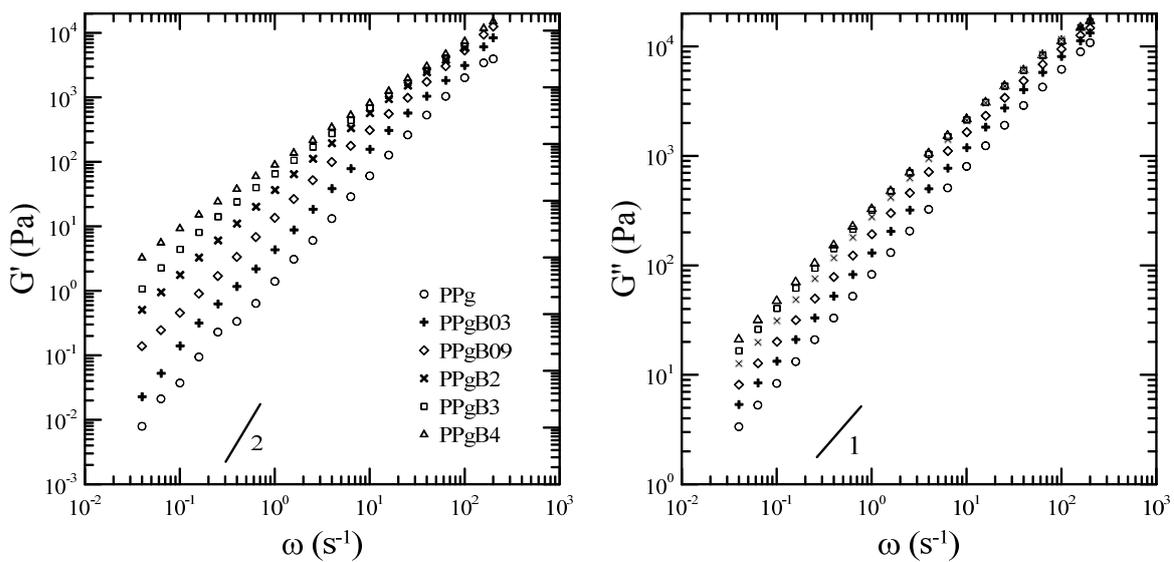


**Figura 5.7.** Distribución de número de ramificaciones por cada 1000 unidades monoméricas en función del peso molecular de los PPgBs.

Resumiendo, los resultados de la caracterización de la estructura molecular y química de los polímeros modificados indican que el mezclado reactivo con hasta 5 %p/p de BD produce moléculas ramificadas sin llegar a generar material insoluble (geles), y que este proceso se produce homogéneamente en el seno del PPg, involucrando moléculas de todos los tamaños. El grado de ramificación logrado aumenta con el incremento de la dosis de agente entrecruzante aunque la concentración de GA remanente permanece prácticamente constante desde una concentración de BD de entre 0.4 y 1 %p/p.

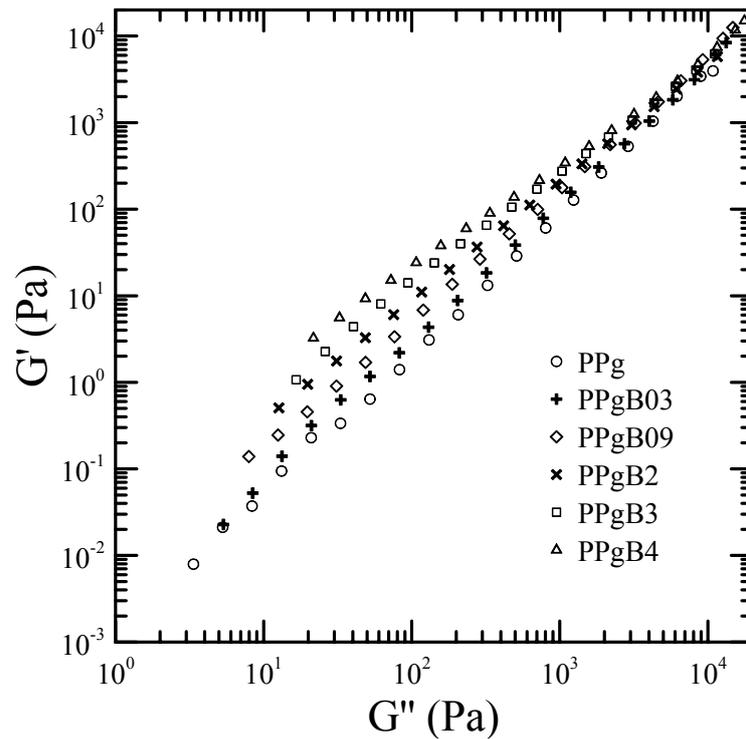
### 5.4. Caracterización Viscoelástica Lineal

La Figura 5.8 presenta los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) del PPg y los PPgBs. Como se puede observar, los módulos aumentan a medida que la concentración de BD aumenta, siendo este efecto más notable en  $G'$  y sobre todo a bajas frecuencias (se pasa de  $G' \sim \omega^{1.57}$  para PPg a  $G' \sim \omega$  para PPgB4). Este comportamiento está de acuerdo con el aumento de peso molecular y la aparición de estructuras ramificadas observado por SEC-TD a las que corresponden procesos de relajación más lentos que afectan la dinámica especialmente a velocidades de deformación bajas. La Figura 5.9 enfatiza el comportamiento observado al representar el módulo elástico en función del viscoso en el diagrama de Han [Han, 2007]. El alejamiento de los datos de los PPgBs respecto del comportamiento prácticamente lineal de los datos del PPg se deben al aumento gradual en la polidispersión y en el grado de ramificación de los polímeros modificados.



**Figura 5.8.** Módulo elástico (izq) y módulo viscoso (der) en función de la frecuencia a 180°C para los materiales sintetizados con BD

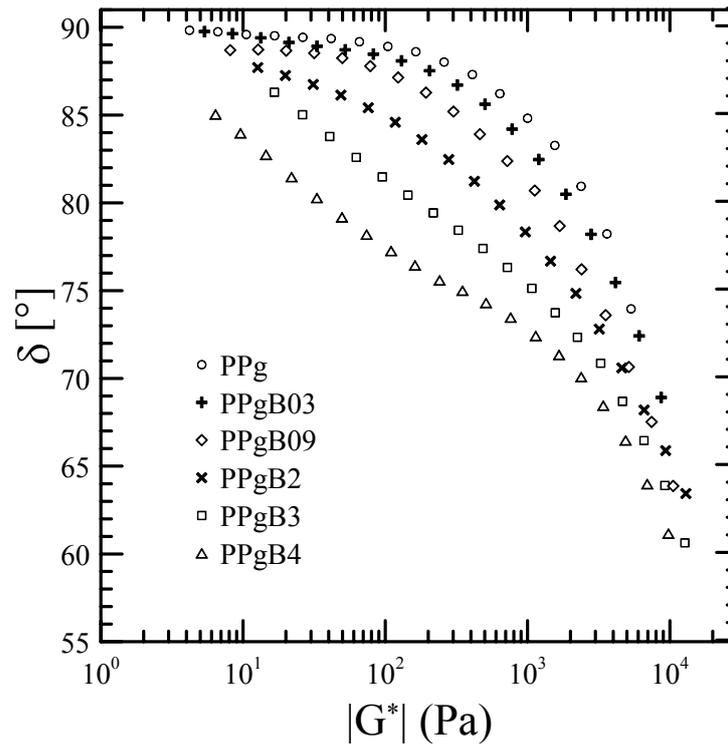
Otra manera de presentar los datos de los módulos dinámicos, que se ha popularizado en los últimos años para la determinación de estructuras ramificadas, es a través de la denominada *gráfica de van Gorp Palmén* [Dealy y Wang, 2013]. Ella relaciona los módulos dinámicos, a través del ángulo de desfase  $\delta = \tan^{-1}(G''/G')$ , con el logaritmo del módulo complejo,  $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ . Esta representación de los datos es muy sensible a



**Figura 5.9.** Representación de Han de los datos de la Figura 5.8.

variaciones en la polidispersión [Trinkle y Friedrich, 2001] y a la presencia de estructuras ramificadas [Trinkle *et al.*, 2002] y de distintas estructuras moleculares que presenten procesos de relajación distintivos [Lohse *et al.*, 2002]. Para un material lineal y de baja polidispersión, como el caso del PPg, el ángulo  $\delta$  disminuye monótonicamente desde un valor cercano a  $90^\circ$  con el incremento de  $G^*$  (ver Figura 5.10). Esto es porque a bajos valores de  $G^*$  (correspondientes a bajas frecuencias) la contribución viscosa es dominante sobre la elástica y el ángulo de desfase se asemeja al de los materiales Newtonianos. A medida que la frecuencia aumenta, la contribución elástica se hace relativamente mayor que la viscosa, y  $G^*$  crece a la vez que  $\delta$  disminuye. Con el incremento de la dosis de BD se aprecia un descenso gradual de  $\delta$  para un dado valor de  $G^*$ . Esto significa que el mismo valor de  $G^*$  se obtiene con contribuciones relativamente cada vez más importantes de la componente elástica frente a la viscosa, lo cual coincide con los comentarios anteriores de un aumento del peso molecular y/o aumento de la complejidad en la estructura con el aumento de la dosis de BD.

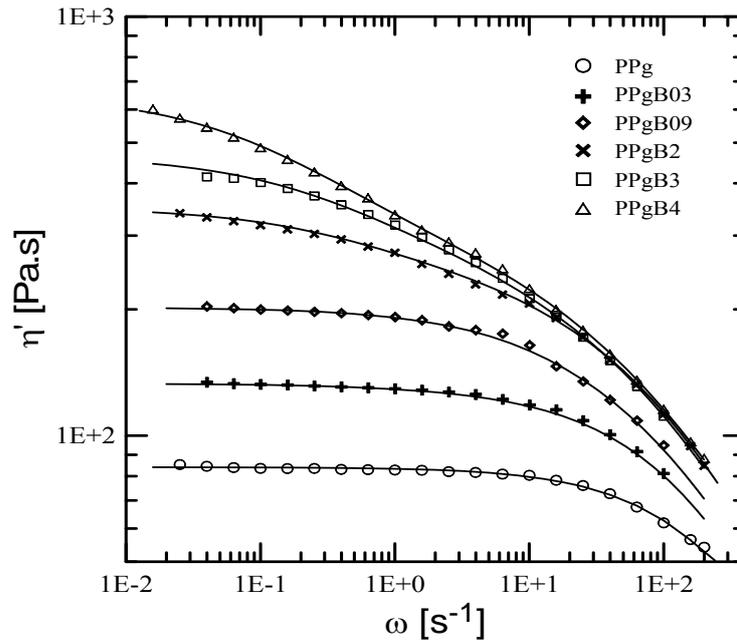
Los datos del módulo viscoso de la Figura 5.8. se vuelven a representar en la Figura 5.11 en forma de viscosidad dinámica,  $\eta'$ , dada su semejanza con la viscosidad de



**Figura 5.10.** Gráfica de van Gurp Palmen a 180°C para los PPgBs.

corte de estado estacionario. Los polímeros obtenidos con las menores dosis de BD, PPgB03 y PPgB09, presentan las dos regiones bien diferenciadas que corresponden al plateau newtoniano a bajas frecuencias ( $\eta'$  constante) y a la zona conocida como ley de la potencia o *shear-thinning* a mayores frecuencias. Con el incremento de la dosis del diol, la región de viscosidad constante se desplaza hacia frecuencias menores y termina quedando fuera del rango de frecuencias de las mediciones experimentales. Además,  $\eta'$  aumenta con la concentración del agente entrecruzante, especialmente a frecuencias bajas donde dominan los procesos de relajación lentos de las macromoléculas de mayor tamaño y mayor complejidad. El PPgB4 llega a tener menor viscosidad que el PPgB3 a altas frecuencias (lo mismo ocurre con los módulos) señalando la disminución de la importancia de los modos de relajación relativamente rápidos, asociados a moléculas más simples y pequeñas.

Al igual que con los PPgGs, el intento de ajuste de los datos de la Figura 5.11 al modelo de Cross de un modo (ec. (3.26)) no logra buenas predicciones en todos los materiales, y especialmente en los generados con más de 1 %p/p de BD ya que los datos de viscosidad dinámica presentan un punto de inflexión. Esto es consecuencia, nuevamente,



**Figura 5.11.** Viscosidad dinámica en función de la frecuencia a 180°C para los PPgBs, y curvas resultantes del ajuste con el modelo de Cross de dos modos.

de la existencia de dos poblaciones de diferentes estructuras moleculares, con tiempos de relajación lo suficientemente distintos como afectar en forma dominante dos regiones del espectro de deformaciones. Para el análisis se usó, entonces, el modelo de Cross con dos modos (ec. 4.3). En la Tabla 5.3 se listan los valores de los parámetros  $\eta_i$ ,  $\lambda_i$  y  $n_i$  calculados en cada modo (se recuerda que los subíndices *A* y *B* hacen referencia a 'altas' y 'bajas' frecuencias respectivamente) y en la Figura 5.11 se incluyen, en forma de líneas llenas, las predicciones del modelo de dos modos. Nuevamente, al igual que con los PPgGs, se observa que  $\lambda_A$ , el tiempo de relajación del modo que ajusta los datos a altas frecuencias (correspondiente al material simple), toma valores pequeños, aunque se incrementa leve y gradualmente con el aumento de la dosis de BD. Sin embargo, los tiempos de relajación que corresponden a las nuevas estructuras ramificadas y de alto peso molecular,  $\lambda_B$ , son mayores a los  $\lambda_A$  sobre todo en los materiales preparados con más de 1 %p/p de BD y aumentan marcadamente con la concentración del agente. Además, coincidiendo con los cambios en las poblaciones de moléculas que señalan los resultados de SEC, el primer modo pierde gradualmente importancia frente al de bajas frecuencias al incrementarse la concentración de BD ( $\eta_A/\eta_B$  disminuye).

**Tabla 5.3.** Constantes del modelo de Cross de dos modos usadas en el ajuste de los datos de la Figura 5.11.

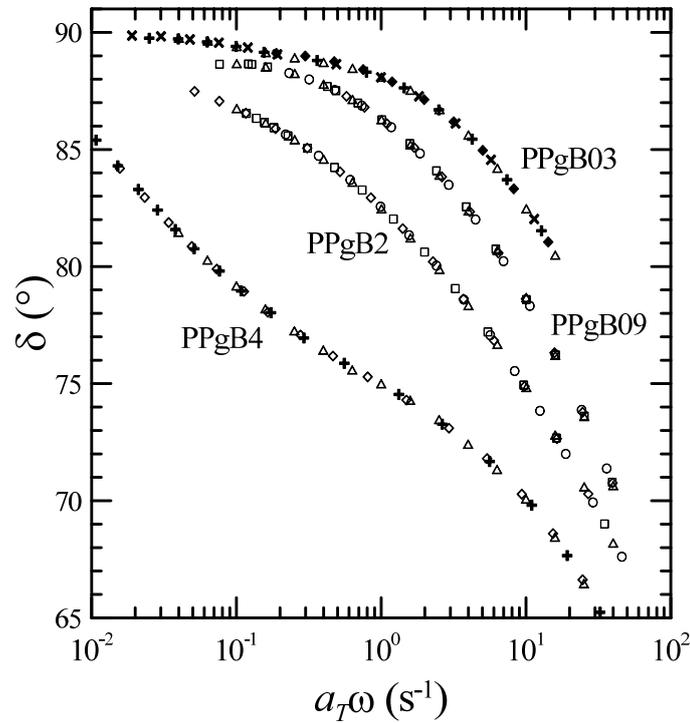
	<b>PPg</b>	<b>PPgB03</b>	<b>PPgB09</b>	<b>PPgB2</b>	<b>PPgB3</b>	<b>PPgB4</b>
$\eta_A$ (Pa.s)	84	128	140	235	255	280
$\lambda_A$ (s)	0.0026	0.0052	0.008	0.012	0.017	0.02
$n_A$	~0.8	0.77	0.7	0.68	0.63	0.6
$\eta_B$ (Pa.s)	-	5	62	115	210	370
$\lambda_B$ (s)	-	(0.5)	0.04	1.6	2.2	6
$n_B$	-	(0.8)	0.7	0.7	0.8	0.7
$\eta_A/\eta_B$	-	25	2.3	2.0	1.2	0.76
$\lambda_B/\lambda_A$	-	-	5	133	129	300
$\eta_0$ (Pa.s)	84	133	202	350	465	650

Como ya se comentara en capítulos anteriores, el análisis termo-reológico aporta información útil en la identificación de la existencia de estructuras ramificadas. En el Capítulo 4 se analizó el comportamiento de los módulos dinámicos del PPg en función de la temperatura y se demostró que éste es un polímero termo-reológicamente simple. A partir de la construcción de la curva maestra de  $\delta$  a 180°C (Figura 4.12) se calcularon los coeficientes de superposición tiempo-temperatura que permitieron determinar la energía de activación de flujo del PPg en  $E_a = 43.8$  kJ/mol (ec. (4.2)).

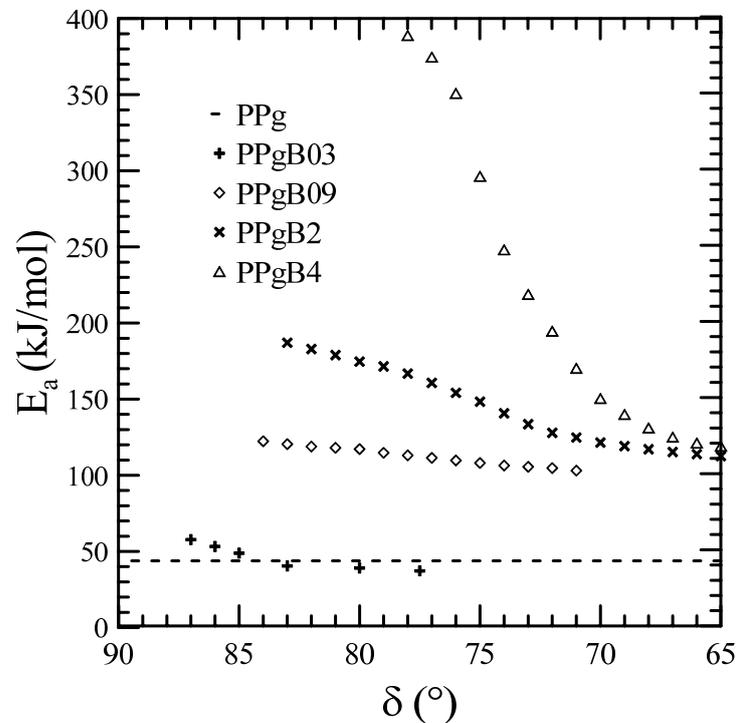
En el caso de los PPgBs no fue posible construir curvas maestras del ángulo de desfase usando una energía de activación constante en ninguno de los materiales, lo que demuestra que todos son termo-reológicamente complejos. Por ello se decidió aplicar el método ya comentado en el Capítulo 4 al generar la curva maestra de  $\delta$  del PPgG02. La Figura 5.12 muestra las curvas maestras a 180°C del ángulo de desfase de la mayoría de los PPgBs, obtenidas a partir de datos medidos entre 170 y 200°C. Estas curvas se generaron aplicando diferentes factores de corrimiento tiempo-temperatura a cada uno de los datos de cada curva correspondiente a una dada temperatura. El ajuste de los  $a_T$  para cada ángulo de desfase al modelo de Arrhenius permite obtener las energías de activación que se muestran en la Figura 5.13.

Los datos de la Figura 5.13 muestran que todos los materiales presentan  $E_a$  que decrecen con la disminución del ángulo de desfase, siendo esta variación más importante cuanto mayor es la dosis de BD. En el caso del material modificado con la menor dosis del diol, PPgB03, la energía de activación es del orden de la del PPg pero muestra una variación de aproximadamente un 50% al cambiar el ángulo de desfase. Este aumento

de  $E_a$ , que es mucho mayor en los materiales modificados con dosis más altas de BD, confirma la existencia de estructuras ramificadas en todos los PPgBs.



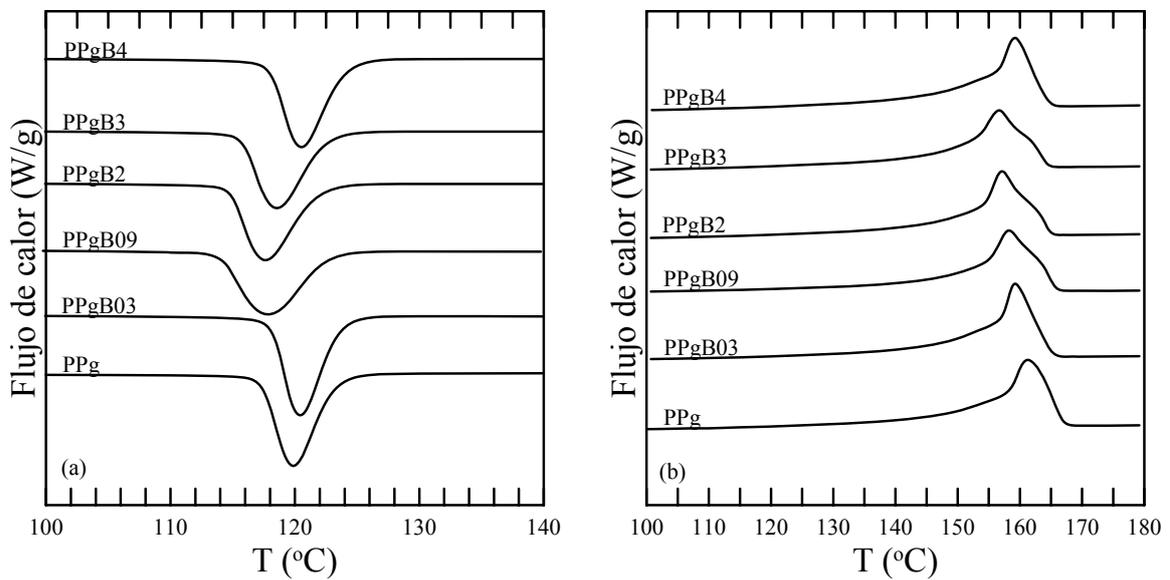
**Figura 5.12.** Curvas maestras del ángulo de desfase de cuatro de los PPgBs. Temperatura de referencia = 180°C.



**Figura 5.13.** Energías de activación de flujo de los materiales modificados con BD.

### 5.5. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido

La Figura 5.14 muestra los termogramas de cristalización y de fusión de todos los PPgBs obtenidos a 10 °C/min, mientras la Tabla 5.4 lista los valores de temperaturas y entalpías determinados a partir de ellos. De acuerdo con estos resultados, la modificación del PPg con el diol no produce cambios significativos en ninguno de los parámetros calculados, aunque habría un leve descenso de  $T_f$ ,  $T_{c,onset}$  y  $T_c$  en los polímeros preparados con las dosis intermedias de BD. Las entalpías  $\Delta H_f$  y  $\Delta H_c$  de todos los PPgBs son similares aunque de valor levemente menor a las del PPg.

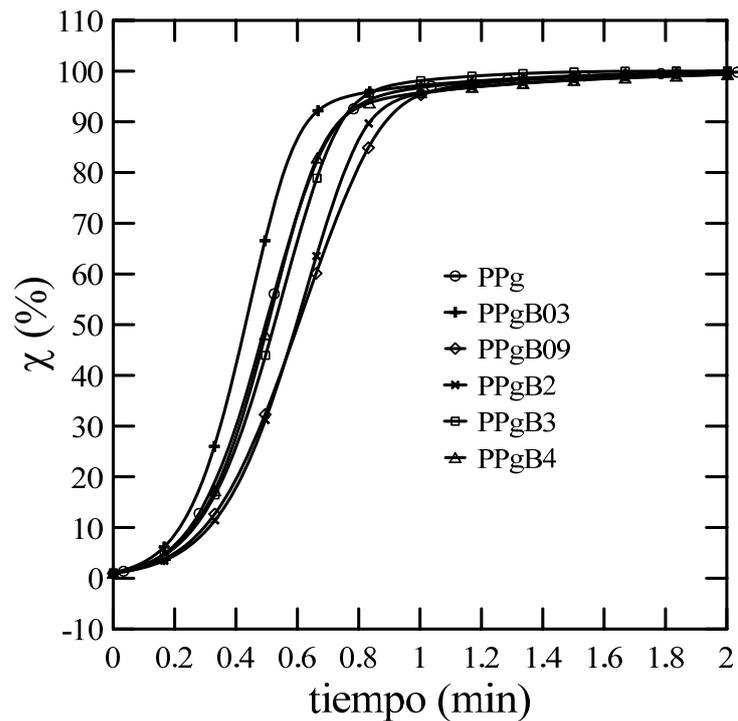


**Figura 5.14.** Termogramas de cristalización (a) y de fusión (b) del PPg y los materiales modificados usando BD obtenidos a 10°C/min.

**Tabla 5.4.** Propiedades térmicas del PPg y los polímeros modificados utilizando BD como agente entrecruzante

	$T_f$ (°C)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$t_{1/2}$ (min)
<b>PPg</b>	161	125	120	105	101	0.50
<b>PPgB03</b>	159	125	121	99.4	98.0	0.43
<b>PPgB09</b>	158	124	118	100	97.6	0.60
<b>PPgB2</b>	157	124	118	98.0	98.8	0.60
<b>PPgB3</b>	157	124	119	97.6	97.0	0.52
<b>PPgB4</b>	159	126	121	99.7	99.8	0.50

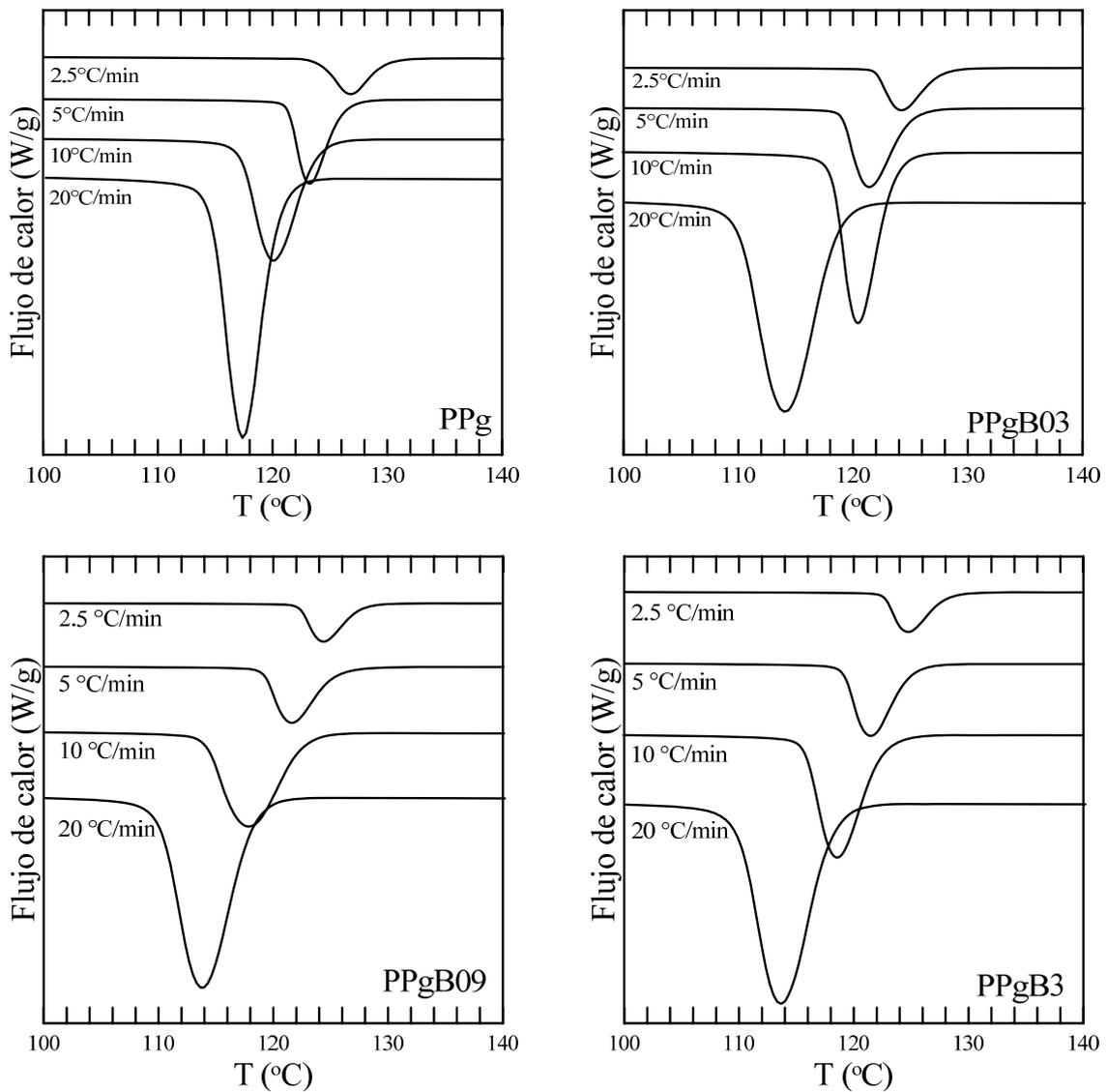
La Figura 5.15 muestra los perfiles de cristalinidad relativa del PPg y los PPgBs en función del tiempo, calculados para ensayos realizados a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, y en la Tabla 5.4 se listan los valores de  $t_{1/2}$  calculados a partir de ellos. Como se puede observar, a esta velocidad, los procesos de cristalización de todos los materiales ocurren muy rápido (en un intervalo de tiempo de casi 1/2 minuto) y en tiempos medios muy similares (que difieren en 0.17 min como máximo). Aún así, se podría señalar que el PPgB03 presenta la variación más rápida de  $\chi(t)$  y que PGB09 y PPgB2 presentan la más lenta (Tabla 5.4). Leves diferencias en los procesos de nucleación que ocurren en estos materiales, en función del grado de ramificación y la concentración de GA, generarían estas diferencias. Para entender mejor el efecto de los cambios estructurales en el proceso de cristalización, se completa el análisis realizando ensayos de cristalización a distintas velocidades.



**Figura 5.15.** Cristalinidad relativa del PPg y los materiales modificados con BD en función del tiempo

El análisis no isotérmico a diferentes velocidades de enfriamiento se realizó para el PPg (analizado en el Capítulo 4) y tres de los polímeros modificados con BD: PPgB03, PPgB09 y PPgB3. Las velocidades de enfriamiento utilizadas fueron 2.5, 5, 10 y 20 °C/min. La Figura 5.16 muestra los termogramas para los materiales y la Tabla 5.5 lista

los valores de los parámetros calculados a partir del análisis de estos termogramas. Se observa que, en todos los polímeros, la  $T_c$  disminuye en aproximadamente  $10^\circ\text{C}$  al aumentar la velocidad de enfriamiento de  $2.5$  a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Lo mismo ocurre con  $T_{c,\text{onset}}$ . Por otro lado, se observa una reducción de  $\sim 4.5$  J/g en el  $\Delta H_c$  y en un factor de aproximadamente 10 en el valor de  $t_{1/2}$ . De acuerdo a estos resultados, la presencia de ramificaciones en los PPgBs analizados no altera significativamente el proceso de cristalización respecto del PPg en el rango de velocidades considerado.



