

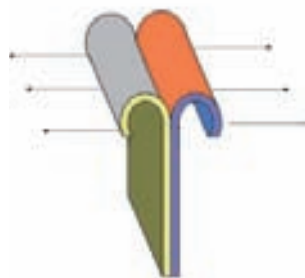
Modificación de polipropileno injertado con anhídrido maleico utilizando una amina alifática en estado fundido

Jorge Luis Robles Olivares^A, Sofía Vázquez Rodríguez^B, Ana Rosalba Leal Zabaleta^A, Saúl Sánchez Valdes^C

^A Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQUIE) del Instituto Politécnico Nacional

^B Facultad de Ingeniería, Mecánica y Eléctrica - CIIDIT - UANL

^C Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coahuila
sofia.vazquez@gmail.com



RESUMEN

En este trabajo se realizó la modificación en fundido de polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-AM) utilizando 1-octilamina (PP-g-8A). Se determinó que la reacción entre la amina y el grupo anhídrido maleico (AM) favorece la ruptura de las cadenas decreciendo el índice de flujo del polímero fundido. Se elaboró película bicapa del polímero modificado y se evaluó su adhesión a película de policarbonato (PC), resultando en poca adhesión entre las mismas. Los resultados obtenidos sugieren que los enlaces tipo imida/amida dentro de la estructura del polipropileno tienen poca interacción química con los sitios reactivos del PC.

PALABRAS CLAVE

Polipropileno, modificación química, amina, policarbonato, adhesión.

ABSTRACT

Polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-AM) was modified with 1-octylamine by melt reaction. It was determined that reaction between maleic anhydride and amine promoted chain breaking, decreasing the melt flow index of the polymer. Two-layer film of polypropylene modified with 1-octylamine (PP-g-8A) and polycarbonate (PC) was produced. They showed a low adhesion between them. The results suggest that the imida/amida bonds within the structure of polypropylene do have poor chemical interaction on the reactive sites of PC.

KEYWORDS

Polypropylene, functionalization, amine, adhesion.

INTRODUCCIÓN

El polipropileno (PP) es uno de los materiales poliméricos más versátiles que existen en la actualidad, pues su aplicación puede ser tanto en piezas plásticas como en fibra. Al ser un material translúcido, semirígido y con una buena resistencia química, se facilita la fabricación de artículos como: botellas, empaques para

alimentos, contenedores, piezas automotrices, etc. Sin embargo, debido a la falta de sitios reactivos en la estructura molecular, sus aplicaciones se ven limitadas, por lo que, en los últimos años, ha habido gran cantidad de desarrollos tecnológicos con la intención de mejorar la polaridad del PP, facilitando su interacción con otros compuestos químicos o polímeros.

Grandes beneficios dentro del área de procesado de polímeros son posibles gracias a la modificación química de estos. Algunos de los beneficios obtenidos son: mejor adhesión a otros polímeros y refuerzos, mejor procesabilidad, mejor fijación de tintas en fibras y películas, mejor dispersión interfacial de recubrimientos, degradación controlada, estabilidad térmica, entre otras características.¹

La modificación de polímeros se puede realizar en solución, en fundido o en estado sólido, siendo el proceso en fundido el más comercialmente rentable. Cuando se realiza la modificación química de polímeros por mezclado en fundido (ver figura 1), se puede obtener un producto con bajo contenido de contaminantes, en cortos tiempos de reacción con equipos de bajo costo. Sin embargo existen ciertas desventajas como: a) la dificultad de lograr un mezclado íntimo, b) las altas temperaturas de reacción requeridas para fundir el polímero, y c) las reacciones de degradación o entrecruzamiento que acompañan el proceso de modificación química.^{2,3}

La modificación de polímeros utilizando compuestos químicos conteniendo grupos ácidos ha sido la ruta más popular. Entre los compuestos ácidos utilizados con mayor frecuencia están: el anhídrido maleico⁴ (AM), el ácido acrílico⁵ (AA) y el metacrilato de glicidilo^{6,7} (GMA). Sin embargo, la modificación de poliolefinas no se limita solo a los grupos ácidos, pues en los últimos años se ha



incrementado el número de trabajos de investigación sobre la funcionalización de poliolefinas con grupos nucleofílicos. Dichos grupos, principalmente aminas e hidroxilaminas, imparten al polímero nuevas características y la posibilidad de interactuar con polímeros cuya reactividad solo es posible a través de grupos amina. Las aminas utilizadas, generalmente son de bajo peso molecular y pueden ser aromáticas o alifáticas.⁸⁻¹² Los grupos amina al estar injertados en la poliolefina pueden reaccionar in situ con grupos oxidrilo, carboxilo, uretano, carbonato o cetona, resultando en una compatibilización entre los polímeros.

