

## **ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN EN DISOLUCIÓN DEL POLIPROPILENO ISOTÁCTICO EN PRESENCIA DE 2,5 - DIMETIL 2,5 – DITERC- BUTILPEROXIHEXANO**

**C. Marco<sup>1</sup> y C. Blancas<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Física e Ingeniería de Polímeros, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid. E-mail: cmarco@ictp.csic.es

<sup>2</sup>Asistencia Técnica y Desarrollo de Polipropileno. Area Química. Repsol-YPF, CTR, N-V, Km 18, Móstoles 28931 Madrid.

### **RESUMEN**

Se ha estudiado la reacción de degradación del polipropileno isotáctico en presencia de peróxido orgánico, en condiciones de disolución, y atmósfera inerte, que aseguran la homogeneidad del medio de reacción. Además de la concentración de peróxido, otras variables tales como el tiempo y la temperatura de reacción influyen considerablemente sobre el peso molecular y distribución de pesos moleculares del polipropileno obtenido como producto de la reacción. En el intervalo de concentración de peróxido entre  $8,6 \cdot 10^{-6}$  M y  $4,3 \cdot 10^{-5}$  M y temperaturas de reacción de 150, 160 y 170 °C, el proceso transcurre mediante una reacción principal basada en la  $\beta$ -escisión de las cadenas de mayor longitud, existiendo diferentes procesos en competencia con dicha reacción principal como la recombinación de especies radicales y de macroradicales.

### **INTRODUCCIÓN**

El polipropileno isotáctico es un polímero semicristalino con una amplia variedad de aplicaciones, que exigen diferentes propiedades finales del producto. Estas propiedades están condicionadas, entre otros factores, por unas exigencias específicas de procesado y, por lo tanto, por el conjunto de propiedades de flujo del fundido, dependientes a su vez, del peso molecular promedio y de la polidispersidad.

La síntesis de polipropileno isotáctico mediante catalizadores tipo Ziegler-Natta (Z-N), (1-2) permite la obtención de polímeros con una polidispersidad que varía entre 4 y 20 en el caso de catalizadores heterogéneos y entre 3 y 6 para catalizadores homogéneos (3). Los valores altos de polidispersidad son interesantes en aplicaciones de extrusión de film, donde el fundido necesita tener una cierta consistencia antes de la solidificación para evitar cortes en la línea de producción. Sin embargo, para otras aplicaciones como el hilado de fibras y soplado de filmes o inyección de piezas con espesor pequeño, es necesario el uso de polipropilenos de polidispersidad baja, con baja viscosidad y baja elasticidad de fundido, que permite una respuesta uniforme a las fuerzas internas debidas al flujo y al enfriamiento, y a las externas por estirado (4).

Los polipropilenos metalocénicos, con distribuciones de peso molecular estrechas, están ocupando pequeños sectores del mercado considerados especialidades, como en las aplicaciones con requerimientos de alta transparencia. Pero la dificultad y el coste de su producción son todavía altos y no han desplazado a los polipropilenos tipo Ziegler-Natta de las aplicaciones fundamentales, manteniéndose, para las principales empresas productoras de PP, como una producción complementaria del PP (5). Por esta razón, los productores de polipropileno mediante catalizadores Z-N han centrado una gran parte de sus esfuerzos en el control del proceso de polimerización, con el fin de obtener polímeros con propiedades de flujo determinadas, con las desventajas, principalmente económicas, que implican los cambios en las condiciones de operación del reactor para la obtención de cada tipo de polipropileno, tanto en pérdidas de tiempo en los intervalos de transición, como en pérdidas de material en los polímeros intermedios que se producen hasta la obtención del polipropileno objetivo.

La degradación controlada del polipropileno, en etapas posteriores a la síntesis del polímero en reactor, es un proceso que involucra la disminución del peso molecular y de la polidispersidad, con la consiguiente mejora de las propiedades de flujo, y que ha dado lugar a los polipropilenos conocidos como polipropilenos de reología controlada ó RCPP. Los RCPP, han sido ampliamente utilizados en la producción de fibras, con una velocidad superior en el hilado y una mayor resistencia a la rotura en tracción, y en el procesado por inyección de piezas con paredes delgadas, a menores temperaturas y ciclos de moldeo más cortos, con mejora en la estabilidad dimensional, menor rigidez y con una reducción considerable del alabeo y de la contracción, así como con superior resistencia al impacto (6). Otra ventaja adicional muy importante,

es que a partir de un determinado grado de PP de alto peso molecular, obtenido vía polimerización, pueden obtenerse en procesos post-reacción otros RCPP específicos, con el peso molecular y la polidispersidad controlados.

De las diferentes metodologías utilizadas en la degradación controlada del polipropileno isotáctico (7-14), la degradación vía extrusión utilizando peróxidos orgánicos es la más importante a nivel industrial (10-15), donde la concentración de peróxido y su eficiencia parecen ser los factores que afectan de forma más importante al peso molecular y a la polidispersidad (13, 15). En general, la mezcla uniforme del peróxido y el PP es difícil de conseguir en los procesos industriales, y una dispersión irregular puede causar una reducción de la eficiencia e inducir reacciones laterales que compitan con la escisión de cadena, habiéndose descrito la posibilidad de obtener diferentes combinaciones de distribución de peso molecular utilizando diferentes metodologías y programas de alimentación del iniciador al polipropileno (13, 15).

La investigación acerca del mecanismo de la degradación del PP, vía extrusión, con peróxidos orgánicos (11-12,16), presenta en ocasiones, resultados contradictorios incluso en condiciones de reacción aparentemente iguales. Esto está relacionado, generalmente, con el hecho de que en extrusión la temperatura real del fundido en cada punto depende de la cizalla, determinada, además de por otros factores, por el nivel de alimentación, la velocidad, diseño del husillo y viscosidad del polímero, a lo que hay que sumar las condiciones de presión, el tiempo de residencia del polímero en la extrusora y el grado de atmósfera inerte.

