

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **ESTUDIO DE DIFERENTES SISTEMAS DE INICIACIÓN EN LA FUNCIONALIZACIÓN DE UN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (PEBD) CON DIETIL MALEATO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Ortega M. Ramiro A.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, 2005

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **ESTUDIO DE DIFERENTES SISTEMAS DE INICIACIÓN EN LA FUNCIONALIZACIÓN DE UN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (PEBD) CON DIETIL MALEATO**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Carmen Albano  
TUTOR INDUSTRIAL: Prof. Rosestela Perera

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Ortega M. Ramiro A.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, 2005

**Ortega M., Ramiro A.**

**ESTUDIO DE DIFERENTES SISTEMAS DE INICIACIÓN EN LA  
FUNCIONALIZACIÓN DE UN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD  
(PEBD) CON DIETIL MALEATO**

**Tutor Académico: Prof. Carmen Albano. Tutor Industrial: Dra. Rosestela Perera.  
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año  
2005, 101 p.**

**Palabras Claves:** Polímeros, Poliolefinas, Funcionalización, Polietileno de baja densidad (PEBD), Dietil maleato (DEM).

**Resumen.** Las poliolefinas, como el polipropileno (PP) y el polietileno (PE), tienen una gran importancia en el mercado internacional de los polímeros gracias a su bajo costo, fácil manejo y un amplio rango de propiedades físico-químicas. Sin embargo, las poliolefinas no modificadas tienen dificultades para adherirse o formar mezclas con otros polímeros debido a la falta de polaridad en su estructura. La inserción de grupos funcionales vía radicales libres ha sido empleada para conferir cierta polaridad a la cadena principal del polímero, y se ha efectuado en fundido o en solución. La funcionalización en solución, tiene la ventaja de suministrar un medio homogéneo para facilitar la distribución uniforme de los injertos en las cadenas poliolefinicas.

La funcionalización de un polietileno de baja densidad (PEBD) con dietil maleato (DEM) utilizando diferentes tipos de iniciadores (irradiación gamma, radiación ultravioleta, microondas, peróxido y ultrasonido), se llevó a cabo en una solución de decalina. La medición del grado de funcionalización se realizó utilizando espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) y empleando una curva de calibración. Se estudió el comportamiento reológico de los polietilenos funcionalizados, a través del índice de fluidez (IF) de las muestras. Además, se evaluaron las propiedades térmicas de los polietilenos funcionalizados, utilizando la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Por último, se

estudió la distribución de pesos moleculares de los polietilenos funcionalizados, por medio de la cromatografía de permeación de geles (GPC).

Los grados de funcionalización obtenidos variaron entre 0,06 y 0,43% molar para todas las reacciones de funcionalización efectuadas, donde el mejor iniciador utilizado en la funcionalización de un PEBD con DEM resultó ser la técnica de ultrasonido cuando se agregó peróxido, con un grado de funcionalización (GF) de 0,43% molar para 30 minutos de reacción con una concentración del 2% de peróxido. La aplicación de radiación ultravioleta y microondas como iniciadores, no presentaron inserción alguna del DEM en la cadena polimérica para ninguna de las condiciones empleadas. Los índices de fluidez, para todas las reacciones de funcionalización efectuadas, disminuyeron con el aumento del grado de funcionalización de  $3,11 \pm 0,05$  g/10min hasta la no fluidez de las muestras, lo cual se atribuye a la aparente formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos como reacciones colaterales durante la funcionalización. Los pesos moleculares presentaron cambios cuando se utilizó la radiación gamma como iniciador, en cambio cuando se empleó ultrasonido conjuntamente con peróxido no se generaron cambios significativos en el peso molecular del polímero. Las propiedades térmicas de los polietilenos funcionalizados no presentaron cambios significativos con la inserción del DEM en la cadena polimérica, debido a los bajos grados de funcionalización obtenidos.

## **DEDICATORIA**

**A mis padres a quienes quiero,  
respeto y admiro.**

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis padres y a mi hermana que siempre me apoyaron durante la realización del trabajo especial de grado y durante toda la carrera, gracias los quiero mucho.

A mi novia, Brígida Ferreira por estar siempre a mi lado cuando más lo necesitaba, gracias te quiero mucho.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.) por permitirme realizar el Trabajo Especial de Grado dentro de su institución.

Al FONACIT a través del proyecto (USB) G-2001000817.

Al CDCH (UCV) a través del proyecto PI: 08-00-5724-2004.

Al FONACIT a través del proyecto de fortalecimiento F 2000001365.

A la Prof. Carmen Albano por guiarme y apoyarme durante la realización del trabajo especial de grado.

A la Prof. Rosestela Perera por todo el apoyo y la ayuda brindada.

Al Dr. Arquímedes Karam por darme la oportunidad de realizar el trabajo especial de grado en el laboratorio de polímeros del I.V.I.C.

A Yanixia Sánchez y Nohemy Domínguez por toda la ayuda, colaboración y paciencia que tuvieron conmigo.

A mis compañeros del IVIC, Edgar, Luis, Oscar, Emilio, Lissett, Liliana, Ramón, Johan, Enic; gracias por todo.

Al Sr. Jaime y al Sr. Félix del reactor nuclear del IVIC, por la atención y la disposición para colocar mis muestras en la fuente.

Al Dr. Franklin, por su colaboración y atención al realizar las pruebas de radiación ultravioleta.

A la Dra. Yaira Mathinson del Hospital José María Vargas, por su gran atención y disposición para utilizar el equipo de ultrasonido de su laboratorio.

Al Ing. Harry Ogalde y Zaida Negrín del laboratorio de polímeros de INTEVEP, por la gran ayuda prestada.

A la gente de la universidad que colaboró con los ensayos de DSC.

A mis abuelos, tíos, primos y amigos que me apoyaron y me ayudaron de una u otra forma en la realización de este trabajo.

A mis amigos de la UCV, Jibben, Víctor, Pedro, Karina, Carol, Claret, Virginia, Julio, Marianne, Ronald Perez, Malena, Melina, Adriana, etc., por brindarme toda su amistad y apoyo durante la carrera, gracias por todo.

A la Universidad Central de Venezuela, “la casa que vence las sombras”, por darme la oportunidad de hacerme como profesional de la carrera de Ingeniería Química.

# ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>X</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1 General.....	3
2.2 Específicos.....	3
<b>3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
3.1 ¿Qué es el PEBD?.....	5
3.2 Funcionalización de poliolefinas.....	6
3.3 Procesos empleados en las reacciones de funcionalización.....	8
3.3.1 Funcionalización en masa.....	8
3.3.2 Funcionalización en extrusora.....	8
3.3.3 Funcionalización en solución.....	9
3.4 Agentes funcionalizantes.....	9
3.5 Iniciadores de radicales libres.....	10
3.5.1 Radiación.....	11
3.5.1.1 Radiación gamma.....	13
3.5.1.2 Radiación ultravioleta.....	14
3.5.1.3 Microondas.....	15
3.5.2 Ultrasonido.....	16
3.6 Efectos de la radiación.....	16
3.7 Reacciones colaterales en la funcionalización.....	17
3.8 Caracterización del PEBD funcionalizado.....	18
3.8.1 Propiedades físico-químicas.....	19
3.8.1.1 Cromatografía de permeación de geles.....	19
3.8.2 Propiedades reológicas.....	23
3.8.2.1 Índice de Fluidez (IF) .....	24
3.8.3 Propiedades térmicas.....	25



3.8.3.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	25
3.9	Grado de funcionalización (GF)	26
3.9.1	Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)	27
3.9.2	Resonancia magnética nuclear (RMN)	29
<b>4.</b>	<b>ANTECEDENTES</b>	<b>31</b>
4.1	Funcionalización de poliolefinas	31
4.2	Agentes funcionalizantes	32
4.3	Iniciadores de radicales libres	33
4.3.1	Radiación gamma	33
4.3.2	Radiación ultravioleta	35
4.3.3	Microondas	35
4.3.4	Ultrasonido	36
4.4	Efectos de la radiación	36
4.5	Reacciones colaterales en la funcionalización	37
4.6	Grado de funcionalización (GF)	38
<b>5.</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>39</b>
5.1	Materiales	39
5.1.1	Gases	39
5.1.2	Solventes	39
5.1.3	Agente funcionalizante	39
5.1.4	Iniciador	39
5.1.5	Resina	39
5.2	Equipos	40
5.3	Procedimiento experimental	41
5.3.1	Funcionalización del PEBD	41
5.3.2	Caracterización del PEBD funcionalizado	46
5.3.2.1	Determinación del índice de fluidez (IF)	46
5.3.2.2	Determinación de las propiedades térmicas	46
5.3.2.2.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	46
5.3.2.3	Cromatografía de permeación de geles (GPC)	47
5.3.3	Determinación del grado de funcionalización (GF)	48