La eficiencia en la modificación de polipropileno con grupos aminas depende de la naturaleza química de la amina a injertar. Se ha reportado en la literatura la incorporación de aminas secundarias y terciarias de tipo acrilato y metacrilato al polietileno.⁸ La incorporación de la amina se realiza en sitios reactivos generados a partir de la abstracción de un átomo de hidrogeno del polietileno con la ayuda de un iniciador. Los niveles de injerto de la amina son de aproximadamente entre 2 al 3% en peso.

La funcionalización de poliolefinas con aminas primarias es una modificación química muy

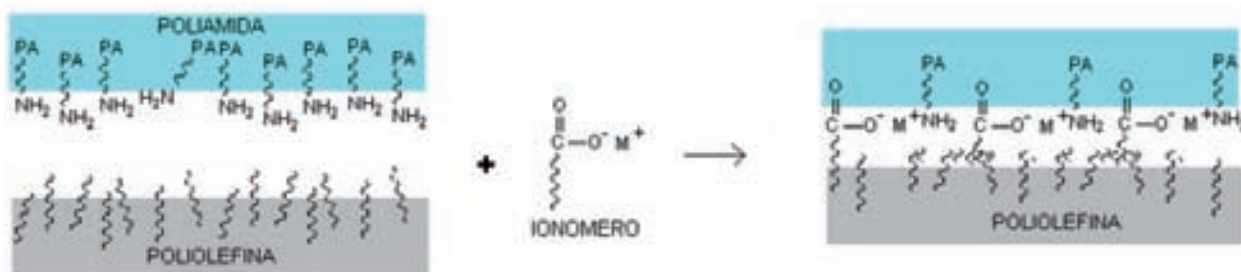


Fig. 1. Esquema sobre la compatibilización entre polímeros mediante la adición de un tercer componente en mezclado en fundido.

atractiva debido a la alta reactividad del grupo. Lamentablemente, existe poca disponibilidad de monómeros con grupos amina primaria. Sin embargo, este proceso puede ser reemplazado por una ruta alternativa. Dicha ruta consiste en promover una reacción de imidación entre una diamina y un grupo ácido (ácido acrílico o anhídrido maleico) previamente injertados en la estructura polimérica.

La reacción entre los grupos amina primaria, principalmente diaminas, y el anhídrido maleico conducen a la formación de enlaces covalentes tipo amida, con la posibilidad de formar un anillo de imida si las condiciones de reacción lo favorecen (figura 2), de tal manera que se obtiene un polipropileno injertado con grupos amina primaria (PP-g-NH₂). En resumen, un grupo amina primaria puede reaccionar fácilmente con el AM, dejando a un segundo grupo amina (-NH₂) libre para reaccionar con otros grupos funcionales.^{11, 12}

La modificación de PP con grupos amina primaria se ha utilizado para promover la compatibilidad con películas de poliéster éter cetona (PEEK)¹³ y con policarbonato (PC).¹¹ También se ha estudiado la influencia de hidroxilaminas en la mejora de las propiedades de adhesión con película de PC.¹⁴

Otras de las aplicaciones del PP-g-NH₂ se relacionan con su uso para incrementar la incorporación de cargas minerales¹⁵ y liberación de subproductos que no han reaccionado durante la modificación de poliolefinas con anhídrido maleico.¹⁶ Recientemente se ha demostrado que el PP-g-NH₂ presenta una buena afinidad química a los grupos isocianato del poliuretano¹⁷ y del poli(etilen-fenilenoisocianato).¹⁰

En trabajos anteriores, se reportó la modificación de PP-g-AM con diaminas de diferente longitud de cadena.¹¹ Se encontró que la película del PP-g-NH₂ muestra buena adhesión a película de PC. Sin embargo, la influencia que tienen los grupos amida