En un trabajo anterior (17) se ha analizado la degradación en disolución de polipropileno isotáctico, utilizando el peróxido 2,5 - dimetil 2,5 – diterc-butilperoxihexano, DHBP, mediante una metodología sencilla y que permite una dispersión homogénea del peróxido en el polipropileno, evitando los problemas de mezclado y las segregaciones inherentes a las metodologías en estado fundido. Esto permitió un control directo de las concentraciones reales de polímero y de peróxido, de la temperatura del proceso, de la atmósfera de reacción y del tiempo de degradación, en contraste con las limitaciones asociadas a las metodologías en fundido ya comentadas. El método asegura al máximo su reproducibilidad y la estructura de los polipropilenos obtenidos, con el fin último de contrastar sus propiedades con las de los polipropilenos,

obtenidos vía polimerización. El objetivo fundamental del presente trabajo es incorporar la influencia de la temperatura de la reacción a otras variables ya analizadas, como concentración inicial de peróxido y tiempo de reacción, sobre el peso molecular, la polidispersidad e índice de degradación, así como sobre los procesos de recombinación competitivos con la escisión de cadena.

## PARTE EXPERIMENTAL

El Polipropileno isotáctico utilizado en las reacciones de degradación con peróxido en disolución, fue un homopolímero del tipo "Isplen" fabricado por Repsol-YPF, sin aditivación, con un peso molecular promedio en peso,  $M_w = 395.000$  g/mol, una polidispersidad  $M_w/M_n$  de 4,8, y un peso molecular promedio viscoso,  $M_v = 299.000$  g/mol. Como ya se ha descrito (17), el polipropileno fue sometido a reacción con el peróxido en disolución de 1,2,4 triclorobenceno, TCB, a una concentración de 12 g PP/litro, utilizando concentraciones de DHBP de  $2,6 \cdot 10^{-6}$ ,  $6 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,6 \cdot 10^{-5}$  y  $4,3 \cdot 10^{-5}$  moles. $L^{-1}$ , que corresponden a 30, 100, 300 y 500 ppm de peróxido, respectivamente, en atmósfera inerte, y temperaturas de reacción de 150, 160 y 170 °C.

La evolución del peso molecular y de la polidispersidad se realizó mediante extracción de muestras a tiempos entre 5 y 60 minutos de reacción, las cuales se precipitaron directamente sobre 100 mL de etanol a una temperatura de 0-5 °C. Se ha utilizado la siguiente nomenclatura para la identificación de las muestras: RC-Temperatura-Concentración de peróxido-tiempo de extracción. De este modo la muestra RC-160-300-5 corresponde a la extraída a los cinco minutos de la reacción con 300 ppm de peróxido y 160 °C como temperatura de reacción.

El análisis de estabilidad térmica se realizó en una termobalanza Mettler TG50 en atmósfera de  $O_2$  ó  $N_2$  con un caudal de  $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , utilizando pesos de muestra del orden de 10 mg, estabilizadas con 3.000 ppm, de antioxidante fenólico. La determinación de la isotacticidad se llevó a cabo mediante análisis por RMN-  $^{13}C$  utilizando un espectrómetro BRUKER modelo AC 300, en disoluciones al 10% en peso en 1,2,4-triclorobenceno/benceno deuterado, a una temperatura de 105 °C. La determinación de la fracción isotáctica en cada muestra se realizó utilizando los desplazamientos de los grupos metilos (18). El análisis por espectroscopia vibracional IRFT se realizó utilizando un espectrógrafo Perkin Elmer 2000, sobre películas de

20 y 60  $\mu\text{m}$  de espesor preparadas por compresión a 100 bares durante 2 min a una temperatura de 200 $^{\circ}\text{C}$  y enfriadas posteriormente entre planchas refrigeradas por agua. Los espectros fueron registrados con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  y con una acumulación espectral de 100 barridos. Los pesos moleculares promedios en peso,  $M_w$ , y número,  $M_n$ , así como la polidispersidad, fueron determinados mediante cromatografía de exclusión de geles, SEC, en un equipo Waters 150. Las medidas de viscosidad fueron realizadas en un viscosímetro capilar Ubelhode modificado para atmósfera de nitrógeno, utilizando decalina como disolvente a 135  $^{\circ}\text{C}$ . Los pesos moleculares promedio viscoso,  $M_v$ , se determinaron a partir de la ecuación viscosimétrica (19):

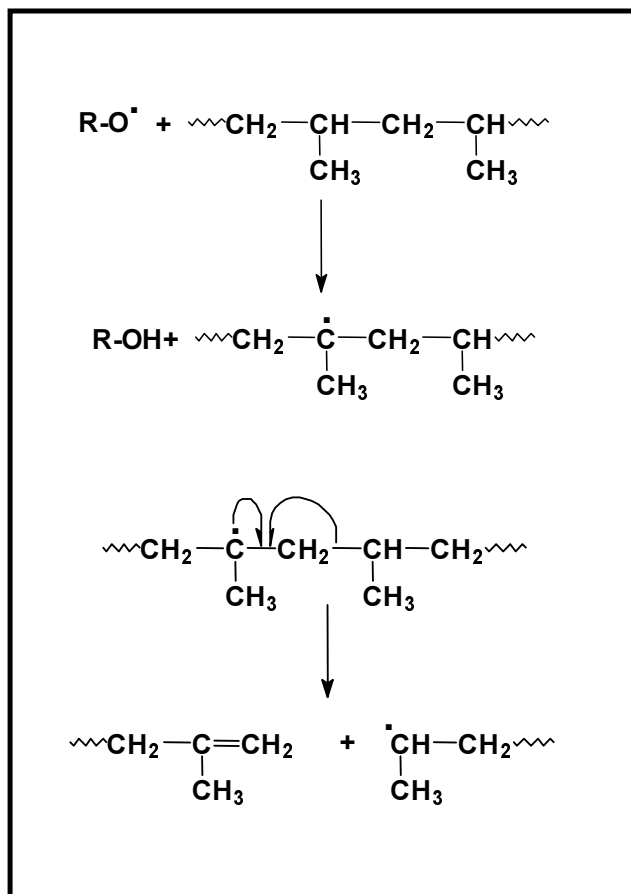
$$[\eta]=1,1 \cdot 10^{-5} M_v^{0,8} \quad (1)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En un trabajo anterior (17) se ha estudiado el comportamiento de degradación de polipropileno isotáctico, en disolución de TCB, por la acción del DHBP como iniciador vía radical, a una temperatura de 160  $^{\circ}\text{C}$ , en atmósfera inerte de nitrógeno. En las condiciones de reacción establecidas de temperatura y tiempo de reacción, se ha demostrado que en ausencia de peróxido, la simple disolución del polipropileno en TCB no conlleva la existencia de procesos termooxidativos que provoquen la formación de grupos oxigenados en el polipropileno, ni la reducción del peso molecular y de su polidispersidad. Por el contrario, en presencia del peróxido, se produce un proceso degradativo del polipropileno que, a las tres temperaturas analizadas, transcurre con una reducción progresiva del peso molecular y de la polidispersidad, que depende de la concentración del iniciador y del tiempo de la reacción, reducción que no viene acompañada de cambios en la estereorregularidad del polipropileno de partida ni variación en la concentración de grupos oxigenados.