5.3.3.1	Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)....	48
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>51</b>
6.1	Radiación Gamma.....	51
6.1.1	Grado de Funcionalización.....	51
6.1.2	Índice de Fluidéz.....	58
6.1.3	Cromatografía de Permeación de Geles.....	61
6.1.4	Propiedades Térmicas.....	65
6.2	Radiación Ultravioleta.....	68
6.2.1	Grado de Funcionalización.....	68
6.3	Microondas.....	70
6.3.1	Grado de Funcionalización.....	70
6.4	Peróxido.....	72
6.4.1	Grado de Funcionalización.....	72
6.4.2	Índice de Fluidéz.....	75
6.4.3	Propiedades Térmicas.....	76
6.5	Ultrasonido.....	77
6.5.1	Grado de Funcionalización.....	77
6.5.2	Cromatografía de Permeación de Geles.....	82
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>85</b>
<b>8.</b>	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>87</b>
<b>9.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>89</b>
<b>10.</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>94</b>
10.1	Radiación Gamma.....	94
10.1.1	Grado de Funcionalización.....	94
10.1.2	Cromatografía de Permeación de Geles.....	97
10.2	Radiación Ultravioleta.....	99
10.3	Ultrasonido.....	100
10.3.1	Grado de Funcionalización.....	100
10.3.2	Cromatografía de Permeación de Geles.....	101

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representación esquemática del PEBD.....	5
<b>Figura 2:</b> Mecanismo de funcionalización del PE con DEM como agente funcionalizante y PDC como iniciador.....	11
<b>Figura 3:</b> Tipos de radiación.....	12
<b>Figura 4:</b> Espectro de la radiación ultravioleta.....	14
<b>Figura 5:</b> Formación del macrorradical de un polietileno.....	17
<b>Figura 6:</b> Reacción de degradación por oxidación de un polímero.....	18
<b>Figura 7:</b> Principio de la separación de moléculas según tamaños por cromatografía de permeabilidad en gel.....	20
<b>Figura 8:</b> Cromatograma típico por permeabilidad en gel.....	21
<b>Figura 9:</b> Esquema general de un calorímetro diferencial de barrido.....	26
<b>Figura 10:</b> Vibraciones de un grupo de átomos.....	28
<b>Figura 11:</b> Bandas de absorción infrarroja de interés en polímeros.....	29
<b>Figura 12:</b> Esquema de la caja seca.....	42
<b>Figura 13:</b> Curvas de calibración, relación entre RMN <sup>1</sup> H y relación de áreas de FTIR....	50
<b>Figura 14:</b> Espectro entre 400 y 4000 cm <sup>-1</sup> , del PEBD virgen, el PEBD sin DEM y el PEBD funcionalizado con 30% DEM a 200 kGy en atmósfera de aire (PEBD-f-30%DEM-200kGy-Aire).....	52
<b>Figura 15:</b> Espectro infrarrojo del dietil maleato (DEM).....	53
<b>Figura 16:</b> Variación del GF con la concentración de DEM, en atmósfera de aire, para una dosis de irradiación de 200 kGy.....	55
<b>Figura 17:</b> Efecto de la dosis de irradiación sobre el GF para el polietileno con 30 % DEM, en aire.....	56
<b>Figura 18:</b> Variación del grado de funcionalización con la concentración de DEM para el PEBD irradiado a 200 kGy, en atmósfera de aire y de nitrógeno.....	57
<b>Figura 19:</b> Variación del IF con la concentración de DEM a diferentes dosis de irradiación en atmósfera de aire.....	59
<b>Figura 20:</b> Variación del IF con la concentración de DEM a diferentes dosis de irradiación en atmósfera inerte (N <sub>2</sub> ).....	60

<b>Figura 21:</b> Efecto de la concentración de DEM sobre el peso molecular de un PEBD funcionalizado a 100 kGy.....	63
<b>Figura 22:</b> Efecto de la dosis de irradiación sobre el peso molecular del PEBD sin funcionalizar, en aire.....	64
<b>Figura 23:</b> Espectro infrarrojo para tres días de exposición a la radiación ultravioleta de un PEBD con 30% DEM.....	68
<b>Figura 24:</b> Espectro infrarrojo de un PEBD funcionalizado con 30% DEM utilizando microondas para un tiempo de 40 minutos a una potencia del 50%.....	70
<b>Figura 25:</b> Espectro del PEBD virgen y el PEBD funcionalizado con 20% DEM y 0,2% PDC en atmósfera de aire (PEBD-f-20%DEM-0,2%PDC-Aire).....	73
<b>Figura 26:</b> Espectro del PEBD virgen, PEBD virgen con 30 min de reacción, el PEBD funcionalizado con 20% DEM sin PDC y el PEBD funcionalizado con 20% DEM 2% PDC.....	78
<b>Figura 27:</b> Variación del grado de funcionalización con el tiempo de exposición y la concentración de PDC, de un PEBD funcionalizado con 20% DEM utilizando ultrasonido como iniciador.....	79
<b>Figura 28:</b> Variación del GF con el porcentaje en peso de PDC para un PEBD con 20% DEM a un tiempo de 30 minutos.....	80
<b>Figura 29:</b> Variación del GF con el tiempo de reacción para un PEBD con 20% DEM a una concentración de 2% PDC.....	81
<b>Figura 30:</b> Efecto del tiempo de reacción sobre el peso molecular para el PEBD funcionalizado con 20%DEM.....	83
<b>Figura 31:</b> Grado de funcionalización versus concentración de DEM para una dosis de 50 kGy, en aire y en nitrógeno.....	95
<b>Figura 32:</b> Grado de funcionalización versus concentración de DEM para una dosis de 100 kGy, en aire y en nitrógeno.....	95
<b>Figura 33:</b> Grado de funcionalización versus dosis de irradiación para una concentración de 10% DEM, en aire y en nitrógeno.....	96
<b>Figura 34:</b> Grado de funcionalización versus dosis de irradiación para una concentración de 15% DEM, en aire y en nitrógeno.....	96

<b>Figura 35:</b> Grado de funcionalización versus dosis de irradiación para una concentración de 30% DEM, en aire y en nitrógeno.....	97
<b>Figura 36:</b> PEBD funcionalizado a 50 kGy sin contenido de DEM en atmósfera de aire y de nitrógeno.....	97
<b>Figura 37:</b> Efecto de la concentración de DEM sobre el peso molecular de un PEBD funcionalizado a 50 kGy.....	98
<b>Figura 38:</b> Efecto de la dosis de irradiación sobre el peso molecular del PEBD funcionalizado sin DEM, en nitrógeno.....	98
<b>Figura 39:</b> Espectro infrarrojo para tres días de exposición a la radiación ultravioleta de un PEBD con 30% DEM.....	99
<b>Figura 40:</b> Variación del GF con el porcentaje en peso de PDC para un PEBD con 20% DEM a 10 y 20 minutos de reacción.....	100
<b>Figura 41:</b> Variación del GF con el tiempo de reacción para un PEBD con 20% DEM sin PDC presente en la reacción y con 0,2% PDC.....	101
<b>Figura 42:</b> Efecto del tiempo de reacción sobre el peso molecular para el PEBD funcionalizado con 20% DEM, utilizando 2% de PDC.....	101