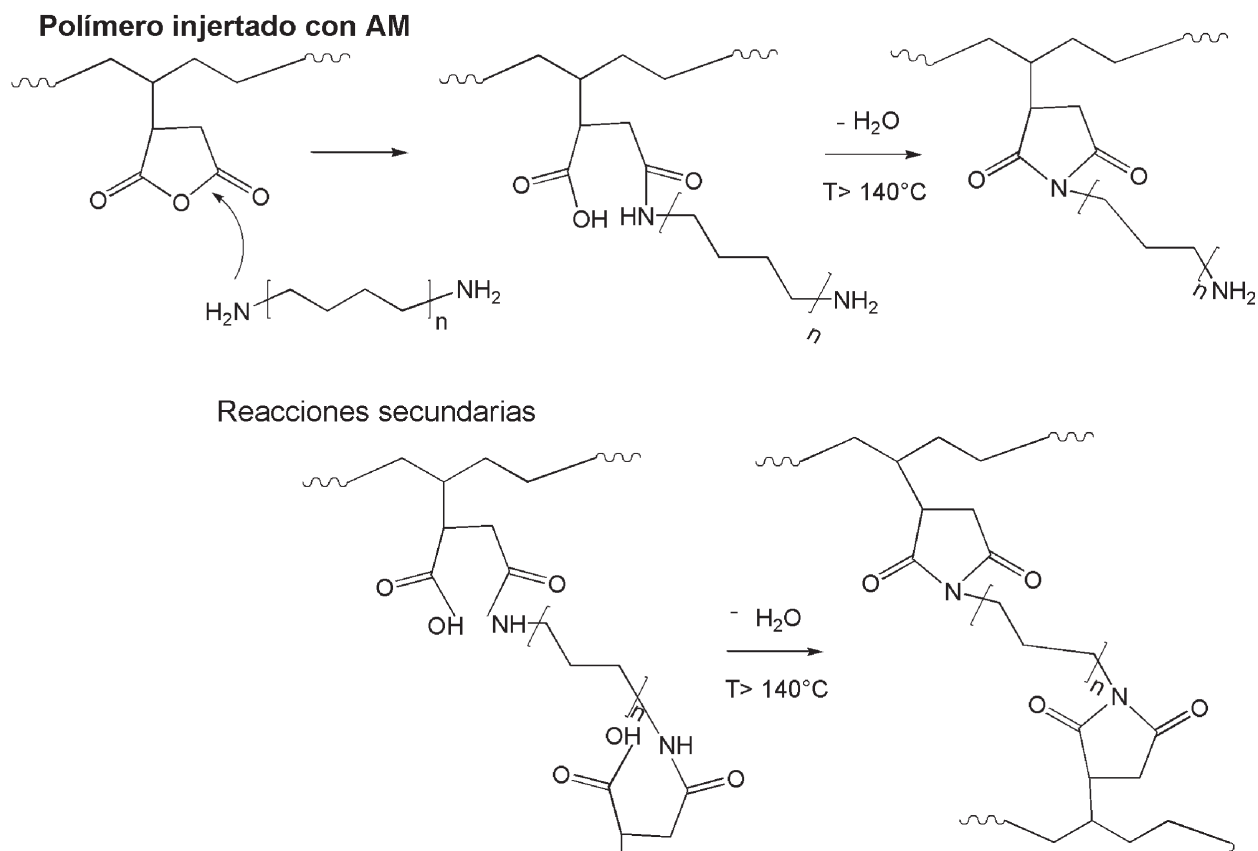


Fig. 2. Esquema de reacción entre el grupo anhídrido maleico del PP-g-AM y una diamina primaria.

o imida en promover la adhesión a la película de PC aun está bajo estudio, por lo que en este trabajo se propone estudiar la influencia de los productos de reacción entre el grupo amina y el AM del PP-g-AM en la adhesión a PC. Se realizaron reacciones por mezclado en fundido del PP-g-AM con la 1-octilamina. Al utilizar una amina en lugar de una diamina para la modificación del PP-g-AM, no habrá grupos amina libres pendientes de la cadena del PP, facilitando el estudio de la influencia de los grupos amida/imida en la adhesión a PC.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El polipropileno homopolímero isotáctico (PP) grado extrusión fue obtenido por Indelpro de México, el policarbonato grado botella (Lexan 144) fue suministrado por General Electric y el polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-AM) POLYBOND 3002, fue adquirido de Uniroyal Chemical. El PP-g-AM contiene 0.2% en peso de anhídrido maleico (AM), el cual fue verificado por titulación y mediante una curva de calibración por FTIR.^{18,19} La amina utilizada, 1-octilamina, se adquirió de Aldrich y fue utilizada sin realizarle algún proceso de purificación.