**Figura 5.16.** Termogramas de cristalización a diferentes velocidades de enfriamiento para el PPg y tres de los PPgBs.

**Tabla 5.5.** Propiedades térmicas del PPg y los PPgBs obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento

Muestra	$\phi$ (°C/min)	$T_c$ (°C)	$T_{c,onset}$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>PPg</b>	2.5	127	132	2.0	103
	5	123	128	0.8	99.6
	10	120	125	0.5	101
	20	117	122	0.2	95.1
<b>PPgB03</b>	2.5	124	130	2.0	102
	5	122	128	1.0	100
	10	120	125	0.4	98
	20	114	120	0.3	97
<b>PPgB09</b>	2.5	124	129	1.9	101
	5	122	128	1.3	98.2
	10	118	124	0.6	97.6
	20	114	120	0.3	96.9
<b>PPgB3</b>	2.5	125	130	2.0	101
	5	122	127	1.0	98.9
	10	119	124	0.5	97.0
	20	114	120	0.3	96.6

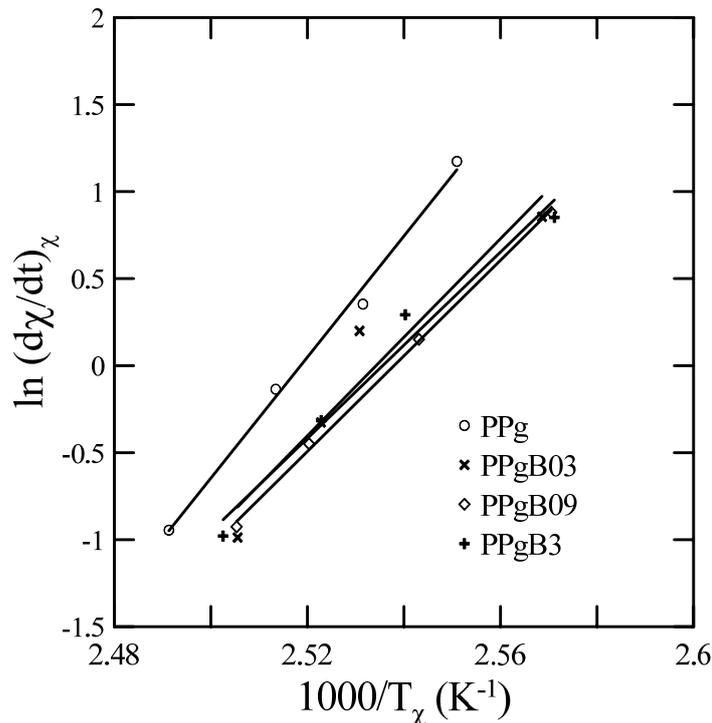
Al igual que en la Sección 4.5, la cinética de cristalización de los PPgBs de la Figura 5.16 se analizó con el modelo desarrollado por Liu y colaboradores [1997] usando la ec. (4.5). De esta manera se calculan los parámetros cinéticos  $F(T)$  y  $\alpha$ , a partir de la ordenada al origen y la pendiente del ajuste de los datos de  $\ln(\phi)$  en función de  $\ln(t)$  con líneas rectas. Los parámetros calculados se muestran en la Tabla 5.6. Cada PPgB presenta valores de  $F(T)$  que aumentan con el incremento del grado de cristalinidad, debido a que una mayor velocidad de enfriamiento es requerida por unidad de tiempo de cristalización. Por otro lado,  $F(T)$  aumenta levemente con la dosis de agente entrecruzante para un mismo grado de cristalinidad, seguramente debido a la aparición de restricciones en la cristalización de las macromoléculas ramificadas. El parámetro  $\alpha$  es aproximadamente constante, con un valor cercano a 1 en todos los casos.

Por otra parte, a partir de las curvas de cristalinidad relativa en función del tiempo para las distintas velocidades de cristalización (equivalentes a la Figura 5.15 de datos obtenidos a 10°C/min), se estima la energía de activación de cristalización,  $\Delta E_\gamma$  usando el

**Tabla 5.6.** Constantes de la aproximación de Avrami-Ozawa correspondientes a diferentes cristalinidades relativas

$\chi$	PPg		PPgB03		PPgB09		PPgB3	
	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$
<b>0.2</b>	3.3	0.9	3.5	1.0	3.9	1.0	3.6	1.05
<b>0.4</b>	4.3	1.0	4.6	1.0	5.1	1.1	4.7	1.1
<b>0.6</b>	5.1	1.0	5.5	1.0	6.1	1.1	5.7	1.1
<b>0.8</b>	6.0	1.0	6.5	1.1	7.3	1.1	6.8	1.1
<b>0.9</b>	6.8	1.0	7.4	1.1	8.3	1.15	7.7	1.15

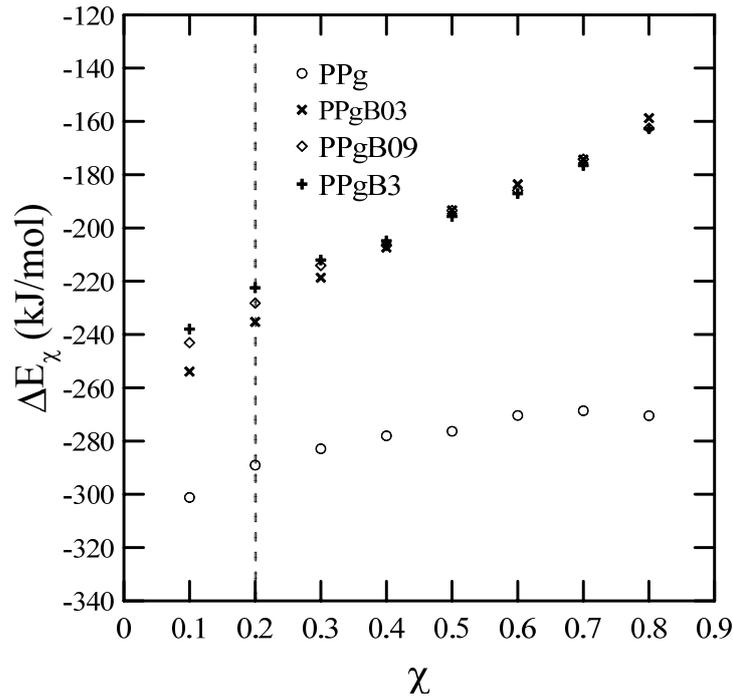
método sugerido por Vyazovkin [2002]. La energía de activación resulta de la pendiente del ajuste de los datos de  $\ln(d\chi/dt)_\chi$  en función de  $1/T_\chi$  con una línea recta (ver ec. (4.6)). Como ejemplo, la Figura 5.17 muestra los datos correspondientes a una cristalinidad relativa de 0.2 y el ajuste que se obtiene con un modelo lineal.



**Figura 5.17.** Representación de la velocidad de cristalización en función de la temperatura a un grado de cristalinidad  $\chi=0.2$ .

Los valores de  $\Delta E_\chi$  obtenidos para todas las cristalinidades relativas de los tres PPgBs analizados se muestran en la Figura 5.18. Se puede observar que la energía de activación de cristalización de los tres polímeros modificados es mayor a la del PPg a todos

los valores de  $\chi$ . Por otro lado, para un dado polímero, la energía aumenta al aumentar la cristalinidad relativa. Además, para un dado valor de  $\chi$ , la energía aumenta levemente con el incremento de la concentración de BD a bajos valores de  $\chi$ , o es prácticamente constante. Estos resultados señalan que existe una mayor restricción a la difusión de las moléculas en los materiales modificados respecto del PPg que aumenta levemente con la modificación con el agente entrecruzante.

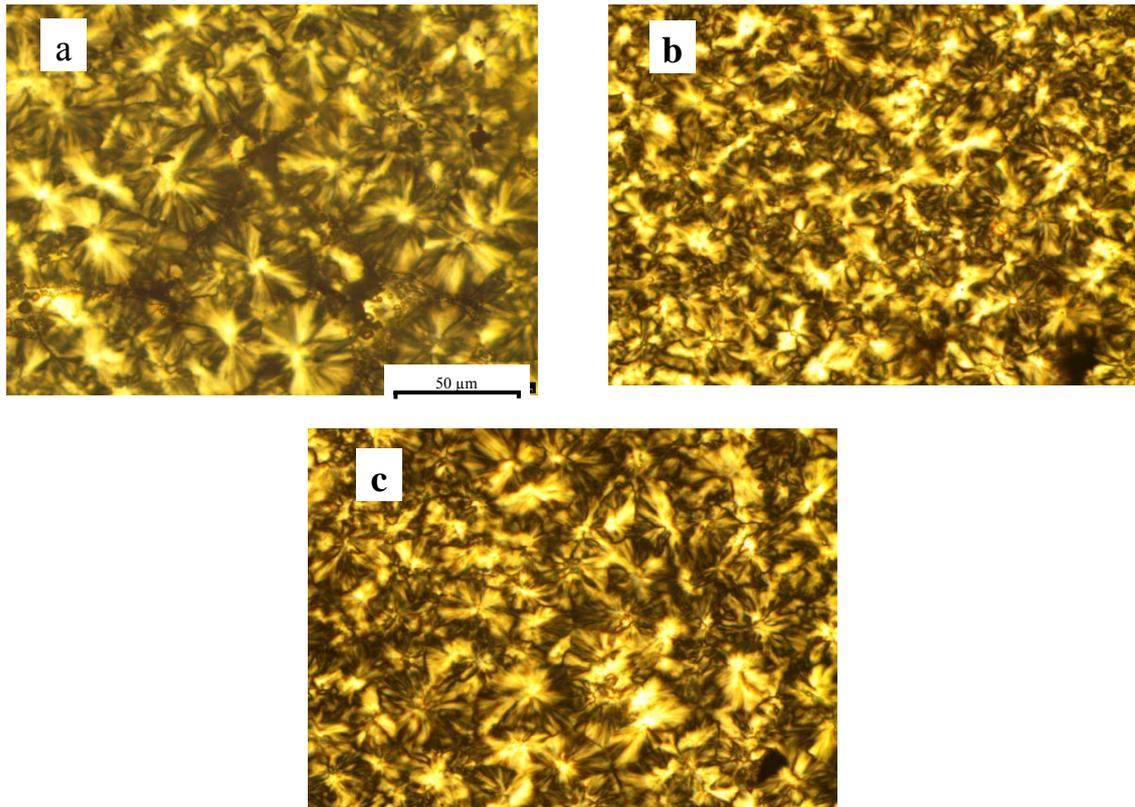


**Figura 5.18.** Energía de activación de cristalización de algunos de los polímeros en función de la cristalinidad relativa.

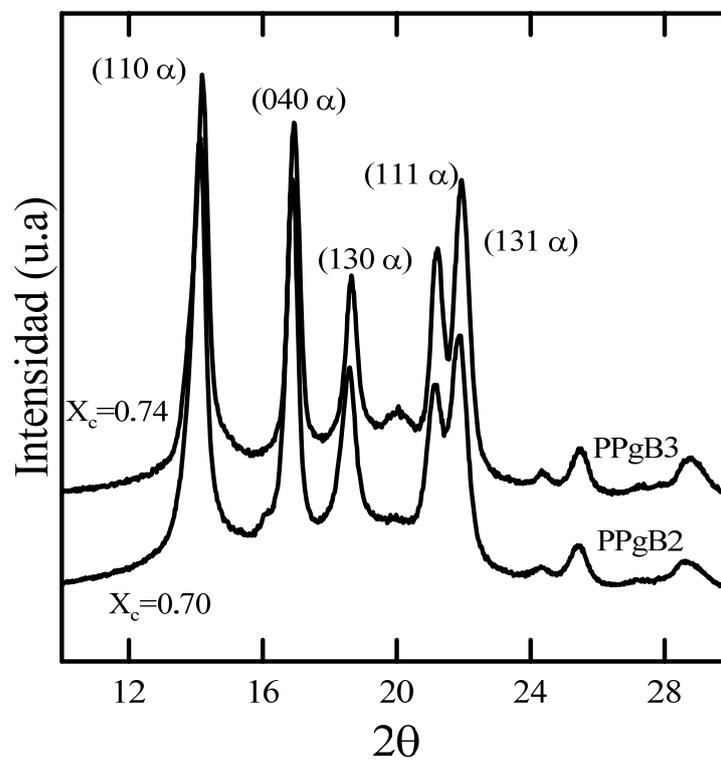
La Figura 5.19 muestra micrografías de los materiales PPg, PPgB09 y PPgB3 obtenidas en un microscopio óptico con luz polarizada en el modo transmisión. Al igual que en los PPgGs (ver Figura 4.22), los polímeros modificados con BD presentan estructuras de esferulitas poco desarrolladas e imperfectas, indicando que la presencia de ramificaciones también afectan la formación de las estructuras supramoleculares.

## **5.6. Caracterización por Difracción de Rayos-X**

En la Figura 5.20 se presentan los difractogramas de rayos-X de los materiales PPgB2 y PPgB3 obtenidos de manera equivalente a la detallada en la Sección 4.6. En ambos se identifican los picos típicos de estructuras tipo  $\alpha$  (ubicadas en  $2\theta = 14.1, 16.9,$



**Figura 5.19.** Micrografías ópticas de PPr (a), PPgB09 (b) y PPgB3 (c) obtenidas con luz polarizada



**Figura 5.20.** Difractogramas de rayos X de PPgB2 y PPgB3

18.6, 21.1 y 21.8° correspondiendo a los planos (110), (040), (130), (111) y (131) respectivamente). La ausencia de una señal a  $2\theta=16^\circ$  en PPgB3 y su aparición incipiente en PPgB2, la cual corresponde al plano (300) de la estructura tipo  $\beta$  (pseudohexagonales), estaría de acuerdo con los comentarios hechos respecto del PPgG06 y las conclusiones de Tian *et al.* [2006a] que indican que la presencia de RLs inhibe la formación de este tipo de estructura.

## 5.7. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear

Las Figuras 5.21 y 5.22 muestran los espectrogramas de los materiales PPgB2 y PPgB3 respectivamente. En ellos se observan las señales típicas a 46.72, 29.14 y 21.83 ppm que corresponden al PP [Ye *et al.*, 2004]. Nuevamente, al igual que con los PPgGs, no existen señales claras asociables a GA anclados a la cadena de PP o formando oligómeros. Sólo habría una señal débil a 49.7 ppm en ambos polímeros, que se podría asociar a GA anclados [Heinen *et al.*, 1996].

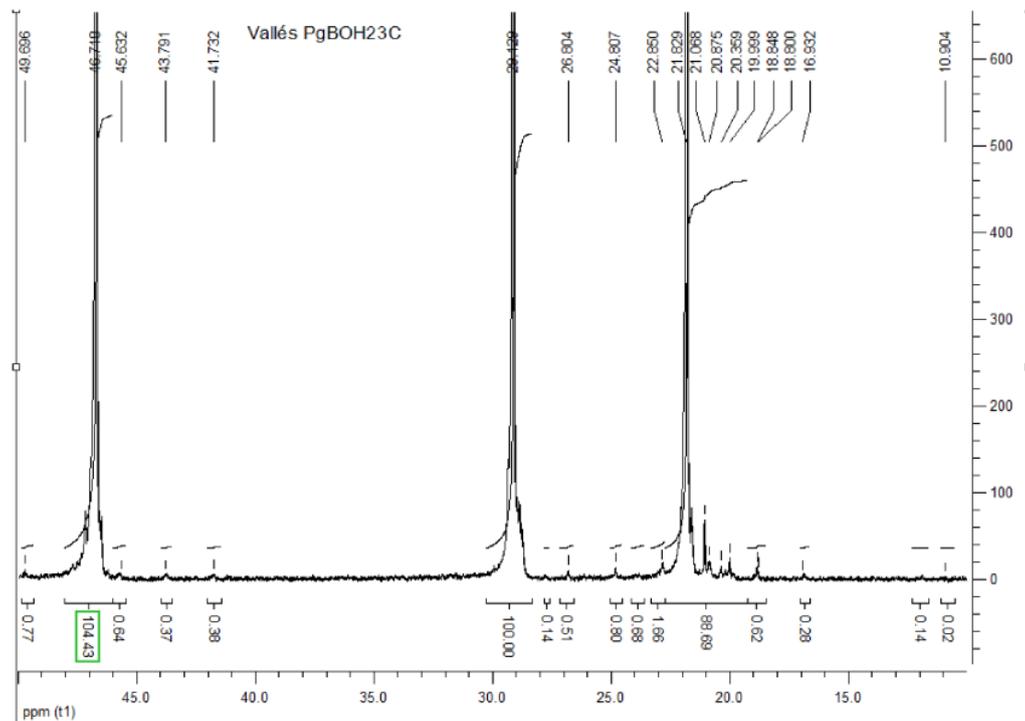


Figura 5.21. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de PPgB2.

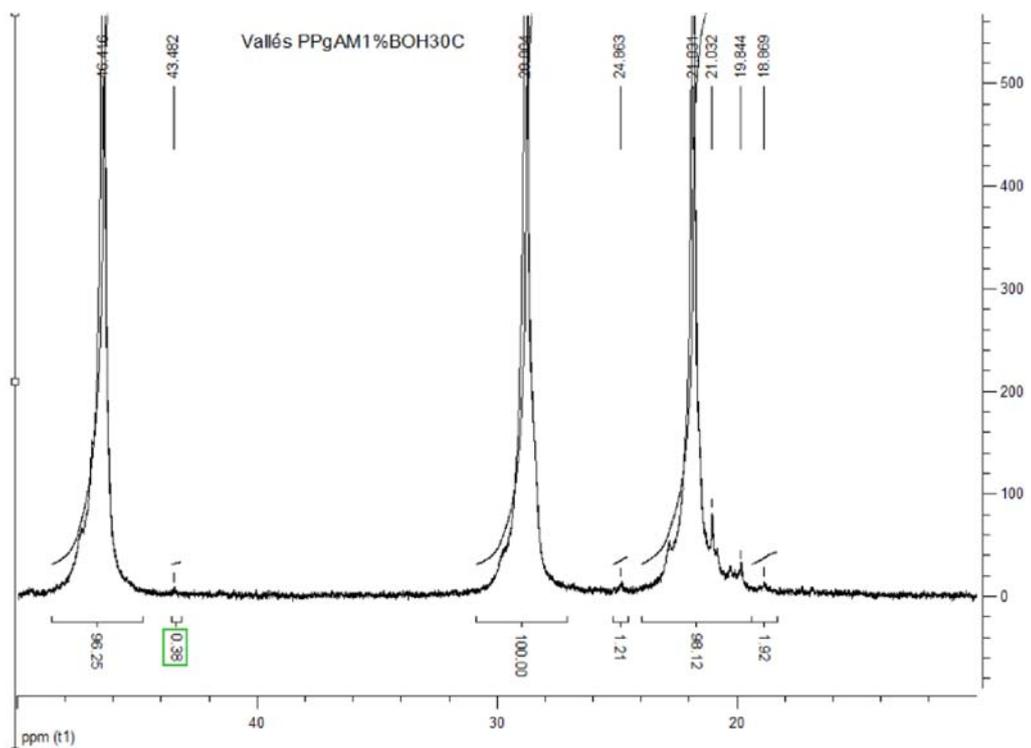


Figura 5.22. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de PPgB3.

## Referencias

- Dealy, J.M.; Wang, J. *Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry*, 2da edic.; Springer: Dordrecht, **2013**.
- Han, C.D. *Rheology and Processing of Polymeric Materials*. Vol.1: *Polymer Rheology*, Oxford Univ. Press: Nueva York, **2007**.
- Heinen, W.; Rosenmöller, C.H.; Wenzel, C.B.; de Groot, H.J.M.; Lugtenburg, J.; van Duin, M. “ $^{13}\text{C}$  NMR Study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene, and ethene-propene copolymers” *Macromolecules* **1996**, 29, 1151–1157.
- Legendijk, R.P.; Hogt, A.H.; Buijtenhuijs, A.; Gotsis, A.D. “Peroxy dicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties” *Polymer* **2001**, 42, 10035–10043.
- Langston, J.A.; Colby, R.H.; Chung, T.C.M.; Shimizu, F.; Suzuki, T.; Aoki, M. “Synthesis and characterization of long chain branched isotactic polypropylene via metallocene catalyst and T-reagent” *Macromolecules* **2007**, 40, 2712–2720.
- Lecacheux, D.; Lesec, J.; Quivoron, C. “High-temperature coupling of high-speed GPC with continuous viscometry. I. Long-chain branching in polyethylene” *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, 27, 4867–4877.
- Liu, T.; Mo, Z.; Wang, S.; Zhang, H. “Non-isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly (aryl ether ether ketone ketone)” *Polymer Engineering and Science* **1997**, 37, 568–575.
- Lohse, D.J.; Milner, S.T.; Fetters, L.J.; Xenidou, M.; Hadjichristidis, N.; Mendelson, R.A.; García-Franco, C.A.; Lyon, M.K. “Well-defined, model long chain branched polyethylene. 2. Melt rheological behavior” *Macromolecules* **2002**, 35, 3066–3075.
- Silverstein, R.M.; Webster, F.X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 6ta, edic.; John Wiley and Sons: New York, **1997**.
- Sugimoto, M.; Tanaka, T.; Masubuchi, Y.; Takimoto, J.; Koyama, K. “Effect of chain structure on the melt rheology of modified polypropylene” *Journal of Applied Polymer Science* **1999**,

73, 1493–1500.

- Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. “Crystallization kinetics of linear and long-chain branched polypropylene” *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **2006a**, 45, 969–985.
- Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. “The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene” *Polymer* **2006b**, 47, 7962–7969.
- Trinkle, S.; Friedrich, C. “Van Gulp-Palmen-plot: A way to characterize polydispersity of linear polymers” *Rheologica Acta* **2001**, 40, 322–328.
- Trinkle, S.; Walter, P.; Friedrich, C. “Van Gulp-Palmen plot II: Classification of long chain branched polymers by their topology” *Rheologica Acta* **2002**, 41, 103–113.
- Vyazovkin, S. “Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling?” *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23, 771-775.
- Ye, Z.; Alobaidi, F.; Zhu, S. “Synthesis and rheological properties of long-chain-branched isotactic polypropylenes prepared by copolymerization of propylene and nonconjugated dienes” *Industrial Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, 2860–2870.
- Zimm, B.H.; Kilb, R.W. “Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution” *Journal of Polymer Science* **1959**, 37, 19–42.
- Zimm, B.H.; Stockmayer, W.H. “The dimensions of chain molecules containing branches and rings” *The Journal of Chemical Physics* **1949**, 17, 1301–1314.

## **Capítulo 6**

---

# **Síntesis de Polipropileno Ramificado usando Resina Epoxi como Agente Entrecruzante**

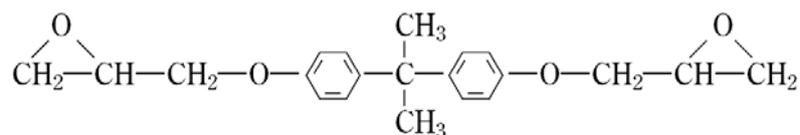
---

## 6.1.

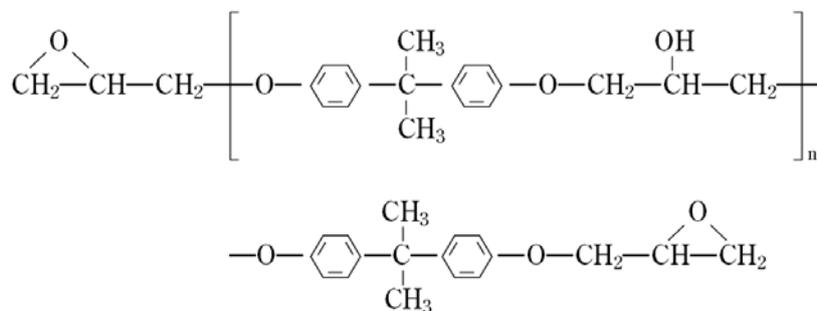
## Introducción

En el presente capítulo se exponen los resultados de la síntesis de PPrs obtenidos utilizando la resina epoxi (RE) diglicidil eter de bisfenol-A como agente entrecruzante. El material precursor es el mismo PPg de las síntesis comentadas en capítulos anteriores, y la síntesis fue realizada por mezclado reactivo bajo las especificaciones que se indicaron en la Sección 3.2. El análisis comparativo de los resultados de la caracterización de los polímeros sintetizados usando RE con aquellos correspondientes a los otros sistemas químicos considerados en la tesis se realizará mayoritariamente en el Capítulo 8.

La reacción entre el PPg y la RE involucra los GA en el PPg y los grupos oxirano de la RE. La reacción entre estos grupos es compleja e involucra OH [Carta de productos Dow Chemical Co.; Tang *et al.*, 2008]. Estos pueden provenir de grupos ácidos remanentes en el PPg (GA hidrolizados), moléculas homólogas del bisfenol-A de mayor peso molecular (ver Figura 6.1), y de impurezas tales como trazas de agua que pueden inducir la hidrólisis de los GA del PPg. Cabe mencionar que todas las reacciones de modificación presentadas en esta tesis parten de un PPg previamente tratado térmicamente para recuperar los GA que se hubieran hidrolizado durante el almacenamiento. Esto asegura que en todos los casos se parte de un mismo PPg aun cuando, como se comentará en la Sección siguiente, éste presenta grupos ácidos remanentes.



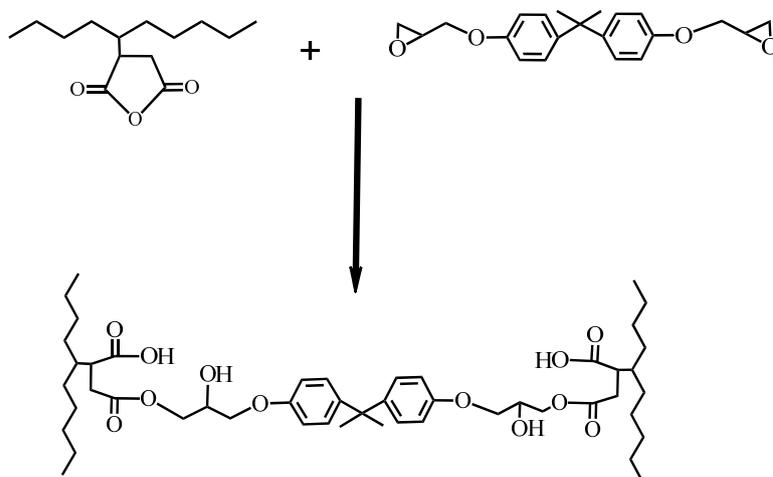
*Diglicidil eter de bisfenol-A*



*Homólogos del diglicidil eter de bisfenol-A de mayor peso molecular*

**Figura 6.1.** Molécula de RE y sus homólogos

La Figura 6.2 muestra la estructura final de PPr que resultaría de la reacción entre el PPg y la RE con la intervención de grupos oxidrilos como se comentara previamente. Esta reacción daría lugar a la aparición de grupos ester en el nuevo material. Como en los casos anteriores de PPrs obtenidos con alcoholes, en la situación ideal de una compatibilidad perfecta de los reactivos y una distribución homogénea a nivel molecular, la presencia de 1 mol de agente por cada 2 moles de PPg (es decir, 0.139 moles de agente entrecruzante por cada mol de GAs) debería producir un promedio de 1 entrecruzamiento por molécula de PPg (es decir, 1 RL por macromolécula).



**Figura 6.2.** Estructura básica de generación de ramificaciones en PP a partir del uso de RE como agente entrecruzante

Debe observarse que una vez generado un grupo ester, aparecen dos oxidrilos (uno del grupo ácido remanente y otro en la estructura de la epoxi) que, además del oxirano existente en el otro extremo de la RE, podrían reaccionar con GA del PPg, dando lugar a estructuras moleculares complejas (aunque el impedimento estérico seguramente hace que esta posibilidad sea mínima).

Por otro lado, y como ya se comentara en los capítulos anteriores, las características moleculares y estructurales del polímero obtenido dependen también de la difusión del agente entrecruzante en el seno del PPg fundido y el grado de homogeneidad en la distribución de los reactivos al momento de la reacción, lo cual depende de la adecuada compatibilidad entre el material precursor y el entrecruzante, y de la adecuada distribución de los GA en las macromoléculas originales.

La Tabla 6.1 lista las concentraciones de RE utilizadas y los códigos de identifica-

ción de los materiales obtenidos. Los códigos responden al formato PPgE#, donde # corresponde a la dosis de la RE.

**Tabla 6.1.** Dosis de resina epoxi utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos

Muestra	moles RE	%p/p RE	<u>moles de RE</u> moles de GA	<u>moles de RE</u> moles de PPg
PPgE07	$7.4 \times 10^{-4}$	0.65	0.26	0.94
PPgE1	$1.2 \times 10^{-3}$	1.01	0.42	1.5
PPgE2	$2.2 \times 10^{-3}$	1.89	0.78	2.8
PPgE3	$2.9 \times 10^{-3}$	2.50	1.03	3.7

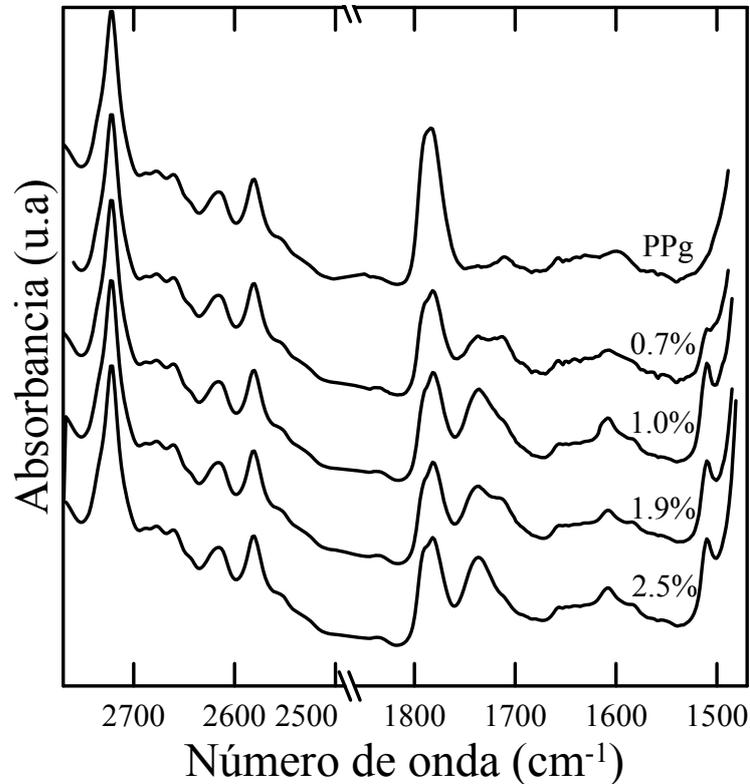
## **6.2. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo**

La reacción de los GA del PPg con la RE daría lugar a materiales en cuya estructura existirían grupos ester así como ácidos y anillos bencénicos provenientes de la RE. Como se comentara en los casos previos, la identificación de estos grupos en el producto del mezclado reactivo mediante FTIR aseguraría la ocurrencia de la citada reacción sin confirmar la presencia de RLs.

La Figura 6.3 muestra el espectro IR acotado en la región de interés para el PPg y los PPgEs. Los materiales modificados presentan una señal localizada a  $1735 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del enlace C=O de los grupos ester y cuya intensidad aumenta con el aumento de la dosis de agente entrecruzante. También se puede observar una banda de absorción a  $1715 \text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al enlace C=O de grupos carbonilos de ácido que se forman por la apertura del anillo de los GA. La presencia de esta misma banda en el espectro del PPg confirma que algunos GA de este polímero se encuentran hidrolizados (a pesar del tratamiento térmico aplicado).

De igual manera, en la Figura 6.3 se aprecian dos bandas, a  $1510$  y  $1610 \text{ cm}^{-1}$ , que se pueden asociar a la presencia de anillos aromáticos provenientes de la RE [Tang *et al.*, 2008]. Estas aparecen en el espectro del PPgE07 y aumentan en intensidad para dosis de RE mayores. Los espectros de los PPgEs también presentan la señal a  $2720 \text{ cm}^{-1}$  que, como en los capítulos previos, se utiliza para normalizar los espectros y cuantificar el grado de funcionalización, y las bandas a  $1850$ ,  $1784$  y  $1792 \text{ cm}^{-1}$ . La disminución de estas se-

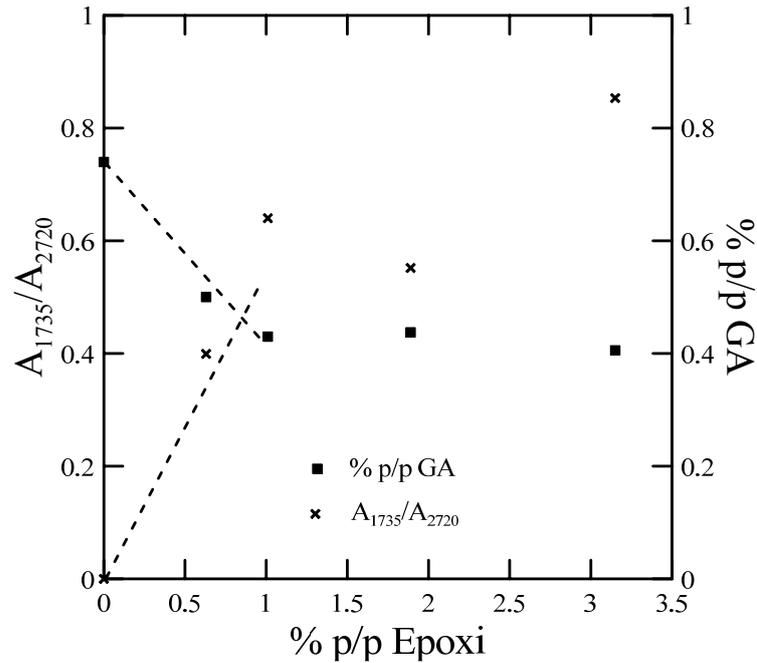
ñales, que corresponden a la vibración del enlace C=O de los anillos de los GA, indican el consumo de GA en las reacciones de modificación.



**Figura 6.3.** Espectro IR acotado para el PPg y sus modificaciones con RE. Los números sobre cada curva corresponden a la dosis de agente usada en cada caso.