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Propiedades Físico-Químicas de los compuestos utilizados.....	40
<b>Tabla 2:</b> Cantidad de DEM a utilizar por cada 10g de polietileno.....	42
<b>Tabla 3:</b> Tiempo y potencia empleados para las pruebas usando microondas.....	43
<b>Tabla 4:</b> Concentraciones y atmósferas empleadas para la funcionalización con peróxido.....	44
<b>Tabla 5:</b> Tiempo de reacción y porcentaje de peróxido utilizado para las pruebas de ultrasonido.....	45
<b>Tabla 6:</b> Ciclo de moldeo por compresión a 190°C del PEBD.....	49
<b>Tabla 7:</b> Grado de funcionalización (GF) en porcentaje molar para el PEBD.....	54
<b>Tabla 8:</b> Índice de fluidez (IF) de los PEBD funcionalizados con rayos gamma.....	58
<b>Tabla 9:</b> Valores de los pesos moleculares en número (Mn) y en peso (Mw), y del índice de dispersión (ID) de los polietilenos funcionalizados.....	61
<b>Tabla 10:</b> Valores de los ensayos térmicos de los polietilenos funcionalizados.....	66
<b>Tabla 11:</b> Valores de los GF usando PDC como iniciador para un PEBD con 20% de DEM a las distintas atmósferas estudiadas.....	74
<b>Tabla 12:</b> Índice de fluidez (IF) de los PEBD funcionalizados utilizando peróxido como iniciador.....	75
<b>Tabla 13:</b> Valores de los ensayos térmicos del PEBD funcionalizado con 20% DEM utilizando como iniciador peróxido.....	76
<b>Tabla 14:</b> Pesos moleculares en número (Mn) y en peso (Mw), e índice de dispersión (ID) de los polietilenos funcionalizados empleando ultrasonido y peróxido como iniciador.....	82
<b>Tabla 15:</b> Áreas y relaciones de áreas de los polietilenos funcionalizados.....	94
<b>Tabla 16:</b> Valores de los GF para un PEBD con 20% DEM utilizando ultrasonido como iniciador a tres tiempos de reacción y a diferentes dosis de PDC.....	100

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>°C</b>	Grados Centígrados
<b>4VP</b>	4-vinilpiridina
<b>AA</b>	Ácido Acrílico
<b>AIBN</b>	2,2'-azobis (isobutironitrilo)
<b>cm</b>	Centímetro
<b>cm<sup>3</sup></b>	Centímetro cúbico
<b>DBPH</b>	2,5-dimetil 2,5 di-(t-butil peroxi) hexano
<b>DCB</b>	1,2-Diclorobenceno ó o- Diclorobenceno
<b>DEM</b>	Dietil Maleato
<b>DMAEMA</b>	Dimetilamino etil metacrilato
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>FTIR</b>	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
<b>g</b>	Gramos
<b>GF</b>	Grado de Funcionalización
<b>GPC</b>	Cromatografía de Permeación de Geles
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrógeno
<b>Hf</b>	Entalpía de Fusión
<b>ID</b>	Índice de Dispersión
<b>IF</b>	Índice de Fluidez
<b>IVIC</b>	Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas
<b>kGy</b>	KiloGray
<b>kHz</b>	KiloHertz
<b>LUAZO AP</b>	2,2'-azobis (2-acetoxy-propano)
<b>LUPERSOL 130</b>	2,5-di(t-butil-peroxi)-2,5-dimetil-3-hexeno)
<b>MAH</b>	Anhídrido Maleico
<b>mg</b>	Miligramos
<b>min</b>	Minutos
<b>mm</b>	Milímetros
<b>Mn</b>	Peso Molecular Promedio en Número

<b>Mp</b>	Peso Molecular del Pico
<b>Mv</b>	Peso Molecular Promedio viscosimétrico
<b>Mw</b>	Peso Molecular Promedio en Peso
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>PDC</b>	Peróxido de Dicumilo
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PEAD</b>	Polietileno de Alta Densidad
<b>PEBD</b>	Polietileno de Baja Densidad
<b>PELBD</b>	Polietileno lineal de baja densidad
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PTFE</b>	Polittrafluoretileno
<b>R<sup>•</sup></b>	Macrorradicales
<b>RH</b>	Cadena Polimérica
<b>RO<sub>2</sub><sup>•</sup></b>	Radicales Peróxidos
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>RMN C<sup>13</sup></b>	Resonancia Magnética Nuclear de C <sup>13</sup>
<b>RMN H<sup>1</sup></b>	Resonancia Magnética Nuclear de Protones
<b>SSA</b>	Autonucleación y Recocido por Etapas Sucesivas
<b>Tc</b>	Temperatura de Cristalización
<b>Tf</b>	Temperatura de Fusión
<b>Tg</b>	Temperatura de Transición Vítre
<b>T<sub>m</sub><sup>°</sup></b>	Temperatura de fundido en equilibrio
<b>UCV</b>	Universidad Central de Venezuela
<b>USB</b>	Universidad Simón Bolívar
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>W</b>	Watts



## 1. INTRODUCCIÓN

Las poliolefinas, como el polipropileno (PP) y el polietileno (PE), tienen una gran importancia en el mercado internacional de los polímeros gracias a su bajo costo, buen manejo y un amplio rango de propiedades físico-químicas. Sin embargo, las poliolefinas no modificadas tienen dificultades para adherirse o formar mezclas con otros polímeros debido a la falta de polaridad en su estructura.

La alteración química de las poliolefinas, en especial la del polietileno (PE) y la del polipropileno (PP), a través de la inserción de grupos funcionales como el dietil maleato (DEM), el anhídrido maléico (MAH), dimetilamino etil metacrilato (DMAEMA), etc., permitiría mejorar la miscibilidad de las mezclas de poliolefinas con polímeros polares debido a la presencia del grupo carbonilo ( $C=O$ ), así como ampliar las aplicaciones de estos compuestos en el mercado internacional.

La inserción de grupos funcionales o funcionalización vía radicales libres ha sido empleada para conferir cierta polaridad a la cadena principal del polímero, y se ha efectuado a través de varias vías. La funcionalización en fundido a través de extrusión reactiva, y la funcionalización en solución. En fundido se elimina el costo de la separación del solvente, pero la reacción presenta varios inconvenientes, ya que la funcionalización compite directamente con otras reacciones colaterales que se pueden generar. En cambio, la funcionalización en solución tiene la ventaja de suministrar un medio homogéneo para facilitar la distribución uniforme de los injertos en las cadenas poliolefinicas y además el uso de disolventes mejora el control de las variables y la reactividad entre el polímero y los demás componentes del sistema.

La iniciación de la reacción de funcionalización generalmente se realiza a través de la descomposición térmica de compuestos orgánicos llamados iniciadores, como los peróxidos y los compuestos tipo azo, pero recientemente se han utilizado mecanismos de iniciación por medio de reacciones radioquímicas y fotoquímicas, como la irradiación

gamma, la radiación ultravioleta, microondas y ultrasonido, los cuales son usados como medio iniciador y formador de radicales libres.

En este trabajo se realizará la funcionalización en solución de un polietileno de baja densidad (PEBD) con dietil maleato (DEM) utilizando diferentes tipos de iniciadores (irradiación gamma, radiación ultravioleta, microondas, peróxido y ultrasonido), en el Laboratorio de Polímeros del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) con la colaboración de INTEVEP, USB Y UCV. La reacción de funcionalización se hará en decalina, utilizando dietil maleato (DEM) como agente funcionalizante y la iniciación de la reacción se llevará a cabo utilizando irradiación gamma proveniente de una fuente de cobalto-60, radiación ultravioleta en un reactor de cámara fotoquímica, microondas utilizando un horno microondas doméstico, peróxido usando peróxido de dicumilo y ultrasonido con un procesador ultrasónico. La caracterización del polímero se realizará evaluando el grado de funcionalización, el índice de fluidez y las propiedades térmicas.

La finalidad de este proyecto es el de mejorar las propiedades adherentes y de miscibilidad del polímero para la elaboración de polimezclas, así como comparar el efecto del tipo de iniciador sobre el polímero.

## **2. OBJETIVOS**

Los objetivos considerados para realizar este trabajo son los siguientes:

### **2.1 General**

- Estudiar el efecto de variar el tipo de iniciación en la funcionalización de un polietileno de baja densidad (PEBD) en una solución de decalina con dietil maleato (DEM).