Procedimientos

Las reacciones del polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-AM) y la 1-octilamina se realizaron en una cámara de mezclado Brabender Plasticorder PL2200. La temperatura fue de 180°C y 190°C, con una velocidad en los rotores de 60

rpm por un tiempo total de 10 minutos. El primer paso fue fundir el PP-g-AM (65 gr) en la cámara de mezclado hasta lograr estabilizar el torque (aproximadamente en seis minutos). Posteriormente se adicionó la amina a la cámara de mezclado para dejar mezclando por cuatro minutos. Finalmente el polímero se retiró de la cámara y se granuló. Se adicionaron 4 moles de amina por cada mol de AM injertado en el PP-g-AM. Para incorporar la amina al polímero fundido, se elaboraron dedales de PP con una capacidad de 1 ml. En cada dedal se adicionó la amina y posteriormente se sellaba para evitar la pérdida durante su incorporación a la cámara de mezclado. El PP-g-AM utilizado en los experimentos fue previamente secado a vacío a 80°C durante 20 horas, para poder eliminar el anhídrido maleico residual, así como para asegurar que los grupos AM se encuentren en su forma anhídrica.²⁰ En la tabla I, se enlistan las temperaturas a las que se realizaron las reacciones entre PP-g-AM y la 1-octilamina.

Después de granular el polímero modificado, se elaboró película plana mediante moldeo por compresión. La temperatura utilizada en la prensa fue de 180°C. El polímero fue colocado sobre placas de metal recubiertas con acetato, dejando reblandecer el material por 1 minuto sin ninguna presión. Posteriormente, se ejerció una presión de 62 MPa por 5 minutos para formar la película. Al término de este tiempo se inició el enfriamiento, manteniendo la misma presión hasta alcanzar la temperatura ambiente. Una vez obtenida la película de PP-g-8A y de PC, estas se unieron mediante moldeo por compresión. La unión de las películas se realizó a dos temperaturas (220 y 260°C), a tres tiempos de unión entre las películas (30, 60 y 90 s).



Tabla I. Temperaturas a las que se realizaron las reacciones entre el PP-g-MA con la 1-octilamina.

Clave	Temperatura de reacción
PP-g-8A-180-1	180
PP-g-8A-180-2	180
PP-g-8A-180-3	180
PP-g-8A-190-1	190
PP-g-8A-190-2	190
PP-g-8A-190-3	190

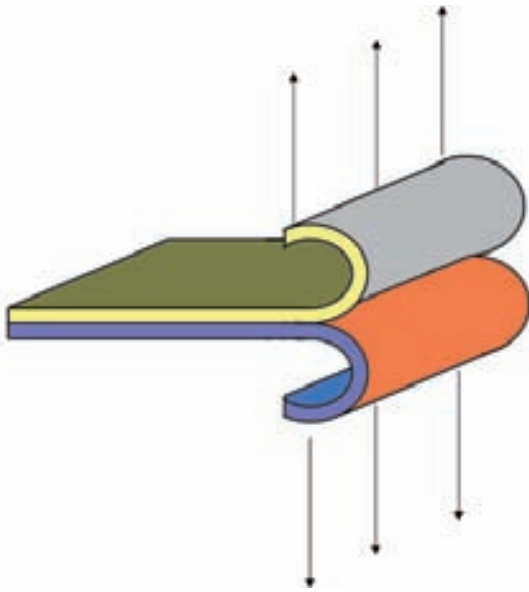


Fig. 3. Representación de la configuración "T-Peel" para la separación de película bicapa.

La presión utilizada en la prensa fue 10MPa. El proceso de laminación se realizó entre dos placas de hule vulcanizado recubiertas con teflón, las que fueron colocadas sobre placas de metal de 19 cm x 19 cm. Para el enfriamiento se mantuvo la misma presión hasta que las placas alcanzaron la temperatura ambiente.