Como es sabido, la degradación de polipropileno en presencia de peróxido es un proceso que transcurre a través de un mecanismo por el cual se produce de forma preferente la sustracción de hidrógeno sobre el átomo de carbono terciario, teniendo lugar posteriormente la  $\beta$ -escisión (10, 13, 20-23), que es

energéticamente favorable al formarse radicales secundarios y grupos isopropenilos terminales, menos susceptibles a la adición de macrorradicales nucleofílicos (véase esquema 1):



Esquema 1

El grupo vinilideno constituye el único grupo funcional presente en la cadena de polipropileno como grupo terminal y su concentración debería aumentar casi estequiométricamente con la concentración de peróxido. Sin embargo, en el análisis de la región IR entre 760 y 1340  $\text{cm}^{-1}$  de los polipropilenos obtenidos, no se observaron variaciones que pudieran estar relacionadas con un aumento de la concentración de grupos vinilideno en el intervalo de temperatura de reacción analizado. Esto no es sorprendente, si se considera que en el intervalo de concentración de peróxido utilizado en este trabajo, la concentración de grupos vinilidenos presente en el polipropileno sea tan baja que no sea perceptible en el espectro vibracional del polímero, lo que está de acuerdo con otros resultados descritos en la literatura donde se ha indicado que la banda de

absorción asociada a grupos vinilidenos a  $888\text{ cm}^{-1}$  es solo perceptible como un pequeño hombro cuando en la reacción de degradación se utilizan concentraciones superiores a las 5.000 ppm de peróxido (24), es decir, diez veces mayor que la concentración utilizada en este trabajo.

En el análisis de la evolución del peso molecular en función del tiempo de reacción se observó una reducción del peso molecular promedio en número muy poco acusada, mientras que los pesos moleculares promedio en peso y promedio viscoso del polipropileno presentaban una importante disminución, Tabla 1. Los valores de polidispersidad, dada por  $M_w/M_n$ , disminuyen, mientras que la evolución de los valores de polidispersidad  $M_z/M_w$  manifiesta claramente una reducción del número de especies de muy alto peso molecular con el tiempo de reacción (17).

Tabla 1. Valores de diversos promedios del peso molecular (expresados en g/mol) y polidispersidad obtenidos en la reacción de degradación de polipropileno a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  y concentración de peróxido  $8,6 \cdot 10^{-6}\text{ M}$ , a los tiempos de reacción indicados

<b>t (min)</b>	<b><math>M_v</math></b>	<b><math>M_w</math></b>	<b><math>M_n</math></b>	<b><math>M_w/M_n</math></b>	<b><math>M_z/M_w</math></b>
<b>0</b>	307000	356700	87000	4,20	2,55
<b>5</b>	268000	240100	72200	3,33	2,30
<b>15</b>	220000	232800	70900	3,28	2,21
<b>30</b>	152300	200400	65700	3,05	2,17
<b>40</b>	132800	158000	57200	2,76	2,1
<b>60</b>	125600	129600	49700	2,61	1,96

La observación del tiempo de vida media del DHBP con la temperatura (13, 23, 25) permite establecer que en el intervalo de temperatura de reacción utilizado en esta investigación, 150-170 °C, y con una descomposición del peróxido basada en una cinética de primer orden, entre el 50 y el 75% del peróxido se descompone hasta radicales libres en los primeros diez minutos de la reacción. Estos radicales inducen preferentemente la escisión de las cadenas poliméricas de mayor longitud durante el primer y segundo periodo de tiempo de vida media del peróxido, de forma semejante a lo descrito en el caso de reacciones en fundido (10), modificándose sustancialmente las curvas de distribución de peso molecular (17). Se produce un desplazamiento de las curvas desde la región de altos pesos moleculares hacia la región de menor peso molecular incluso para las muestras extraídas a los menores tiempos de reacción. A la par, las regiones de medio y bajo peso molecular aumentan su presencia en la curva de distribución, aunque este aumento es poco representativo en el caso de los pesos moleculares más bajos, lo que parece demostrar que el proceso de escisión de cadena aumenta preferentemente las cadenas de longitud media (26). Ryu y cols. (10) analizaron la influencia de la concentración de peróxido y del tiempo de reacción sobre el peso molecular, en la reacción en fundido por compresión a 210 °C, encontrando que los mayores cambios en las curvas de distribución de peso molecular se producen en los primeros segundos de reacción. Para tiempos de reacción del orden de 3-4 veces la vida media del peróxido, las curvas de distribución apenas varían. La reducción en la eficiencia del peróxido fue atribuida a la desaparición de radicales primarios por recombinación, especialmente en las condiciones de experimentación utilizadas. Resultados similares se han descrito en la literatura en experimentos realizados en fundido con extrusores tanto monohusillo como de doble husillo, con diferentes concentraciones de peróxido y a tiempos de reacción constante (13-14, 22, 27-28).

Como se ha indicado, el análisis de la evolución del peso molecular promedio viscoso,  $M_v$ , en función del tiempo de reacción y de la concentración de peróxido, permitió observar una disminución del peso molecular directamente relacionada con el aumento de la concentración de peróxido, que era tanto mayor cuanto mayor era dicha concentración, excepto en el caso de la mayor de las concentraciones analizadas,  $4,3 \cdot 10^{-5}$  M, 500 ppm, donde este comportamiento se invirtió, siendo este resultado totalmente reproducible, Figura 1.