### **2.2 Específicos**

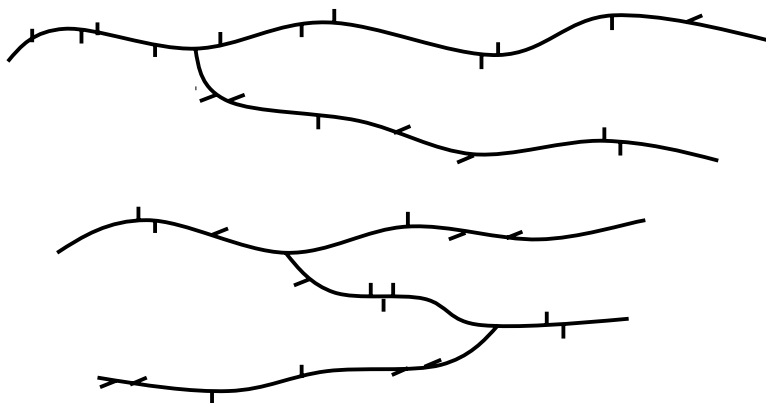
- Funcionalizar el PEBD con distintas concentraciones de DEM, en una solución de decalina.
- Funcionalizar el PEBD con DEM en solución, utilizando irradiación gamma cobalto-60 como iniciador, en atmósfera de nitrógeno y de aire, variando la dosis total.
- Funcionalizar el PEBD con DEM en solución, utilizando rayos ultravioleta como iniciador, en atmósfera de aire, variando el tiempo de exposición.
- Funcionalizar el PEBD con DEM en solución, utilizando microondas como iniciador, en atmósfera de aire, variando la potencia y el tiempo de exposición.
- Funcionalizar el PEBD con DEM en solución, utilizando peróxido como iniciador, en atmósfera de nitrógeno y aire.
- Funcionalizar el PEBD con DEM en solución, utilizando ultrasonido con y sin peróxido como iniciador, en atmósfera de aire, variando el tiempo de exposición.

- Determinación del grado de funcionalización (GF) del PEBD funcionalizado, usando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN).
- Estudiar el comportamiento reológico del PEBD funcionalizado a través de la medición del índice de fluidez (IF) del material.
- Estudiar el efecto de la funcionalización del PEBD sobre sus propiedades térmicas por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Estudiar el efecto de la funcionalización del PEBD sobre los pesos moleculares promedios, mediante cromatografía de permeación de geles (GPC).

### 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ¿Qué es el PEBD?

Una molécula de polietileno está compuesta por una larga cadena de carbonos con dos átomos de hidrógeno unidos a éstos. El Polietileno de Baja Densidad (PEBD) es un polímero de cadena ramificada, que se obtiene por polimerización del etileno a altas presiones (aproximadamente 1200 atm y 200° C) con oxígeno o catalizador de peróxido y por mecanismo de radicales libres. Las ramificaciones primarias consisten de grupos etil y butil con algunas ramificaciones de cadenas largas. Una representación simplificada de la estructura del PEBD se muestra en la figura 1. Debido a la naturaleza de las altas presiones del proceso de polimerización, las ramificaciones de etil y butil quedan agrupadas y separadas por largas cadenas sin ramificaciones [Peacock, 2000].



**Figura 1:** Representación esquemática del PEBD [Peacock, 2000].

Las resinas de PEBD típicamente tienen densidades aproximadas entre 0,90-0,94 g/cm<sup>3</sup>. Es un sólido más o menos flexible, según el grosor, liviano y buen aislante eléctrico. Las resinas de polietileno no poseen sabor u olor a menos que sean químicamente alterados por degradación ó algún otro proceso. Las resinas de PEBD muestran deformaciones sustanciales cuando se somete carga en tracción [Peacock, 2000].

Las numerosas ramificaciones encontradas en el PEBD reducen su grado de cristalización, por debajo de los Polietilenos de Alta Densidad (PEAD), resultando en un producto con un menor punto de fusión. Dichas ramificaciones confieren características de procesamiento convenientes y favorecen el proceso de soplado. Se trata de un material plástico que por sus características y bajo costo se utiliza mucho en envasado, revestimiento de cables y en la fabricación de tuberías. Otros usos incluyen pañales, empaques, cobertores de terrenos, etc. Los PEBD pueden ser revestidos sobre cartón para crear impermeables y compuestos aislantes muy usados en envases de jugos de frutas y cartones de leche. La inyección y el soplado de moldes detallados hacen que esta resina sea flexible y razonablemente rígida, usándola para hacer botellas y contenedores para almacenar comidas [Peacock, 2000].

### **3.2 Funcionalización de poliolefinas**

La funcionalización de un polímero consiste en la introducción de grupos funcionales en su cadena en la forma de una ramificación corta, como integrante de la cadena principal o como grupo terminal. La naturaleza de ese grupo debe ser tal que pueda permitir al polímero funcionalizado interactuar con polímeros que contengan grupos similares al grupo injertado. Un requisito básico para que ocurra la funcionalización en poliolefinas, es que la misma tenga sitios factibles de ser funcionalizados [ Xanthos, 1991; Xanthos y Dagli, 1992; Rojas et al., 1994].

Las poliolefinas representan uno de los principales termoplásticos comerciales debido a su interés industrial, buen manejo, bajo costo y amplio rango de propiedades físico-químicas. Sin embargo, las poliolefinas no modificadas son escasamente miscibles con otros polímeros y la incompatibilidad ha sido evidenciada incluso entre diferentes tipos de poliolefinas debido a su distinto peso molecular y ramificaciones. Como el polipropileno y el polietileno son altamente inmiscibles, las mezclas entre ellos resultan con pobre adhesión entre sus fases, morfología desigual y como consecuencia pobres propiedades mecánicas [Aglietto et al., 1992; Catelli et al., 2000].

La introducción de grupos funcionales en la cadena polimérica o como sustituyentes de la misma, mejora las propiedades del polímero, favoreciendo la adherencia con otros materiales, lo cual facilita la producción de polimezclas. Estos grupos proveen sitios específicos de interacción, como por ejemplo, puentes de hidrógenos, enlaces covalentes e interacciones iónicas [Liu et al., 1990]. Las poliolefinas funcionalizadas son utilizadas frecuentemente como compatibilizantes en mezclas de poliolefinas, ya que promueven la adhesión entre ellas.

En el proceso de funcionalización intervienen el polímero a funcionalizar, el monómero insaturado o agente funcionalizante, el cual se incorporara en la cadena del polímero y los radicales libres, que se encargan de la iniciación de la reacción por medio de la sustracción de un átomo de hidrógeno de la cadena principal del polímero. Las reacciones de funcionalización se pueden llevar a cabo en solución o en fundido. En solución, hay un desarrollo químicamente homogéneo ya que los reactantes son más fáciles de mezclar, y en fundido, por extrusión reactiva, se obtiene un menor costo ya que el proceso es más corto y se evita el gasto de recuperación de los solventes [Rosales et al., 1998; Simmons y Baker, 1989]. Sin embargo, trabajar en fundido presenta ciertos inconvenientes, ya que las reacciones químicas involucradas pueden ser extremadamente complejas, debido a la naturaleza no homogénea del medio de reacción y a su elevada viscosidad, así como la presencia de aire y el uso de condiciones críticas de exposición al calor requeridas para mantener al polímero fundido durante todo el proceso [Perera, 1999]. Como producto de esto último, la reacción de funcionalización va acompañada de reacciones secundarias o colaterales que pueden incluir, entre otras, formación de ramificaciones largas, entrecruzamientos del polímero, escisión de cadenas y homopolimerización del monómero funcionalizante.

### **3.3 Procesos empleados en las reacciones de funcionalización**

#### ***3.3.1 Funcionalización en masa***

Es un proceso que se lleva a cabo en reactores de vidrio convencionales pero sin ningún disolvente de la poliolefina. Entre los trabajos realizados hay que destacar los sistemas estudiados por Aglietto et al. (1990), los cuales reportan que al agregar al PE fundido la mezcla DEM/Peróxido de Dicumilo (PDC) (que se encuentra a menor temperatura), se produce un endurecimiento de la mezcla polimérica, con lo cual decrece la eficiencia de la funcionalización. Ellos concluyen que factores como la velocidad de agitación, el intercambio de calor, la movilidad y la difusión de las cadenas, afectan el proceso considerablemente y pueden ser mejorados utilizando mezcladores metálicos industriales en lugar de reactores de vidrio convencionales.

#### ***3.3.2 Funcionalización en extrusora***

Cuando el proceso de funcionalización se lleva a cabo en una extrusora, la reacción se denomina Extrusión Reactiva, que significa llevar a cabo un conjunto de reacciones químicas durante la extrusión continua de polímeros y/o de monómeros polimerizables, con cortos tiempos de residencia.

Los primeros trabajos de extrusión reactiva se llevaron a cabo en una extrusora monotornillo [Kowalski, 1989]. Luego se utilizaron las extrusoras de doble tornillo, las cuales son las más usadas para el mezclado reactivo, debido a sus excelentes cualidades de transporte y mezclado del material.