La Figura 6.4 muestra el cociente de las áreas de las bandas de absorción a 1735 y 2720  $\text{cm}^{-1}$ , así como la concentración de GA remanentes en los PPgEs calculada a partir del cociente de las áreas de las bandas de absorción a 1792 y 2720  $\text{cm}^{-1}$  usando la ec. (4.1). La cantidad de GA en el PPgE07 presenta un cambio considerable respecto de la original en el PPg (acompañado por el pronunciado aumento de grupos éster), mientras que para concentraciones mayores de RE la cantidad de GA remanente es prácticamente la misma. Esto sugiere un cambio de comportamiento a una concentración menor y cercana a 1 %p/p de RE. A concentraciones relativamente altas de agente entrecruzante, la concentración de GA se mantiene en  $\sim 0.42\%$  (indicando que  $\sim 60\%$  de los GA originalmente presentes en el PPg no participan de la reacción de modificación). Esta concentración de GA remanente es levemente superior a la que presentan los PPgGs y PPgBs sugiriendo una eficiencia algo menor de la reacción de este con los GA del PPg. Por otra parte, la concentración de grupos éster que presentan los materiales modificados con las mayores dosis de RE (indi-

cada por  $A_{1735}/A_{2720}$ ) es levemente mayor a la que presentan las otras dos familias de PPrs. Este menor consumo de GA a las mayores concentraciones de RE que se ve acompañado por la aparición de una relativamente alta concentración de grupos ester, podría deberse a la generación de grupos ester adicionales a partir oxidrilos generados durante la reacción (ver Figura 6.2).



**Figura 6.4.** Cociente de absorbancias  $A_{1735}/A_{2720}$  correspondientes a los espectros de la Figura 6.3 y concentración de GA del PPg y los PPgEs en función de la concentración de RE.

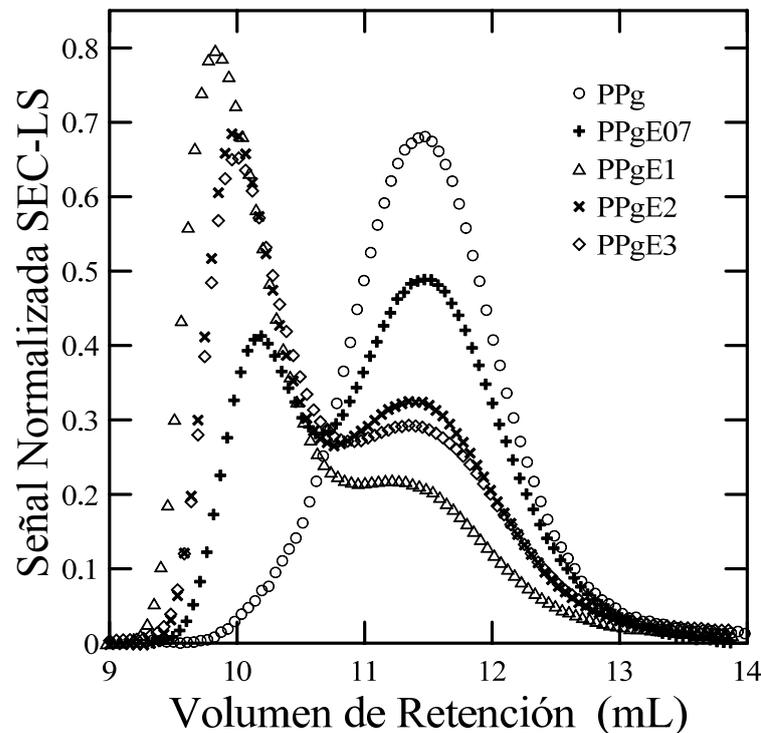
### **6.3. Caracterización por Cromatografía de Exclusión de Tamaños**

Al igual que con los demás polímeros, los materiales modificados con RE fueron caracterizados por SEC-TD para determinar las distribuciones de pesos moleculares, los pesos moleculares promedio, y evaluar el cambio en la estructura molecular a partir de la estimación del grado de ramificación. En la Tabla 6.2 se listan los valores de masa recuperada en los ensayos de SEC de los PPgEs. Como se puede observar, en los dos materiales obtenidos con las menores dosis el valor de masa recuperada es cercano al 100% (dentro del error experimental), lo que sugiere que no existe una fracción de material insoluble. Los resultados de SEC de los dos PPgEs obtenidos con las mayores dosis de RE señalan que estos polímeros tendrían una fracción de material insoluble.

**Tabla 6.2.** Parámetros del PPg y los materiales modificados utilizando RE calculados en la caracterización por SEC

Muestra	%p/p RE	Masa Recuperada (%)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w$ (kg/mol)	$M_w / M_n$
PPg	0	100	48.6	132	2.7
PPgE07	0.63	100	58.0	175	3.0
PPgE1	1.01	100	79.9	514	6.4
PPgE2	1.89	98.4	73.3	315	4.3
PPgE3	2.50	93.7	78.9	363	4.6

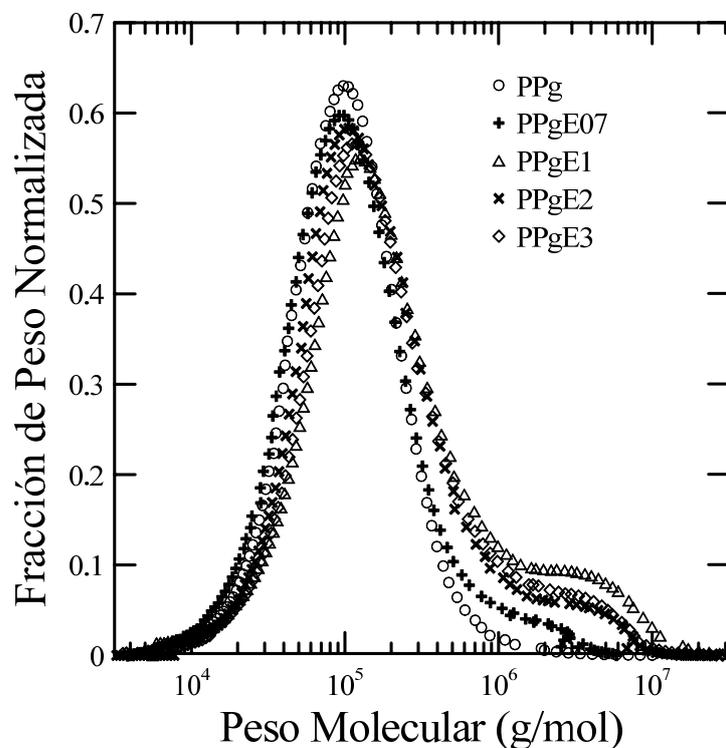
La Figura 6.5 presenta los cromatogramas del PPg y los PPgEs, obtenidos del detector de dispersión de luz a ángulo de 90°. Todos los materiales sintetizados tienen dos poblaciones moleculares bien diferenciadas. La intensidad de aquella ubicada a mayor volumen de retención se mantiene centrada en la misma ubicación que la del PPg, señalando que esta población estaría formada por PPg lineal remanente. Se observa, además, que en los materiales sin gel (PPgE07 y PPgE1) esa distribución presenta una disminución de su intensidad a medida que aumenta la concentración de RE. Por otra parte, en esos mismos polímeros, la intensidad de la distribución que aparece a bajos volúmenes de re-



**Figura 6.5.** Cromatogramas de PPg y los PPgEs obtenidas por SEC-LS en función del volumen de retención (normalizados con el área).

tención aumenta marcadamente con la concentración de RE. Esta población se desplaza hacia valores menores de volumen de retención al aumentar la concentración del agente hasta 1 %p/p, para luego volver a aumentar levemente. Esta señal es asociable a la nueva fracción de alto peso molecular que se genera por la reacción de modificación. El cambio en comportamiento de las poblaciones de PPgE2 y PPgE3 se pueden asociar a la presencia de una fracción de material altamente entrecruzado que ha sido filtrado por el sistema. Cabe señalar que los valores de masas recuperadas listados en la Tabla 6.2 fueron calculados con un mismo valor de  $dn/dc$ , aunque en la práctica es probable que éste cambie con la concentración de RE utilizada ya que el valor de  $dn/dc$  es sensible a la naturaleza del polímero.

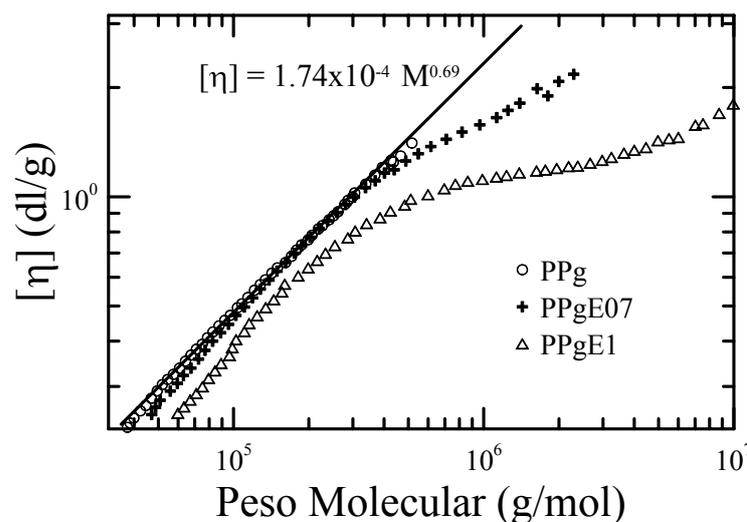
La Figura 6.6 presenta las distribuciones de pesos moleculares correspondientes a los cromatogramas de la Figura 6.5 obtenidas con la información generada por todos los detectores. Con el incremento de la dosis de RE se generan fracciones cada vez mayores de material con peso molecular superior a  $10^6$  g/mol que alcanzan pesos de hasta  $10^7$  g/mol en los tres polímeros obtenidos con las mayores dosis de RE. Es más, la forma de la distribución de pesos moleculares de PPgE1 (con una disminución muy abrupta en la con-



**Figura 6.6.** Distribuciones de pesos moleculares correspondientes al PPg y a los materiales modificados con RE (curvas normalizadas con el área).

centración de especies cercanas a  $10^7$  g/mol) sugiere que este polímero también podría tener una fracción de muy alto peso molecular que es filtrada por el sistema SEC. La Tabla 6.2 incluye los pesos moleculares promedio calculados a partir de los cromatogramas de la Figura 6.6. Los valores de  $M_n$  y  $M_w$  aumentan con el aumento de la dosis de RE hasta una concentración de 1 %p/p. La presencia de material insoluble y el posible error creciente en la estimación del  $dn/dc$ , justifica la disminución observada en los valores de los pesos moleculares promedio de PPgE2 y PPgE3.

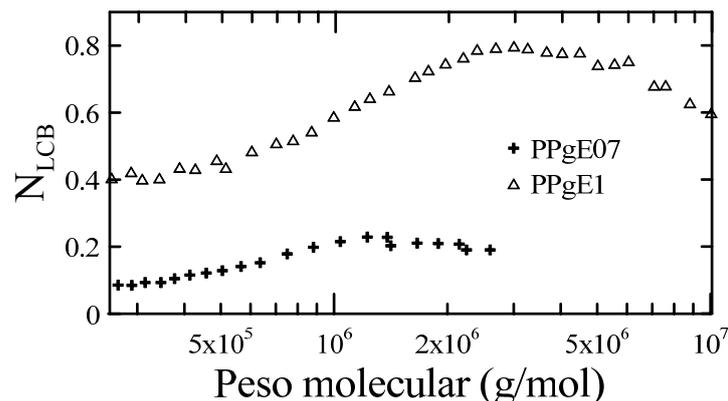
La combinación de la información proporcionada por los detectores de viscosidad intrínseca, dispersión de luz e índice de refracción permitió, como en capítulos anteriores, estimar el nivel de ramificación de los materiales modificados. En la Figura 6.7 se muestra la evolución de la viscosidad intrínseca del PPg y los dos polímeros que no presentan indicios de material insoluble, en función del peso molecular. La línea recta representa el comportamiento del PPg precursor que, como se analizara en la Sección 4.3, obedece a la relación de *Mark-Houwink*,  $[\eta] = KM^a$ . La  $[\eta]$  del material modificado con la menor dosis de RE, el PPgE07, se desvía respecto del comportamiento lineal a partir de aproximadamente 400,000 g/mol (valor que coincide con la ubicación del comienzo de la cola de alto peso molecular presente en el cromatograma de la Figura 6.6) confirmando la presencia de estructuras ramificadas a estos altos pesos moleculares. El PPgE1 presenta una desviación negativa en todo el rango de pesos moleculares de la Figura 6.7 aunque se observa una tendencia lineal por debajo de  $\sim 250,000$  g/mol. Esta ubicación relativa de los



**Figura 6.7.** Viscosidad intrínseca en función del peso molecular del PPg y los materiales obtenidos por modificación con RE.

datos de PPgE1 respecto de los de PPg en la zona de comportamiento lineal podría estar asociada a la utilización de un valor erróneo de  $dn/dc$  para los cálculos. De hecho, un desplazamiento de la curva de PPgE1 hacia menores valores de pesos moleculares se lograría con un valor de  $dn/dc$  menor que el utilizado, lo cual redundaría en una disminución de la masa recuperada calculada (señalando la retención de masa en el filtro del SEC).

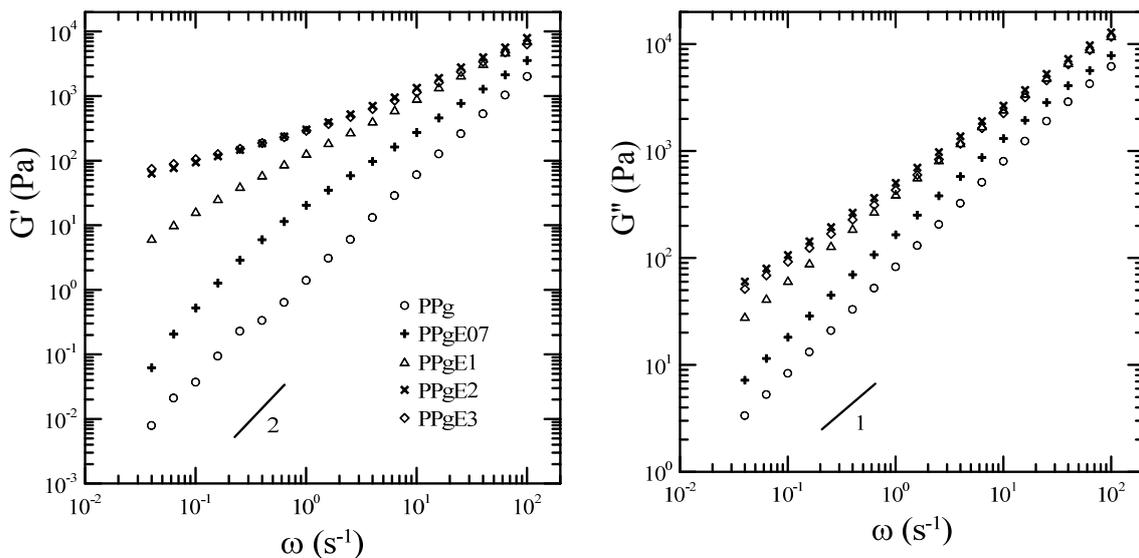
Al igual que en los capítulos anteriores la caracterización por SEC, acompañada de la teoría de Zimm y Stockmayer y de la metodología de Lecacheux permiten estimar un índice de ramificación. La Figura 6.8 muestra el número promedio de ramificaciones por cada 1000 unidades monoméricas ( $N_{LCB}$ ) de los polímeros de la Figura 6.7. Se observa que aun el material obtenido con la menor dosis de RE, el PPgE07, da lugar a un índice creciente con el peso molecular, que alcanza valores de aproximadamente 0.2 ramas cada 1000 unidades monoméricas (1 rama cada  $10^4$  carbonos) a los mayores pesos moleculares. La densidad de ramificaciones en el PPgE1 es aun mayor llegando estimarse hasta 4 ramas por cada  $10^4$  carbonos (número que estaría sobreestimado si el  $dn/dc$  utilizado es mayor al real). El máximo valor promedio de  $N_{LCB}$  de la Figura 6.8 es prácticamente un 50% mayor que el estimado para los PPgBs (ver Figura 5.7) y el triple que en el caso de los PPgGs que no presentan fracción de gel (ver Figura 4.7). De ser así, se habrían sintetizado estructuras ramificadas de mayor complejidad al usarse la RE, lo que además es coherente con los altos pesos moleculares alcanzados en este caso.



**Figura 6.8.** Distribución de número de ramificaciones por cada 1000 unidades monoméricas en función del peso molecular para los PPgEs.

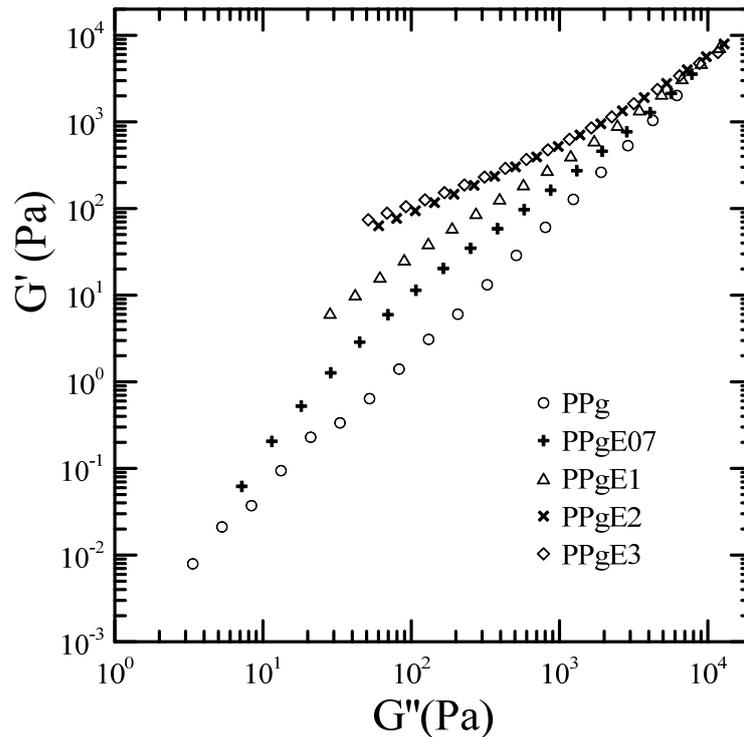
## 6.4. Caracterización Viscoelástica Lineal

La Figura 6.9 presenta el módulo elástico,  $G'(\omega)$ , y el viscoso,  $G''(\omega)$ , del PPg y los polímeros obtenidos usando RE como agente entrecruzante. Como se ha planteado en los capítulos anteriores, el PPg tiene un comportamiento típico de un material lineal de baja polidispersión donde los valores de  $G'$  y  $G''$  a baja frecuencia son proporcionales a  $\omega^{1.6}$  y  $\omega^{0.98}$  respectivamente. A medida que la dosis de RE utilizada aumenta, los módulos dinámicos de los PPgEs se incrementan, sobre todo el elástico y a baja frecuencia, el que alcanza valores hasta cuatro órdenes de magnitud mayores que en el PPg. Nuevamente, esto es efecto de las nuevas estructuras moleculares que presentan procesos de relajación más lentos que las lineales originales. Los dos materiales modificados con las dosis más altas llegan a tener valores comparables de  $G'$  y  $G''$ , lo que significa que presentan comportamiento de casi gel. Estos resultados concuerdan con lo obtenido por cromatografía por exclusión de tamaños.



**Figura 6.9.** Módulo elástico (izq.) y módulo viscoso (der.) en función de la frecuencia del PPg y los PPgEs a 180°C.

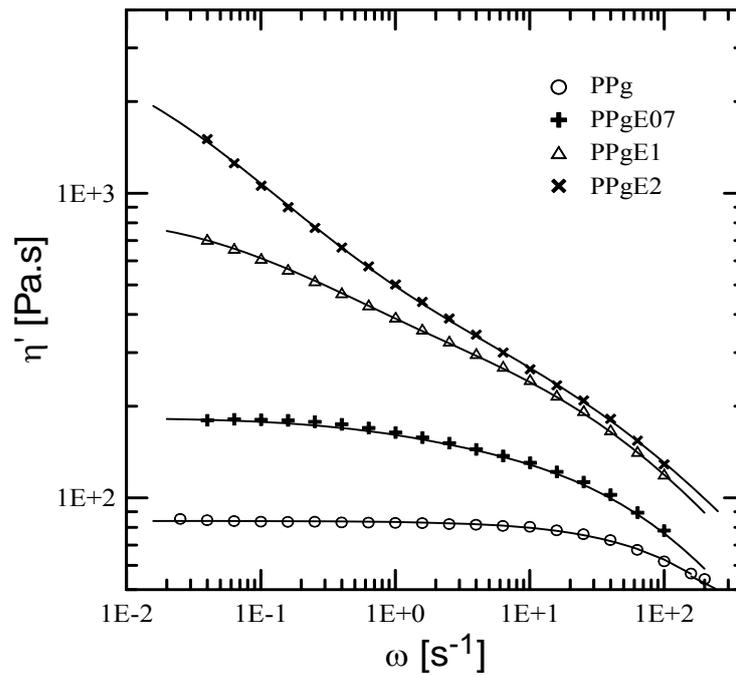
Los datos de la Figura 6.9 se vuelven a presentar en la Figura 6.10 donde se representan los valores del módulo elástico en función del módulo viscoso. Al igual que con los PPgGs y los PPgBs, las curvas correspondientes a los materiales sintetizados están por encima del comportamiento lineal del PPg, y la separación aumenta con la concentración de RE. Este comportamiento indica la presencia de un espectro de tiempos de relajación más grande a medida que el polímero es modificado con mayores dosis de RE debido a la presencia de moléculas con estructuras cada vez más complejas.



**Figura 6.10.** Representación de Han de los datos de la Figura 6.9.

En la Figura 6.11 se muestra la viscosidad dinámica del PPg y varios de los PPgEs. La evolución de  $\eta'(\omega)$  del PPgE07 tienen el comportamiento típico de un material lineal o levemente ramificado, donde se pueden diferenciar dos regiones: la región Newtoniana a bajas frecuencias donde el valor de  $\eta'$  puede considerarse constante ( $\eta' \rightarrow \eta_0$ ); y una región a alta frecuencia que corresponde a la región de ley de la potencia o *shear thinning*, donde el valor de  $\eta'$  desciende con el aumento de la frecuencia. Para los materiales con dosis superiores a 0.7 % de RE la viscosidad dinámica aumenta, en especial a bajas frecuencias, y la transición de la zona Newtoniana a la de la ley de la potencia queda fuera del rango experimental.

Al igual que en los materiales sintetizados con los otros entrecruzantes, los materiales modificados con RE muestran un punto de inflexión en la curva de la viscosidad dinámica a frecuencias intermedias, siendo este efecto más evidente con el incremento de la dosis de agente entrecruzante. Este comportamiento se puede asociar a que los materiales están conformados por dos poblaciones de moléculas de diferente estructura con modos de relajación dominantes bien diferenciados. Es por ello que los datos de  $\eta'$  fueron ajustados con el modelo de Cross de dos modos (ec. 4.3).



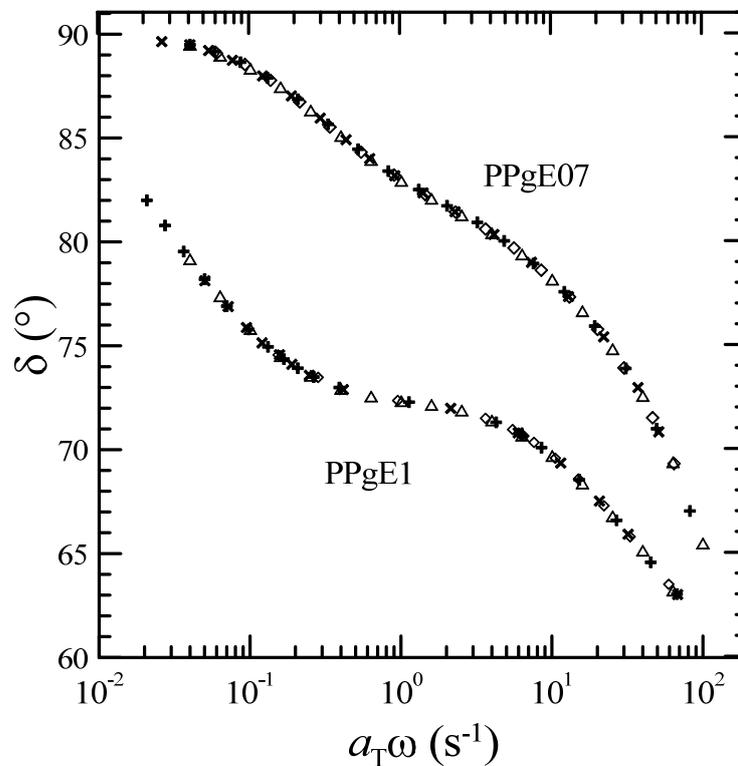
**Figura 6.11.** Viscosidad dinámica en función de la frecuencia a 180°C, y curvas resultantes del ajuste con el modelo de Cross de dos modos.

La Figura 6.11 incluye también, en forma de líneas, las curvas predichas por el modelo de Cross, obtenidas utilizando los coeficientes de ajuste de la Tabla 6.3. Como ya se dijera, los parámetros  $\eta_i$ ,  $\lambda_i$  y  $n_i$  corresponden a la viscosidad a corte nulo, tiempo de relajación característico y el índice de ley de potencia de cada modo, y los subíndices  $A$  y  $B$  se refieren a altas y bajas frecuencias respectivamente. En este caso, todos los PPgEs requirieron el uso de dos modos de relajación para el ajuste. El que corresponde al menor tiempo de relajación, asociado a los datos a alta frecuencia, se puede relacionar a la población de estructuras moleculares más simples. El otro modo, al que corresponden los mayores tiempos de relajación, afecta el comportamiento a bajas frecuencia y, por lo tanto, puede ser asociado a las estructuras moleculares ramificadas y de altos pesos moleculares. De los resultados obtenidos se puede apreciar que los tiempos de relajación a altas frecuencias,  $\lambda_A$ , aumentan levemente con el incremento de la dosis de resina epoxi, y los  $\lambda_B$  resultan mucho mayores y aumentan mucho más rápidamente con la dosis de RE. Por otro lado el modo a altas frecuencias va perdiendo importancia relativa con el incremento de RE ( $\eta_A/\eta_B$  disminuye) debido a que el proceso de relajación de la dinámica de las moléculas complejas adquiere mayor influencia que el de las simples en el comportamiento global del material.

**Tabla 6.3.** Constantes del modelo de Cross de dos modos resultantes del ajuste de los datos de viscosidad dinámica de la Figura 6.11.

	PPg	PPgE07	PPgE1	PPgE2
$\eta_A$ (Pa.s)	84	145	300	320
$\lambda_A$ (s)	0.0026	0.009	0.023	0.026
$n_A$	~0.8	0.7	0.60	0.55
$\eta_B$ (Pa.s)	-	38	570	3100
$\lambda_B$ (s)	-	0.77	7	55
$n_B$	-	0.8	0.7	0.65
$\eta_A/\eta_B$	-	3.8	0.53	0.10
$\lambda_B/\lambda_A$	-	86	304	2100
$\eta_0$ (Pa.s)	84	182	870	3420

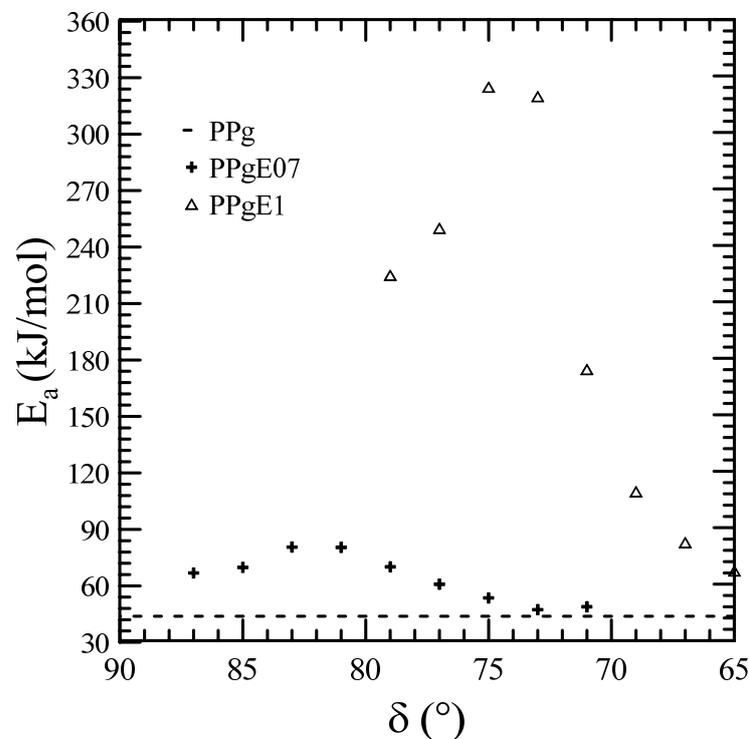
En la Figura 6.12 se presentan las curvas maestras del ángulo de desfase de los dos polímeros preparados con las menores dosis de RE, PPgE07 y PPgE1 (materiales que no tendrían gel), ambas calculadas a 180°C. Como se puede observar los dos polímero



**Figura 6.12.** Curva maestras del ángulo de desfase de PPgE07 y PPgE1 calculadas a la temperatura de referencia de 180°C.

presentan comportamiento termo-reológicamente complejo pero el grado de complejidad aumenta con la concentración de RE. Ambas curvas maestras fueron obtenidas con la técnica ya descrita en la Sección 4.4, basada en el desplazamientos punto a punto hasta la superposición con los valores medidos a 180°C. El ajuste al modelo de Arrhenius (ec. 3.25) de los factores de corrimiento tiempo-temperatura,  $a_T$ , usados para cada valor del ángulo de desfasaje, permite calcular la energía de activación de flujo,  $E_a$ , para cada  $\delta$ .

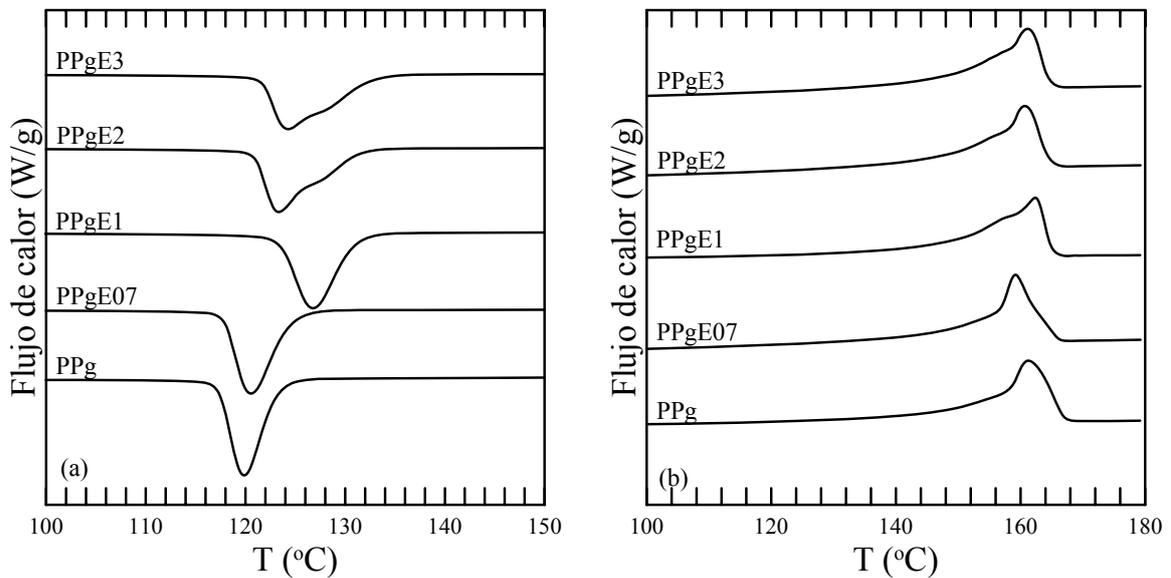
La energía de activación del PPgE07 es mayor a la del PPg para todo  $\delta$  aunque decrece a medida que el ángulo de desfasaje disminuye (frecuencias que aumentan) tendiendo al valor de  $E_a$  del PPg. El aumento de  $E_a$  a altos  $\delta$  está asociado con los mecanismos de relajación lentos de estructuras moleculares complejas que típicamente presentan mayor sensibilidad a la temperatura. El efecto es aún mucho más marcado en el PPgE1, aunque la forma muy marcada de “S” de la curva de datos de  $\delta$  de este material reducen marcadamente el rango de trabajo y hacen más difícil la determinación de la energía de activación de flujo. Aún así, los altos valores de  $E_a$  señalan la alta complejidad molecular de este material.



**Figura 6.13.** Energía de activación de flujo de PPgE07 y PPgE1 en función del ángulo de desfase.

### 6.5 Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido

En esta sección se analiza el comportamiento térmico del PPg y los materiales obtenidos por modificación del PPg con RE. La Figura 6.14 muestra los termogramas de cristalización (a) y fusión (b) para estos materiales obtenidos a una velocidad de 10°C/min. Las muestras analizadas fueron sometidas a la historia térmica descrita en el Capítulo 3. En la Tabla 6.4 se listan los parámetros térmicos estimados de la información de cada uno de los termogramas de cristalización y fusión.