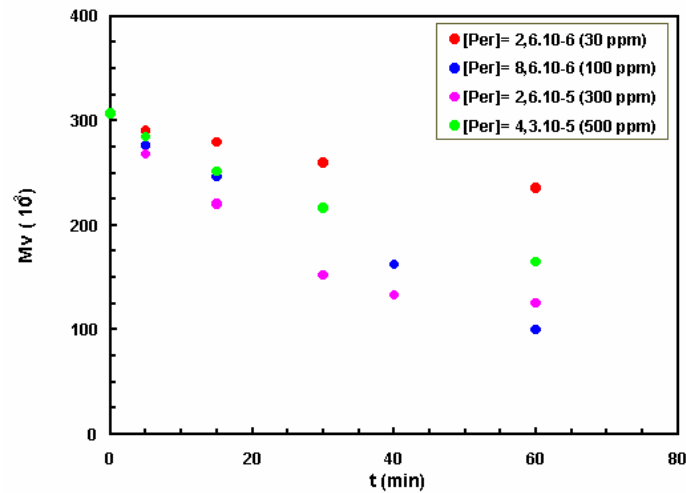


Figura 1. Variación de peso molecular promedio viscoso con el tiempo de reacción, a las concentraciones de peróxido indicadas (17).

El mismo comportamiento se observó en el análisis de los valores de polidispersidad  $M_w/M_n$  y  $M_z/M_w$ , Figura 2, puesto que su reducción con el tiempo de reacción, para el caso de la concentración más alta de peróxido y una misma temperatura de reacción, fue mucho menor (17).

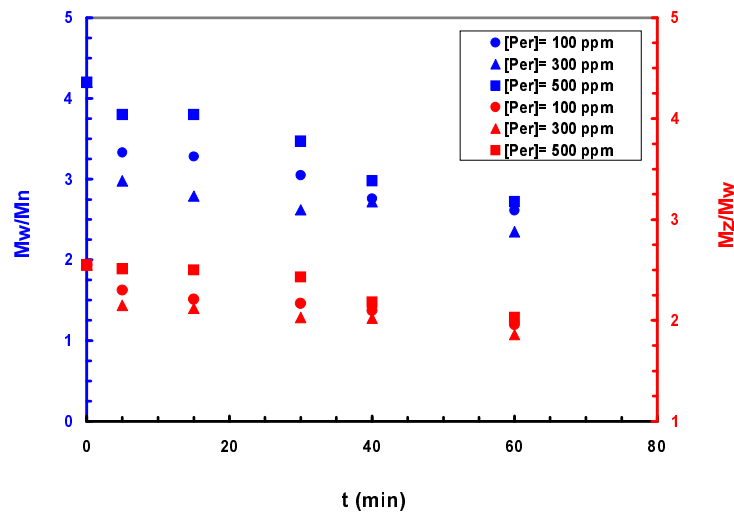


Figura 2. Variación de  $M_w/M_n$  y de  $M_z/M_n$  con el tiempo de reacción, a  $160^\circ\text{C}$ , con las concentraciones de peróxido indicadas (17).

La presencia de un máximo en la actuación del peróxido, se manifestó de forma patente cuando el análisis se realizó a tiempos de reacción semejantes (véase la Figura 3) donde parece existir una concentración, alrededor de  $2-3 \cdot 10^{-5}$  M, para todos los tiempos de reacción analizados, donde el peso molecular se minimiza. El mismo comportamiento se obtuvo en el análisis de la polidispersidad.

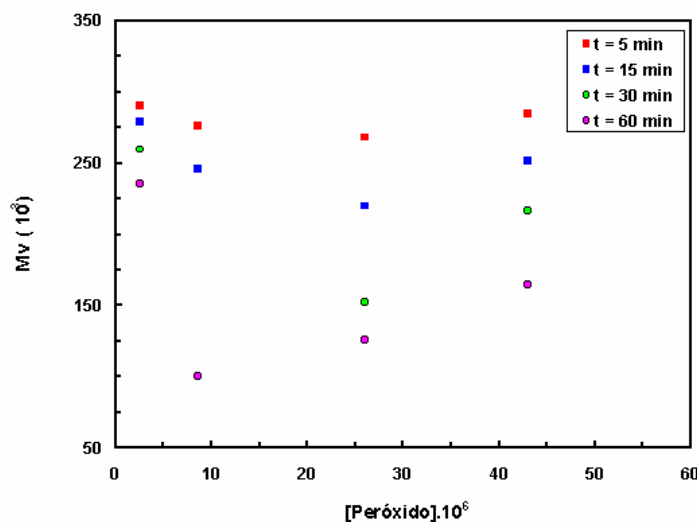


Figura 3. Variación de Mv con la concentración de peróxido, a 160 °C, para los tiempos de reacción indicados en la figura.

Se ha descrito en la literatura, que la reacción a bajas concentraciones de peróxido provoca una reducción del peso molecular viscoso del polímero, mientras que por el contrario cuando las concentraciones de peróxido empleadas son altas, el polímero experimenta un aumento de peso molecular (29). Este comportamiento está relacionado con la competencia entre los procesos de escisión de cadena y la propia recombinación de radicales libres.

El índice de degradación, D.I., es un parámetro que está relacionado con el número de escisiones de cadena y representa el número medio de roturas respecto del peso molecular promedio en número, en

función de la polidispersidad inicial del polímero (30). Puede determinarse a partir de datos de viscosidad intrínseca, y viene dado por la expresión:

$$D.I. = \frac{[\eta]_0 / [\eta]^{1/\alpha} - 1}{0,57.DPM_0 - 0,14}$$

donde  $DPM_0$  es la polidispersidad inicial,  $DPM_0 = M_{w0}/M_{n0}$ ,  $\alpha$  es el exponente de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada y  $[\eta]$  la viscosidad intrínseca. Para las reacciones realizadas a 150, 160 y 170 °C, los resultados representados en la Figura 4, confirman el aumento del número de escisiones de cadena con el tiempo de reacción, hasta un valor de concentración de peróxido del orden de 300 ppm,  $2,6 \cdot 10^{-5}$  M, a partir del cual el índice de degradación disminuye.