De los trabajos realizados para este proceso vale la pena destacar el realizado por Ganzelved y Janssen. (1992), en una extrusora de doble tornillo contrarrotante, en donde obtuvieron relaciones complejas entre las variables estudiadas y el grado de inserción del anhídrido maléico en el PEAD. Además, se encuentra el trabajo realizado por Rosales et al. (1998), que utilizaron también una extrusora de doble tornillo contrarrotante con diferentes



configuraciones de tornillos y condiciones de extrusión, para funcionalizar polietilenos con grupos funcionales.

### ***3.3.3 Funcionalización en solución***

Autores como Liu et al. (1990), Park et al. (1990), y Michelena et al. (1993) han realizado reacciones de funcionalización en reactores de vidrio convencionales utilizando disolventes de la poliolefina como el o-diclorobenceno (DCB), xileno y tolueno. Este proceso tiene la ventaja de suministrar un medio homogéneo para facilitar la distribución uniforme de los injertos en las cadenas poliolefínicas y además el uso de disolventes mejora el control de las variables y la reactividad entre el polímero y los demás componentes del sistema.

Sin embargo, los polímeros semicristalinos como el PE y el PP son relativamente difíciles de disolver y requieren temperaturas elevadas por largos períodos de tiempo. De aquí que las concentraciones de polímero estén generalmente limitadas a menos del 5% en peso debido a la alta viscosidad que presenta la disolución. La selección del disolvente se ha encontrado que influye en la eficiencia de la funcionalización [Liu et al., 1990].

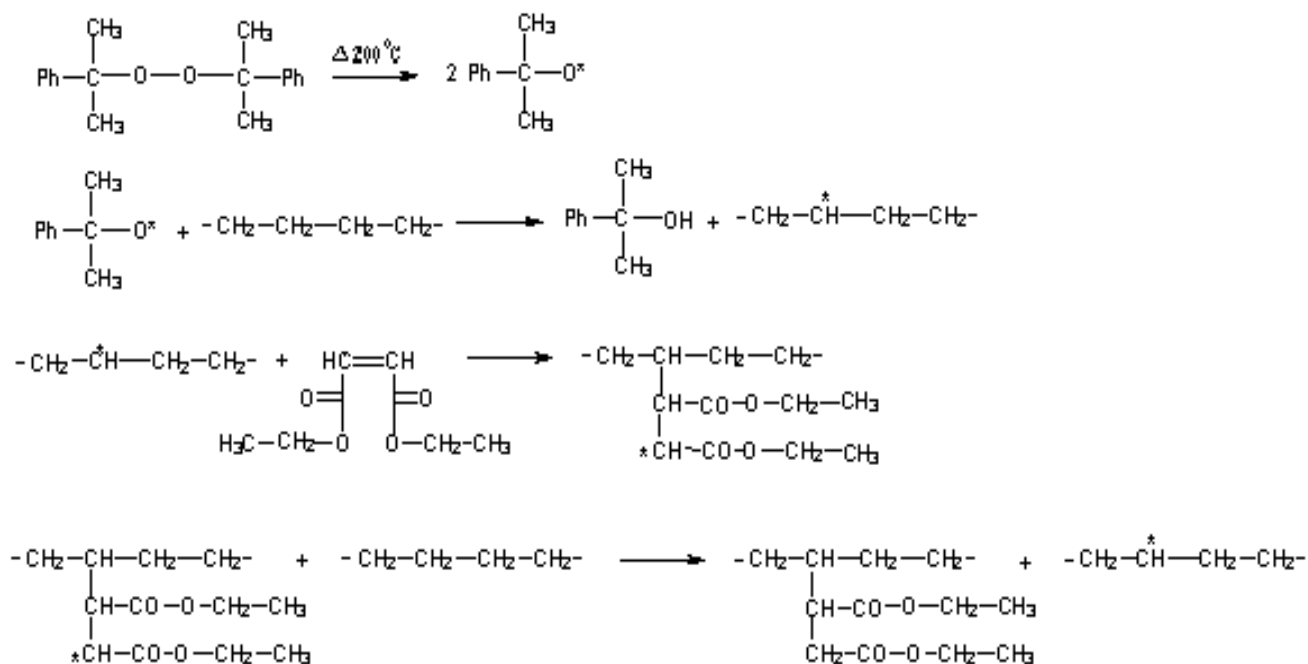
### **3.4 Agentes funcionalizantes**

Los agentes funcionalizantes son monómeros que se incorporan en una matriz polimérica con el propósito de insertar algún grupo funcional que el polímero no contenga, para así otorgarle ciertas características específicas, tales como polaridad. Existe un gran número de agentes funcionalizantes, siendo los más utilizados los monómeros insaturados que contengan grupos polares, tales como los acrilatos, anhídridos o maleatos. De los dos últimos compuestos están el dietil maleato (DEM) y el anhídrido maléico (MAH) como los monómeros más usados en funcionalizaciones de poliolefinas. La reactividad de estos monómeros insaturados dependerá principalmente de su estructura química [Vargas, 2003].

### 3.5 Iniciadores de radicales libres

La forma más conocida y más usada para generar radicales libres en la reacción de funcionalización de poliolefinas es a través de la descomposición térmica de compuestos orgánicos conocidos como iniciadores. Estos compuestos son del tipo azo y del tipo peróxido. Cabe destacar que la funcionalización de polietileno utilizando iniciadores del tipo azo no es muy efectiva (como el 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) y el 2,2'-azobis(2-acetoxy-propano) (LUAZO AP)), ya que los mismos no son buenos abstractores de hidrógeno, lo cual hace que se dificulte la generación de sitios activos en el polietileno. Además, estos iniciadores son susceptibles a las reacciones tipo "jaula", lo cual se enfatiza con el medio altamente viscoso. Por su parte, los iniciadores del tipo peróxido (como el 2,5-di(t-butil-peroxi)-2,5-dimetil-3-hexeno) (LUPERSOL 130)) son más eficientes debido a su alta capacidad de abstraer hidrógenos a las condiciones de procesamiento de los experimentos, [Simmons y Baker, 1989].

Existen otros iniciadores tipo peróxido que son los más utilizados en los procesos de funcionalización de poliolefinas. Uno de ellos es el peróxido de dicumilo (PDC), en donde los radicales generados por la descomposición térmica abstraen un átomo de hidrógeno del polímero. Estos macroradicales una vez formados, reaccionan rápidamente con el monómero funcional insaturado (DEM), y causa los enlaces en la cadena principal de la macromolécula, como se observa en la figura 2 [Aglietto et al., 1990]. Esta no es la única reacción que puede ocurrir, porque el entrecruzamiento o reacciones de acoplamiento entre macroradicales pueden tomar lugar, además de la degradación irreversible del polímero.



**Figura 2:** Mecanismo de funcionalización del PE con DEM como agente funcionalizante y PDC como iniciador [Aglietto et al., 1990].

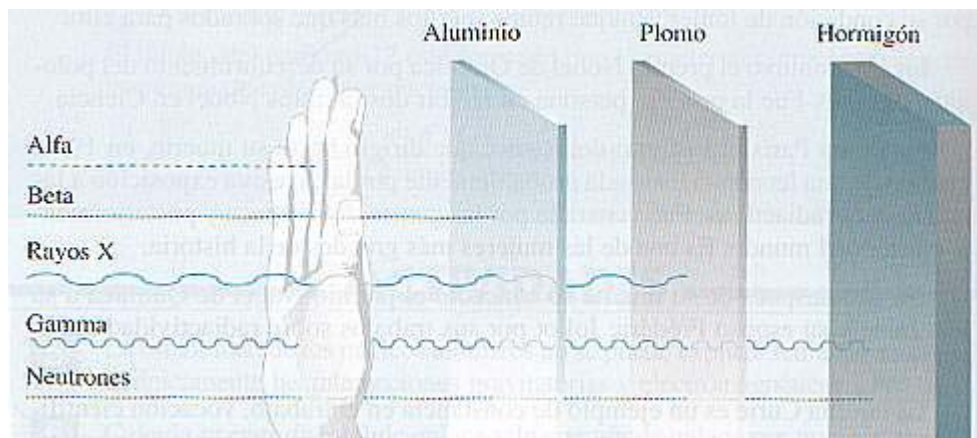
Otro iniciador tipo peróxido es el 2,5-dimetil 2,5 di-(t-butil peroxi) hexano (DBPH), en donde el ataque de los radicales formados por la descomposición térmica del DBPH ocurre más en los carbonos secundarios de las cadenas de PE que en los carbonos terciarios [Marquez et al., 1999]. A pesar de que los carbonos terciarios son más reactivos que los secundarios, el DEM se injerta en los carbonos secundarios, debido a factores probabilísticos o impedimento estérico, que puede ser producido por el tamaño de la molécula de DEM, pero sobre todo a la mayor cantidad de carbonos secundarios presentes en la cadena [Perera, 1999].