La evaluación de la resistencia a la delaminación de películas bicapa se realizó utilizando un equipo universal INSTRON 1122 con una celda de 500 N, y equipado con mordazas especiales para película. La resistencia a la delaminación de las películas bicapa fue evaluada utilizando una adaptación de la prueba "T-Peel" (ASTM D-1876). Se evaluó en muestras de 1 cm x 10 cm, con una velocidad de separación entre las mordazas de 2.54 cm/min, y manteniendo la configuración "T" durante la prueba. La fuerza promedio después del pico inicial, fue dividida por el ancho de la muestra, y

se consideró como la resistencia a la delaminación expresada en N/cm. También se midió el índice de fluidez de los materiales modificados utilizando las condiciones descritas en la norma ASTM 1238-94^a para polipropileno (230°C, 2.16 Kg.).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción probable entre el grupo AM y una amina primaria daría como producto una amida y un ácido carboxílico (figura 4). Si existen las condiciones adecuadas para provocar la deshidratación del sistema, se puede formar un enlace imida.⁸

El índice de fluidez de las muestras se presenta en la figura 5. Las reacciones realizadas a 180°C presentan valores de fluidez ligeramente menores que los materiales obtenidos a 190 °C. Se realizaron dos mediciones control de la fluidez del PP-g-AM. La primera medición se realizó al material sin procesar, y la segunda al material procesado a las mismas condiciones de mezclado sin adicionar amina. Los valores fueron de 8.1 ± 0.12 g/10 min para el PP-g-AM sin procesar, y para el PP-g-AM procesado fue de 9.0 ± 0.6 g/10 min. Cuando ha reaccionado

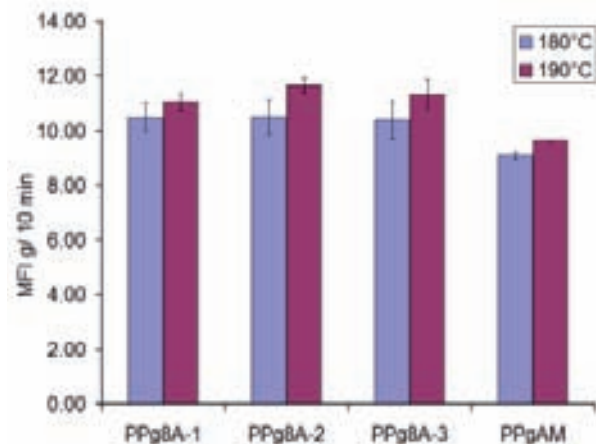


Fig. 5. Influencia de la temperatura de reacción en el índice de fluidez del PP-g-8A.

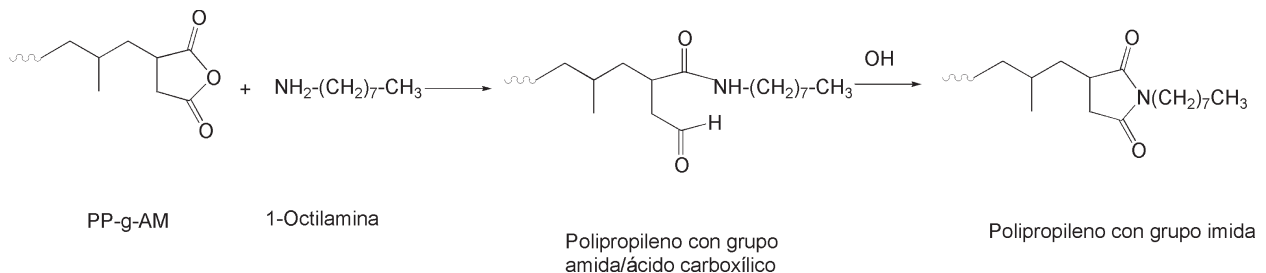


Fig. 4. Esquema de reacción propuesto entre el PP-g-AM y la 1-octilamina.

la amina con el PP-g-AM, la fluidez del material aumenta comparado con el valor de fluidez del PP-g-AM control. El índice de fluidez de un material no proporciona información sobre el tamaño molecular del polímero, pero permite conocer las características de fluidez del material a condiciones determinadas de temperatura y presión (condiciones fijadas en la norma ASTM). El cambio en la fluidez se puede asociar a cambios en la estructura polimérica, pues a mayor fluidez podría existir una mayor cantidad de cadenas poliméricas de menor tamaño.