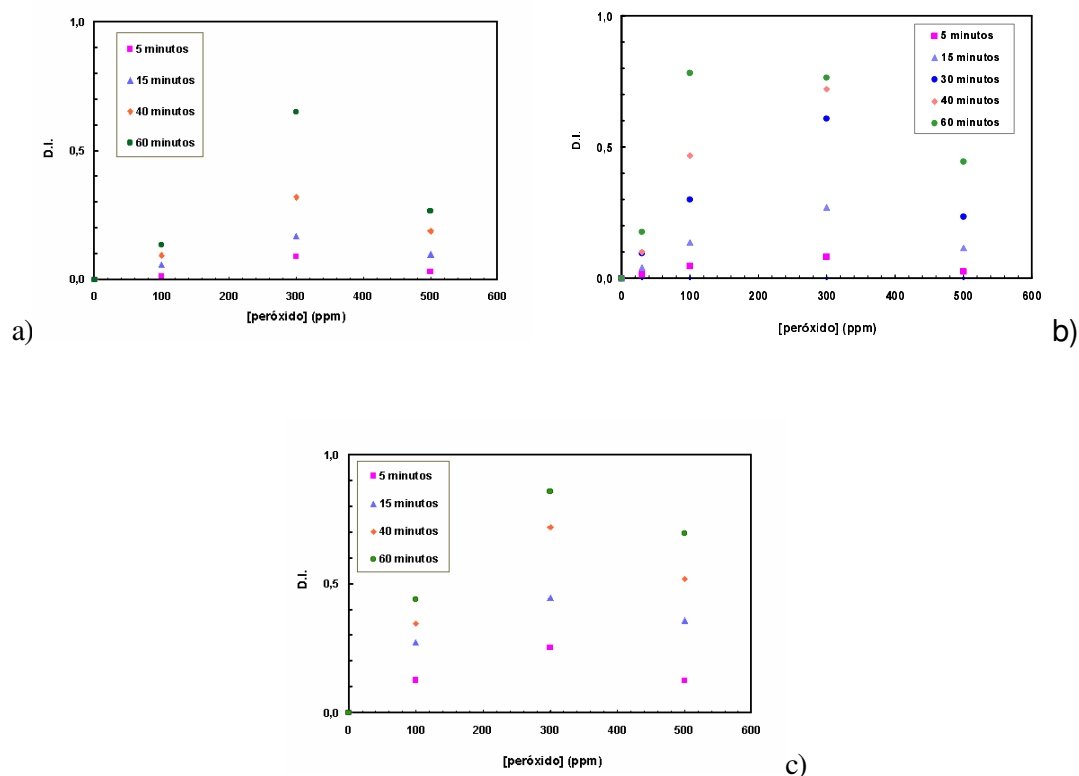


Figura 4. Evolución del índice de degradación con la concentración de peróxido, a los tiempos de reacción indicados. (a) 150, (b) 160, y (c) 170 °C.

Para mayor claridad, en la Figura 5 se representa conjuntamente la variación del índice de degradación con el tiempo de reacción, para las tres temperaturas de 150, 160 y 170 °C, y tres concentraciones de peróxido correspondientes a 100, 300 y 500 ppm., observándose la inversión de comportamiento del D.I. a la mayor concentración de peróxido, cuyos valores son menores que los alcanzados con una concentración menor.

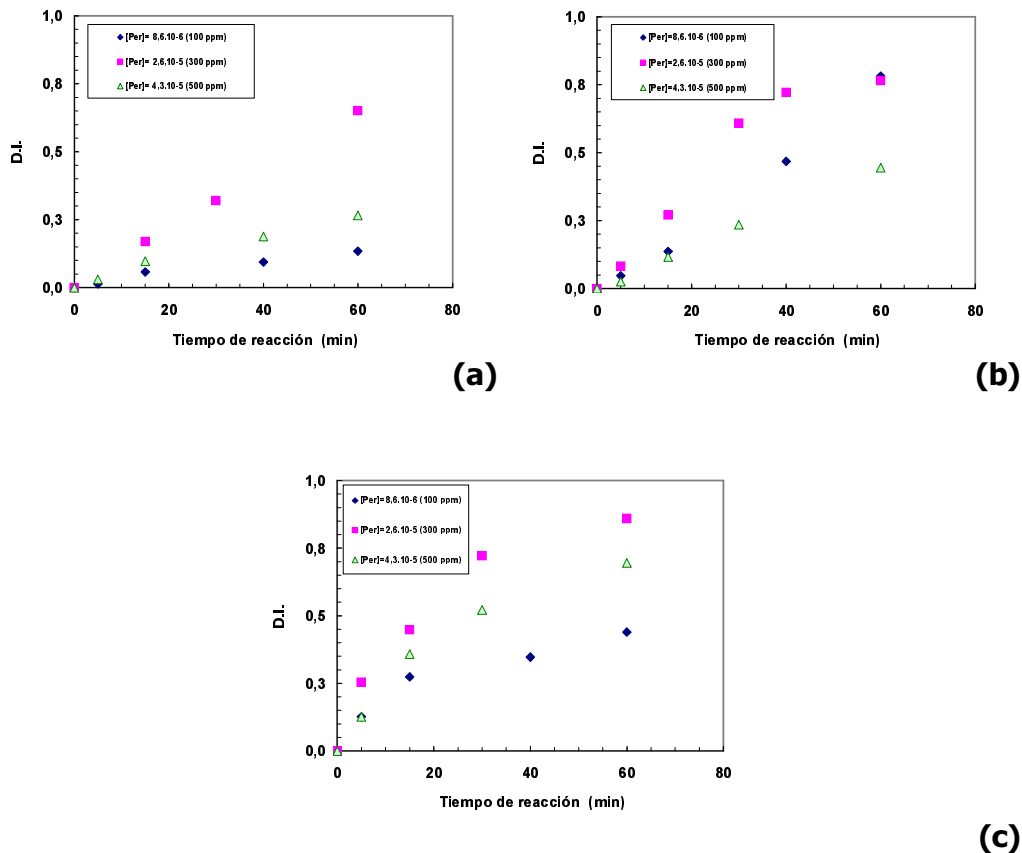
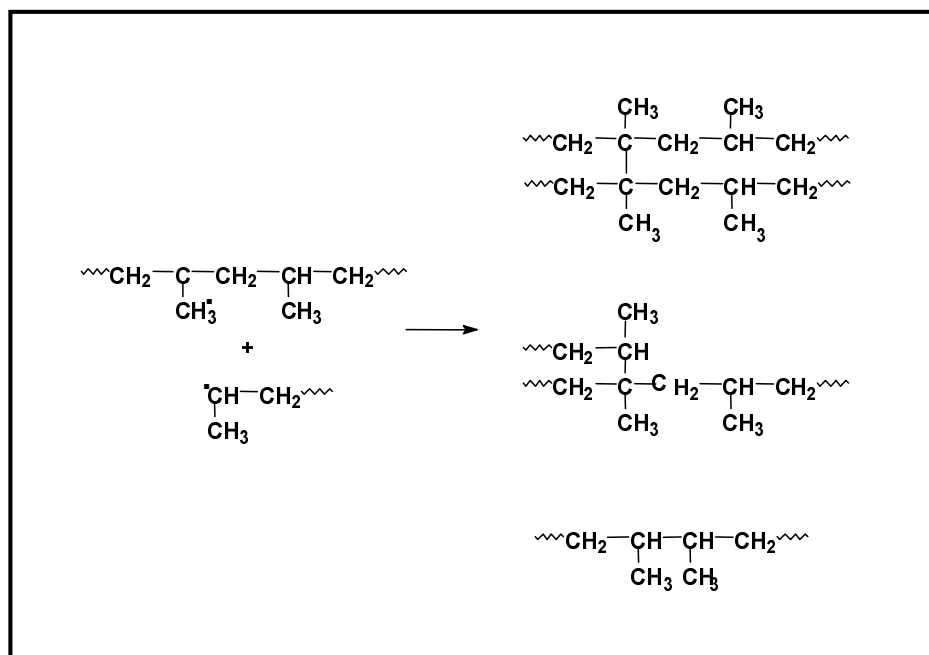