### 3.5.1 Radiación

Otro método de iniciación empleado, es el de iniciación fotoquímica o radioquímica, en el cual el mecanismo de reacción puede ser inducido por algún tipo de irradiación, como por ejemplo una fuente de rayos gamma [Bucio et al., 2001]. La radiación es el método más promisorio para la funcionalización debido a que su penetración

en la matriz del polímero no sólo es en la superficie sino en todo el polímero, dependiendo de la naturaleza del agente funcionalizante a usar [El-Sawy, Naeem, 2004].

Se conoce como radiación a la energía que se propaga en forma de onda a través del espacio. Dentro del concepto de radiación se incluye tanto la luz visible como las ondas de radio y televisión, lo que se conoce como “radiaciones no ionizantes” y desde la luz ultravioleta a los rayos X o la energía fotónica “radiaciones ionizantes”. Las radiaciones ionizantes pueden tener naturaleza corpuscular (chorro de partículas) o electromagnética (ondulatoria), lo que supone una notable diversidad de propiedades (velocidad de propagación, masa, etc.), que les confiere muy distintas posibilidades de aplicación, así como diferente peligrosidad potencial. Las radiaciones más utilizadas son las siguientes (figura 3):



**Figura 3:** Tipos de radiación.

**Radiación alfa:** son partículas pesadas integradas por dos protones y dos neutrones emitidas por la desintegración de átomos de elementos pesados (uranio, radio, radón, plutonio, etc.). Debido a su masa no puede recorrer más que un par de centímetros en el aire, y no puede atravesar una hoja de papel, ni la epidermis.

**Radiación beta:** está compuesta por partículas de masa similar a las de los electrones, lo que le confiere un mayor poder de penetración. No obstante, la radiación beta

cesa en algunos metros de aire o unos centímetros de agua, y es detenida por una lámina de aluminio, el cristal de una ventana, una prenda de ropa o el tejido subcutáneo.

**Radiación gamma:** es de carácter electromagnético, muy energética, y con un poder de penetración considerable. En el aire llega muy lejos, y para detenerla se hace preciso utilizar barreras de materiales densos, como el plomo o el hormigón. Desde el momento en el que la radiación gamma entra en una sustancia, su intensidad empieza a disminuir debido a que en su camino va chocando con distintos átomos.

**Radiación X:** es parecida a la gamma, pero se produce artificialmente en un tubo de vacío a partir de un material que no tiene radiactividad propia, por lo que su activación y desactivación tiene un control fácil e inmediato.

**Radiación de neutrones:** es la generada durante la reacción nuclear. Los neutrones tienen mayor capacidad de penetración que los rayos gamma, y sólo puede detenerlos una gruesa barrera de hormigón, agua o parafina.

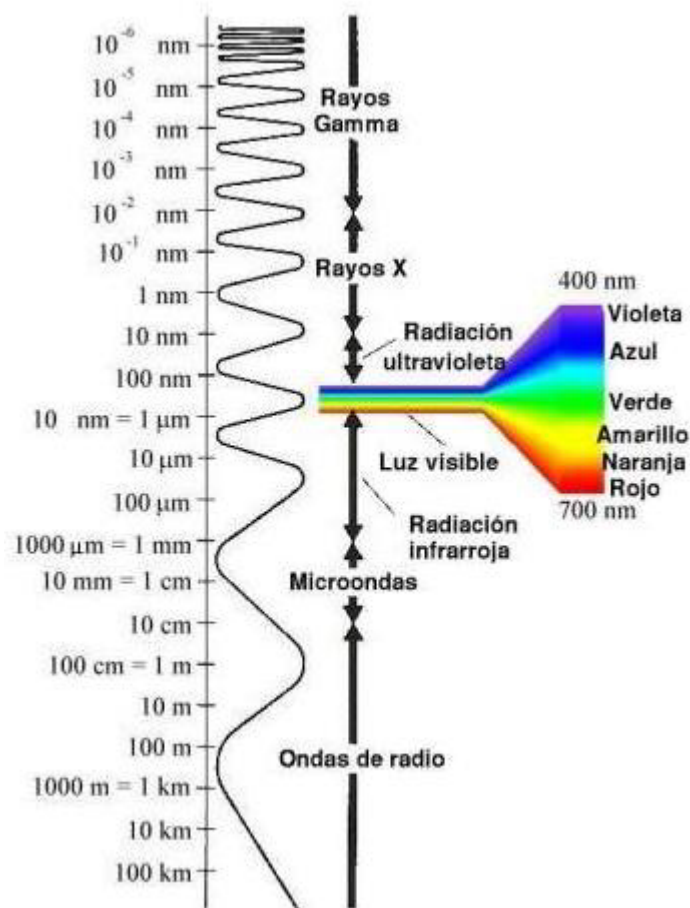
#### *3.5.1.1 Radiación gamma*

La funcionalización radioquímica inducida por la irradiación gamma es usada para modificar la energía superficial de algunos polímeros como las poliolefinas, con la finalidad de incrementar su adhesión con otros materiales polares. El tipo de polietileno, su morfología, las dosis de radiación absorbida, y las condiciones en las cuales la irradiación ocurre (temperatura, presencia de oxígeno) influyen en el proceso de funcionalización [Vilaplana et al., 2004].

La funcionalización en polímeros inducida por irradiación gamma se lleva a cabo por los siguientes métodos: funcionalización por radiación directa de un monómero vinil sobre un polímero, funcionalización por radiación del polímero en presencia de grupos peróxidos, funcionalización iniciada por radicales atrapados, y por inter-entrecruzamientos de dos polímeros diferentes.

### 3.5.1.2 Radiación ultravioleta

Es una radiación electromagnética cuyas longitudes de onda van aproximadamente desde los 400 nanómetros (nm), el límite de la luz violeta, hasta los 15 nm, donde empiezan los rayos X (figura 4). La radiación ultravioleta puede producirse artificialmente mediante lámparas de arco y la de origen natural proviene principalmente del Sol. La radiación ultravioleta con longitudes de onda inferiores a 300 nm se emplea para esterilizar superficies porque elimina a las bacterias y los virus.



**Figura 4:** Espectro de la radiación.

La radiación ultravioleta menor de 360 nm, posee alta energía e interfiere con los enlaces moleculares provocando cambios en las moléculas. Especialmente las de menos de 300 nm pueden alterar moléculas muy importantes para la vida como el ADN, y

provocarían daños irreparables si no fuera porque son absorbidas por la parte alta de la atmósfera, especialmente por la capa de ozono. Altas dosis de estas radiaciones ultravioletas pueden perjudicar la salud de las personas, alterar el equilibrio de los ecosistemas y acelerar la degradación de los plásticos.

Los científicos clasifican la radiación ultravioleta en tres tipos o bandas: UVA, UVB y UVC. Los rayos ultravioleta A (UVA) están compuestos de longitudes de onda de 320 a 400 nm. La longitud de onda de los rayos ultravioleta B (UVB) oscila entre 280 y 320 nm. La longitud de onda de los rayos ultravioleta C (UVC) oscila entre 100 y 280 nm.

La radiación ultravioleta es considerada un medio de iniciación seguro, debido al bajo impacto que tiene sobre las propiedades originales del polímero gracias a la naturaleza de la fuente de radiación [Khan, 2004].

### *3.5.1.3 Microondas*

Son ondas electromagnéticas de la misma naturaleza que las ondas de radio, luz visible o rayos X. Lo que diferencia a cada una de las ondas del espectro electromagnético es su frecuencia (o de forma equivalente su longitud de onda), como se puede observar en la figura 4. Tienen la propiedad de excitar la molécula de agua, por consiguiente se utilizan en los hornos de microondas para calentar alimentos que contengan este líquido.