**Figura 6.14.** Termogramas de cristalización (a) y fusión (b) del PPg y los polímeros sintetizados utilizando RE como agente entrecruzante obtenidos a 10°C/min.

**Tabla 6.4.** Propiedades térmicas del PPg y los PPgEs.

	$T_f$ (°C)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)	$t_{1/2}$ (min)
<b>PPg</b>	161	125	120	101	105	0.50
<b>PPgE07</b>	159	127	121	98.9	102	0.56
<b>PPgE1</b>	162	132	127	100	105	0.57
<b>PPgE2</b>	161	132	123	98.5	102	0.75
<b>PPgE3</b>	161	134	124	98.5	103	0.82

Los resultados señalan que los materiales presentan valores semejantes de  $T_f$  y que existe una leve disminución de  $\Delta H_f$  con el aumento de la dosis de RE, por lo que todos los

polímeros estarían presentando procesos de fusión muy similares. Como ya se dijera en la Sección 4.5, esto está en concordancia con lo reportado en la literatura de PP con RLs, que sugiere que la presencia de ramificaciones largas no afecta significativamente la fusión del PP [Nam *et al.*, 2005; Krause *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2009; Su y Huang, 2009].

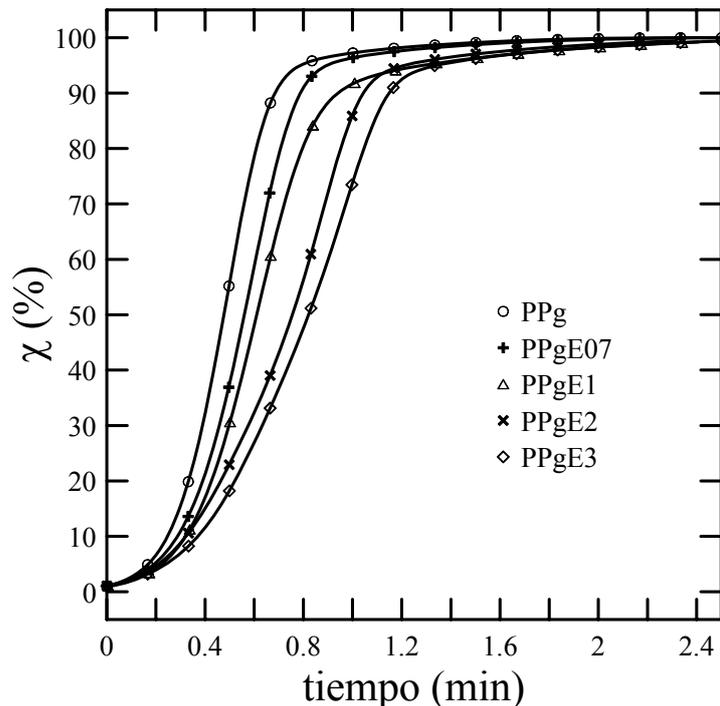
En cuanto al proceso de cristalización, la presencia de ramificaciones parece tener un efecto un poco más importante. La temperatura de cristalización y  $T_{c,onset}$  aumentan gradualmente con la concentración de agente entrecruzante en los materiales que no presentan gel, mientras que su entalpía de cristalización disminuye muy levemente. Este comportamiento está de acuerdo con el observado en otros trabajos de la literatura que estudian la influencia de las RLs en el proceso de cristalización en PP, los que han encontrado que  $T_c$  se incrementa con respecto al PP lineal y aumenta gradualmente con el grado de ramificación [Graebing, 2002; Nam *et al.*, 2005; Krause *et al.*, 2006; Tian *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2009; Su y Huang, 2009]. El mismo resultado fue obtenido por Tang y colaboradores [2008] usando resinas epoxi como agente entrecruzante.

En los dos polímeros obtenidos con las mayores dosis se observa un ensanchamiento del rango de cristalización producto de la superposición de dos exotermas. El comienzo de la cristalización de estos polímeros se produce, sin embargo, en aproximadamente la misma temperatura. Cabe señalar que Tang y colaboradores [2008] observaron este mismo comportamiento en mezclas 50/50 de PP/PPg modificadas por extrusión reactiva con concentraciones de 3 a 11 %p/p de diglicidil eter de bisfenol-A (RE). Los materiales obtenidos con las dosis más bajas presentan un aumento de  $T_c$ , mientras que aquellos modificados con las dosis más altas muestran una disminución de este parámetro y un ensanchamiento de la exoterma de cristalización.

Los autores que han analizado el proceso de cristalización de PPrs asocian el comportamiento de aumento de  $T_c$  con el efecto nucleante de las ramificaciones largas. En el caso de los PPgEs, debe tenerse en cuenta, además, la presencia de los anillos aromáticos incorporados a la cadena del PPg que también pondrían tener un efecto nucleante. Es decir, en el caso de estos polímeros existen tres factores que podrían afectar su cristalización, esto es, la desaparición de GA, la incorporación de grupos aromáticos, y la inclusión de RLs en la estructura molecular. En el caso de los PPrs obtenidos con glicerol y con BD, los factores que afectan a la nucleación serían sólo dos, la disminución de GA por reacción y la aparición de RLs. Estos dos factores tendrían efectos contrapuestos que se compensan para generar polímeros con procesos de cristalización que ocurren en rangos de temperatu-

ras similares a los del PPg.

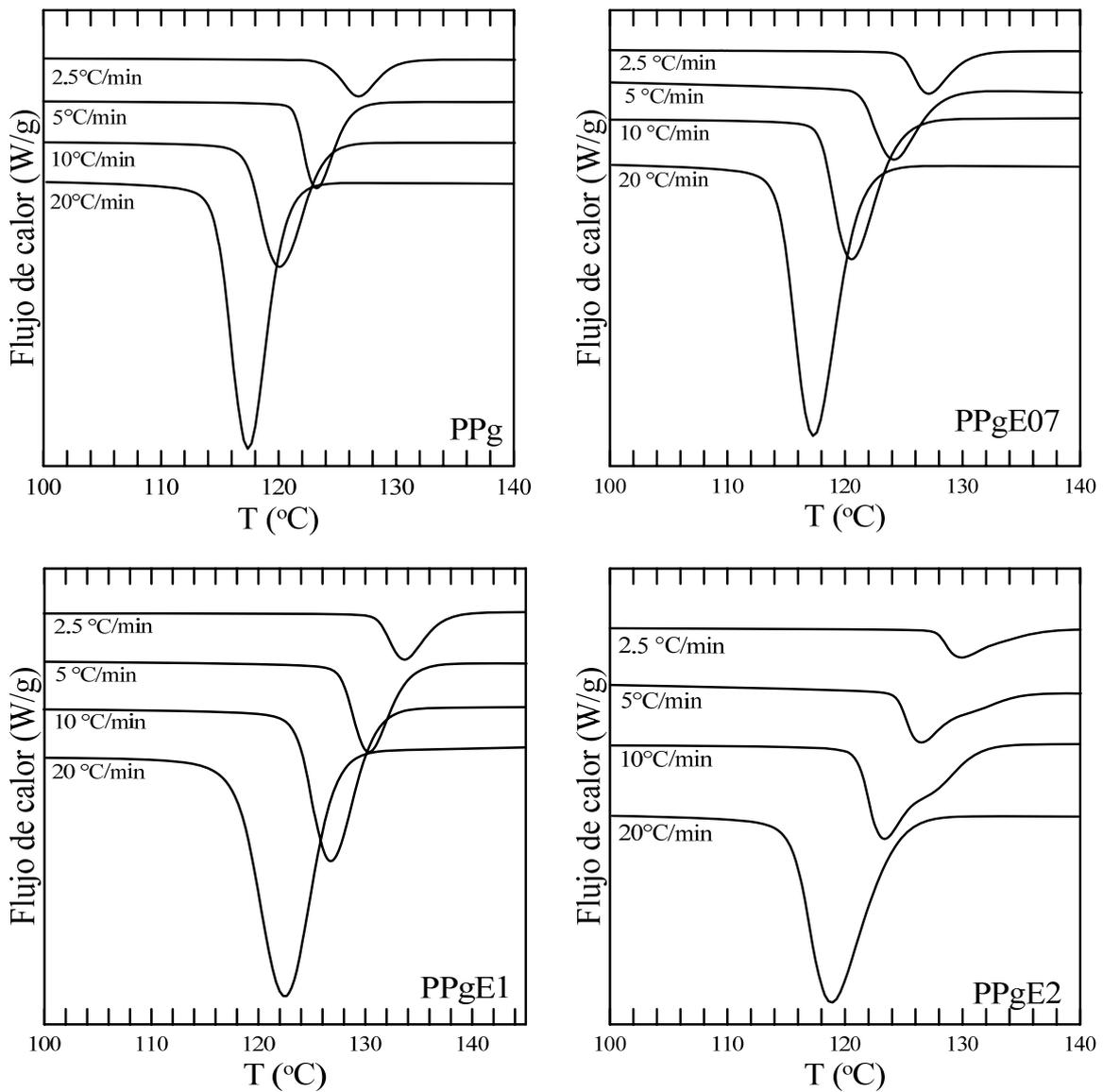
Para evaluar el efecto de los cambios de estructura molecular sobre la cinética del proceso de cristalización se calculó la cristalinidad relativa,  $\chi$ , en función del tiempo (calculado con la ec. (4.4)) a partir de las exotermas de cristalización de la Figura 6.14. Los perfiles obtenidos se muestran en la Figura 6.15. Todos ellos tienen la típica forma de “S”, presentando los PPgEs procesos de cristalización levemente más lentos que el PPg y que varían gradualmente con la dosis de RE. Cabe observar que en el caso de los polímeros con fracción de material insoluble, que presentan superposición de dos exotermas, las curvas se apartan levemente de la forma sigmoideal típica. A partir de las curvas de  $\chi(t)$  se calcula el tiempo medio de cristalización,  $t_{1/2}$ , cuyos valores se listan en la Tabla 6.4. Se observa que los  $t_{1/2}$  de los materiales preparados con dosis hasta 1 %p/p de RE son levemente mayores que el del PPg, mientras que los de PPgE2 y PPgE3 son un 50% mayor. Este incremento de  $t_{1/2}$  podría justificarse por el aumento en el peso de los PPrs y su complejidad molecular, que dificultan el proceso de cristalización.



**Figura 6.15.** Cristalinidad relativa en función del tiempo para el PPg y los materiales modificados con RE.

Como se realizara con el resto de los materiales, el comportamiento de cristalización de los PPgEs fue analizado usando diferentes velocidades de enfriamiento. Los termogramas obtenidos en el caso de PPg y los tres PPgEs preparados con las menores dosis

de RE, se muestran en la Figura 6.16, y los parámetros calculados a partir de ellos se listan en la Tabla 6.5. A cada velocidad de enfriamiento, el comportamiento térmico es equivalente al ya observado y comentado para 10°/min. Por otro lado, como es de esperar, al aumentar la velocidad de enfriamiento se produce una disminución de  $T_c$ ,  $T_{c,onset}$ ,  $t_{1/2}$  y  $\Delta H_c$  de cada material. Al aumentar la velocidad de enfriamiento de 2.5 a 20°C/min, en los se aprecia una caída de ~10°C en el valor de  $T_c$  y en el de  $T_{c,onset}$ , disminuciones similares en  $\Delta H_c$ , y una disminución de 7 veces en el valor de  $t_{1/2}$ . Este fenómeno es típicamente observado en cristalización de polímeros y sucede porque, al aumentar la velocidad de enfriamiento, el material requiere menores temperaturas para cristalizar (mayor sunenfria-



**Figura 6.16.** Termogramas de cristalización obtenidos a diferentes velocidades de enfriamiento para el PPg y los PPgEs.

**Tabla 6.5.** Propiedades térmicas del PPg y los PPgEs a diferentes velocidades de enfriamiento

Muestra	$\phi$ (°C/min)	$T_c$ (°C)	$T_{c,onset}$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>PPg</b>	2.5	127	132	2.0	103
	5	123	128	0.8	99.6
	10	120	125	0.5	101
	20	117	122	0.2	95.1
<b>PPgE07</b>	2.5	127	132	2.1	99.9
	5	124	130	1.2	99.6
	10	121	127	0.6	98.7
	20	117	123	0.3	97.4
<b>PPgE1</b>	2.5	134	139	2.1	105
	5	130	136	1.1	102
	10	127	132	0.6	100
	20	123	128	0.3	96.6
<b>PPgE2</b>	2.5	130	138	2.9	102.9
	5	127	136	1.6	100.4
	10	123	132	0.8	98.5
	20	119	126	0.4	97.6

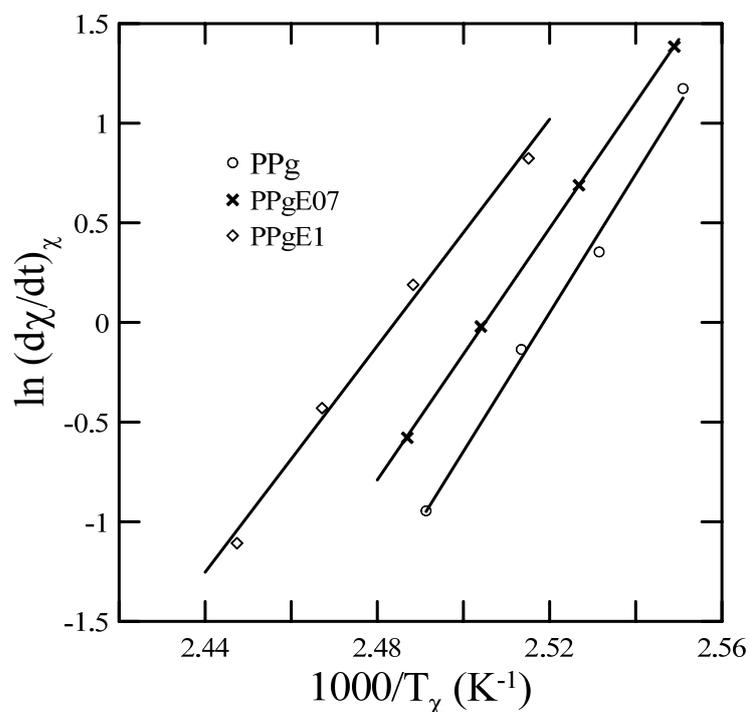
amiento), la velocidad de cristalización aumenta dando lugar a procesos más restrictivos que producen una disminución en la cantidad de cristales y en su perfección [Tian et al., 2007; Yang et al., 2012].

Con el fin de ampliar el análisis térmico, también en esta familia de materiales, se estudió la cinética de cristalización utilizando el modelo desarrollado por Liu y colaboradores [1997] usando la ec. (4.5) que permite calcular los parámetros cinéticos  $F(T)$  y  $\alpha$ . Sus valores se listan en la Tabla 6.6. Se observa que, para cada material, el valor de  $F(T)$  se incrementa con el aumento de la cristalinidad relativa (indicando que se requiere una mayor velocidad de enfriamiento por unidad de tiempo de cristalización). Además,  $F(T)$  aumenta levemente con la concentración de agente entrecruzante para un mismo grado de cristalinidad. Esto estaría indicando cierta restricción en el proceso de cristalización del material. El parámetro  $\alpha$  es prácticamente invariable con la cristalinidad y presenta un valor cercano a 1 en todos los materiales.

**Tabla 6.6.** Constantes de la aproximación de Avrami-Ozawa correspondientes a diferentes cristalinidades relativas

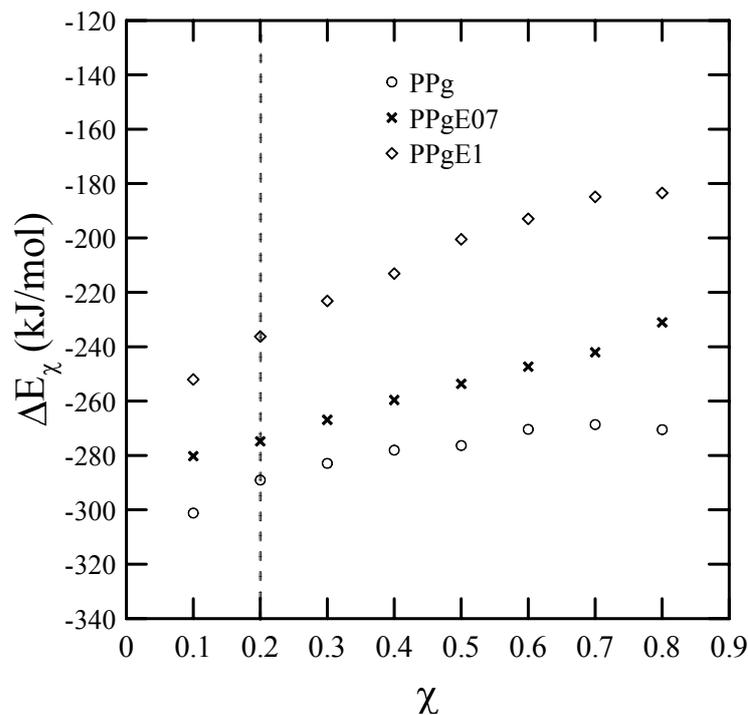
$\chi$	PPg		PPgE07		PPgE1		PPgE2	
	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$
<b>0.2</b>	3.3	0.9	4.0	1.0	3.9	1.0	4.9	1.0
<b>0.4</b>	4.4	1.0	5.15	1.0	5.2	1.1	6.8	1.0
<b>0.6</b>	5.05	1.0	6.1	1.0	6.3	1.1	8.15	1.0
<b>0.8</b>	6.0	1.0	7.1	1.0	7.7	1.1	9.4	1.0
<b>0.9</b>	6.8	1.0	8.0	1.0	9.3	1.1	10.5	1.0

El análisis térmico se extiende con la estimación de la energía de activación de cristalización,  $\Delta E_{\chi}$ , a partir de las exotermas de cristalización obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento. Los detalles del procedimiento del cálculo fueron expuestos en el Capítulo 4. La Figura 6.17 muestra, como ejemplo, los datos de  $(d\chi/dt)_{\chi}$  en función de  $1/T_{\chi}$ , y el ajuste lineal usando la ec. (4.6). Los datos de esta figura fueron calculados a partir de las exotermas de la Figura 6.16 a una cristalinidad relativa,  $\chi$ , de 0.2. Las pendientes de las rectas permiten calcular las energías de activación de cristalización para


**Figura 6.17.** Representación de la velocidad de cristalización en función de la temperatura a un grado de cristalinidad  $\chi=0.2$ .

20% de cristalinidad relativa. Estos valores y los correspondientes a todas las cristalinidades relativas se muestran en la Figura 6.18. Esta figura no incluye los datos de PPgE2 dado que, como se comentara anteriormente, este polímero muestra un proceso de cristalización complejo con superposición de exotermas.

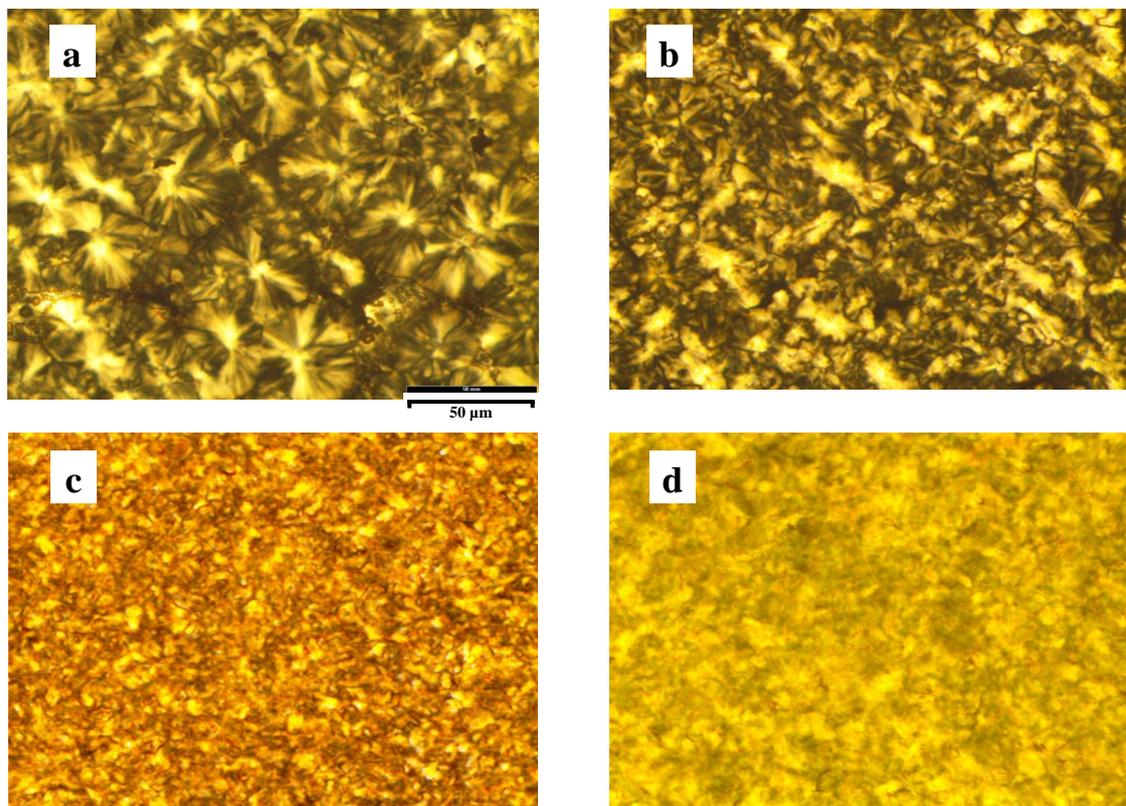
La energía de activación de cristalización del PPgE07 y el PPgE1 es mayor a la del PPg a todos los valores de  $\chi$ . Por otro lado, se observa que para un dado PPr, la energía aumenta al aumentar la cristalinidad relativa. Además, para un dado valor de  $\chi$ , la energía aumenta gradualmente con el incremento de la concentración de RE para todos los valores de  $\chi$ . Estos resultados señalan que existe una mayor restricción a la difusión de las moléculas en los materiales modificados respecto del PPg que aumenta con el grado de modificación.



**Figura 6.18.** Energía de activación de cristalización de PPg, PPgE07 y PPgE1 en función de la cristalinidad relativa.

La Figura 6.19 muestra micrografías de los materiales PPg, PPgE07, PPgE1 y PPgE2 obtenidas en el microscopio óptico con luz polarizada en el modo transmisión. Todas las imágenes corresponden a muestras tratadas como se detallara en el Capítulo 4. Al igual que en los capítulos anteriores, los polímeros modificados con RE presentan estructuras de esferulitas poco desarrolladas e imperfectas, indicando que la presencia de

ramificaciones también afectan la formación de las estructuras supramoleculares. Con el incremento de la dosis de RE la distorsión de las estructuras cristalinas es mayor, llegando a generar imágenes muy similares de esferulitas pequeñas y distorsionadas en el caso de PPgE1 y PPgE2.



**Figura 6.19.** Micrografías ópticas de PPg (a), PPgE07 (b), PPgE1 (c) y PPgE2 (d) obtenidas con luz polarizada

## Referencias

- Carta de productos de Dow Chemical Co.: “Dow Liquid Epoxi Resins”, *Form No. 296-00224-0199 WC+M*.
- Graebbling, D. “Synthesis of branched polypropylene by a reactive extrusion process” *Macromolecules* **2002**, 35, 4602–4610.
- Krause, B.; Voigt, D.; Häubler, L.; Auhl, D.; Munstedt, H. “Characterization of electron beam irradiated polypropylene: Influence of irradiation temperature on molecular and rheological properties” *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100, 2770–2780.
- Li, S.; Xiao, M.; Wei, D.; Xiao, H.; Hu, F.; Zheng, A. “The melt grafting preparation and rheological characterization of long chain branching polypropylene” *Polymer* **2009**, 50, 6121–6128.
- Liu, T.; Mo, Z.; Wang, S.; Zhang, H. “Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly (Aryl Ether Ether Ketone Ketone)” *Polymer Engineering and Science* **1997**, 37, 568–575.
- Nam, G.J.; Yoo, J.H.; Lee, J.W. “Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances” *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96,

1793–1800.

- Su, F.H.; Huang, H. “Rheology and thermal behavior of long branching polypropylene prepared by reactive extrusion” *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 113, 2126–2135.
- Tang, H.; Dai, W.; Chen, B. “A new method for producing high melt strength polypropylene with reactive extrusion” *Polymer Engineering and Science* **2008**, 48(7), 1339–1344.
- Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. “Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene” *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104, 3592–3600.
- Yang, B.; Yang, M.; Wang, W.J.; Zhu, S. “Effect of long chain branching on nonisothermal crystallization behavior of polyethylenes synthesized with constrained geometry catalyst” *Polymer Engineering and Science* **2012**, 52, 21–34.

## **Capítulo 7**

---

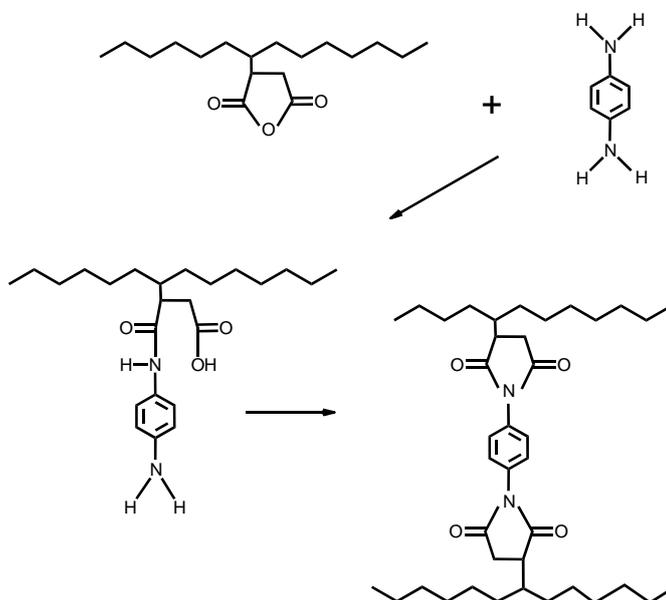
# **Síntesis de Polipropileno Ramificado usando 1,4-Fenilendiamina como Agente Entrecruzante**

---

**7.1.****Introducción**

Se presentan aquí los resultados correspondientes a la caracterización de los materiales generados a partir de la modificación de PPg con 1,4-fenilendiamina (FDA). Las características de los materiales utilizados, del proceso de síntesis y de las técnicas de caracterización que se describieron en el Capítulo 3.

La modificación en este caso involucra la reacción de los grupos amino de la FDA y los grupos carbonilos de los GA del PPg. La Figura 7.1 representa los pasos que se espera que ocurran durante la reacción que transcurre a altas temperaturas. En un primer lugar, un GA que reacciona con un grupo amina da lugar a la formación de un grupo amida que posteriormente reaccionaría con el grupo ácido remanente dando lugar a un grupo imida. Como en los casos de los PPrs obtenidos con alcoholes y con la resina epoxi, en la situación ideal de una compatibilidad perfecta de los reactivos y una distribución homogénea a nivel molecular, la presencia de 1 mol de agente por cada 2 moles de PPg (es decir, 0.139 moles de agente entrecruzante por cada mol de GAs) debería producir un promedio de 1 entrecruzamiento por molécula de PPg (es decir, 1 RL por macromolécula).



**Figura 7.1.** Mecanismo simplificado de la síntesis de PP ramificado por mezclado reactivo utilizando FDA como agente entrecruzante

Las concentraciones de FDA utilizadas se listan en la Tabla 7.1. Ellas fueron elegidas con el objeto de obtener materiales con diferentes grados de ramificación en la búsqueda de un PPr con una buena procesabilidad. Los materiales modificados son llamados

PPgF#, donde # corresponden a la concentración en peso de FDA utilizada en la síntesis.

**Tabla 7.1.** Dosis de 1,4-fenilendiamina utilizadas en la modificación de PPg y nombres de identificación de los materiales obtenidos.

Muestra	moles FDA	%p/p FDA	<u>moles de FDA</u> moles de GA	<u>moles de FDA</u> moles de PPg
PPgF01	$4.2 \times 10^{-4}$	0.11	0.14	0.50
PPgF02	$7.9 \times 10^{-4}$	0.21	0.27	0.97
PPgF03	$1.3 \times 10^{-3}$	0.34	0.42	1.5

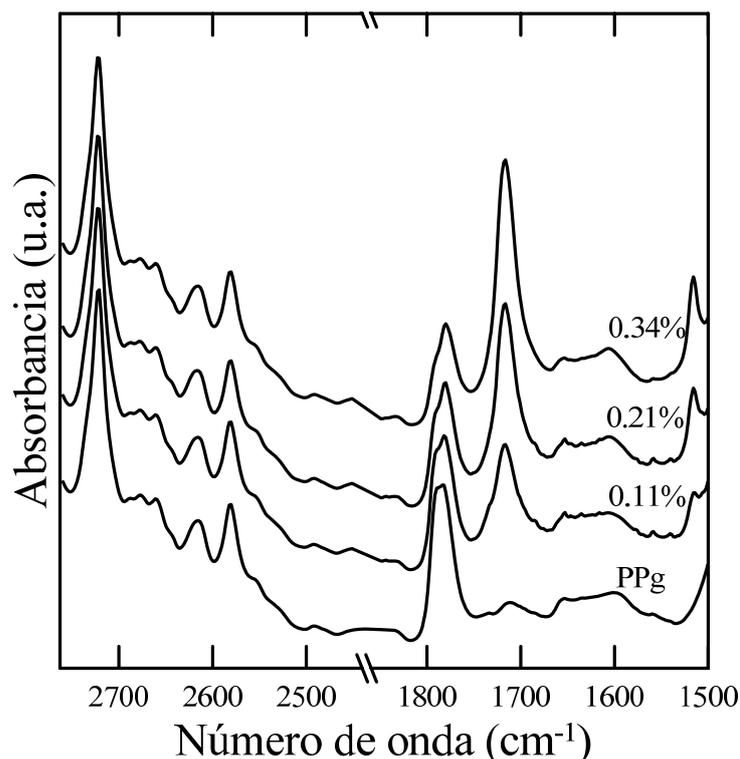
Los resultados obtenidos por las diferentes técnicas se analizan a continuación para determinar la relación entre el cambio de las propiedades y las nuevas estructuras ramificadas en el PP.

## 7.2. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo

La modificación del PPg con la FDA daría lugar a materiales en cuya estructura existirían grupos amida y/o imida como se comentara anteriormente. La identificación mediante FTIR de estos grupos en el producto del mezclado reactivo aseguraría la ocurrencia de la reacción entre los GA y los grupos amina, sin confirmar la presencia de RLs. Como se describiera en los capítulos anteriores, cada muestra de material analizado fue purificada antes de usarla en la preparación de las películas.

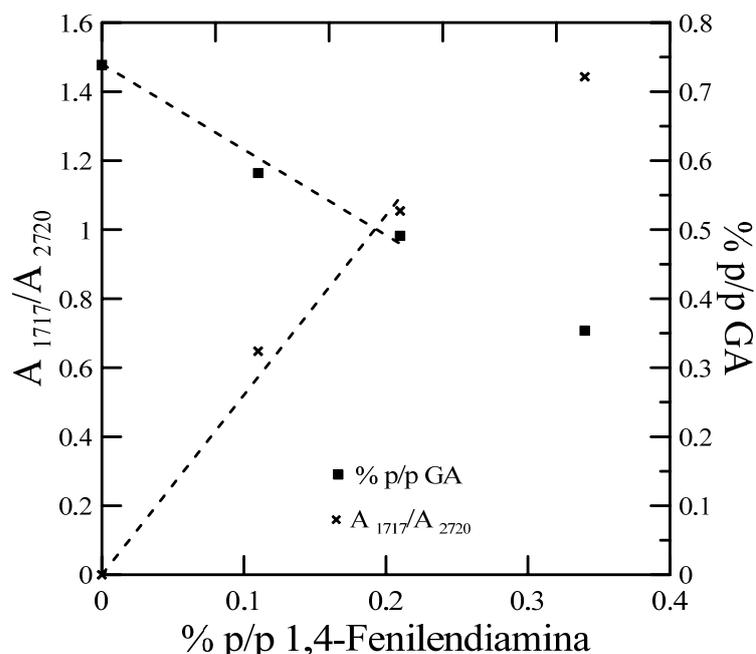
La Figura 7.2 muestra los espectros de IR normalizados del PPg y los PPgFs en dos regiones de interés. A la izquierda, se encuentran las regiones de los espectros que presentan la banda a  $2720 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos C-H, la cual se usa de referencia en la normalización de los espectros. Como en todos los casos anteriores, los espectros presentan señales a  $1784$  y  $1792 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración simétrica del enlace C=O de los anillos de los GA anclados en el PPg. Los PPgFs presentan dos nuevas bandas de absorción, una fuerte a  $1717 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la presencia del grupo carbonilo de imida y una más débil a  $1515 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración del enlace C=C del anillo aromático [Sócrates, 2001; Cao *et al.*, 2011]. La intensidad de estas señales se incrementa con el aumento de la dosis de FDA a la vez que la de grupos carbonilos del GA se reduce. Esto demuestra la ocurrencia de la reacción entre PPg y FDA. La presencia de grupos amida se detectaría mediante una banda de absorción a  $1680\text{-}1690 \text{ cm}^{-1}$ . La falta de esta

banda en los espectros indica que no existiría el producto intermedio de la reacción de modificación. Por otro lado, los grupos amina generarían bandas entre  $3300$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Todos los espectros resultaron prácticamente idénticos en esta zona (no mostrada en la Figura 7.2). Esto señala que prácticamente todos los grupos amina de las moléculas de FDA usadas en cada reacción se consumen.