Figura 5. Evolución del Índice de degradación, con el tiempo de reacción, a las concentraciones de peróxido indicadas. a) 150, b) 160 y c) 170 °C.

Estos hechos pueden justificarse en función de la competencia entre los procesos de escisión y de recombinación de cadena. El proceso de recombinación es una terminación bimolecular, que está fundamentalmente controlada por difusión, y que puede ser prácticamente despreciable debido a la baja concentración y tiempos de vida media de los radicales localizados en el interior de la cadena (22) (véase el esquema 2):



Esquema 2

Es decir, solo un aumento en el nivel estacionario de macroradicales en el medio, lo que ocurre a concentraciones iniciales de peróxido altas (32), puede dar lugar a una disminución de la escisión y a una mayor eficiencia en la formación de ramificación y entrecruzamiento. Un entrecruzamiento eficiente del PP, cuando es degradado por vía radical, es posible si la  $\beta$ -escisión de los macroradicales de PP se retarda lo suficiente para que su recombinación esté favorecida (31). En la literatura se han descrito reacciones de recombinación de polipropileno en fundido en presencia de peróxido, a una concentración inicial superior a las 14.000 ppm. Sin embargo, aún cuando la concentración supera las 30.000 ppm, el proceso predominante durante los primeros minutos de reacción es la escisión de cadena, con el consiguiente aumento del índice de fluidez, el cual posteriormente disminuye (33).

La transformación de radicales primarios, generados directamente desde el peróxido hasta macroradicales, está en general, favorecida por el aumento de la temperatura. Estos radicales, generados directamente desde el peróxido, son más pequeños y móviles además de químicamente mucho más reactivos que los radicales libres poliméricos producidos por sustracción de hidrógeno y escisión (34), y su

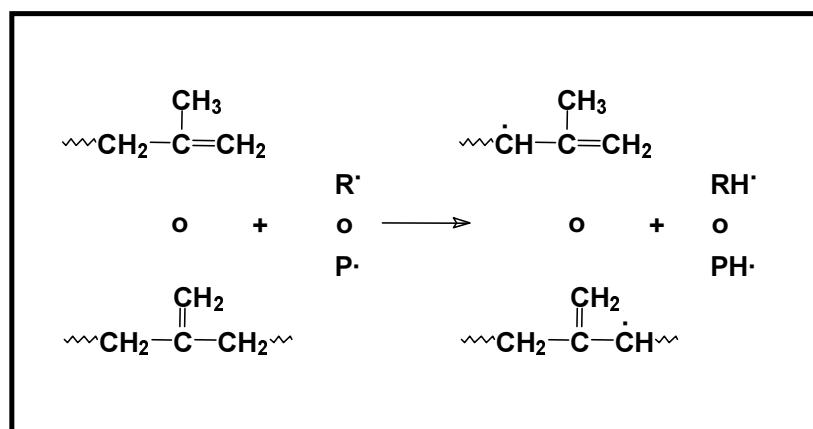
terminación por recombinación puede ser despreciable (35-36), terminando bien por transferencia o eliminados mediante reacciones de tipo lateral a menudo por los propios estabilizantes del polipropileno, aunque en nuestro caso, las reacciones de degradación se llevaron a cabo sobre polipropilenos de reactor no estabilizados.

Por otro lado, al ser mayor la energía de activación correspondiente al proceso de escisión que la asociada a la recombinación, la eficiencia de este último proceso estaría favorecida cuanto menor fuese la temperatura, sin poder descartarse la propia influencia de la viscosidad del medio. Nuestros resultados parecen estar en contradicción, puesto que como puede verse en la Figura 5, el aumento experimentado por el D.I. es tanto mayor, para la misma concentración de peróxido, cuanto mayor es la temperatura, por lo que otros factores deben influir sobre la eficiencia del proceso de recombinación. Parece evidente que tanto la concentración de peróxido, como la temperatura y el tiempo de reacción afectan al proceso degradativo del polipropileno en presencia de peróxido, por lo que el cambio experimentado en el peso molecular no puede ser expresado como una dependencia exclusiva de la concentración de peróxido empleado.

La reacción de escisión de cadena es, a tiempos cortos de reacción, predominante en cada una de las diferentes condiciones de reacción escogidas, como lo demuestra el descenso experimentado en el peso molecular, aunque a alta concentración inicial de peróxido y para los tiempos de reacción largos, la evolución de los índices de degradación con el tiempo permite apuntar hacia la posible existencia de reacciones de recombinación, tanto de radicales peróxido entre sí como de macroradicales. Algunos autores han descrito que en procesos de degradación realizados en fundido, se alcanzan niveles de gel de hasta el 80%, cuando se utilizan concentraciones grandes de peróxido y bajas temperaturas de reacción, debido a la ramificación de cadena larga y al entrecruzamiento (37-39). En nuestro caso no se detectó la presencia de geles, mediante el método de extracción en decalina, por lo que, en principio, puede descartarse la existencia de productos procedentes de reacciones de entrecruzamiento, poco probables energéticamente en las condiciones de reacción escogidas (10, 13, 25, 40).