Las microondas están situadas entre los rayos infrarrojos (cuya frecuencia es mayor) y las ondas de radio convencionales. Su longitud de onda va aproximadamente desde 1 mm hasta 30 cm. Las microondas se generan con tubos de electrones especiales como el klistrón o el magnetrón, que incorporan resonadores para controlar la frecuencia, o con osciladores o dispositivos de estado sólido especiales.

La energía de las microondas está siendo investigada como un método para procesar resinas, como los epóxidos, poliésteres, etc., debido a las ventajas que presenta como un menor tiempo de procesamiento, mejora la utilización de la energía y disminuye la potencia en la temperatura de procesamiento.

### **3.5.2 Ultrasonido**

Es una vibración acústica cuya frecuencia está por encima del límite perceptible por el oído humano (aproximadamente 18 kHz). Los ultrasonidos son utilizados tanto en aplicaciones industriales (medición de distancias, caracterización interna de materiales, etc.), como en medicina (ecografía, fisioterapia, etc.).

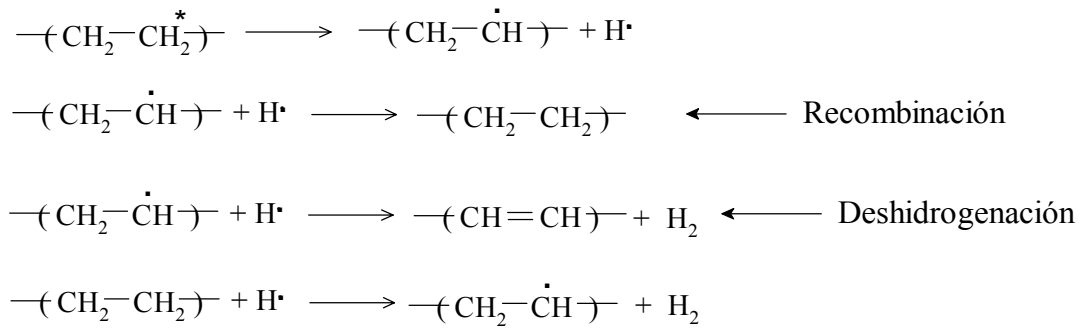
En polímeros, el ultrasonido ha sido usado para diferentes procesos tales como, la polimerización de monómeros, control del peso molecular, y recientemente para la síntesis de copolímeros funcionalizados y en bloque. El particular interés en el proceso de ultrasonido se debe a que es una técnica importante para generar macroradicales casi a temperatura ambiente y con un peso molecular homogéneo [Gonzalez et al., 1998].

### **3.6 Efectos de la radiación**

El efecto de la radiación trae como consecuencia que los materiales poliméricos sean modificados en su estructura molecular. La resistencia a la radiación dependerá principalmente de la estructura macromolecular del polímero, la presencia de aditivos en éste, y de las condiciones de exposición, presentándose grandes cambios en el comportamiento degradativo de los polímeros cuando se realiza la radiación en presencia de oxígeno [Parkinson, 1987].

En el caso de los polímeros, la formación de radicales libres involucra la obtención de un fragmento pequeño de radical (átomo de hidrógeno para el caso del polietileno). Este pequeño radical posee una gran movilidad y una pequeña parte de estos radicales se destruyen por recombinación o por deshidrogenación y la otra parte logra escapar del efecto “jaula”, produciéndose así otro tipo de reacción, en la cual ocurre la abstracción de un átomo de hidrógeno, dando lugar a la formación de un producto estable de bajo peso molecular ( $H_2$ ) y de un segundo producto llamado macroradical (figura 5) [Parkinson, 1987].





**Figura 5:** Formación del macroradical de un polietileno [Parkinson, 1987].

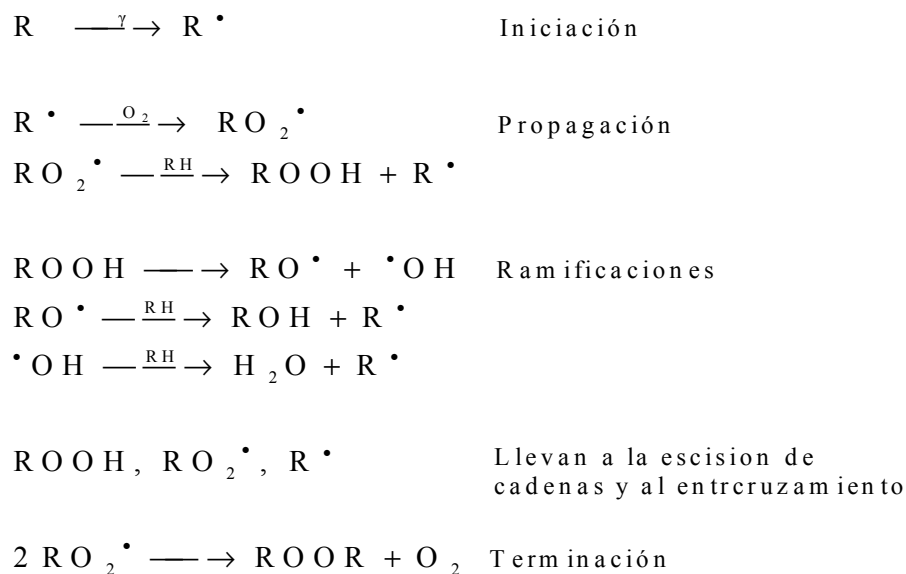
### 3.7 Reacciones colaterales en la funcionalización

Las reacciones colaterales pueden ocurrir durante el proceso de reacción del polímero con el agente funcionalizante, siendo las más comunes el entrecruzamiento y la escisión de las cadenas del polímero. El entrecruzamiento y/o escisión de cadenas de un polímero en presencia de radicales libres generados por la descomposición del peróxido, es el resultado de la abstracción de hidrógenos, los cuales forman sitios activos en el polímero. Los macroradicales también sufren entrecruzamientos mediante la unión o ruptura como resultado de la desproporción. El curso de la reacción lo determina la estructura del polímero. Por eso, en el PE se producen principalmente reacciones de entrecruzamiento mientras que en el PP está presente la escisión de cadenas [Gaylord et al., 1989]

La funcionalización de un PEAD con MAH presenta un alto grado de entrecruzamiento o escisión de cadenas, debido a la alta reactividad del MAH [Gaylord et al, 1989]; por el contrario, en el caso de funcionalizaciones con dietil maleato (DEM) estas reacciones de competencia entre la funcionalización y la homopolimerización pocas veces se presentan debido a la baja reactividad de esta molécula [Walling et al., 1951].

El mecanismo de degradación de un polímero inducido por irradiación en presencia de aire es similar a las reacciones de degradación que ocurren en otros medios con elevadas temperaturas, como los rayos UV, etc. En este proceso, el oxígeno reacciona con los

radicales libres generados en la irradiación. En la figura 6 se ve el mecanismo completo de degradación oxidativa para un sistema donde se involucran los macrorradicales del polímero ( $R\cdot$ ), los radicales peróxidos ( $RO_2\cdot$ ) y la cadena polimérica (RH) [Parkinson, 1987]; [Hassan et al., 1992].



**Figura 6:** Reacción de degradación por oxidación de un polímero [Parkinson, 1987].

La presencia del oxígeno puede ser determinante en el proceso de irradiación, ya que se ha reportado en estudios anteriores que el PP irradiado al vacío presenta entrecruzamiento, mientras que si es sometido a rayos Gamma en presencia de oxígeno, ocurre una rápida degradación evidenciada por la escisión de cadenas. De igual forma, el PE se puede transformar en un material insoluble y entrecruzado cuando es sometido a irradiación en presencia de oxígeno [Parkinson, 1987].

### 3.8 Caracterización del PEBD funcionalizado

Existen diversas técnicas utilizadas en la caracterización de los polímeros, con el objetivo de conocer su estructura molecular, sus propiedades térmicas y sus propiedades

reológicas para saber cuál va a ser su aplicación final. A continuación se presentan esas técnicas.