**Figura 7.2.** Espectro IR acotado para el PPg y sus modificaciones con FDA. Los números sobre las curvas corresponden a las dosis utilizadas en la modificación

La concentración de GA remanentes en cada material se puede estimar a partir del cociente entre las áreas de las bandas de absorción a  $1792\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1792}$ ) y  $2720\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{2720}$ ). Como se comentara, éstas corresponden al enlace C=O del GA y a los grupos C-H del PP, respectivamente. La concentración de GA se determina mediante este cociente y la ecuación (4.1) correspondiente a la curva de calibración. La Figura 7.3 muestra estos resultados en función de la concentración de FDA utilizada. En esta misma figura se incluye el cociente de las absorbancias a  $1717$  y  $2720\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1717}/A_{2720}$ ) de los espectros de la Figura 7.2. Este cociente es proporcional a la concentración de grupos imida y, por lo tanto, a la probabilidad de la presencia de estructuras ramificadas.



**Figura 7.3.** Cociente de absorbancias  $A_{1717}/A_{2720}$  correspondiente a los espectros de la Figura 7.2 y concentración de GA del PPg y los PPgFs, en función de la concentración de FDA.

Como se observa en la Figura 7.3 y como es de esperar, a medida que aumenta la concentración de la diamina, disminuye la concentración de GA y se incrementa el cociente  $A_{1717}/A_{2720}$ . Esto concuerda con el consumo esperado de GA y la consecuente generación de grupos imida en la estructura del PPg. Ambos parámetros varían linealmente con la concentración de FDA en el rango analizado. La variación de GA con la concentración de FDA queda dado por  $\%p/pGA = 0.74 - 1.21 \%p/p FDA$ . Este comportamiento es cercano al teórico en el cual cada mol de FDA reacciona con 2 moles de GA. Esta situación ideal quedaría descrita por la recta  $\%p/pGA = 0.74 - 1.85 \%p/p FDA$ . Esto sugiere una muy buena dispersión de la FDA en el PPg que, de esta manera, logra un muy alto grado de reacción.

### **7.3. Caracterización por Cromatografía de Exclusión de Tamaños**

Los materiales modificados con FDA también fueron caracterizados mediante la técnica de SEC-TD. En la Tabla 7.2 se listan los valores de masa recuperada de los PPgFs en estos ensayos. Como se puede observar, en todos los casos el valor es cercano al 100% (dentro del error experimental) y únicamente en el caso de PPgF03 parecería existir una pequeña fracción de material insoluble. Cabe mencionar que los cálculos de los parámetros moleculares de los PPgFs se realizaron considerando el valor de  $dn/dc$  del

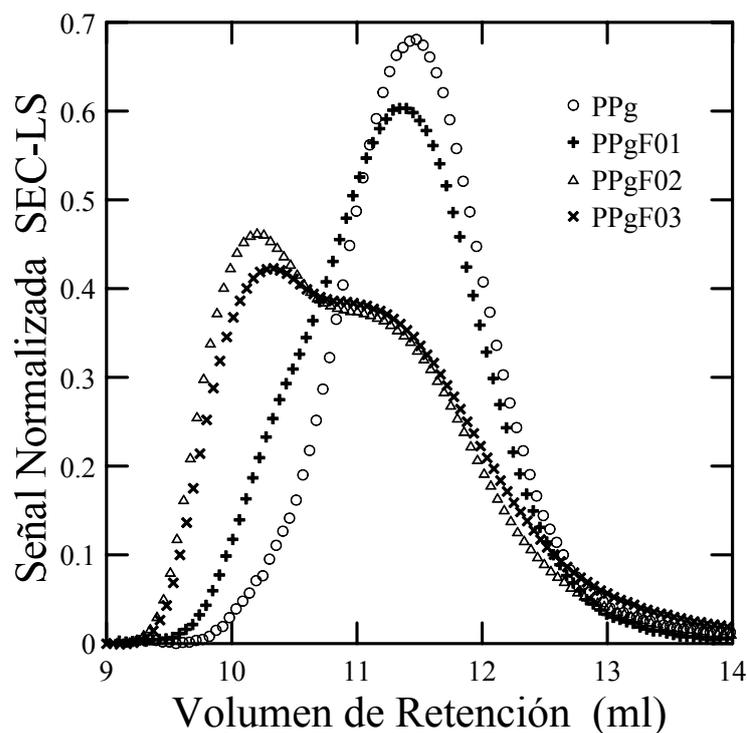
PPg. Como ya se comentara en capítulos previos, este valor seguramente varía a medida que el grado de modificación del polímero aumenta, por lo que los parámetros moleculares calculados podrían no reflejar los valores reales. De hecho, como se comentará más adelante, los cromatogramas, y sobre todo los resultados de reología, señalan un alto grado de entrecruzamiento en PPgF03 y la presencia de gel que, sin embargo, no es predicha por el cálculo de masa recuperada en SEC.

**Tabla 7.2.** Parámetros de los materiales modificados con FDA calculados en la caracterización por SEC

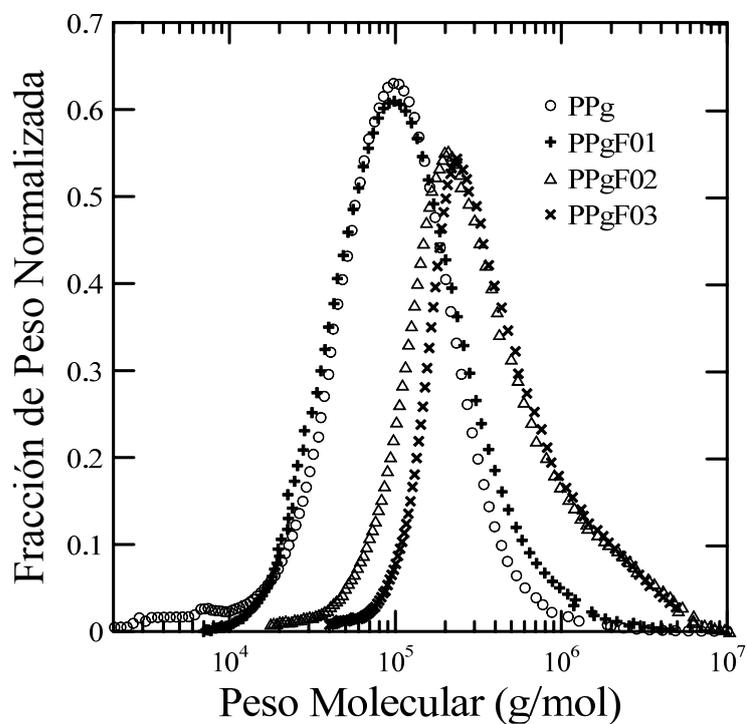
Muestra	%p/p BD	Masa recu- perada (%)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w$ (kg/mol)	$M_w / M_n$
<b>PPg</b>	0	100	48.6	132	2.7
<b>PPgF01</b>	0.11	100	61.4	153	2.5
<b>PPgF02</b>	0.21	100	165	442	2.7
<b>PPgF03</b>	0.34	98	221	482	2.2

La Figura 7.4 presenta los cromatogramas del PPg y los materiales modificados con FDA obtenidos con el detector de LS. Los cromatogramas de estos materiales modificados muestran la presencia de dos poblaciones de moléculas. Una, a altos volúmenes de retención, se ubica aproximadamente en la misma posición que la distribución del PPg, mostrando un leve corrimiento hacia valores menores en el caso de las dos dosis mayores de agente entrecruzante. Esta población estaría formada básicamente por PPg lineal remanente. La otra población, ubicada a bajos volúmenes de retención, se manifiesta como un hombro en el caso de PPgF01 y como un pico definido en PPgF02 y PPgF03. La coincidencia de los cromatogramas de estos dos polímeros podría ser casual si existe una fracción importante de material retenido por el filtro, sobre todo en PPgF03. Nuevamente, como en el caso de los demás agentes entrecruzantes, la reacción de modificación forma macromoléculas complejas de mayor peso molecular.

La Figura 7.5 muestra las distribuciones de pesos moleculares correspondientes a los cromatogramas de la Figura 7.4 obtenidas con la información generada por todos los detectores. La modificación con FDA produce una distribución prácticamente unimodal en todas las concentraciones de FDA. El hombro a bajos volúmenes de retención que presenta el PPgF01 da lugar a un ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares hacia mayores valores sin alterar mayormente la posición del máximo de la distribución.



**Figura 7.4.** Cromatogramas de PPg y los PPgFs obtenidas por SEC-LS en función del volumen de retención (curvas normalizadas con el área).

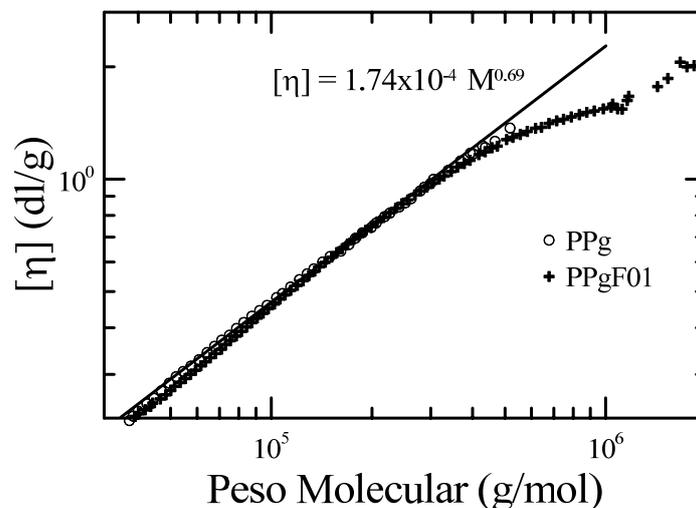


**Figura 7.5.** Distribuciones normalizadas de pesos moleculares del PPg y sus modificaciones utilizando FDA como agente entrecruzante.

Por otro lado, las distribuciones del PPgF02 y PPgF03 resultan también prácticamente unimodales pero desplazadas hacia mayores pesos moleculares. La semejanza de estas distribuciones a altos pesos moleculares con un aumento de la dosis de FDA, podría deberse a que no se está contemplando el total de la masa de material (sobre todo en PPgF03), sino sólo la soluble. Esta conclusión se obtiene sobre todo al analizar los datos de reología que se presentan a continuación. Además, esto refuerza que el valor de masa retenida está seguramente subestimada debido a la incertidumbre en el valor de  $dn/dc$ . Una situación similar se plantea con los datos de Mabrouk *et al.* [2009] en la modificación de un PPg con tris(2-aminoetil)amina (TAEA). Ellos encuentran que la distribución de pesos moleculares del polímero modificado corresponde a pesos moleculares incluso menores que los del PPg aun cuando el comportamiento reológico del PPr indica un material entrecruzado de mucho mayor peso molecular.

Los comentarios anteriores se ven reflejados en los valores de pesos moleculares promedio que se listan en la Tabla 7.2. Ambos,  $M_n$  y  $M_w$  aumentan con la concentración de FDA aunque la polidispersión permanece prácticamente constante. Esto sugiere que todas las moléculas, independientemente de su tamaño, participan de la reacción de modificación, lo que a su vez indica una distribución homogénea del agente entrecruzante en toda la masa de PPg, afectando por igual a toda la población de macromoléculas.

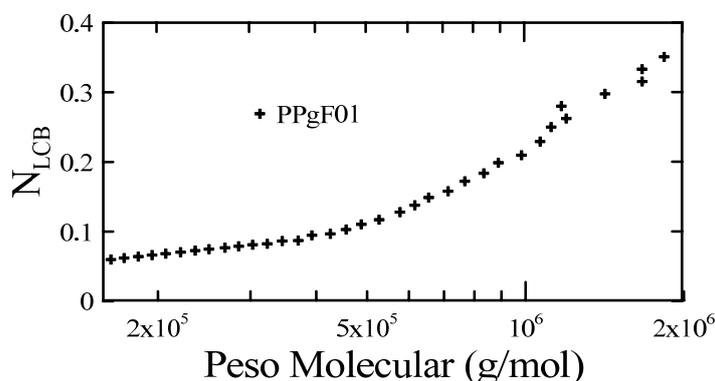
En la Figura 7.6 se muestran las distribuciones de  $[\eta]$  para el PPg y el PPgF01, que sería el único de los PPrs obtenidos que aún presenta material lineal. La viscosidad intrínseca del material modificado con la menor dosis de FDA, se desvía respecto del compor-



**Figura 7.6.** Viscosidad intrínseca  $[\eta]$  en función del peso molecular para el PPg y su modificación con 0.1 %p/p de FDA.

tamiento lineal a partir de aproximadamente 300,000 g/mol, coincidiendo con la ubicación del comienzo de la cola de alto peso molecular observada en el cromatograma de la Figura 7.5. Este menor volumen hidrodinámico de las moléculas de alto peso molecular generadas indica que se trataría de moléculas no-lineales, ramificadas. En el caso del PPgF02 y PPgF03 (no mostrados en Figura 7.6) hay una importante desviación negativa con respecto al PPg, para todo valor de peso molecular sugiriendo que en todo el rango de pesos moleculares hay una predominante población de estructuras ramificadas producto de la homogénea modificación en la reacción de ramificación, como fue mencionado anteriormente.

Como en Capítulos anteriores, utilizando los datos de la  $[\eta]$  en función del peso molecular y la teoría de Zimm-Stockmayers combinada con la metodología de Lecachaux se estimó el índice de ramificación ( $N_{LCB}$ ) del PPgF01. Los resultados, que se presentan en la Figura 7.7, muestran que el índice de ramificación aumenta gradualmente hasta  $\sim 0.3$  ramificaciones por cada 1000 unidades monoméricas ( $1.5$  ramas cada  $10^4$  carbonos).

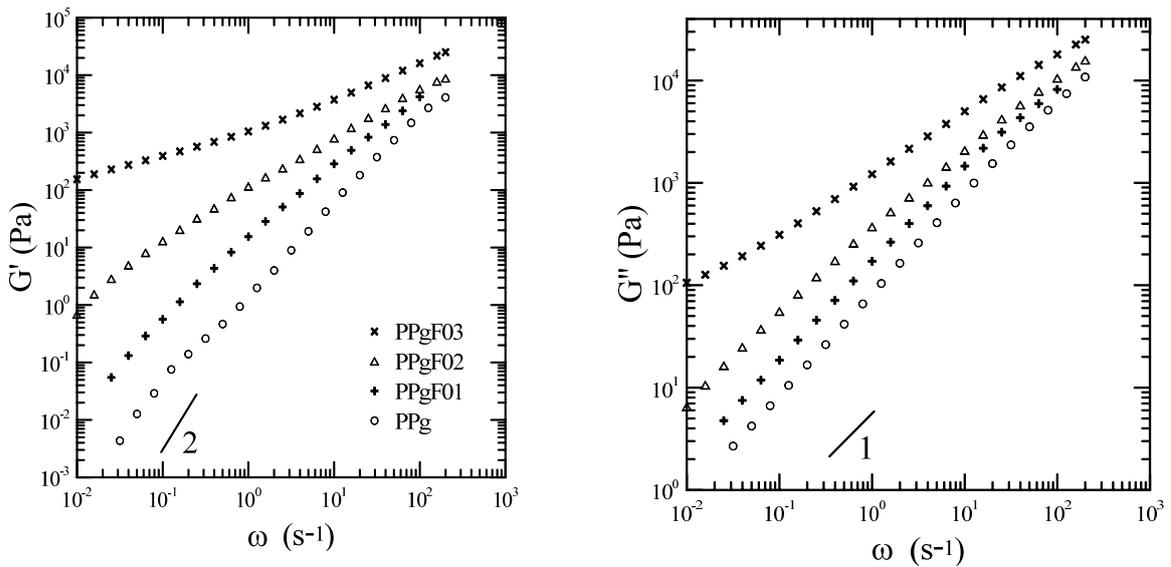


**Figura 7.7.** Ramificaciones promedio por cada 1000 unidades monoméricas en función del peso molecular para los PPgFs.

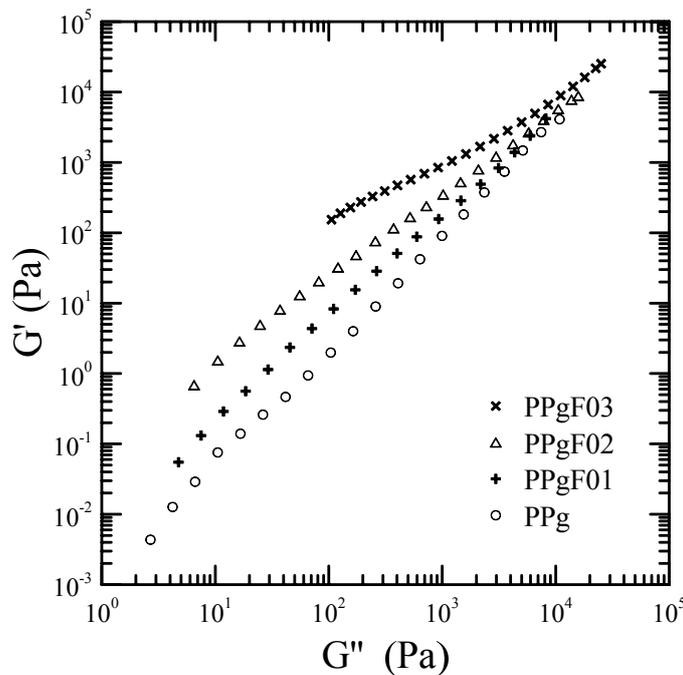
#### **7.4. Caracterización Viscoelástica Lineal**

Los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) del PPg y los PPgFs se muestran en la Figura 7.8. Ambos módulos presentan un importante incremento al aumentar la dosis de FDA, siendo este aumento mayor en el módulo elástico y a bajas frecuencias. Es más  $G'$  llega a ser  $10^5$  veces mayor que en PPg a la mínima frecuencia considerada. En ninguno de los otros agentes utilizados y a ninguna de las dosis usadas se alcanzó este cambio en el comportamiento viscoelástico lineal. El comportamiento reológico señala la importante

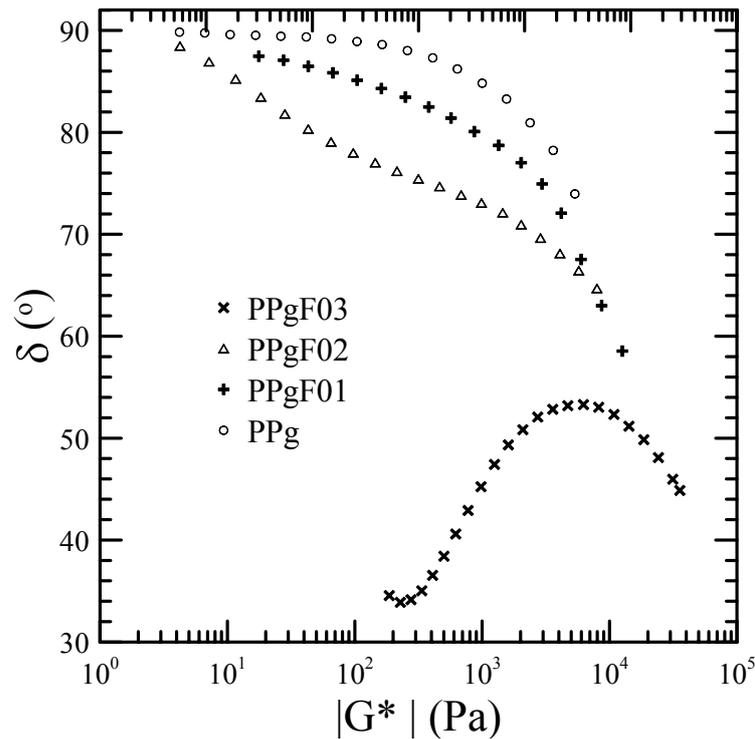
modificación sufrida por el polímero al usar FDA y demuestra la presencia de material gelificado en PPgF03 ya que el módulo elástico supera al viscoso y el ángulo de desfase es cercano al de un material gelificado. Las Figuras 7.9 y 7.10 vuelven a mostrar los datos de los módulos dinámicos, esta vez en las representaciones de Han y de van Gurp Palmen. La desviación positiva y creciente de las curvas de  $G'$  en función de  $G''$  en la Figura 7.9 y



**Figura 7.8.** Módulos elástico (izq) y viscoso (der) en función de la frecuencia a 180°C para los materiales sintetizados con FDA.



**Figura 7.9.** Representación de Han de los datos de la Figura 7.8.



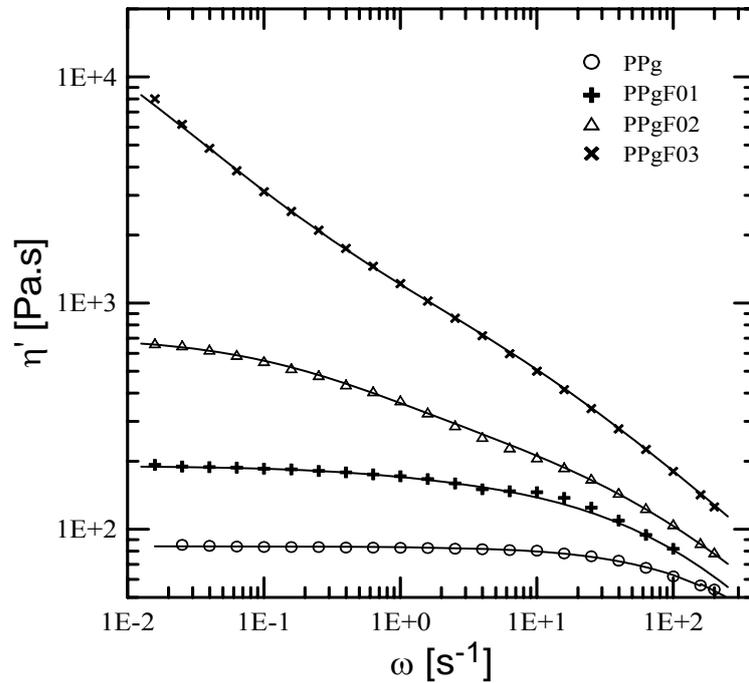
**Figura 7.10.** Representación de van Gurp Palmen de los datos de la Figura 7.8.

la disminución marcada del ángulo de desfase ( $\tan \delta = G''/G'$ ) a bajas frecuencias (bajos módulos) corroboran el importante cambio en la estructura molecular que sufren los polímeros al aumentar la dosis de FDA. Comportamientos similares fueron observados por Mabrouk y colaboradores [2009] y Cao y colaboradores [2011] al analizar los módulos dinámicos PPrs obtenidos usando tris(2-aminoetil)amina y etilendiamina respectivamente, previa síntesis de PPgs.

La Figura 7.11 muestra los datos de viscosidad dinámica del PPg y los PPgFs. Este parámetro también refleja el efecto del aumento en peso y complejidad molecular. Se observa un aumento gradual de la viscosidad, sobre todo a baja frecuencia, y un corrimiento de la región Newtoniana de  $\eta_0$  hacia menores  $\omega$ . La transición de la zona Newtoniana a la región de la ley de la potencia se desplaza consecuentemente hacia frecuencias más bajas (tiempos de relajación cada vez mayores). Es más, los datos de  $\eta'$  llegan a sugerir la presencia de yield stress que produce un aumento monótonico de viscosidad al disminuir la frecuencia en el rango experimental considerado.

Al igual que en los materiales sintetizados con los otros entrecruzantes, los tres materiales modificados con FDA muestran un punto de inflexión en la curva de  $\eta'$  a frecuencias intermedias, siendo este efecto más evidente con el incremento de la dosis de agente entrecruzante. Este comportamiento se puede asociar a que los materiales están conforma-

dos por dos poblaciones de moléculas de diferente estructura con modos de relajación dominantes bien diferenciados.



**Figura 7.11.** Viscosidad dinámica  $\eta'$  como función de la frecuencia a 180°C para los PPgFs

La Figura 7.11 muestra también las predicciones que se obtienen al usar el modelo de Cross de dos modos (ec. 4.3) con los coeficientes de ajuste que se listan en la Tabla 7.3. Todos los materiales requirieron el uso de dos modos de relajación para la descripción de su viscosidad. El modo que corresponde al menor tiempo de relajación está asociado a los

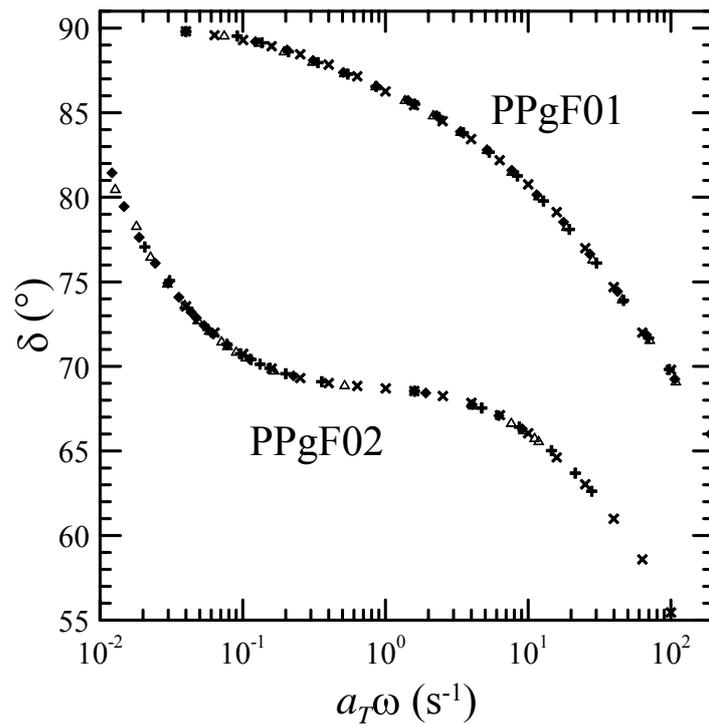
**Tabla 7.3.** Constantes del modelo de Cross de dos modos usadas en el ajuste de los datos de la Figura 7.11.

	PPg	PPgF01	PPgF02	PPgF03
$\eta_A$ (Pa.s)	84	160	240	950
$\lambda_A$ (s)	0.0026	0.01	0.02	0.2
$n_A$	~0.8	0.7	0.6	0.55
$\eta_B$ (Pa.s)	-	30	470	35000
$\lambda_B$ (s)	-	0.8	3.3	600
$n_B$	-	(0.8)	0.7	0.65
$\eta_A/\eta_B$	-	5.3	0.51	0.027
$\lambda_B/\lambda_A$	-	80	165	3000
$\eta_0$ (Pa.s)	84	190	710	36000

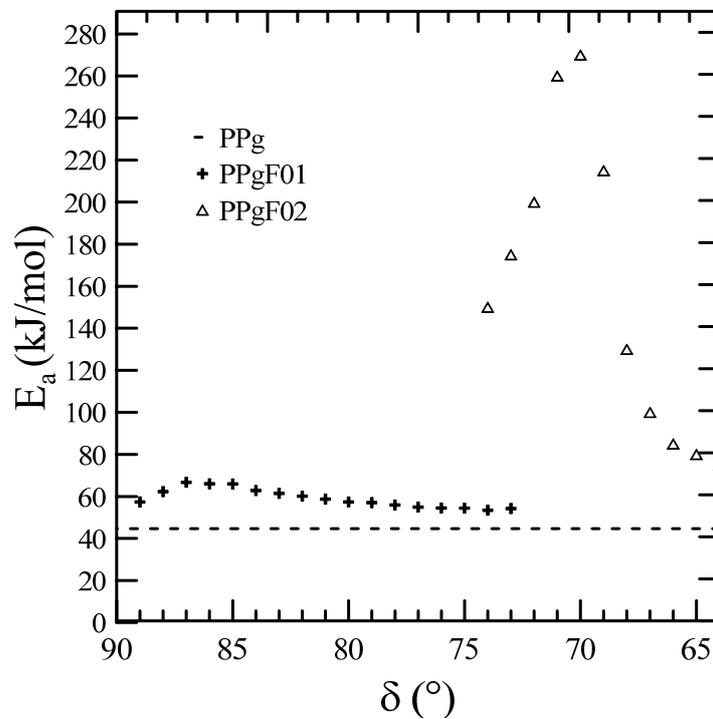
datos a alta frecuencia, y por lo tanto se puede relacionar con la población de estructuras moleculares más simples. El otro modo, al que corresponde el mayor tiempo de relajación, afecta el comportamiento a bajas frecuencias, y por lo tanto está asociado a las estructuras moleculares ramificadas y de altos pesos moleculares. Se observa que el tiempo de relajación de las estructuras complejas ( $\lambda_B$ ) aumenta con la dosis de FDA de manera mucho más marcada que los tiempos de relajación de los procesos rápidos que dominan a altas frecuencias, llegando el cociente  $\lambda_B / \lambda_A$  a ser  $\sim 3000$  en PPgF03. Por otro lado, los procesos rápidos pierden importancia frente a los asociados a las nuevas estructuras, como lo refleja el cociente  $\eta_A / \eta_B$ , que llega a ser de  $\sim 0.03$  en PPgF03.

Como ya fue mencionado en los capítulos anteriores, el análisis termo-reológico proporciona información acerca de la presencia de estructuras ramificadas en macromoléculas. En este sentido, en el Capítulo 4 se analizó el comportamiento de los módulos dinámicos del PPg en función de la temperatura y se verificó su comportamiento termo-reológicamente simple con un valor de energía de activación de flujo,  $E_a$ , de 43.8 kJ/mol. En el caso de ninguno de los PPgFs es posible generar curvas maestras de los módulos dinámicos mediante el uso de un único valor de  $E_a$ . Las curvas maestras sólo se obtienen siguiendo la metodología ya empleada en los capítulos previos de determinación de factores de corrimiento en función del ángulo de desfase. La Figura 7.12 presenta las curvas maestras de  $\delta$  para el PPgF01 y PPgF02 obtenidas a partir de datos entre 150 y 180°C en el PPgF01, y entre 180 y 210°C en el PPgF02. Estas curvas se obtienen aplicando diferentes factores de corrimiento  $a_T$  para cada valor del ángulo de desfase a la temperatura de referencia de 180°C.

Los valores de energía de activación de los dos PPgFs se muestran en la Figura 7.13, calculados por ajuste de los factores de corrimiento tiempo-temperatura al modelo de Arrhenius a cada ángulo de desfase. La  $E_a$  del PPgF01 llega a ser  $\sim 57\%$  mayor que la del PPg a bajos ángulos de desfase (bajas frecuencias) y luego se acerca a la del PPg. En el caso de PPgF02, la energía de activación estimada resulta aún mayor y alcanza valores muy grandes, incluso superiores a 200 kJ/mol, con fuerte dependencia con la velocidad de deformación aplicada, es decir, con los procesos de relajación afectados por la dinámica del flujo. Nuevamente, el incremento del valor de  $E_a$  y su funcionalidad con respecto al ángulo de desfase confirma la presencia de estructuras moleculares ramificadas producto de la reacción de imidación entre los GA del PPg y la FDA.



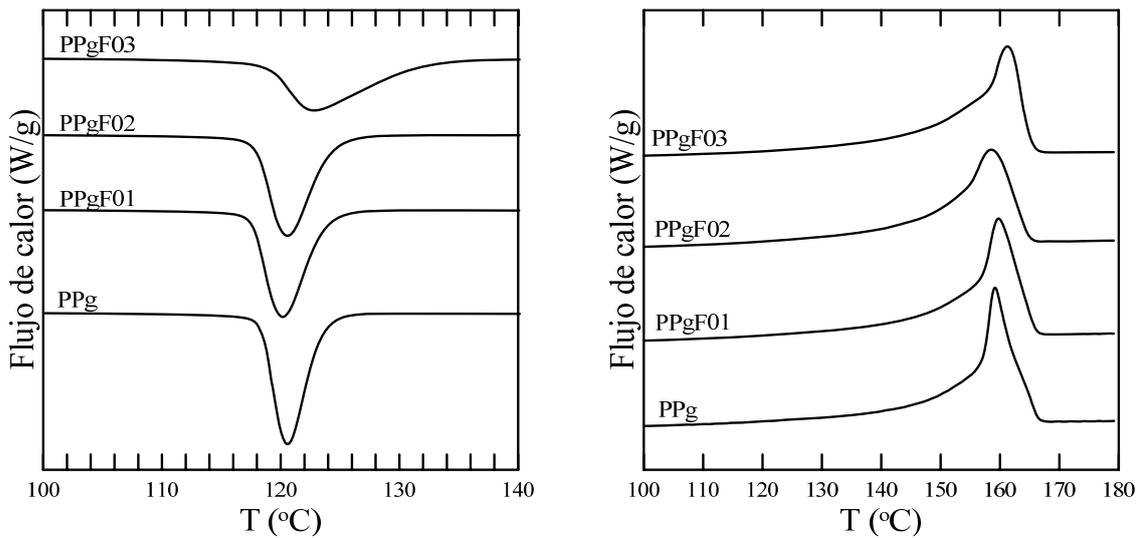
**Figura 7.12.** Curvas maestras del ángulo de desfase de PPgF01 y PPgF02. Temperatura de referencia =180°C.