Esta dependencia de la temperatura y tiempo de reacción encontrada, está en contra de la hipótesis cinética estacionaria según la cual la proporción de escisión y recombinación de los macroradicales de

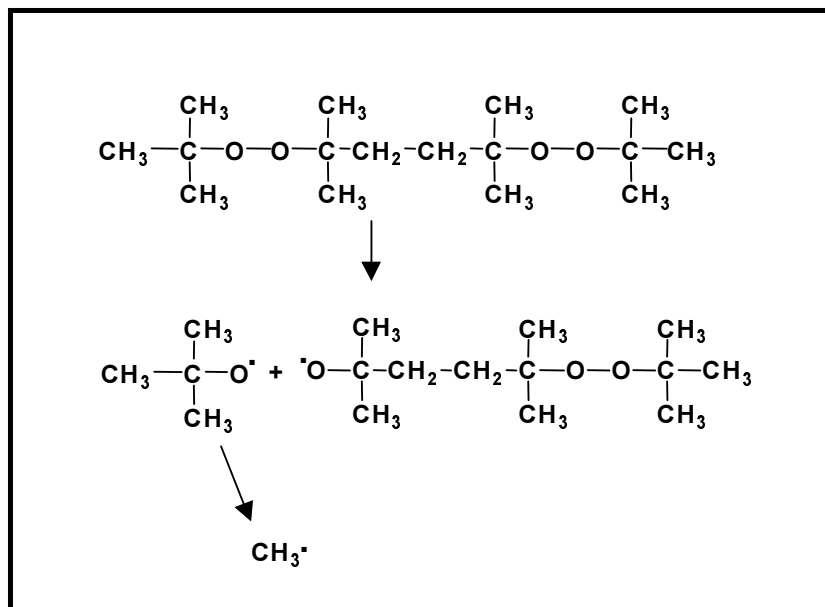
polipropileno estaría determinada únicamente por la concentración de peróxido añadido inicialmente. Durante la reacción se está produciendo un descenso en la concentración de puntos lábiles a la escisión de cadena y un aumento de la concentración de dobles enlaces, principalmente vinilidenos, por desproporcionamiento de macroradicales de polipropileno (24, 35), y de tipo alilo, formados mediante reacciones de transferencia con la cadena de polímero que contiene el doble enlace, y que son potencialmente centros reactivos para la recombinación (véase el esquema 3).



Esquema 3

Así, el crecimiento de las cadenas podría tener lugar tanto por la recombinación de macroradicales, como por la adición de éstos al doble enlace terminal de otra cadena. Estudios realizados acerca de la ionización del polipropileno mediante radiación, conducen a hipótesis semejantes que apoyan mecanismos de actuación radical en varias etapas (41-42)

La descomposición del peróxido DHBP origina radicales terc-butoxi y alcoxi, Esquema 4. El radical alcoxi evoluciona hasta otros intermedios, algunos de ellos también peróxidos, cuya vida media es del mismo orden de magnitud que la del DHBP y que descomponen rápidamente hasta nuevos radicales terbutoxi, los cuales se descomponen hasta radicales metilo.



Esquema 4

Considerando exclusivamente la energía de disociación de los enlaces, los radicales metilo y alcoxi presentan diferente reactividad en la sustracción del hidrógeno en la cadena hidrocarbonada. Mientras que los radicales alcoxi tienen preferencia, con el aumento de la temperatura, por la sustracción del hidrógeno, los radicales metilo la tienen por la adición a los dobles enlaces y por las reacciones de recombinación (40, 43). De acuerdo con la competición entre estas reacciones, al aumentar la temperatura del medio, aunque el efecto predominante sea el aumento de la velocidad de escisión de las cadenas del polipropileno, puesto que al existir rápidamente más especies radicales en el medio se favorece su actividad, ésta puede a su vez estar compensada por el aumento en la velocidad de fragmentación de los radicales terc-butoxi hasta radicales metilo, no tan específicos en la sustracción de hidrógeno de la cadena hidrocarbonada y muy activos en las reacciones de recombinación.

Tal y como se ha comentado ampliamente, aunque existen numerosas publicaciones acerca de la actuación del DHBP en la degradación del polipropileno, la mayoría de ellas se refieren a reacciones en fundido en extrusor. En condiciones de extrusión, normalmente no isotérmicas, las temperaturas de reacción son más altas y además, la velocidad de descomposición de los peróxidos en medios poliméricos es diferente a la que presentan en disolventes (33). Por otro lado, en extrusión no es posible delimitar el tiempo de



reacción, ya que éste viene determinado por el tiempo de residencia del polímero en el reactor, normalmente mucho mayor que el tiempo de vida media del peróxido, con lo que tras extrusión el peróxido debería haber reaccionado totalmente. Sin embargo, varias investigaciones a nivel industrial han permitido demostrar que existe cierta concentración de peróxido residual en los polímeros después de la extrusión, que puede continuar degradando el polímero en posteriores transformaciones (44), efecto que se relaciona directamente con la capacidad de mezcla del extrusor, habiéndose demostrado la mayor eficacia del peróxido si éste se añade en varias fases (45), aunque no se ha descrito una influencia importante de la temperatura sobre la reacción, aunque sí del peso molecular y de la polidispersidad del polipropileno inicial, del tipo de peróxido y de la configuración de husillo (43).

En el presente trabajo, al realizarse el proceso de degradación del polipropileno en presencia de disolvente se ha solventado el problema de dispersión y homogeneidad de mezcla entre el polímero fundido y peróxido y ha permitido el control tanto de la concentración real de peróxido como de las temperaturas y tiempos de reacción.

Los resultados obtenidos han permitido establecer que la degradación de polipropileno isotáctico en disolución, por la acción del peróxido orgánico DHBP, en condiciones de atmósfera inerte y de reacción analizadas, concentración, temperatura y tiempo de reacción, no modifican la estabilidad térmica, nivel de isotacticidad y estructura química de los polipropilenos obtenidos, afectando esencialmente al peso molecular y a la polidispersidad.