Generalmente cuando el PP es sometido a esfuerzos de corte, existe un rompimiento de cadenas debido a un ataque al enlace del carbono terciario de la estructura polimérica, promoviendo un aumento en la fluidez del material.²¹ Aparentemente, la amina favoreció un mayor rompimiento de cadenas durante el mezclado en fundido, caso contrario a lo observado en nuestros experimentos con diaminas.¹¹

En el espectro de infrarrojo (FTIR) del PP-g-AM modificado con 1-octilamina (figura 6), se observó una disminución de las dos bandas características del grupo anhídrido maleico:²² una asociada al estiramiento asimétrico (1860 cm^{-1}), y la otra al estiramiento simétrico (1780 cm^{-1}) del carbonilo C=O. Además, se presentaron nuevas bandas que corresponden a la formación de enlaces tipo amida e imida. La vibración amida I (C=O) aparece a 1560 cm^{-1} y la banda amida II (N-H) a 1640 cm^{-1} , correspondientes a las amidas secundarias. El enlace

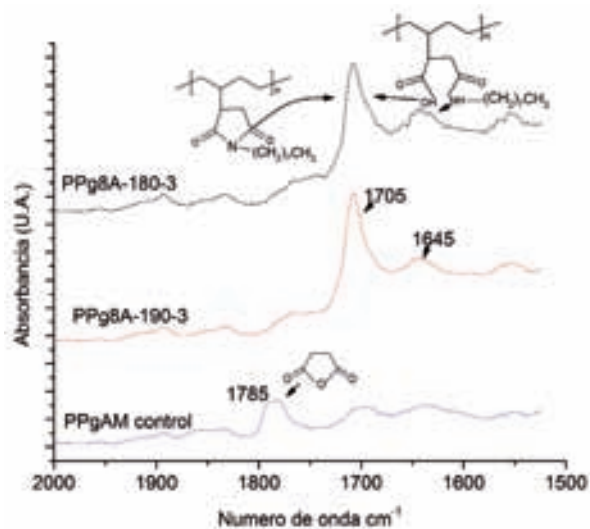


Fig. 6. Espectro IR de PP-g-AM, PP-g-8A-180 y PP-g-8A-190.

imida presenta señales características a 1775 cm^{-1} y 1705 cm^{-1} que corresponde al estiramiento simétrico y asimétrico del carbonilo C=O, respectivamente. Los grupos carboxilo del ácido carboxílico formado por la apertura del AM, deberían mostrar una banda a 1710 cm^{-1} , pero aparentemente está traslapada con la señal de la imida (1705 cm^{-1}). Todos los espectros fueron obtenidos después de haber sometido la muestra a secado en una estufa a vacío, para promover la total ciclización de los grupos AM.²³ Por lo que si existiera una gran cantidad de grupos AM sin reaccionar, se hubiera reflejado en la presencia de la banda a 1785 cm^{-1} . No se observaron diferencias entre los espectros de las muestras a diferente temperatura de mezclado.

Un mejor análisis sobre la conversión de los grupos AM a enlaces amida e imida se llevó a cabo al relacionar la absorbancia de las bandas a 1710, 1705, 1645 y 1556 cm^{-1} con una banda de referencia a 1167 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo metilo (-CH₃) del PP. La absorbancia relativa confirma que existe mayor cantidad de enlaces imida (1705 cm^{-1}) que amida (1645 cm^{-1}) (figura 7).

Durante la evaluación de la resistencia a la delaminación de la película PP-g-8A/PC, se observaba una débil unión entre las películas, por lo cual el equipo no pudo registrar valores de resistencia a la delaminación. Estas observaciones hacen suponer que existe poca adhesión entre los materiales, aun después de haber introducido grupos

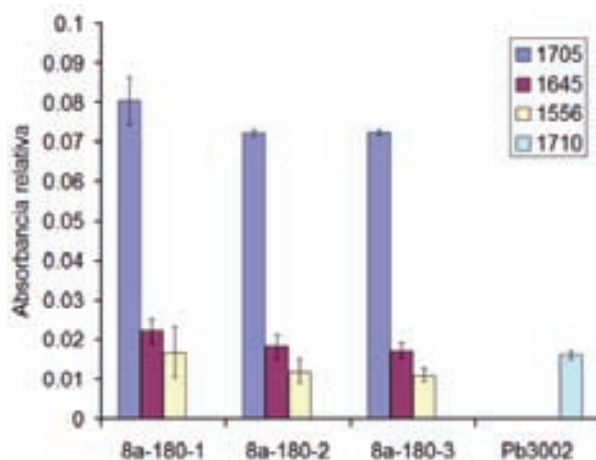


Fig. 7. Absorbancia relativa de las bandas asociadas a imida (1705 cm^{-1}), amida (1645 y 1556 cm^{-1}) en PP-g-8A-180; y la asociada a la forma hidrolizada del AM en PP-g-AM (1710 cm^{-1}).