**Figura 7.13.** Energía de activación de flujo para PPg y dos de los materiales modificados con FDA.

### 7.5. Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido

La Figura 7.14 presenta los termogramas de cristalización y fusión del PPg y los materiales modificados con FDA que fueron obtenidos a una velocidad de 10°C/min. Los comportamientos térmicos de todos los materiales resultan similares, como lo demuestran los parámetros calculados que se listan en la Tabla 7.4. Al igual que en todos los demás PPrs sintetizados, el proceso de fusión del PPg no se ve significativamente afectado por la modificación química. Se observa que  $T_f$  es prácticamente constante y que  $\Delta H_f$  disminuye levemente. Además, el proceso de cristalización tampoco se ve muy afectado excepto en PPgF03. Se observa que en este material  $T_c$  es 3°C mayor que en el PPg y que  $T_{c,onset}$  es ~10°C más alta, indicando un proceso de cristalización que ocurre en un rango mayor de temperaturas. Además,  $\Delta H_c$  decrece leve y gradualmente hasta ser unos 6 J/g menor que en PPg.

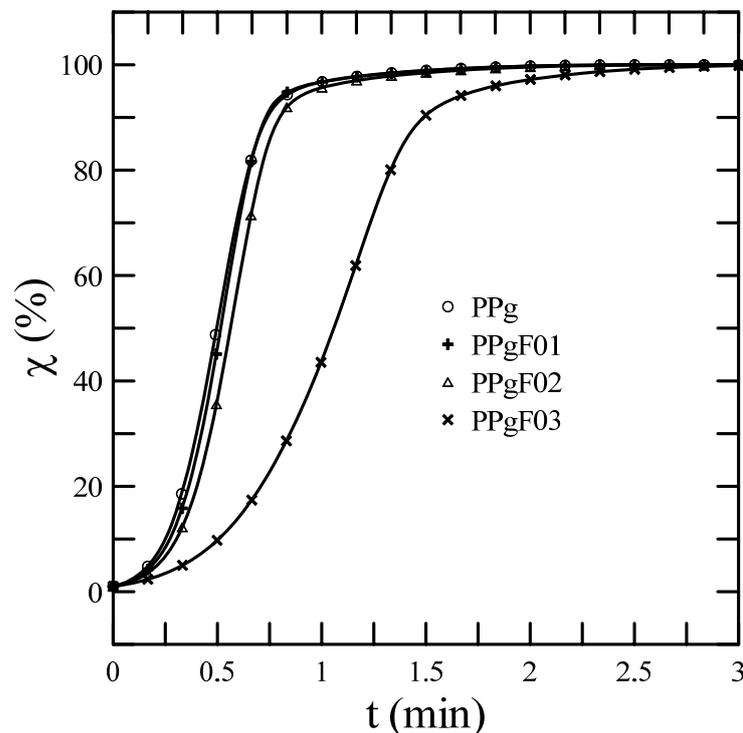


**Figura 7.14.** Termogramas de cristalización (izq.) y de fusión (der.) para el PPg y los PPgFs obtenidos a 10°C/min,

**Tabla 7.4.** Propiedades térmicas del PPg y los polímeros modificados utilizando FDA como agente entrecruzante

	$T_f$ (°C)	$T_{c\ onset}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$t_{1/2}$ (min)
<b>PPg</b>	161	125	120	105	101	0.50
<b>PPgF01</b>	160	126	120	102	96.9	0.52
<b>PPgF02</b>	159	126	121	100	96.4	0.56
<b>PPgF03</b>	161	135	123	102	94.7	1.06

La Figura 7.15 muestra la cristalinidad relativa ( $\chi$ ) en función del tiempo del PPg y los PPgFs estimada a partir de las exotermas de cristalización a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  de la Figura 7.14. Las curvas son prácticamente idénticas excepto en el material modificado con la mayor dosis de FDA (que además es el PPr que presenta material insoluble). Los procesos de cristalización de estos materiales son rápidos, con  $t_{1/2}$  de  $\sim 0.5$  min, excepto en el caso de PPgF03 que presenta un tiempo medio de cristalización del doble. Nuevamente es sólo la presencia de material altamente entrecruzado (gel) lo que hace aumentar el valor de este parámetro.

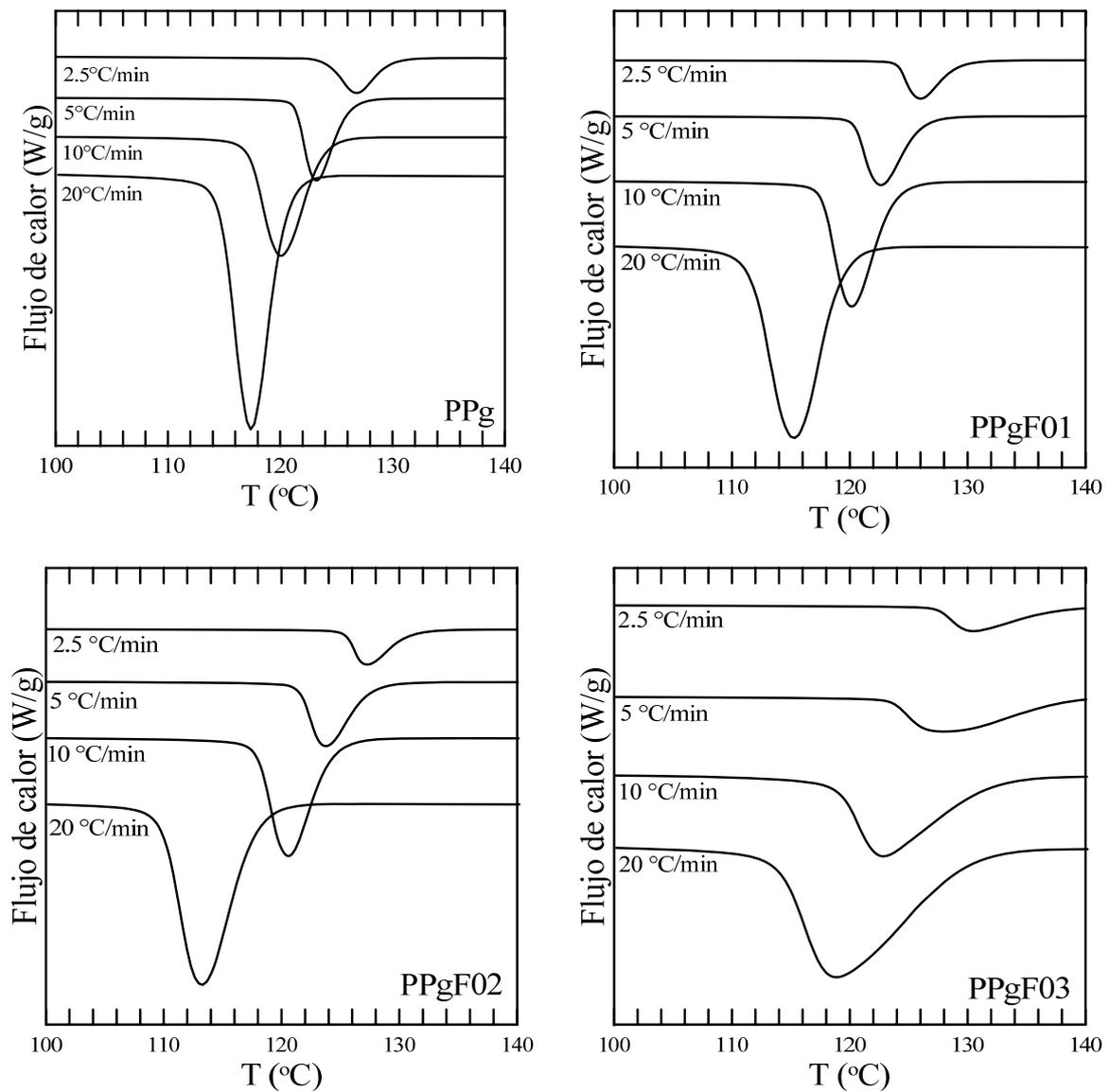


**Figura 7.15.** Cristalinidad relativa del PPg y los materiales modificados con FDA en función del tiempo

El proceso de cristalización ocurre de manera similar, con un comportamiento relativo equivalente, cuando se analiza a otras velocidades de enfriamiento ( $\phi$ ). La Figura 7.16 muestra las exotermas de cristalización de los PPgFs obtenidas a velocidades entre  $2.5$  y  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  y la Tabla 7.5 presenta los parámetros que se calculan a partir de esos termodigramas. En cuanto a PPgF01 y PPgF02, la temperatura a la cual inicia el proceso de cristalización disminuye con el aumento de la velocidad de enfriamiento, y esta disminución (de aproximadamente  $10^\circ\text{C}$ ) se hace levemente más marcada con la dosis de FDA. Lo mismo ocurre con  $T_c$  que pasa de disminuir  $10^\circ\text{C}$  en PPg a  $14^\circ\text{C}$  en PPgF02. La dismi-

nución de ambos parámetros con  $\phi$  también ocurre en PPgF03. Por otro lado, como es de esperar, al aumentar la velocidad de enfriamiento también se produce una disminución de  $t_{1/2}$  y  $\Delta H_c$  de cada material. Al aumentar  $\phi$  de 2.5 a 20°C/min, se aprecia disminuciones similares en  $\Delta H_c$  (excepto en PPgF03, en el que la disminución es algo menor) y una disminución de 7 veces en el valor de  $t_{1/2}$ .

Al igual que con las otras familias de polímeros, a partir de la Figura 7.16 se calcularon las curvas de  $\chi$  en función del tiempo para cada material a las distintas velocidades de enfriamiento (como se hizo en la Figura 7.15), y a partir de estas curvas se estimaron



**Figura 7.16.** Termogramas de cristalización del PPg y los PPgFs obtenidos a diferentes velocidades de enfriamiento.

**Tabla 7.5.** Propiedades térmicas del PPg y los PPgFs a diferentes velocidades de enfriamiento

Muestra	$\phi$ (°C/min)	$T_c$ (°C)	$T_{c,Honest}$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>PPg</b>	2.5	127	132	2.0	103
	5	123	128	0.8	99.6
	10	120	125	0.5	101
	20	117	122	0.2	95.1
<b>PPgF01</b>	2.5	126	132	2.0	104
	5	123	128	1.1	101
	10	120	126	0.5	96.9
	20	115	121	0.3	94.0
<b>PPgF02</b>	2.5	127	134	2.3	102
	5	124	130	1.2	100
	10	121	126	0.6	96.4
	20	113	120	0.3	93.8
<b>PPgF03</b>	2.5	131	142	4.0	100
	5	128	141	2.2	100
	10	123	135	1.1	94.7
	20	119	133	0.6	95.2

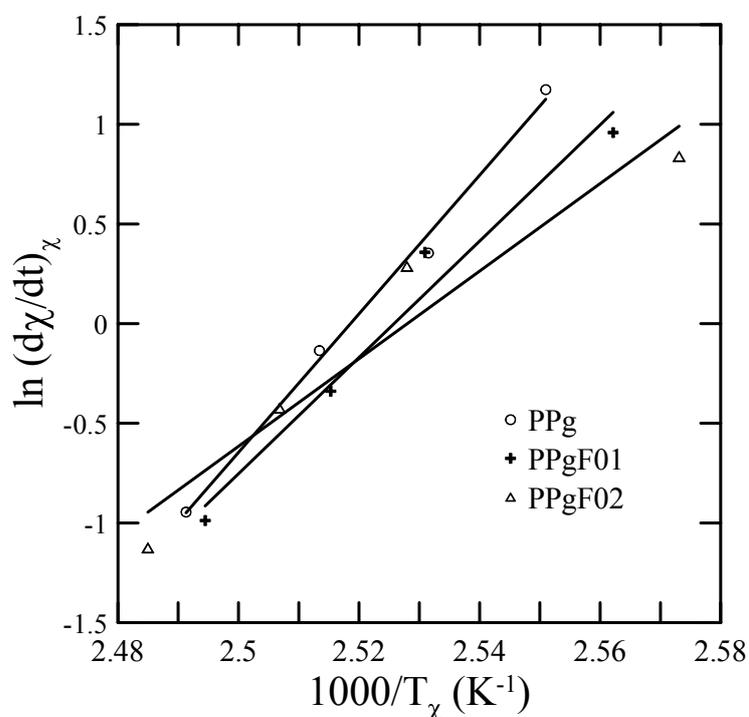
los tiempos necesarios para alcanzar un dado  $\chi$  a cada velocidad de enfriamiento. El ajuste del  $\ln(\phi)$  en función del  $\ln(t)$  usando la ec. (4.5) permite estimar, para cada grado de cristalinidad relativa, los parámetros  $F(T)$  y  $\alpha$  cuyos valores se listan en la Tabla 7.6. En cada material,  $F(T)$  se incrementa con el aumento de la cristalinidad relativa, y  $\alpha$  es prácticamente constante. Por otra parte, para un mismo  $\chi$ ,  $F(T)$  aumenta con el incremento del nivel de modificación. Un mayor valor de  $F(T)$  indica que se requiere una mayor velocidad de enfriamiento para un tiempo unitario de cristalización, sugiriendo una mayor dificultad en el proceso de cristalización.

A partir de la información de la variación de la cristalinidad relativa ( $d\chi/dt$ ) con la temperatura para un dado grado de cristalización,  $T_\chi$ , se calcula la energía de activación de cristalización por ajuste de los datos a la ec. (4.6). La Figura 7.17 muestra, como ejemplo, los ajustes realizados para el cálculo de  $\Delta E_\chi$  a  $\chi=0.2$ , mientras que la Figura 7.18 presenta todos los valores de energía de activación de cristalización. Dentro del error experimental

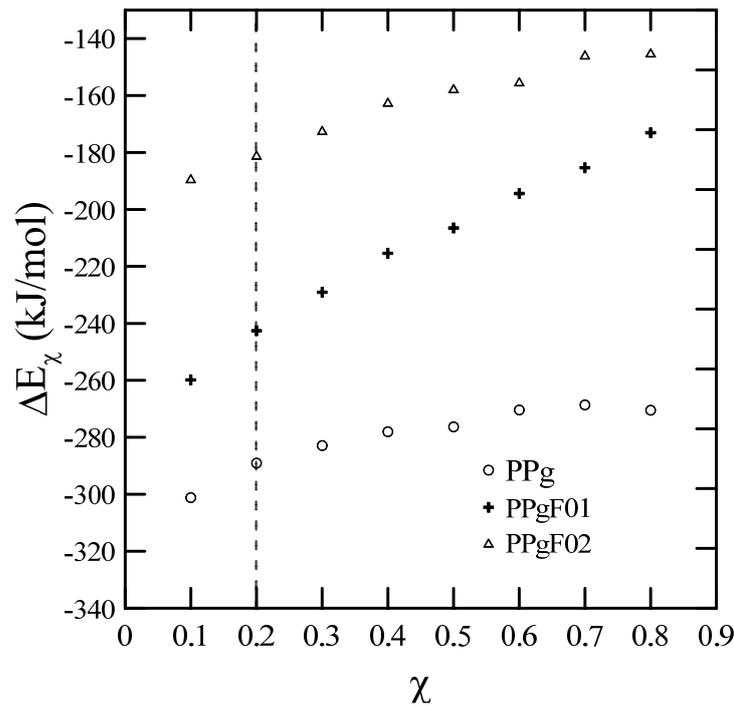
(y la sensibilidad del método) se puede observar que los dos PPr tienen mayores  $\Delta E_\chi$  que el PPg a todos los  $\chi$ , y que para un dado polímero, la energía de activación aumenta al aumentar la cristalinidad relativa. Nuevamente, los resultados señalan que existe una mayor restricción a la difusión de las moléculas en los materiales modificados respecto del PPg.

**Tabla 7.6.** Constantes de la aproximación de Avrami-Ozawa correspondientes a diferentes cristalinidades relativas

$\chi$	PPg		PPgF01		PPgF02		PPgF03	
	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$	$F(T)$	$\alpha$
<b>0.2</b>	3.3	0.9	3.7	0.95	4.25	1.0	7.3	1.1
<b>0.4</b>	4.3	1.0	4.8	1.0	5.4	1.0	10	1.1
<b>0.6</b>	5.05	1.0	5.6	1.0	6.3	1.0	12	1.1
<b>0.8</b>	6.0	1.0	6.5	1.0	7.3	1.0	15	1.1
<b>0.9</b>	6.8	1.0	7.35	1.1	8.2	1.0	16	1.1



**Figura 7.17.** Representación de la velocidad de cristalización en función de la temperatura a un grado de cristalización  $\chi=0.2$ .

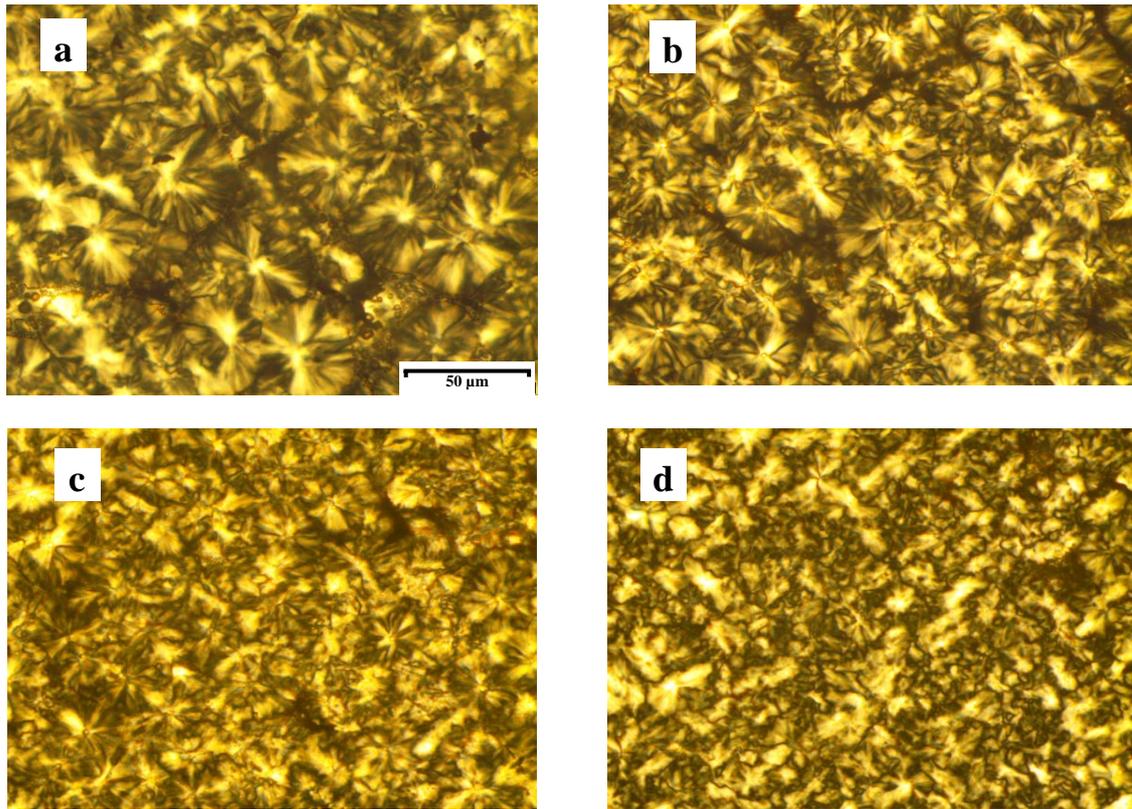


**Figura 7.18.** Dependencia de la energía de activación,  $E_{\chi}$ , con respecto a la cristalinidad para el PPg y sus modificaciones con FDA.

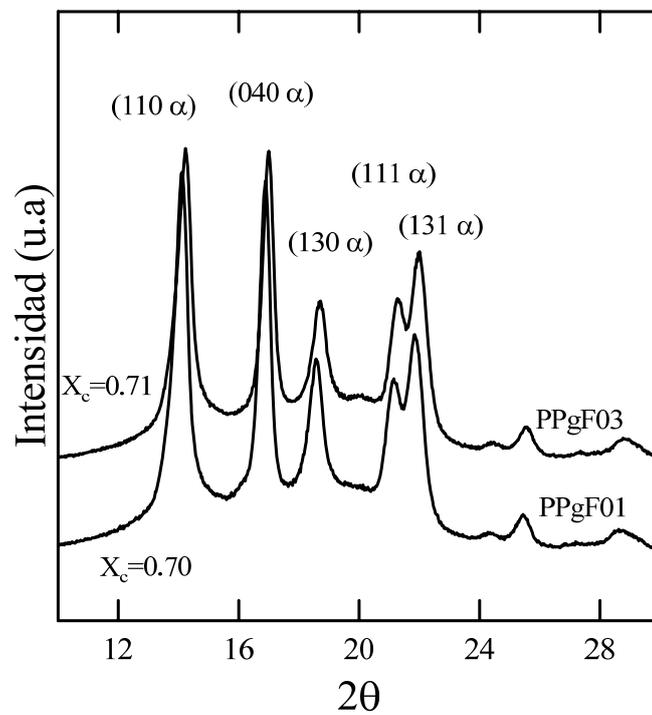
La Figura 7.19 muestra micrografías del PPg, y los PPgFs obtenidas mediante un microscopio de luz polarizada en modo transmisión bajo las condiciones listadas en la Sección 4.6. A medida que aumenta la concentración de FDA utilizada en la modificación y aumenta la complejidad molecular, las estructuras esferulíticas son más imperfectas y parecen disminuir en tamaño.

## **7.6. Caracterización por Difracción de Rayos-X**

La Figura 7.20 presenta los difractogramas de rayos-X de PPgF01 y PPgF03, esto es, de los materiales con menor y mayor nivel de modificación respectivamente, obtenidos de manera equivalente a las detalladas en la Sección 4.6. Ambos difractogramas muestran las señales características por la presencia de cristales tipo  $\alpha$ , sin apreciarse la existencia de una señal a  $16^{\circ}$  asociable a estructuras cristalinas tipo  $\beta$ . La ausencia de esta señal en ambos polímeros estaría de acuerdo con los comentarios hechos en Capítulos anteriores y las conclusiones de Tian *et al.* [2006] que indican que la presencia de RLs inhibe la formación de este tipo de estructura. En estos polímeros también se calculan cristalinidades relativas de  $\sim 0.7$ , al igual que en los PPgGs. Y al igual que en aquellos, las cristalinidades calculadas a partir de los datos de DSC resultan de  $\sim 0.45$ .



**Figura 7.19.** Micrografías ópticas de PPg(a), PPgF01(b), PPgF02(c) y PPgF03(d) obtenidas con luz polarizada



**Figura 7.20.** Difractogramas de rayos-X de PPgF01 y PPgF03

### 7.7. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear

Los espectrogramas de los materiales PPgF01 y PPgF03 se muestran en las Figuras 7.21 y 7.22. Las señales típicas para el PP también están presentes en estos materiales, las cuales se encuentran ubicadas a 46.7, 29.1 y 21.8 ppm, las cuales también se aprecian en los espectros de los PPgFs. Como ya se comentara, los GA anclados a un PP generan señales a 49.5 y 31.6 ppm. Estas no se llegan a detectar en forma notable en las Figuras 7.21 y 7.22 seguramente debido a la baja concentración de GA, aunque se podría señalar un indicio a 49.5 ppm. También se aprecia un indicio de señal a 45.7 ppm, que, como ya se comentara en la Sección 4.7., se debería a GA que se ubican en los extremos de las macromoléculas.

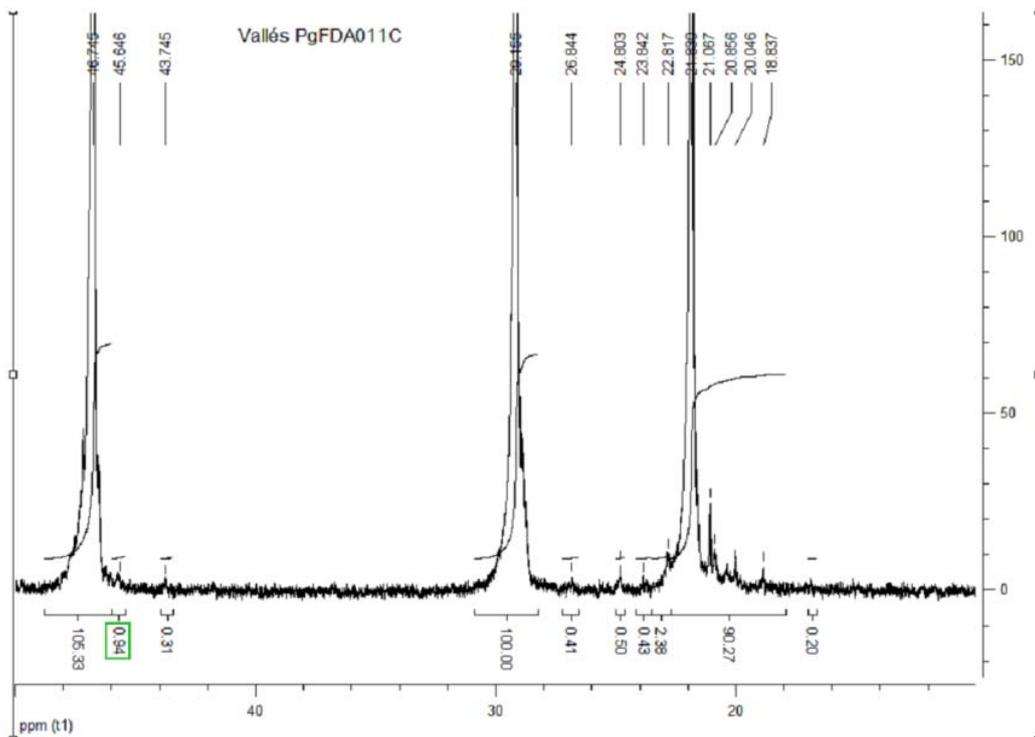


Figura 7.21. Espectro 13C-RMN de PPgF01.

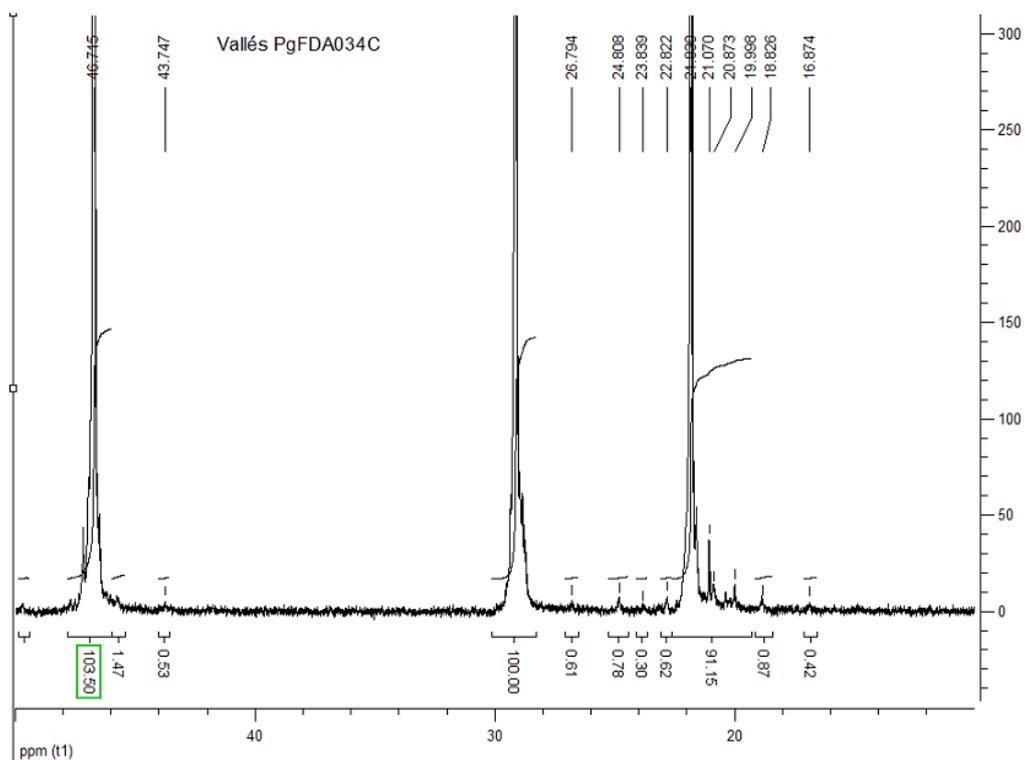


Figura 7.22. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de PPgF03.

## Referencias

- Cao, K.; Li, Y.; Lu, Z.; Wu, S.; Chen, Z.; Yao, Z., Huang, Z. "Preparation and characterization of high melt strength polypropylene with long chain branched structure by the reactive extrusion process" *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 121, 3384-3392
- Mabrouk, K.E.; Parent, J.S.; Chaudhary, B.I.; Cong, R. "Chemical modification of PP architecture: Strategies for introducing long-chain branching" *Polymer* **2009**, 50, 5390-5397.
- Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*; 3era. edic.; John Wiley & Sons: New York, 2001.
- Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. "The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene" *Polymer* **2006**, 47, 7962-7969.

## **Capítulo 8**

---

### **Conclusiones y Trabajo Futuro**

---

En el desarrollo de esta investigación se han obtenido diferentes polipropilenos ramificados (PPr) a partir de la modificación molecular de un PP lineal funcionalizado. Este polímero es un material comercial con un grado de injerto de aproximadamente 0.7 %p/p de grupos anhídrido (GA). A lo largo de los Capítulos 4 a 7 se presentaron en forma sistemática los resultados de las caracterizaciones de los materiales obtenidos, organizados en función del agente entrecruzante (AE) utilizado, glicerol, 1,4-butanodiol (BD), resina epoxi (RE) y 1,4-fenilendiamina (FDA). En todos los casos se obtuvieron PP ramificados, y dependiendo de la dosis del AE, se lograron diferentes grados de modificación llegando inclusive a sintetizar materiales con presencia de polímero insoluble (geles).

En este capítulo se analizan los materiales agrupándolos no ya por el AE utilizado sino en función del grado de modificación logrado. La Tabla 8.1 presenta los materiales agrupados en dos conjuntos. El primero (Grupo I) se refiere a materiales solubles con poco grado de entrecruzamiento. El segundo conjunto (Grupo II) contempla los materiales con mayor grado de entrecruzamiento sin que se llegara a detectar fracciones importantes de material insoluble. Los materiales con alta concentración de estructuras muy entrecruzadas, tipo gel, no son considerados en este análisis ya que el objeto principal de esta investigación es obtener materiales ramificados con una adecuada procesabilidad. La Tabla 8.1 incluye, además, la relación molar de AE a GA originales utilizadas para la síntesis de cada material. Este listado permite concluir que el factor más importante en determinar el grado y tipo de modificación logrado es el AE mismo y no la concentración del agente utilizada. Los valores de las relaciones molares muestran, además, que la FDA es la sus-

**Tabla 8.1.** Listado de los PPrs según el grado de modificación logrado (\*\*).

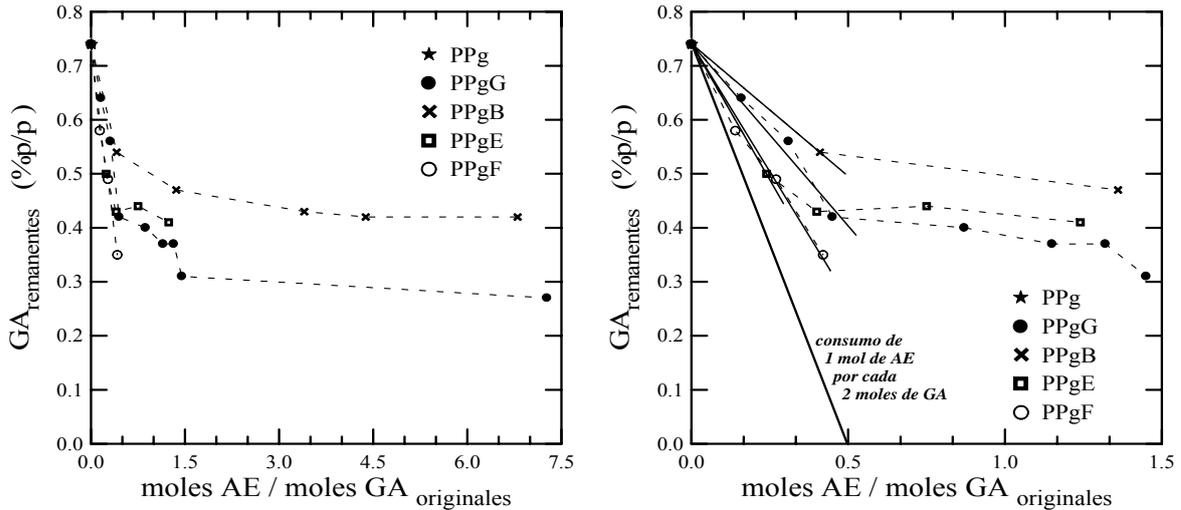
Grupo I			Grupo II	
PPrs solubles	<u>moles de AE</u> <u>moles de GA</u>	$M_w$ (kg/mol) [PD]	PPrs con indicios mat. insol.	<u>moles de AE</u> <u>moles de GA</u>
PPgG01	0.17	161 [3.1]	PPgG06	0.91
PPgG02	0.32	241 [3.4]		
PPgG03	0.47	403 [6.7]		
PPgB03	0.41	135 [2.7]	PPgB2	3.40
PPgB09	1.36	204 [2.8]	PPgB3	4.38
			PPgB4	6.80
PPgE07	0.26	175 [3.0]	PPgE1	0.42
PPgF01	0.14	153 [2.5]	PPgF02	0.27

(\*\*) no se incluyen los PPrs con alta fracción de geles.

tancia más eficiente en la modificación de PPg, ya que se llega a formar material muy entrecruzado con la menor cantidad de AE. A este agente le siguen la RE, el glicerol y el BD en orden creciente de relación molar necesaria para generar un cierto grado de modificación. La Tabla 8.1 incluye, además, los pesos moleculares promedio en peso y polidispersiones de los PPRs del Grupo I. Los máximos pesos moleculares y polidispersiones (sin presencia de gel) se obtienen al usar glicerol. El PPgF01 presenta la mínima polidispersión y un  $M_w$  relativamente bajo como consecuencia de una reacción de modificación más homogénea, que involucra todos los tamaños de moléculas. Por otro lado, se observa que el uso de una concentración molar similar de AE, en este caso  $\sim 0.4$  moles AE por mol de GA originales, lleva grados de modificación muy dispares. El PPgG03 y el PPgB03, obtenidos con los alcoholes, forman parte del Grupo I, presentando grados de entrecruzamiento relativamente bajos. Por otro lado, el PPgE1, también obtenido con  $\sim 0.4$  moles AE por mol de GA originales, forma parte del Grupo II por presentar una pequeña fracción de geles, y en el caso de la FDA, no se llegó a utilizar esta concentración molar dado que concentraciones menores ya producen materiales muy entrecruzados.