El proceso degradativo transcurre vía radical mediante escisión de cadena, que afecta fundamentalmente a las de mayor longitud, originando polímeros cuyo peso molecular y polidispersidad disminuye, a igualdad de concentración de peróxido y temperatura, con el tiempo de reacción. Esta reducción aumenta, para una misma temperatura de reacción, con la concentración de peróxido. Sin embargo, a las mayores concentraciones de peróxido analizadas, es posible la competencia entre la terminación, que estabiliza el tamaño molecular, y las reacciones de recombinación que tienden a aumentarlo. Este fenómeno es tanto más acusado cuanto mayor es el tiempo de reacción y parece existir una concentración crítica de peróxido, 300 ppm,  $2,6 \cdot 10^{-5}$  M, en el intervalo de temperaturas analizado, a la cual el proceso degradativo vía escisión de cadena es máximo, en toda la escala de tiempos de reacción estudiada.

**Agradecimientos.** Este estudio ha sido realizado bajo la financiación por la CI CYT del Proyecto MAT98-0914 . También queremos agradecer al Departamento de Investigación y Desarrollo de Repsol-YPF por el soporte técnico y analítico, y a M. García del ICTP, CSIC, por su apoyo técnico.

## BIBLIOGRAFÍA

1. K. Ziegler, H. Breil, H. Martin, E. Holzkamp, German Patent 973 626 (1953)
2. Montecatini, Italian Patent 535 712 (1954); 537 425 (1954); 526 101 (1954)
3. J. Bloor, Jr., "Ziegler-Natta catalysts and polymerization", New York, 1979, Academic Press
4. H.G. Karian, "Handbook of polypropylene and polypropylene composites", New York, 1999, Marcel Dekker
5. J. Scheirs, W. Kaminsky, "Metallocene-Based Polyolefins", Vol 1 & 2. Scheirs, 2000, Wiley
6. "Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Processing, Applications", E.P. Moore Ed., New York, 1996, Hansen Publishers
7. Y.L. Shanina, V.A. Roginskii, V.B. Miller, Polym. Sci. USSR, **18**, 1334 (1976)
8. J.C.W. Chien, D.S.T. Wang, Macromolecules **8**, 920 (1975)
9. T.J. Henman, "Degradation and Stabilization of Polyolefins", Ch2, N.S. Allen, Ed., London , 1983, Applied Science Publishers.
10. S.H. Ryu, C.G. Gogos, M. Xhantos, Adv. Polym. Technol., **11**, 121 (1992)
11. H.G. Trieschmann, H. Moeller, G. Schmidtthomee, C. Altch, R. Herbeck, Brit. Pat. 1042178, BASF AG (1966)
12. R.C. Kowalski, U.S. Patent 3563972, Esso Research and Engineering Co. (1971)
13. C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, A.E. Hamielec, Polym. Eng. Sci., **28**, 170 (1988)
14. D. Suwanda, R. Lew, S.T. Balke, J. Appl. Polym. Sci., **35**, 1033 (1988)
15. M. Dorn, Adv. Polym. Technol., **5**, 87 (1985)
16. J.C. Staton, J.P. Keller, R.C. Kowalski, J.W. Harrison, U.S. Patent 3551943, Esso Research and Engineering Co. (1971)
17. C.Marco, C. Blancas, Rev. Plást. Mod., **554**, 176 (2002)
18. J.C. Randall, J. M. S. - Rev. Macromol.Chem. Phys., **C29 (2&3)**, 201 (1989)
19. J.B. Kinsinger, R.E. Hughes, J. Phys. Chem., **63**, 2002 (1959)
20. B. Dickson, C. Tzoganakis, H. Budman, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 1067 (1997)
21. W. Zhou, S. Zhou, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 1130 (1997)
22. V.J. Triacca, P.E. Gloor, S. Zhu, A.N. Hrymak, A.E. Hamielec, Polym. Eng. Sci., **33**, 445 (1993)
23. G.Moad, Prog.Polym.Sci., **24**, 81 (1999)
24. M.R. Thompson, C. Tzoganakis, G.L. Rempel, J. Appl. Polym. Sci., **71**, 503 (1999); J. Polym. Sci. Polym. Chem., **35**, 3083 (1997)

25. C. Tzoganakis, Y. Tang, J. Vlachopoulos, A.E. Hamielec, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **28**, 319 (1989)
26. V.A. González-González, G. Neira-Velázquez, J.L. Angulo-Sánchez, *Polym. Deg. Stab.*, **60**, 33 (1998)
27. C. Tzoganakis, Y. Tang, J. Vlachopoulos, A.E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Chem.*, **37**, 681 (1989)
28. A. Pabendiskas, W.R. Cuerr, S.T. Balke, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 598, 993 (1989)
29. R. Rado, *Int. Chem. Eng.*, **2**, 4, (1962)
30. A.V. Shyichuk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1735 (1996)
31. I. Chodák, M. Lazár, M. Capla, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **29**, 581 (1991)
32. R.L. McConnell et al, USA Patent T908,008 (1981)
33. M. Lazar, L. Hrcckova, E. Borsig, A. Marcincin, N. Reichelt, M. Ratzsch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 886 (2000)
34. L.M. Pyrov, S.Ya. Frenkel, *Rus.Chem.Rev.*, **32**, 140 (1963)
35. I. Chodák, E. Zimanyová, *Eur. Polym. J.*, **20**, 81 (1984)
36. E. Borsig, A. Fiedlrová, M. Lazár, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **16**, 513 (1981)
37. G. Shearer, C. Tzoganakis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 439 (1997)
38. E. Yu, S.Zhu, *Polymer* **40**, 2961 (1999)
39. A.E. Hamielec, P.E. Gloor, S. Zhu, *Can.J. Chem. Eng.*, **69**, 611 (1991)
40. Y. Tang, C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, A.E. Hamielec, *Adv. Polym. Technol.*, **9**, 3, 217, (1989)
41. F. B. Waddington, *J. Polym. Sci.*, **31**, 221 (1970)
42. A. G. Starenkij, J. I. Lavrentovich, A. M. Vysokomol, *Soed.*, **12**, 24 (1970)
43. E. Borsig, L. Hrchová, A. Fiedlerova, M. Lázar, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A35(7,8)**, 1313 (1998)
44. C. Blancas, J.M. Arribas, J.M. Navarro, Resultados no publicados.
45. M.C.G.Rocha, M.B. Coutinho, S.T. Balke, *Polymer Testing*, **14**, 369 (1995)