

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

## COPOLIMERIZACIÓN DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO CON UNIDADES DE DIETILÉSTER DEL ÁCIDO MALÉICO MEDIANTE REACCIONES DE FUNCIONALIZACIÓN

Neudys González<sup>1</sup>, Blanca Rojas de Gáscue<sup>1</sup>, Williams Figuera<sup>1</sup>, Rosberi Lorenzo<sup>1</sup> y Nicolino Bracho<sup>2,3</sup>

- 1) Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela. Correos electronicos: [neudysg@yahoo.es](mailto:neudysg@yahoo.es); [blanca\\_gascue@yahoo.com](mailto:blanca_gascue@yahoo.com)
- 2) Departamento Técnico, Polipropileno de Venezuela, PROPILVEN S.A.
- 3) Universidad de Los Andes, Dpto de Química, Grupo de Polímeros, Mérida, Venezuela

### 1. INTRODUCCIÓN

El polipropileno isotáctico (iPP) presenta incompatibilidad con muchos polímeros de gran interés tecnológico debido a su apolaridad, una de las vías para mejorar esta limitación en la poliolefinas es la funcionalización, mediante la cual se incorporan grupos funcionales a las cadenas poliméricas. Estos grupos funcionales le otorgan a los polímeros diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades [1-12].

El principal interés de este trabajo fue modificar estructuralmente el iPP insertándole unidades polares provenientes del dietiléster del ácido maléico y caracterizar el polipropileno funcionalizado (iPP-f-DEM).

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales.** El iPP utilizado fue el PP-J700 grado comercial suministrado por PROPILVEN. En la reacción de funcionalización se disolvió el iPP en o-diclorobenceno (o-DCB), como agente funcionalizante se agregó el dietiléster del ácido maléico, conocido también como dietilmaleato (DEM) y se utilizó el peroxido de benzoilo (PB) como iniciador.

**2.2. Funcionalización del iPP.** La funcionalización se realizo a tres temperaturas: 135, 150 y 180°C y se dejo reaccionar en todos los casos durante 67 minutos. La solución resultante se precipito en acetona fría y luego se filtro al vacío. El producto fue sometido a una extracción Soxhlet por 9 h. para purificarlo y seguidamente se seco bajo vacío durante 12 horas a 60°C. El grado de funcionalización (GF) se determinó a partir de la data reportada por *Nachtigall et al.* [2] para PP funcionalizado, la cual se ajusta a la recta:

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

$$\text{GF (\% peso)} = 1,6898 \left( \frac{A_{1785\text{cm}^{-1}}}{A_{1156\text{cm}^{-1}}} \right) - 0,0069$$

**2.3. Caracterización del PP-f-DEM.** Películas del material funcionalizado se introdujeron en un espectrofotómetro FTIR-marca *Perkin-Elmer*, modelo PC 16. Los espectros de las muestras se obtuvieron después de 24 barridos, a una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ . El análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en un equipo marca *Perkin Elmer* modelo DSC-7. Para el análisis térmico se introdujo  $9,0 \pm 1\text{ mg}$  de muestra en una cápsula de aluminio para su evaluación. La muestra se calentó desde  $25$  hasta los  $190^\circ\text{C}$ , donde permaneció durante 3 minutos para borrar la historia térmica. Luego la muestra se sometió a un segundo calentamiento desde  $25$  hasta  $190^\circ\text{C}$  a una rapidez de  $10$  grados/min para registrar la entalpía ( $\Delta H_f$ ) y la temperatura de fusión ( $T_f$ ) y finalmente, la muestra se sometió a un enfriamiento desde  $190$  hasta  $25^\circ\text{C}$  a la misma velocidad para registrar la temperatura de cristalización ( $T_c$ ).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La inserción de DEM en la cadena de iPP debido a la funcionalización fue analizada mediante IR-FT. En los espectros obtenidos se observó la banda de absorción del grupo carbonilo alrededor de  $1.785\text{ cm}^{-1}$  y se analizó la banda de absorción del grupo metilo del PP, que se manifiesta aproximadamente a  $1.156\text{ cm}^{-1}$ , la cual fue utilizada como estándar interno.