La Figura 8.1 presenta la concentración de GA remanente en cada material en función de la relación molar de AE a GA originales. El gráfico de la izquierda resume los resultados para todas las muestras analizadas en esta tesis, mientras que el de la derecha presenta en detalle la región de bajas concentraciones de AE. La concentración remanente de GA se estima a partir de los espectros de IR, del cociente entre las áreas de las bandas de absorción del enlace C=O del GA ( $1792\text{ cm}^{-1}$ ) y de los grupos C-H del PP ( $2720\text{ cm}^{-1}$ ). Como ya se analizara en los Capítulos previos, se observa que en todos los casos hay una disminución brusca de GA en el sistema de reacción que, a partir de  $\sim 0.5$  moles de AE / mol de GA originales, presenta un cambio de comportamiento (al menos en el caso de glicerol, RE y BD). A partir de esa relación molar se observa que la variación de GA remanentes pasa a ser más lenta. Por otro lado, es interesante notar que todos los materiales que presentan más de  $\sim 0.44\%$  p/p de GA remanente (lo que representa un 60% de los GA iniciales) no exhiben fracción insoluble. En el caso del BD esto se da para todas las concentraciones de AE. Este agente sería, de acuerdo a estos resultados, el menos eficiente, tal vez por presentar menor solubilidad en la masa de PPg.

La rápida disminución de la concentración de GA remanentes a bajas dosis de AE se puede ajustar con líneas rectas (sobre todo en el caso de glicerol y FDA). La Tabla 8.2 lista las pendientes de esas rectas de ajuste. Cabe señalar que el comportamiento teórico,



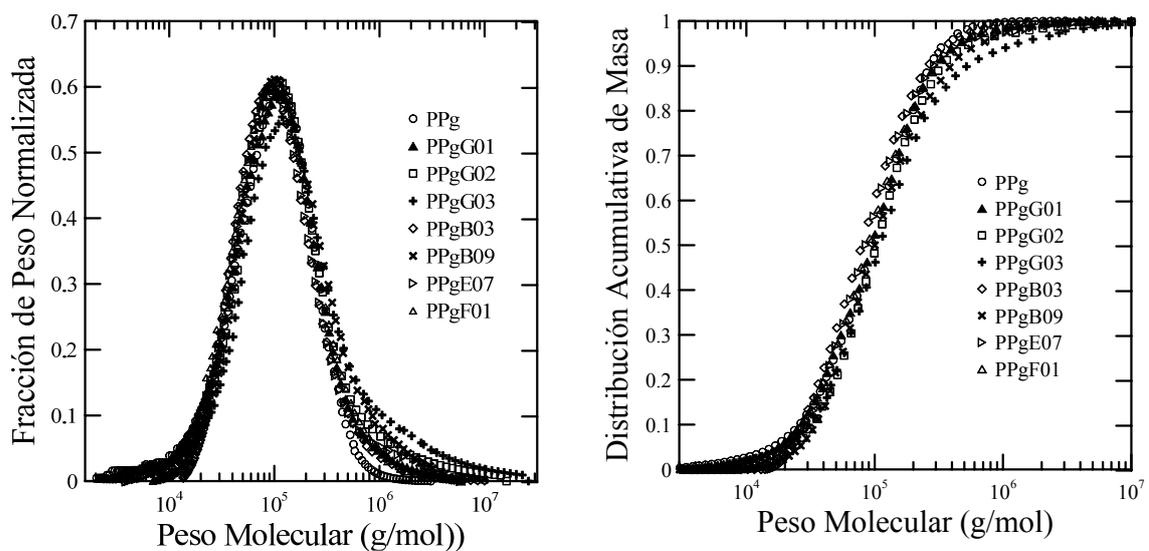
**Figura 8.1.** Concentración de GA remanentes en función de la relación molar de AE a GA iniciales en cada material. Todos los datos (izquierda) y detalle de datos a baja concentración (derecha) con rectas de ajuste de datos a mínimas concentraciones.

en el cual un mol de AE (de funcionalidad 2) reacciona con 2 moles de GA queda descrito por la recta  $\%op/pGA = 0.74 - 1.48 \times \text{moles AE/mol de GA}$ . El comportamiento lineal de los materiales se extendería hasta una relación molar de al menos 0.4. La FDA es el AE que presenta un alto gradiente durante un rango más amplio de concentraciones. Esto sugiere una alta eficiencia y buena dispersión de la FDA en el PPg que, a igual relación molar de AE a GA consume mayor proporción de los grupos anhídrido del PPg. Además, es interesante notar que excepto en el caso de la FDA, los datos que ajustan a un comportamiento lineal corresponden a materiales sin evidencia de fracción de gel. En el caso de la FDA, por otro lado, se observa una disminución lineal rápida de los GA aún cuando el PPgF02 ya tiene indicios de geles y el PPgF03 tiene una concentración notable de geles. Estos comentarios apoyan la conclusión obtenida respecto de que la FDA sería el AE que formaría el sistema más homogéneo con el PPg, distribuyéndose más uniformemente en la masa de polímero, y que no existe relación directa entre los materiales que presentan disminución lineal del consumo de GA con el tipo de estructura que se genera durante la reacción.

**Tabla 8.2.** Pendientes de las rectas de ajuste de la Figura 8.1.

Muestra	Pendiente
PPgGs	-0.67 (PPg + 3 datos)
PPgBs	-0.49 (PPg + 1 dato)
PPgEs	-1.0 (PPg + 1 dato)
PPgFs	-0.94 (PPg + 3 datos)

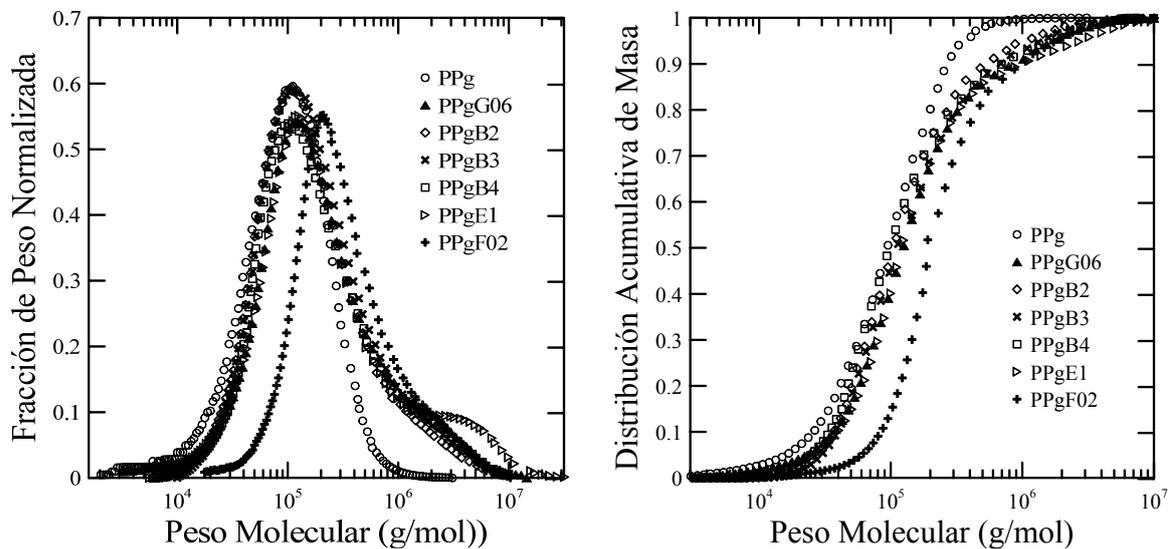
La Figura 8.2 presenta las curvas normalizadas de la distribución de pesos moleculares para los materiales del Grupo I y el PPg. También se presentan las curvas acumulativas correspondientes a esas distribuciones. Todos los PPrs presentan curvas similares, con cambios parecidos en los extremos de las distribuciones. A bajos pesos moleculares hay una disminución en las concentraciones que también se observa en las acumulativas. Por otro lado, todas las distribuciones sufren ensanchamientos parecidos en la región de altos pesos moleculares ( $M > \sim 600,000$  g/mol) cuando se comparan con el PPg. Esto demuestra la presencia de nuevas poblaciones generadas durante la síntesis con todos los AE. En particular, los polímeros PPgG01, PPgB03, y PPgF01 tienen distribuciones parecidas con menor concentración de nuevas especies (curvas más cercanas a la del PPg a altos pesos moleculares). PPgG02, PPgB09 y PPgE07 tienen distribuciones que también se asemejan entre si pero con concentraciones levemente mayores de especies de alto peso molecular. El que más se aparta es el PPgG03.



**Figura 8.2.** Distribución normalizada de pesos moleculares del PPg y los PPrs preparados con las menores dosis de los diferentes AE (izquierda) y las correspondientes curvas acumulativas (derecha).

En la Figura 8.3 se presentan las distribuciones de pesos moleculares de los materiales del Grupo II. En todas ellas se observa un corrimiento de la distribución hacia mayores pesos moleculares, con desaparición de moléculas pequeñas y de mediano tamaño y aparición de fracciones relativamente importante de alto peso molecular. Los materiales PPgG06, PPgB2, PPgB3 y PPgB4 tienen un comportamiento cualitativamente similar. El PPgE1 también es similar pero tiene una población más importante de especies en el rango

entre  $10^6$  y  $10^7$  g/mol que señala una posible fracción de geles. Por otro lado, el PPgF02 tiene una distribución de pesos moleculares más angosta que las de los otros PPrs, pero con coincidencia de la población de mayor peso molecular. Por ejemplo, la fracción de peso molecular menor a 70,000 g/mol que en el PPg constituye  $\sim 40\%$  del material y que en los otros PPrs del Grupo II forma entre el 30 y el 40% de la masa, en el PPgF02 sólo constituye aproximadamente el 5%. Esto apoya la conclusión de la alta reactividad de este AE y su mejor dispersión, ya que con sólo una concentración de 0.2 %p/p se produce la desaparición de moléculas de todos los tamaños para dar lugar a un nuevo material ramificado de peso molecular similar al obtenido en los otros sistemas.

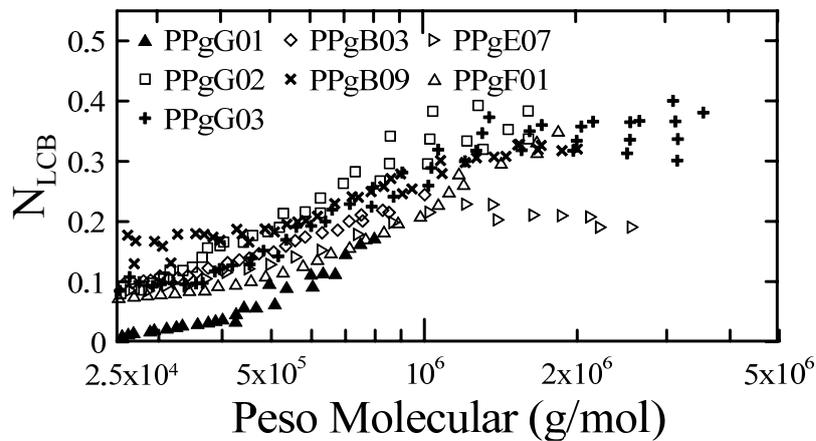


**Figura 8.3.** Distribución normalizada de pesos moleculares del PPg y los PPrs preparados con mayores dosis de los diferentes AE (izquierda) y las correspondientes curvas acumulativas (derecha).

Una variable que no se ha considerado en el análisis previo, es el efecto de la variación del índice de refracción con la concentración de las nuevas especies modificadas. Como se comentara en Capítulos previos, los resultados de la caracterización por SEC-TD señalan que el  $dn/dc$  cambia con el tipo y cantidad de modificador incorporado a las cadenas de PPg. De todas maneras, es de esperar que esa variación no afecte marcadamente a los resultados obtenidos como para cambiar las tendencias observadas. El trabajo debería completarse en un futuro midiendo en forma independiente el  $dn/dc$  de cada sistema.

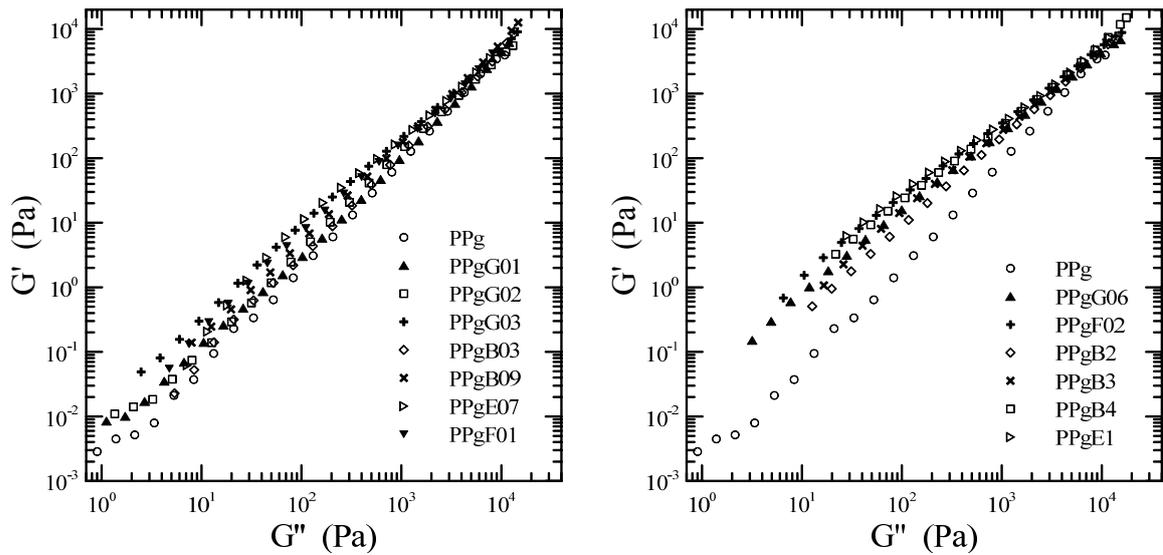
La Figura 8.4 compara los valores estimados de índice de ramificación promedio ( $N_{LCB}$ ) de los materiales del Grupo I según se presentaron en los Capítulos previos. Todos

los materiales muestran un índice creciente con el peso molecular. El máximo grado de ramificación se estaría alcanzando con la FDA y el glicerol, al obtenerse valores de hasta 0.4 ramas cada 1000 unidades monoméricas (2 ramas cada  $10^4$  carbonos) mientras que el mínimo se obtendría con la RE, que presentaría aproximadamente la mitad de ramificaciones. Cabe recordar que se llega a estos valores aplicando la teoría de Zimm-Stockmayers a los datos de  $[\eta]$  y usando el modelo polidisperso para ramificaciones aleatorias con funcionalidad triple y el valor de  $dn/dc$  del PPg. En caso que el  $dn/dc$  de un PPr fuera mayor, el  $N_{LCB}$  que se calcularía sería algo menor, y viceversa.



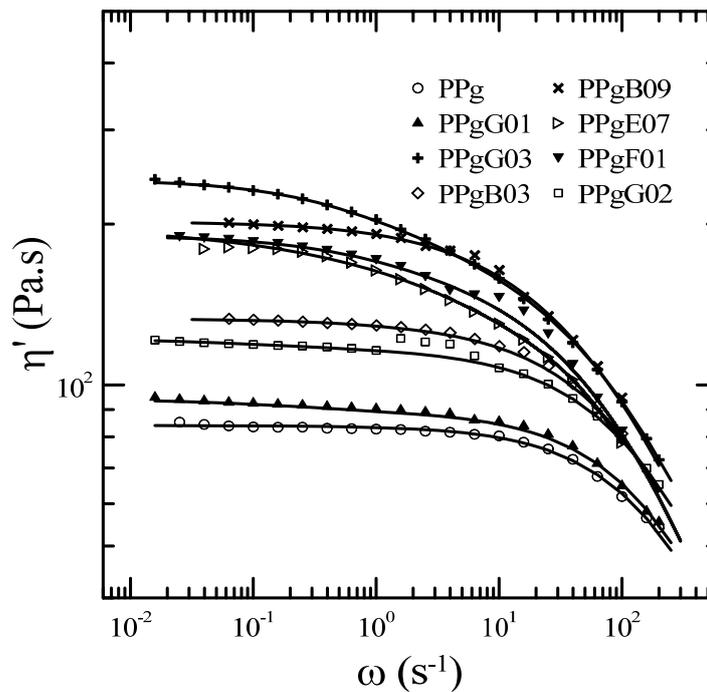
**Figura 8.4.** Ramificaciones promedio por cada 1000 unidades monoméricas en función del peso molecular para los PPgFs.

En cuanto al análisis reológico, la Figura 8.5 presenta los módulos dinámicos de los polímeros de ambos grupos en forma de representación de Han, esto es, con los módulos elásticos en función del viscoso. En todos los casos,  $G'$  de los PPrs es mayor al del PPg para un mismo valor de la componente viscosa ( $G''$ ). Este incremento se debe a la presencia de estructuras moleculares más complejas. El aumento de  $G'$  a bajas frecuencias (valores más pequeños) alcanza a ser de un orden de magnitud como máximo en el Grupo I y de hasta 150% en el Grupo II. Los materiales PPgE1 y PPgF02 son los que presentan mayor módulo elástico. En el caso del PPgE1 esto puede deberse a la presencia de la cola de alto peso molecular (ver Figura 8.3), mientras que en el PPgF02 este comportamiento se debería a la presencia de estructuras entrecruzadas de no tan alto peso molecular pero con distribución más homogénea de una población desplazada hacia altos pesos moleculares. La falta de material de bajo peso molecular en este polímero lleva a una importancia relativa más grande de los procesos de relajación más lentos.



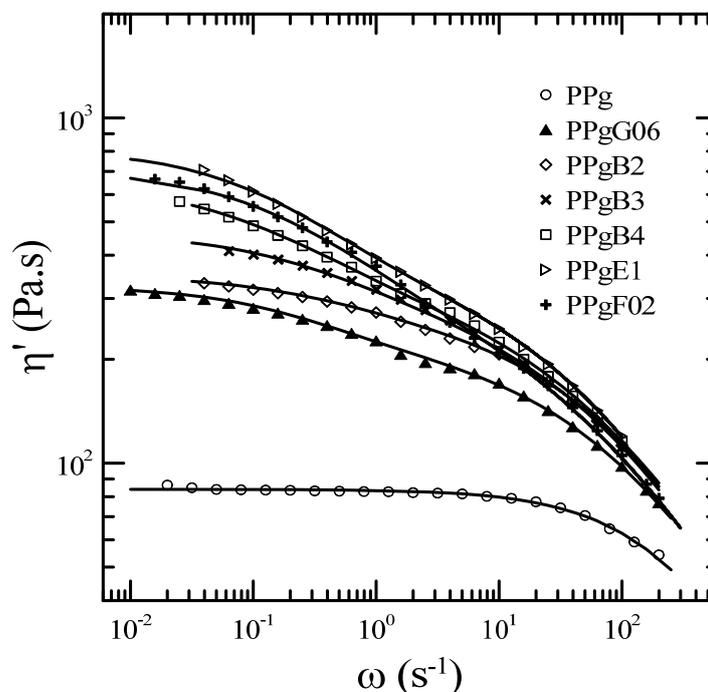
**Figura 8.5.** Diagrama de Han de los módulos dinámicos de los PPRs del Grupo I (izquierda) y Grupo II (derecha).

La Figura 8.6 presenta las curvas de viscosidad dinámica de los materiales del Grupo I. Todos los PPRs presentan viscosidades mayores a las del PPg, sobre todo a baja frecuencia, debido a la presencia de especies moleculares de mayor tamaño. Cabe recordar que la forma de las curvas de  $\eta'(\omega)$  son una consecuencia del tamaño y distribución de especies moleculares, lo que justifica la forma y posición relativa de las mismas.



**Figura 8.6.** Viscosidad dinámica de los PPRs del Grupo I en función de la frecuencia a 180°C. Las líneas continuas corresponden al ajuste con el modelo de Cross de dos modos.

Las viscosidades dinámicas del conjunto de materiales pertenecientes al Grupo II se presentan en la Figura 8.7. Estos polímeros muestran viscosidades aún mayores que los materiales del Grupo I, que llegan a ser incluso diez veces mayores a la del PPg. En todos los casos se observa la presencia de un punto de inflexión en las curvas que se puede relacionar con la presencia de dos tiempos de relajación dominantes en las estructuras moleculares presentes. El uso del modelo de Cross de dos modos permite cuantificar estos tiempos de relajación y valorar la importancia de cada uno de ellos. La Tabla 8.3 resume algunos de los parámetros de este modelo (ver Capítulos previos). Como se puede observar el tiempo de relajación dominante a altas frecuencias ( $\lambda_A$ ) es muy similar en todos los PPRs de este grupo y es de 5 a 10 veces mayor el tiempo de relajación del PPg. Por otro lado, el tiempo de relajación de las nuevas estructuras complejas ( $\lambda_B$ ), que domina a bajas frecuencias, es entre 100 y 300 veces mayor a  $\lambda_A$ . Además, el cociente  $\eta_B/\eta_A$  marca la importancia relativa de ambos modos. Se observa que el PPgE1 es el que tiene mayor  $\eta_0$  y, a la vez, mayor cociente de viscosidades y de tiempos de relajación, coincidiendo con el hecho que es el PPR que presenta una importante cola de alto peso molecular en su distribución (ver Figura 8.3). El PPgF02, por otra parte, presenta un valor similar del cociente  $\eta_B/\eta_A$  pero su cociente de tiempos de relación  $\lambda_B/\lambda_A$  es casi la mitad del correspondiente



**Figura 8.7.** Viscosidad dinámica de los PPRs del Grupo II en función de la frecuencia a 180°C. Las líneas continuas corresponden al ajuste con el modelo de Cross de dos modos.

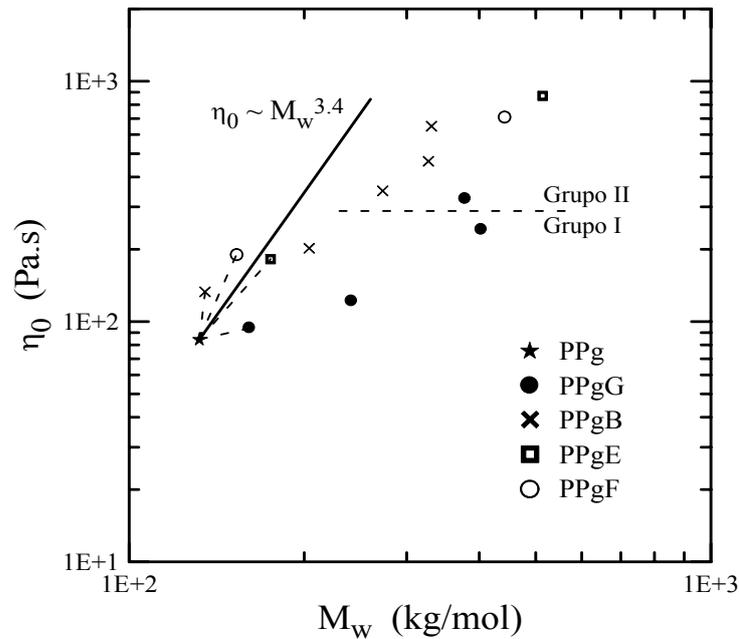
al PPgE1. Esto estaría de acuerdo con que éste es el material que presenta mayor homogeneidad de estructuras moleculares (menor polidispersión). Por otro lado, el PPgG06 tiene un cociente  $\lambda_B/\lambda_A$  tan alto como el PPgE1 pero su viscosidad es  $\sim 1/3$  de la de ese polímero y el cociente de viscosidades es menor que 1. Es más su tiempo de relajación de altas frecuencias tiene una importancia que casi duplica la del modo a bajas frecuencias. Esto se puede relacionar con la presencia de una población poco modificada que diluye la dinámica de las moléculas entrecruzadas y cuya presencia se evidencia en el modo de relajación rápido.

**Tabla 8.3.** Características moleculares y reológicas de materiales con dosis moderadas de agentes entrecruzantes.

Muestra	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda_A$ (s)	$\lambda_B/\lambda_A$	$\eta_B/\eta_A$
<b>PPg</b>	84	0.0026	---	---
<b>PPgG06</b>	325	0.012	290	0.59
<b>PPgB2</b>	350	0.012	133	0.5
<b>PPgB3</b>	465	0.017	129	0.83
<b>PPgB4</b>	650	0.02	300	1.3
<b>PPgE1</b>	870	0.023	304	1.9
<b>PPgF02</b>	710	0.02	165	2.0

La Figura 8.8 muestra, a su vez, la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula,  $\eta_0$ , de los PPrs de los Grupos I y II en función de  $M_w$ , donde, cabe recordar, el valor de este parámetro molecular es estimado y presenta la incertidumbre comentada anteriormente. Los valores de  $\eta_0$  fueron estimados a partir del ajuste con el modelo de Cross de dos modos (ver Capítulos previos). Se puede observar que, en prácticamente todos los casos, la viscosidad resulta menor a la que se estimaría para estructuras lineales ( $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$ ) de PPg. Esto puede ser consecuencia de una disminución del radio de giro de las especies generadas respecto de las lineales equivalentes (lo que suele ocurrir en moléculas de pesos moleculares no muy altos), o de una reducción relativa de interacciones debido a la presencia de los puntos de entrecruzamiento [Bueche, 1964]. Además, cabe la posibilidad que la comparación no sea totalmente correcta ya que no se cuenta con datos de polímeros lineales químicamente semejantes a los PPrs (es decir, es posible que los  $\eta_0$  de polímeros lineales equivalentes al PPg, pero conteniendo los distintos AE, no coincidan con los del PPg, sobre todo cuanto mayor es el grado de modificación). Por otra parte, la mayoría de los materiales presentan mezclas de estructuras moleculares (lineales y ramifica-

das, e incluso geles), lo que también afecta seguramente a esta relación. Esto último se observa, por ejemplo, en los PPgGs, que son los PPRs que tienen las mayores polidispersiones, con mayor evidencia de coexistencia de dos poblaciones de estructuras moleculares.



**Figura 8.8.** Viscosidad a velocidad de deformación de corte nula de los PPRs de los Grupos I y II en función del peso molecular promedio en peso.

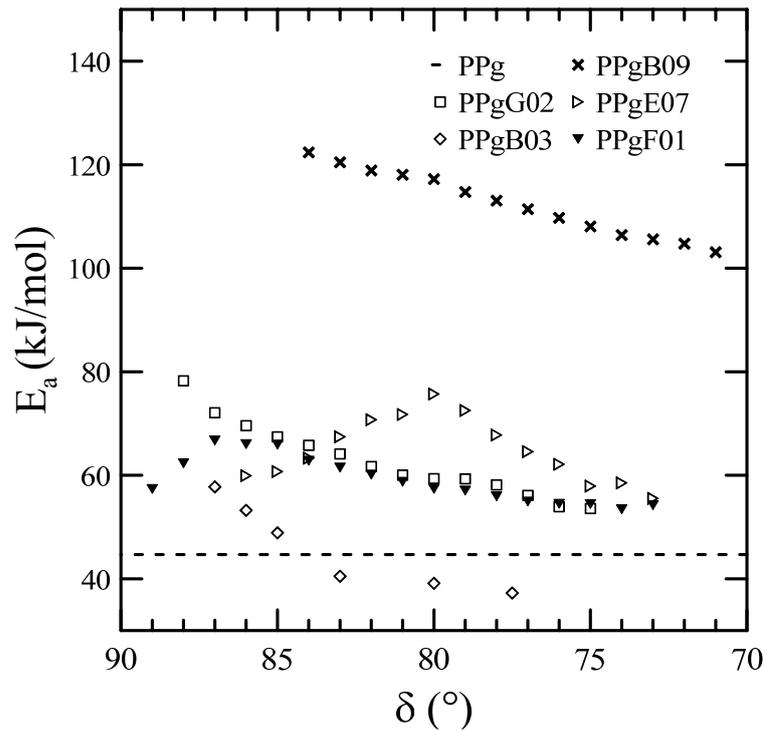
En general, las viscosidades a velocidad de corte nula de un polímero lineal y uno con ramas no muy largas, o pesos moleculares no muy grandes, son muy similares si se comparan a igual radio medio de giro [Graessley, 1984]. Sin embargo, si las ramas son largas y pueden participar de los entrelazamientos, el efecto es muy importante y la viscosidad  $\eta_0$  del polímero ramificado crece rápidamente con  $M_w$  [Graessley, 1984; Rohn, 1995]. La mayoría de los polímeros ramificados tienen a su vez distribuciones de estructuras por lo que resulta muy difícil separar los efectos de esas distribuciones de los específicos de las arquitecturas de cadenas no-lineales. De allí que no sean muchos los estudios experimentales de la relación entre propiedades viscoelásticas y estructuras ramificadas, y que la mayoría de ellos se basen en estructuras en estrella que se obtienen por polimerización aniónica [Hadjichristidis y Roovers, 1985; Klein, 1986; Fetters *et al.*, 1993]. Kraus y Gruver [1965] presentan datos de  $\eta_0$  de polibutadienos (PB) lineales y en estrella de tres y cuatro ramas en función del  $M_w$ . Allí se observa que las viscosidades de los materiales

ramificados son menores que las de los lineales hasta  $M_w$  de  $\sim 60,000$  g/mol para PB en estrella de cuatro ramas y de  $\sim 100,000$  g/mol para PB en estrella de tres ramas (siendo el peso molecular crítico en que el polímero lineal pasa de comportamiento  $\eta_0 \sim M$  a  $\eta_0 \sim M^a$  de  $\sim 6000$  g/mol, semejante al del PP). A pesos moleculares mayores, los valores de  $\eta_0$  de ambos PB ramificados aumentan en forma pronunciada al aumentar  $M_w$  con una disminución de la viscosidad de corte respecto de la de los PB lineales a velocidades de deformación de corte moderadas y altas (las curvas de  $\eta(\dot{\gamma})$  se cruzan). Otros autores tuvieron resultados similares para estrellas de bajos pesos moleculares de poliestireno y poliisopreno [Utracki y Roovers, 1973; Hadjichristidis y Roovers, 1974]. Finalmente, cabe señalar que la relación entre  $\eta_0$  y  $M_w$  está seguramente afectada por el tipo de estructura ramificada que se genera.