químicos cuya reactividad con los sitios reactivos del PC ha sido reportada por otros autores.^{24, 25} Es importante mencionar que tampoco se observó adhesión entre las películas PP-g-AM y PC.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por FTIR de la reacción entre el PP-g-AM y la 1-octilamina confirmaron la presencia de enlaces imida como principal producto de reacción. Se determinó un aumento en el índice de fluidez del PP-g-8A por una influencia de la amina. La adhesión en la película laminada PP-g-8A / PC fue casi despreciable, de tal manera que no hay una contribución importante de los grupos amida e imida a la adhesión con película de PC.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada parcialmente por CONACYT a través del proyecto 31270-U. Los autores agradecen la asesoría técnica de Ma. Concepción González, Ma. Guadalupe Méndez y Rodrigo Cedillo.

REFERENCIAS

1. M. Xanthos, *Polymer Engineering and Science*, 1988, 28, 1392.
2. N.C. Liu and W.E. Baker, *Advances in Polymer Technology*, 1992, 11, 249.
3. G. Moad, *Progress in Polymer Science*, 1999, 24, 81.
4. J. Cha and J.L. White, *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41, 1227.
5. S.G. Flores, S.-V. S., & R.D.V. L.F., *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79, 1497.
6. H. Cartier & G.H. Hu, *J. of Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36, 1053-1063.
7. J. Yang, Z. Yao, H. Huang, Y. Wang, & J. Yin, *J. of Applied Polymer Science*, 2001, 79, 535.
8. H.-Q. Xie, W.E. Baker, & R. Arshady, en *Desk reference of functional polymers: syntheses and applications*, R. Arshady, Editor. 1997, American Chemical Society: Washington, DC.
9. J.M.d. Gooijer, M. Scheltus, & C.E. Koning, *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41, 86.
10. K.Y. Kim & S.C. Kim, *Macromolecular Symposium*, 2004, 214, 289.
11. S. Vázquez-Rodríguez, S. Sánchez-Valdes, F. Rodríguez-González, & M.C. González-Cantú, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 212, 1012.
12. Q.-W. Lu, C.W. Macosko, & J. Horrión, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, 43, 4217.
13. D. Weinkauff, *US Patent*, 5,369,170, 1994.
14. S. Sánchez-Valdes, S. Vázquez-Rodríguez, Y.d. Ángel-Vargas, O. Manero-Brito, L.F.R.-d. Valle, & C.A. Valdes-Ponce, *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, 2004, 3, 391.
15. O. Kishida-Kazue, *US Patent*, 4,720,516, 1988.
16. N. Yamamoto and M. Yoda, *US Patent*, 4,146,590, 1979.
17. Q.-W. Lu, C.W. Macosko, & J. Horrión, *Macromolecular Symposium*, 2003, 198, 221.
18. S.H.P. Bettini & J.A.M. Agnelli, *Polym. Testing*, 2000, 19, 3.
19. N.G. Gaylord & M.K. Mishra, *J. of Polym. Sci.: Polymer Letters Ed*, 1983, 21, 23.
20. M. Sclavons, P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent, & F.C. Thyron, *Polymer*, 2000, 41, 1989.
21. V.A. González-González, G. Neira-Velazquez, & J.L. Angulo-Sánchez, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 60, 33.
22. C. Norman, D. Lawrance, & W. Stephen, 3er. ed, 1990: Academic Press.
23. M. Sclavons, M. Laurent, J. Devaux, & V. Carlier, *Polymer*, 2005, 46, 8062.
24. E. Gattiglia, A. Turturro, F.P. Lamantia, & A. Valenza, *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 46, 1887.
25. G.S. Wildes, T. Harada, H. Keskkula, D.R. Paul, V. Janarthanan, & A.R. Padwa, *Polymer*, 1999, 40, 3069.