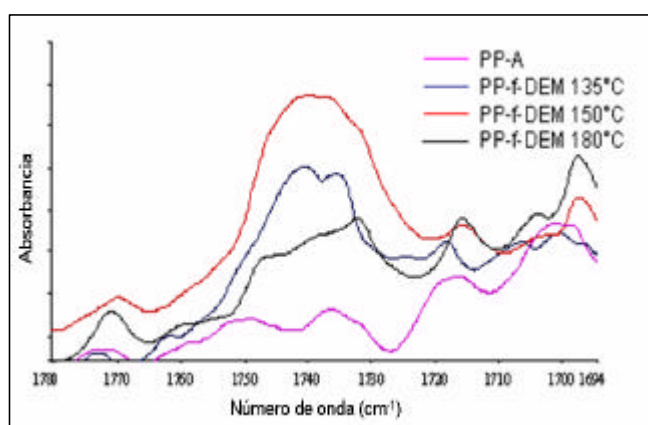


Figura 1. Espectro infrarrojo en la región de  $1800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  para el PP funcionalizado.

En la Figura 1, se puede apreciar que a las diferentes temperaturas de funcionalización realizadas, se manifestó la presencia del grupo carbonilo en el producto, siendo mayor la

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

banda correspondiente a la reacción que se realizó a 150°C, indicando una mayor efectividad de la inserción del DEM en la cadena de PP a esta temperatura. Esta efectividad viene determinada por las características de descomposición del iniciador.

En la Tabla 1 se observa que los grados de funcionalización alcanzados fueron bajos. Esto puede ser atribuido a que las secuencias isotácticas de PP por efecto de impedimento estérico estén dificultando la inserción del DEM en las cadenas poliméricas.

Tabla 1. Relación entre las áreas de las bandas a 1.785 y 1.156 cm<sup>-1</sup> en el PP funcionalizado y el grado de funcionalización (GF).

T/°C	A <sub>1785cm<sup>-1</sup></sub> /A <sub>1156 cm<sup>-1</sup></sub>	GF (% peso)
135	0,4312	0,7286
150	0,5069	0,8565
180	0,1345	0,2272

En la Figura 2, se muestra el termograma de calentamiento de los PP-f-DEM, donde se observo una disminución de la T<sub>f</sub> en comparación al material puro, evidenciando que las secuencias isotácticas del PP estaban siendo interrumpidas por el DEM injertado.

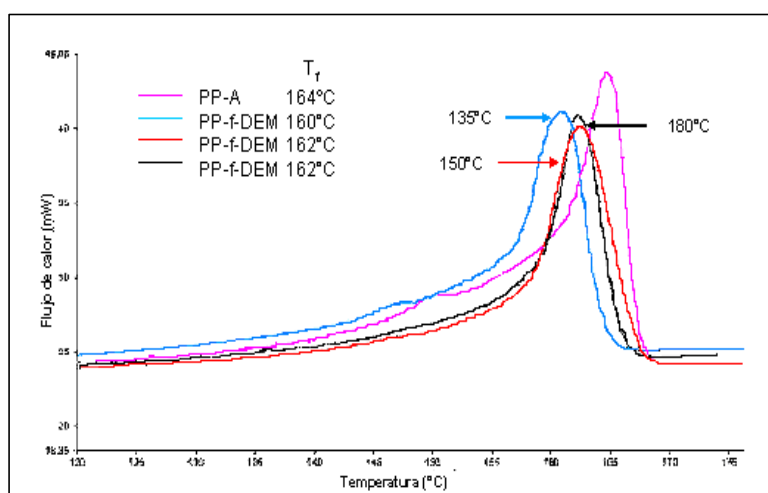


Figura 2. Curva calorimétrica de calentamiento del PP funcionalizado a diferentes temperatura.