En cuanto a los estudios de PP ramificados que contemplan la relación  $\eta_0 - M_w$ , se observa que el  $\eta_0$  de los PPrs son mayores a los predichos para los materiales lineales (y con una dependencia más pronunciada con  $M_w$ ) cuando  $M_w$  es alto (mayor que al menos 200,000 g/mol) [Krause et al., 2004, 2006; Langston *et al.*, 2007; Auhl et al., 2012a, 2012b]. Munstedt y colaboradores [Auhl *et al.*, 2004, 2012b; Krause *et al.*, 2006] obtuvieron PPrs por irradiación con electrones partiendo de PPs de  $\sim 700$  kg/mol. Ellos observaron que cuanto mayor es la dosis de irradiación, menor es el peso molecular (por escisión de cadenas) y mayor el efecto de strain hardening (adjudicado a la incorporación de RLs). Los valores de  $\eta_0$  reportados por estos autores mostraron una dependencia más pronunciada con  $M_w$  que la predicción lineal, siendo los  $\eta_0$  de los dos polímeros más modificados (los de menor  $M_w$  y mayor strain hardening) menor a la predicción lineal. Los pesos moleculares de estos PPrs es menor a 200 kg/mol en un caso y 330 kg/mol en otro. Este efecto resultó aún más marcado al analizar muestras de PP modificadas por irradiación gamma [Auhl *et al.*, 2012a].

Adicionalmente, en los Capítulos previos se analizó el comportamiento termorológico de algunos de los materiales. En todos los casos se observó que este comportamiento es complejo, que la energía de activación de flujo resulta dependiente del ángulo de desfasaje, es decir, del estado de tensiones del material, y que la energía toma valores mayores a ángulos más grandes (frecuencias más chicas). La Figura 8.9 muestra las curvas de energía de activación en función del ángulo de desfasaje de varios de los PPrs del Grupo I. Se observa que las  $E_a$  prácticamente duplican la del PPg (44.7 kJ/mol), excepto en el caso del PPgB09, que llega a presentar valores que son aproximadamente el triple.

Cabe señalar que este material fue preparado con una relación molar de AE a GA iniciales de 1.36, mientras que en los otros polímeros del grupo no se usó más de 0.5. La presencia de un valor similar de GA remanentes frente a esta concentración inicial de AE mayor, podría estar relacionada con la existencia de diferentes interacciones que explican la energía de activación mayor de este polímero.

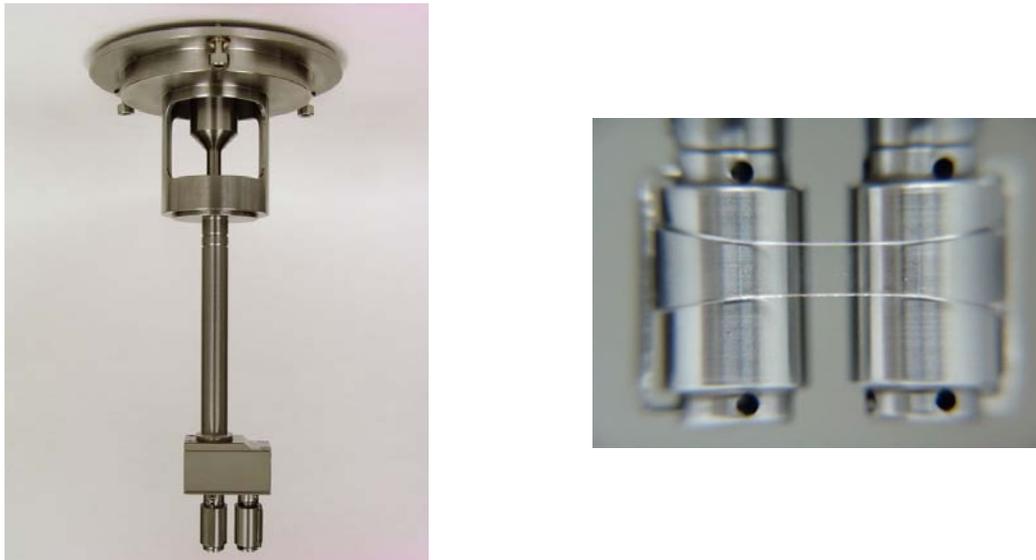


**Figura 8.9.** Energías de activación de flujo de los PPRs del Grupo I.

Como se comentara en el Capítulo 1, la reología elongacional es quizás la herramienta más contundente en la determinación de la presencia de estructuras ramificadas en las macromoléculas, ya que su existencia mejora el melt strength y proporciona strain hardening. El reómetro AR-G2 utilizado en la determinación de los módulos dinámicos cuenta con un sistema *Sentmanat Extension Rheometer* (SER) de *Xpansion Instruments* que puede utilizarse para medir viscosidades elongacionales transitorias,  $\eta_E^+(\dot{\epsilon}, t)$ , mayores que aproximadamente 10.000 Pa.s (materiales con viscosidad a velocidad de deformación de corte nula cercana o mayor a 3.000 Pa.s). Dado el rango de viscosidades de los PPRs obtenidos en esta tesis, esta técnica sólo pudo aplicarse en la caracterización elongacional del PPgF03. Los trabajos de la literatura referidos a PPRs que utilizan el sistema SER u otras similares para medir viscosidad elongacional se basan en polímeros que cumplen la citada condición [Sugimoto *et al.*, 1999; Langedijt *et al.*, 2001; Auhl *et al.*, 2004, 2012a;

Krause *et al.*, 2004, 2006; Nam *et al.*, 2005; Langston *et al.*, 2007; Mabrouk *et al.*, 2009].

La Figura 8.10 muestra una imagen del accesorio SER, el cual consta de dos cilindros contrarrotantes. La muestra, que debe prepararse en forma de probeta rectangular de  $\sim 18$  mm de longitud, 10 mm de ancho y 0.7 mm de espesor, se fija a los cilindros (10.3 mm de diámetro y 12.7 mm de separación de sus ejes) mediante grampas especialmente diseñadas (ver Figura 8.10 (derecha)). La rotación del motor del reómetro se convierte luego en un estiramiento de la muestra al girar los cilindros en direcciones opuestas. Para lograr mediciones confiables, la probeta debe mantener su forma estirada mientras se deforma en estado fundido. Esto sólo es posible si el material tiene una viscosidad relativamente alta ( $\eta_0 > \sim 1000$  Pa·s). Cuando la viscosidad es menor, el material fluye y se deforma por gravedad. De acuerdo a lo discutido anteriormente, ni el PPg ni ninguno de los PPRs de los Grupos I y II cumplen con esta condición. De hecho, el PPgF03 es el único material sintetizado con  $\eta_0 > 1000$  Pa·s.



**Figura 8.10.** Accesorio SER del reómetro AR-G2 para mediciones de viscosidad elongacional. A la derecha se muestra detalle de instalación de la muestra en los cilindros.

En cuanto a la operación del sistema, el mismo calcula la viscosidad elongacional transitoria,  $\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, t)$ , mediante el cálculo de la velocidad de deformación elongacional,  $\dot{\epsilon}_0$ , y la medición de la tensión extensional,  $\sigma_E(t)$ :

$$\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, t) = \frac{\sigma_E(t)}{\dot{\epsilon}_0} \quad (1)$$

El reómetro opera a una velocidad de deformación constante (elegida por el usuario) que el equipo logra girando el motor a velocidad de rotación  $\Omega$ , mediante:

$$\dot{\varepsilon}_0 = \frac{\Omega D_C}{L_s} \quad (2)$$

donde  $D_C$  es el diámetro de los cilindros (10.3 mm) y  $L_s$  es la longitud de la muestra (12.7 mm). A partir de esta velocidad se puede calcular la deformación,  $\varepsilon(t)$ , como el producto:

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon} t \quad (3)$$

Por otro lado, la tensión extensional se calcula a partir de la fuerza de tracción,  $F(t)$ , y el área transversal de la muestra,  $A(t)$ , mediante

$$\sigma_E(t) = \frac{F(t)}{A(t)} \quad (4)$$

La fuerza se calcula a su vez a partir del torque  $\tau(t)$  medido por el equipo

$$F(t) = \frac{\tau(t)}{D_C} \quad (5)$$

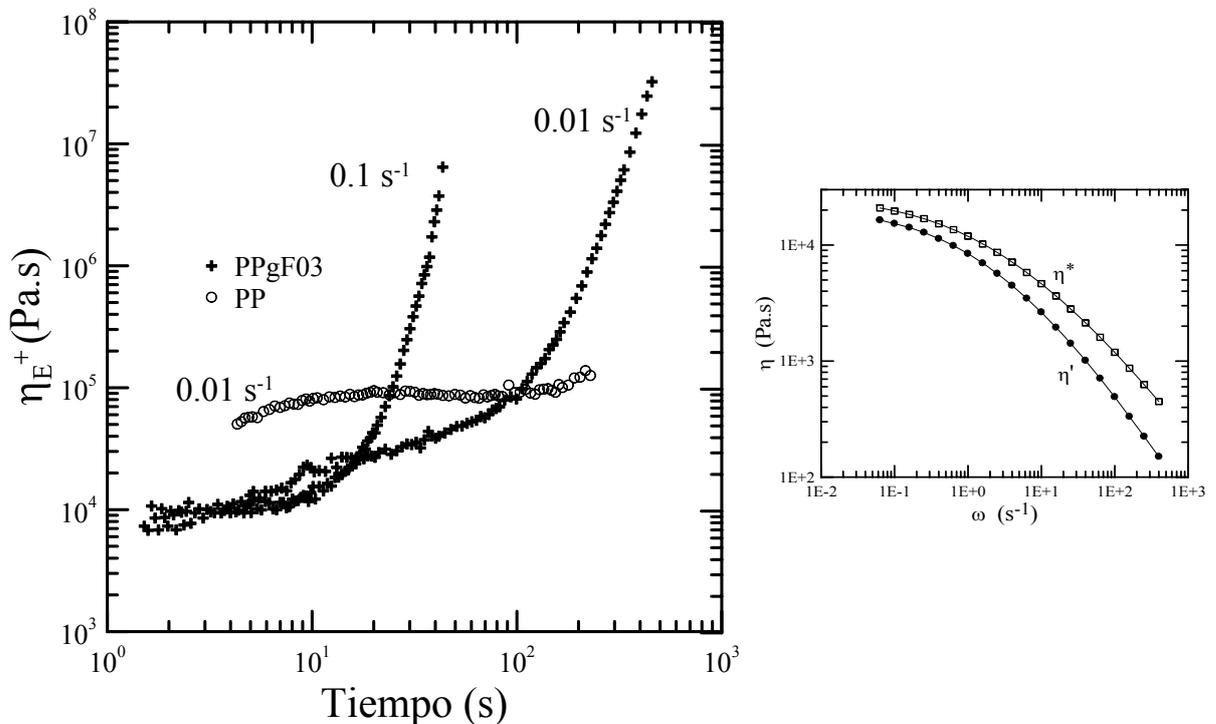
mientras que el área de la muestra se estima que disminuye exponencialmente desde el área inicial de la probeta sólida ( $A_0$ ) asumiendo una deformación constante. La expresión,

$$A(t) = A_0 \left( \frac{\rho_s}{\rho_f} \right)^{2/3} e^{-\dot{\varepsilon} t} \quad (6)$$

contempla, además, una corrección por cambio de volumen por dilatación térmica siendo  $\rho_s$  y  $\rho_f$  las densidades del polímero a temperatura ambiente y a la temperatura del ensayo, respectivamente. En este trabajo se consideró  $\rho_s = 0.91 \text{ g/cm}^3$  y  $\rho_f = 0.82 \text{ g/cm}^3$  (densidad estimada usando la ecuación de estado para PP fundido propuesta por Spencer y Gilmore [Yu *et al.*, 1991]).

Cabe mencionar que el SER tiene un límite en valor de deformación posible de la muestra que corresponde al punto en que, al girar los tambores, la grampa de sujeción choca con la muestra que está siendo estirada. El manual de operación del equipo AR-G2 recomienda como deformación máxima un valor cercano a 3.8, el cual corresponde a  $3/4$  del giro total de los cilindros. El giro total de los mismos resulta en  $\varepsilon = 5$ . Un valor de  $\varepsilon_{\max}$  de 3.8 determina un tiempo máximo de medición de  $t_{\max} = \varepsilon_{\max} / \dot{\varepsilon}_0$ , es decir, por ejemplo, 380 s a una velocidad elongacional de  $0.01 \text{ s}^{-1}$ .

La Figura 8.11 muestra dos curvas de viscosidad elongacional transitoria del PPgF03 medidas a diferentes velocidades de deformación elongacionales,  $\dot{\epsilon}$ . En ambos casos, la viscosidad aumenta marcadamente con el paso del tiempo mostrando un elevado efecto de *strain hardening* y sin alcanzar el estado estacionario en ninguno de los dos ensayos. Además, se observa, que a igual tiempo de ensayo, la viscosidad es menor cuando se aplica una velocidad elongacional menor. En la misma Figura se incluyen los datos de  $\eta_E^+$  de un PP lineal (el PP1102H descrito en el Capítulo 3). En este caso no se aprecia prácticamente incremento en  $\eta_E^+$ . Cabe señalar que la viscosidad a velocidad de deformación de corte nulo del PP (ver figura anexa a Figura 8.11) es  $\sim 30,000$  Pa.s, que resulta cercana a 1/3 del valor de  $\eta_E$  de estado estacionario medido.



**Figura 8.11.** Viscosidad elongacional transitoria a 170°C del PPgF03 y un PP lineal (izquierda), y viscosidad dinámica del PP a 170° (derecha).

La técnica de medición de propiedades extensionales de polímeros resulta muy útil para el estudio de estructuras ramificadas o complejas. En este sentido, el haber usado un polímero base de relativo bajo peso molecular, ha limitado el estudio. En un trabajo futuro se podría utilizar un PP funcionalizado que tenga un peso molecular más alto que el PPg, de manera que el  $\eta_0$  del material de partida sea superior a  $\sim 3000$  Pa.s y se puedan obtener medidas confiables en reología elongacional utilizando el SER con los materiales que se

sinteticen a partir de este precursor.

Resta por comparar el comportamiento térmico de los materiales obtenidos. La Tabla 8.4 resume algunos parámetros asociados a este comportamiento para los materiales de los Grupos I y II, según ya fueron analizados en Capítulos previos. Como se puede observar, el proceso de fusión del PPg no se ve significativamente afectado por la modificación química ya que los parámetros que representan el comportamiento térmico de fusión no muestran importantes cambios respecto del PPg. Los valores de  $T_f$  son semejantes (157 a 161°C) y las  $\Delta H_f$  muestran una leve disminución (no mayor a 7 J/g). Esto está en concordancia con lo reportado en la literatura de PP con RLs, que sugiere que la presencia de ramificaciones largas no afecta significativamente la fusión del PP [Nam *et al.*, 2005; Krause *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2009; Su y Huang, 2009].

**Tabla 8.4.** Propiedades térmicas del PPg y los polímeros modificados utilizando diferentes agentes entrecruzantes.

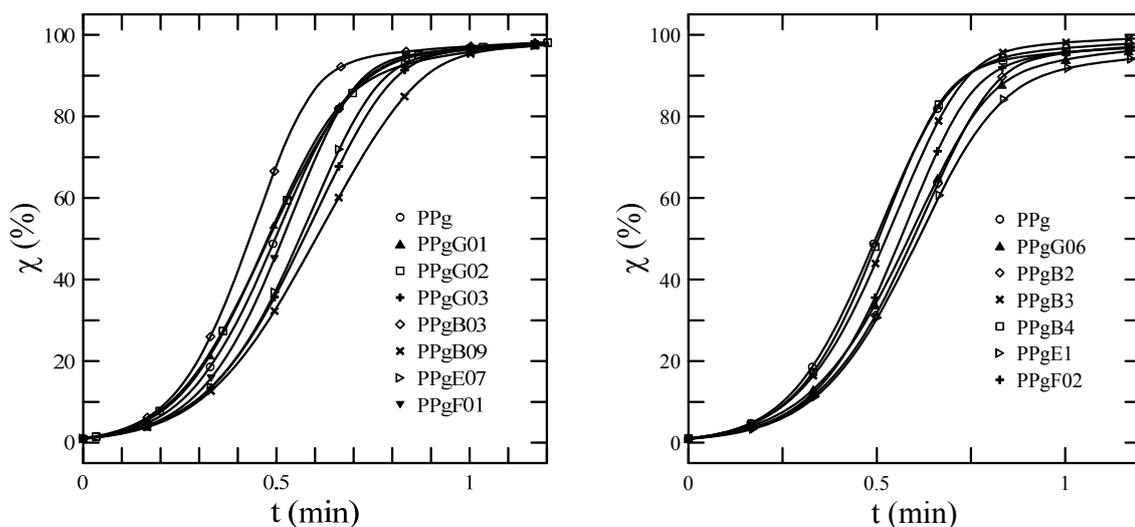
	$T_{c \text{ onset}}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$t_{1/2}$ (min)		$T_{c \text{ onset}}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$t_{1/2}$ (min)
<b>PPg</b>	125	120	101	0.50					
<b>PPgG01</b>	124	119	96.0	0.48	<b>PPgG06</b>	125	119	93.1	0.58
<b>PPgG02</b>	123	118	95.9	0.48					
<b>PPgG03</b>	124	118	97.1	0.55					
<b>PPgB03</b>	125	121	98.0	0.43	<b>PPgB2</b>	124	118	98.8	0.60
<b>PPgB09</b>	124	118	97.6	0.60	<b>PPgB3</b>	124	119	97.0	0.52
					<b>PPgB4</b>	126	121	99.8	0.50
<b>PPgE07</b>	127	121	102	0.56	<b>PPgE1</b>	132	127	105	0.57
<b>PPgF01</b>	126	120	96.9	0.52	<b>PPgF02</b>	126	121	96.4	0.56

En cuanto a la cristalización, la presencia de ramificaciones tampoco tendría un efecto muy importante, aunque sería un poco más notable que en la fusión. Los parámetros  $T_{c, \text{onset}}$ ,  $T_c$  y  $\Delta H_c$  resultan iguales o levemente inferiores a los del PPg en prácticamente todos los materiales de ambos grupos, excepto en el caso de los obtenidos con la RE que muestran un aumento gradual con la concentración de AE. Los PPgEs presentan, por lo tanto, un comportamiento más similar al reportado en trabajos de la literatura basados en PP ramificados, en los que se muestra que  $T_c$  aumenta con respecto al PP lineal y aumenta gradualmente con el grado de ramificación [Graebling, 2002; Nam *et al.*, 2005; Krause *et al.*, 2006; Tian *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2009; Su y Huang, 2009].

Estos autores asocian este comportamiento con el efecto nucleante de las ramifica-

ciones largas. Cabe señalar que en el caso del PPg, los GA actúan como agentes nucleantes, produciendo un incremento de 7 a 10°C en la  $T_c$  con respecto a la del PP lineal equivalente [Seo *et al.*, 2000]. Por lo tanto, cuando el PPg es modificado por mezclado reactivo ocurren dos cambios que tienen efectos opuestos en el proceso de cristalización, esto es, el consumo de los GA y la generación de RLs. La desaparición de GA debería producir un descenso en  $T_c$  mientras que la generación de ramificaciones debería aumentar este parámetro, ya que en el primer caso hay reducción de centros nucleantes y en el segundo, aumento. Aunque el cambio del peso molecular es otro factor que debe ser tenido en cuenta en este análisis, los factores analizados justifican la discreta reducción de la temperatura de cristalización del PPg observada en este trabajo.

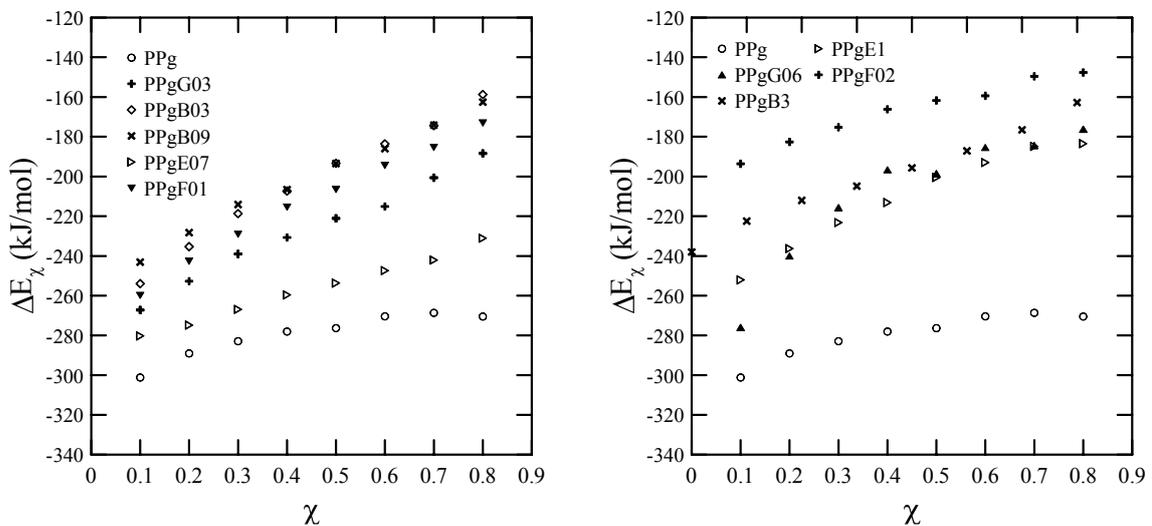
La Figura 8.12 presenta las curvas de cristalinidad relativa,  $\chi(t)$ , de los materiales de la Tabla 8.4, obtenidas a 10°C/min. Todas ellas son muy similares. Los tiempos medios de cristalización,  $t_{1/2}$ , que se estiman a partir de estas curvas y se listan en la Tabla 8.4, están en el rango de 0.43 a 0.61 min. Se observa, además, que todos los materiales, excepto el PPgB03, presentan velocidades de cristalización iguales o menores al PPg, demostrando que la presencia de ramificaciones no afecta significativamente el proceso de cristalización no isotérmico del material. La mayor diferencia existe en la etapa final de este proceso. Se observa que, mientras todos los materiales del Grupo I alcanzan una conversión del ~98% en 1.2 min, los del Grupo II necesitan mayor tiempo para alcanzar esta conversión. Es más, el Grupo II muestra mayor dispersión de comportamientos en esta



**Figura 8.12.** Cristalinidad relativa del PPg y los materiales del Grupo I (izquierda) y del Grupo II (derecha) en función del tiempo, obtenidas a 10°C/min.

etapa final de cristalización, demostrando que la presencia de mayor concentración de ramificaciones impone mayores restricciones difusionales.

El análisis cinético del proceso de cristalización se puede extender estimando la ‘energía de activación de cristalización’. En la Figura 8.13 se muestran los datos de  $\Delta E_{\chi}(\chi)$  de algunos de los materiales de los Grupos I y II. Los valores calculados de este parámetro demuestran que todos los PPrs obtenidos tienen energías de activación de cristalización mayores a las del PPg, lo que señala que cristalizan más lentamente que el polímero original. Es decir, en todos los casos, la movilidad restringida de las macromoléculas debido a la presencia de las estructuras ramificadas genera un aumento de  $\Delta E_{\chi}$ . Además, para cada material se observa un aumento de  $\Delta E_{\chi}$  con el incremento de  $\chi$ , señalando que la movilidad de las macromoléculas resulta más restringida a mayores niveles de cristalización (temperaturas menores). Se observa, además, que los valores de  $\Delta E_{\chi}$  de los distintos materiales, aunque presentan un relativo aumento con la concentración de AE, no permiten distinguir un ordenamiento en función del tipo de AE utilizado.



**Figura 8.13.** Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa del PPg y alunos de los materiales del Grupo I (izquierda) y Grupo II (derecha).

Como se comentara en el Capítulo 4, Tian *et al.* [2007] calcularon valores de  $\Delta E_{\chi}$  a  $\chi=0.2$  de -204 kJ/mol para un PP lineal y aproximadamente -240 kJ/mol para tres PPrs. A su vez, Ardanuy y colaboradores [2008] y Lonkar y colaboradores [2009] reportaron valores de -180 y -217 kJ/mol, respectivamente, para la energía de activación de cristalización de dos PP de distinto peso molecular, al mismo  $\chi$ . Esto indicaría que los PPrs cristalizan a

mayor velocidad que el PP, seguramente como consecuencia del efecto nucleante de los puntos de las ramificaciones. A esa misma cristalinidad relativa, el PPg presenta una energía de activación de -290 kJ/mol y los PPrs (excepto el PPgF02) en el rango entre -280 y -220 kJ/mol. El bajo valor de  $\Delta E_{\chi}$  del PPg comparado el de los PP de la literatura concuerda con los comentarios hechos anteriormente respecto del efecto nucleante que tienen los GA [Seo *et al.*, 2000]. La modificación del PPg reduce la cantidad de GAs y, consecuentemente, la influencia de estos en la cristalización, a la vez que introduce RLs, que, como ya se dijera, tienen el efecto opuesto. Además, es interesante notar que los valores de la energía de activación de la mayoría de los PPrs sintetizados son comparables a las de los PPrs reportados por Tian y colaboradores [2007], sugiriendo que tienen un comportamiento similar en la cristalización.

### ***Resumiendo,***

La FDA demostró ser la sustancia más eficiente en comparación con los dos alcoholes y la resina epoxi, en la modificación de PPg. Con concentraciones muy pequeñas de la diamina se lograron PPrs con: valores de  $M_w$  equivalentes al de los otros sistemas en los que se había usado dosis bastante mayores, distribuciones más angostas de pesos moleculares, y valores más grandes de cantidad estimada de ramas por molécula. Esto señala que la FDA tiene una buena solubilidad en el PPg, que da lugar a un medio de reacción más homogéneo, que a su vez permite una modificación del PPg que involucra todos los tamaños de moléculas.

### ***Trabajo Futuro***

En función de los resultados obtenidos del estudio de modificación de PP con el fin de mejorar sus propiedades extensionales mediante la introducción de RLs, se propone a continuación algunas líneas posibles que permitan afianzar las conclusiones obtenidas y ampliar el conocimiento logrado. Para ello se podría,

- extender el estudio de la preparación de PPrs por mezclado reactivo con FDA realizando mezclas en un extrusor. De esta manera se pasaría a un escala intermedia de procesado y se podría analizar el efecto de variables de proceso cercanas a las de uso industrial,
- utilizar un PP funcionalizado que tenga un peso molecular más alto que el PPg

usado en este trabajo y con un grado de funcionalización menor. El uso de un material de mayor peso molecular permitiría contar con un material de partida con mayores propiedades viscoelásticas. De esa manera se posibilitaría un estudio comparativo de propiedades elongacionales, el cual se vio muy limitado en esta tesis. Por otra parte, la presencia de numerosos grupos funcionales aumenta la posibilidad de entrecruzamiento generando macromoléculas muy complejas. Sin embargo desde el punto de vista del procesamiento, convendría contar con un material con baja densidad de ramificaciones y sin estructuras tipo geles, por lo que el uso de un PPg con menor concentración de grupos funcionales permitiría tener mayor control del grado de modificación, sobre todo en el caso en que se use AEs muy reactivos como la FDA,

- utilizar otros AE que tengan buena solubilidad en el PPg. Vistos los buenos resultados obtenidos con la FDA, cuya solubilidad en el polímero es asociable a la presencia de un grupo aromático, y dadas las buenas cualidades ambientales y de baja toxicidad de los alcoholes, se podría pensar en explorar el uso de otras aminas aromáticas y de alcoholes que incluyan grupos aromáticos en su estructura, tal como el bisfenol-A u otros similares,
- estudiar el efecto de la variación del índice de refracción con la concentración de las nuevas especies modificadas para conocer con más precisión las características moleculares de los PPrs obtenidos, y
- realizar un estudio teórico que permita contar con un modelo para describir el proceso de ramificación y las características de los materiales obtenidos y determinar parámetros que resulten clave para entender y controlar el proceso. Aunque las predicciones de un estudio teórico dependen de la selección de reacciones y parámetros utilizados y su certidumbre depende de la validación con datos experimentales, resultaría una herramienta útil dada la falta de técnicas experimentales que permitan conocer en detalle y con precisión el tipo de estructuras macromoleculares que se generan.

## Referencias

- Ardanuy, M.; Velasco, J.I.; Realinho, V.; Arencón, D.; Martínez, A.B. “Non-isothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposites” *Thermochimica Acta* **2008**, 479, 45–52.
- Auhl, D.; Stange, J.; Munstedt, H.; Krause, B.; Voigt, D.; Lederer, A.; Lappan, U.; Lunkwitz, K.

- “Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological properties” *Macromolecules* **2004**, 37, 9465–9472.
- Auhl, D.; Stadler, F.; Munstedt, H. “Comparison of molecular structure and rheological properties of electron-beam- and gamma-irradiated polypropylene” *Macromolecules* **2012a**, 45, 2057–2065.
- Auhl, D.; Stadler, F.J.; Münstedt, H. “Rheological properties of electron beam-irradiated polypropylenes with different molar masses” *Rheologica Acta* **2012b**, 51, 979–989.
- Bueche, F. “Viscosity of molten branched polymers and their concentrated solutions” *The Journal of Chemical Physics* **1964**, 40, 484
- Fetters, L.J.; Kiss, A.D.; Peareon, J.D.S.; Quack, G.F.; Vitus, F.J. “Rheological behavior of star-shaped polymers” *Macromolecules* **1993**, 26, 647-654.
- Graebing, D. “Synthesis of branched polypropylene by a reactive extrusion process” *Macromolecules* **2002**, 35, 4602–4610.
- Graessley, W.W. “Viscoelasticity and flow In polymer melts and concentrated solutions”; En: *Physical Properties of Polymers*, Mark, J.E.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Mandelkern, L. y Koenig, J.L. (eds.); ACS, Washington, **1984**, Cap. 3.
- Hadjichristidis, N.; Roovers, J. “Synthesis and solution properties of linear, four-branched, and six-branched star polyisoprenes” *Journal of Polymer Science: Polymer Physics* **1974**, 12, 2521–2533.
- Hadjichristidis, N.; Roovers, J. “Linear viscoelastic properties of mixtures of 3- and 4-arm polybutadiene stars” *Polymer* **1985**, 26, 1087-1090.
- Klein, J. “Dynamics of entangled linear, branched, and cyclic polymers” *Macromolecules* **1986**, 19, 105-118.
- Kraus, G.; Gruver, J.T. “Rheological properties of multichain polybutadienes” *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, 3, 105–122.
- Krause, B.; Voigt, D.; Lederer, A.; Auhl, D.; Munstedt, H. “Determination of low amounts of long-chain branches in polypropylene using a combination of chromatographic and rheological methods” *Journal of Chromatography A* **2004**, 1056, 217–222.
- Krause, B.; Voigt, D.; Häubler, L.; Auhl, D.; Munstedt, H. “Characterization of electron beam irradiated polypropylene: Influence of irradiation temperature on molecular and rheological properties” *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100, 2770–2780.
- Legendijk, R.P.; Hogt, A.H.; Buijtenhuijs, A.; Gotsis, A.D. “Peroxy dicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties” *Polymer* **2001**, 42, 10035–10043.
- Langston, J.A.; Colby, R.H.; Chung, T.C.M.; Shimizu, F.; Suzuki, T.; Aoki, M. “Synthesis and characterization of long chain branched isotactic polypropylene via metallocene catalyst and T-reagent” *Macromolecules* **2007**, 40, 2712–2720.
- Li, S.; Xiao, M.; Wei, D.; Xiao, H.; Hu, F.; Zheng, A. “The melt grafting preparation and rheological characterization of long chain branching polypropylene” *Polymer* **2009**, 50, 6121–6128.
- Lonkar, S.P.; Morlat-Therias, S.; Capera, N.; Leroux, F.; Gardette, J.L.; Singh, R.P. “Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites” *Polymer* **2009**, 50, 1505–1515.
- Mabrouk, K.E.; Parent, J.S.; Chaudhary, B.I.; Cong, R. “Chemical modification of PP architecture: Strategies for introducing long-chain branching” *Polymer* **2009**, 50, 5390–5397.
- Nam, G.J.; Yoo, J.H.; Lee, J.W. “Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances” *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 1793–1800.
- Rohn, C.L. *Analytical Polymer Rheology. Structure, Processing, Property Relationships*; Carl Hanser Verlag, Munich, **1995**.
- Seo, Y.; Kim, J.; Kim, K.U.; Kim, Y.C. “Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene” *Polymer* **2000**, 41, 2639–2646.
- Su, F.; Huang, H. “Rheology and thermal behavior of long branching polypropylene prepared by reactive extrusion” *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 113, 2126–2135.

- Sugimoto, M.; Tanaka, T.; Masubuchi, Y.; Takimoto, J.; Koyama, K. "Effect of chain structure on the melt rheology of modified polypropylene" *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73, 1493–1500.
- Tang, H.; Dai, W.; Chen, B. "A new method for producing high melt strength polypropylene with reactive extrusion" *Polymer Engineering and Science* **2008**, 48, 1339–1344.
- Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. "Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene" *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104, 3592–3600.
- Utracki, L.; Roovers, J. "Viscosity and normal stresses of linear and star branched polystyrene solutions. I. Application of corresponding states principle to zero-shear viscosities" *Macromolecules* **1973**, 6, 366–372.
- Yu, J.S.; Lim, M.; Kalyon, D.M. "Development of density distributions in injection molded amorphous engineering plastics. Part I" *Polymer Engineering and Science* **1991**, 31, 145-152.