En la Figura 3, se observan los termogramas de cristalización de los PP-f-DEM, los cuales reflejaron que al aumentar las temperaturas de funcionalización de 135 a 150°C, hubo una disminución de la T<sub>C</sub> con respecto al material puro. Sin embargo se observo que al aumentar la temperatura a 180°C la T<sub>C</sub> no continuo reduciéndose, indicando una menor cantidad de DEM injertado.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Esto puede ser atribuido que al elevar excesivamente la temperatura los radicales libres comienzan a producirse a mayor velocidad y reaccionar entre ellos (“efecto cage”) [13] reduciendo la eficiencia de la funcionalización.

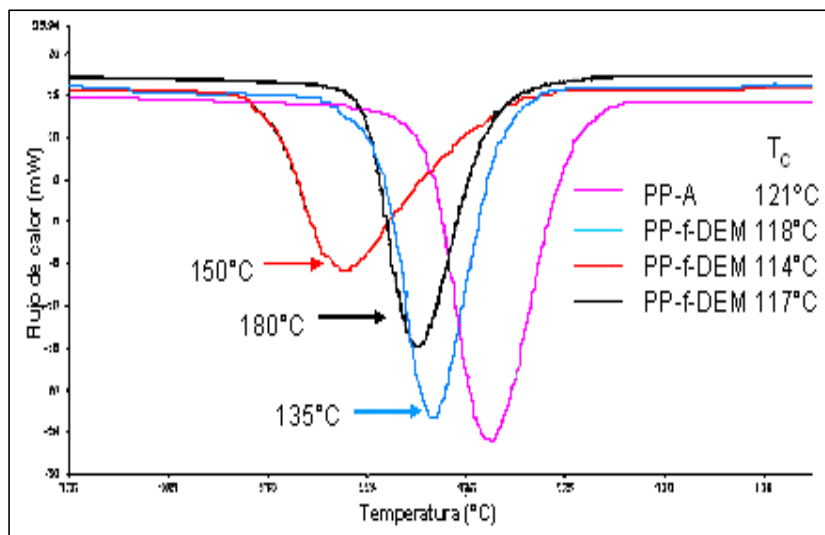


Figura 3. Curva calorimétrica de cristalización del PP funcionalizado a diferentes temperatura.

**Agradecimientos.** A la empresa PROPILVEN por la pasantía de investigación otorgada a uno de los autores de este trabajo (N.G.), al IIBCA-UDO y al FONACIT, por el uso de sus equipos, en especial del DSC repotenciado con el Proyecto de fortalecimiento F-2005000236.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Rojas de Gáscue B, López J, Prin JL, Hernández G, Reyes Y, Marcano LM, López Carrasquero F, Puig C, Müller J, *Interciencia*, **30(7)**, 388 (2005)
2. Nachtigall S, Baumhardt R, Mauler R., *Polym. Engi. Sci.*, **39(4)**, 630 (1999)
3. Fatou JG, Rojas de Gáscue B, *Polym. Bull.*, **44**, 285 (2000)
4. Rojas B, Márquez L, Rosales C, Vivas M, *Rev. Plast. Mod.*, **462**, 595 (1994)
5. Rojas B, Vivas M, Rosales C, González J, Perera R. *Rev. Plast. Mod.*, **468**, 555 (1995).
6. Rojas Gáscue B, Gómez-Fatou JM, *Rev. Plast. Mod.*, **477**, 270 (1996)
7. Rojas GB, Fatou JG, Martínez MC, Laguna O, *Eur. Polym. J.*, **32**, 725 (1997)
8. Rojas de Gáscue B, Méndez B, Manosalva JL, López J, Ruiz Santa Quiteria V, Müller AJ, *Polymer*, **43**, 2151 (2002)
9. Rosales C, Márquez L, González J, Perera R, Rojas B, Vivas M. *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2247 (1996)

*XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007*

10. Yang L, Zhang F, Endo T, Hirotsu T, *Macromolecules*, **36**, 4709 (2003)
11. Tseng FP, Lin JJ, Tseng CR, Chang FC, *Polymer*, **42**, 713 (2001)
12. García JM, Laguna O, Collar EP, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1333 (1997)
13. Smedberg A, Hjertberg T, Gustafsson B, *Polymer*, **38**, 4127 (1997)