### ***3.8.1 Propiedades físico-químicas***

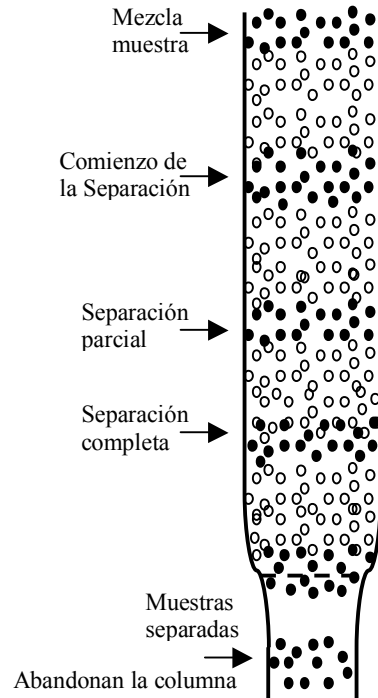
Las propiedades físico-químicas de los polímeros dependen sustancialmente de su peso molecular, por lo que la determinación de los pesos moleculares promedios, así como de su curva de calibración es importante a la hora de establecer relaciones entre las propiedades y el desempeño del material. Cuando se producen modificaciones a lo largo de la extensión de la cadena polimérica, ya sean inducidas o inherentes al proceso, como es el caso de las reacciones de entrecruzamiento, escisión de cadenas o inserción de otros monómeros, se producen cambios en la estructura del polímero y por ende se producen cambios en su peso molecular. Una de las técnicas que permite la cuantificación y el análisis de estos cambios es la Cromatografía de Permeación de Geles, que se estudia a continuación.

#### **3.8.1.1 Cromatografía de permeación de geles**

Esta técnica consiste en la separación selectiva de las cadenas de polímeros, en su paso por una columna cromatográfica, en función de su peso molecular y lo relaciona con el índice de refracción de dicha fracción. La separación tiene lugar en una columna cromatográfica llena de pequeñas esferas de un “gel” poroso rígido; el poliestireno altamente reticulado y el vidrio poroso son los materiales de relleno de columna preferidos. Los poros de estos geles son del mismo tamaño que las dimensiones de las moléculas de polímero [Billmeyer, 1978].

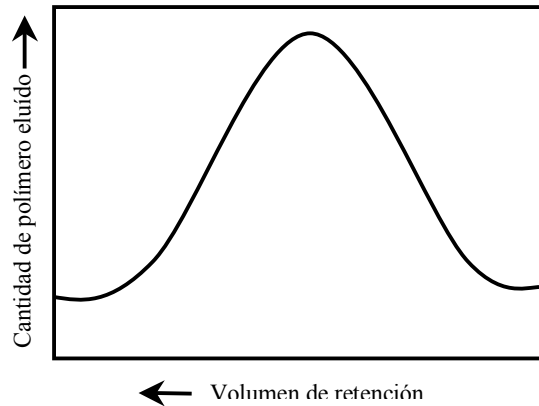
Una muestra de una disolución diluida de polímero se introduce en una corriente de disolvente que fluye a través de la columna. Al fluir las moléculas del polímero disuelto a través de las esferas porosas (figura 7) pueden difundirse por la estructura porosa interna del gel en un grado que depende de su tamaño y de la distribución de tamaños de los poros del gel. Las moléculas más grandes pueden entrar sólo en una pequeña fracción de la

porción interna del gel, o son completamente excluidas; las moléculas de polímero más pequeñas penetran en una fracción mayor en el interior del gel [Billmeyer, 1978].



**Figura 7:** Principio de la separación de moléculas según tamaños por cromatografía de permeabilidad en gel [Billmeyer, 1978].

Una columna o un conjunto de columnas se calibran empíricamente (con geles de distinto tamaño de poros) para que dé una relación de modo que, por medio de ella, una representación de cantidad de soluto frente a volumen de retención (el cromatograma, figura 8), pueda convertirse en una curva de distribución de tamaños moleculares. Si el calibrado se hace en términos de un parámetro de tamaño molecular, puede aplicarse a una gran variedad de polímeros tanto lineales como ramificados [Billmeyer, 1978].



**Figura 8:** Cromatograma típico por permeabilidad en gel [Billmeyer, 1978].

La cromatografía de permeación de geles ha resultado muy valiosa, tanto para el trabajo analítico como para el preparativo, con sistemas que van de pesos moleculares bajos a muy altos. El método puede aplicarse a una gran variedad de disolventes y polímeros, según el tipo de gel utilizado. Con geles de poliestireno pueden medirse polímeros relativamente no polares en disolventes tales como tetrahidrofurano, tolueno, DCB (a altas temperaturas); con tamices de vidrio poroso pueden usarse sistemas más polares que incluyen disolventes acuosos. Una muestra de algunos miligramos basta para el trabajo analítico y la determinación se completa de 2 a 4 horas en los casos típicos [Billmeyer, 1978].

El tamaño de una molécula de polietileno es descrita en términos de su peso molecular. Todas las resinas de polietileno consisten en una mezcla de moléculas con un rango de pesos moleculares. La distribución del tamaño molecular para una resina de polietileno puede ser referida en términos de varios pesos moleculares promedios. La distribución del peso molecular puede ser definida por la relación entre dos pesos moleculares promedios. El ancho y forma de la curva de distribución del peso molecular puede variar enormemente; la gráfica puede presentar múltiples picos, colas, etc.

Las características del peso molecular tienen un profundo efecto sobre las propiedades físicas de las resinas de polietileno, afectando propiedades como la viscosidad,

resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento en ambientes tensoactivos. Para calcular el impacto del peso molecular sobre dichas propiedades, se hace a través de los diferentes pesos moleculares promedios que se presentan a continuación [Peacock, 2000]:

❖ Peso molecular promedio en número ( $\bar{M}_n$ )

El peso molecular promedio en número es calculado de la siguiente forma:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i \cdot N_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i}$$

donde:

Mi: Peso molecular de las cadenas en la fracción i.

Ni: Número de cadenas en la fracción i.

Wi: Peso de las cadenas en la fracción i.

El peso molecular promedio en número es función de todos los pesos moleculares de las especies presentes, pero es mucho más sensible para fracciones de bajos pesos moleculares, las cuales generalmente contienen grandes números de moléculas.

❖ Peso molecular promedio en peso ( $\bar{M}_w$ )

El peso molecular promedio en peso es calculado de la siguiente forma:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 \cdot N_i}{\sum M_i \cdot N_i} = \frac{\sum M_i \cdot W_i}{\sum W_i}$$

Para una resina típica de polietileno, el peso molecular promedio en peso es sensible a la parte central de la distribución del peso molecular, donde la masa de las fracciones es

considerable. Extremos en la distribución del peso molecular, como altos y bajos pesos moleculares, tienen sólo un mínimo efecto sobre el peso molecular promedio en peso.

❖ Peso molecular del pico ( $M_p$ )

El peso molecular del pico es simplemente el máximo de los pesos moleculares en una gráfica convencional de distribución de pesos moleculares. En una curva de distribución normal del peso molecular, el peso molecular del pico se encuentra entre los valores del peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso.

❖ Peso molecular promedio viscosimétrico ( $\bar{M}_v$ )

El peso molecular promedio viscosimétrico depende de la distribución completa del peso molecular de la resina. Para una distribución normal este valor se halla entre el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso y puede ser medido a partir de las viscosidades de una serie de soluciones muy diluidas de polímero.

❖ Extensión de la distribución de los pesos moleculares (polidispersidad)

El valor más usado para describir la extensión de la distribución del peso molecular, es la relación del peso molecular promedio en peso con el peso molecular promedio en número ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ). Valores de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  para resinas comerciales pueden variar desde 2 hasta 25 o más. Cuando es usado conjuntamente con los pesos moleculares promedios, la polidispersidad puede ser usada para predecir diferentes propiedades de la resina, tanto en estado sólido como en estado fundido.

### ***3.8.2 Propiedades reológicas***

La reología es el estudio del comportamiento de los materiales al ser deformados y al fluir bajo la acción de una fuerza o un sistema de fuerzas. Entre sus principales objetivos se encuentran: caracterizar el material a fin de clasificarlo como newtoniano,

pseudoplástico, dilatante, etc.; diseñar equipos para procesar esos materiales a partir de las características principales del mismo. La evaluación reológica puede ser requerida en los siguientes casos: cálculos de los requerimientos energéticos de un proceso de transporte, control de algún proceso, control de calidad, desarrollo de nuevos productos e investigación científica.

### 3.8.2.1 Índice de Fluidez (IF)

El índice de fluidez (IF) es un método que mide la velocidad de extrusión de una resina fundida, a través de un capilar de diámetro y longitud específica bajo condiciones de temperatura, carga y posición del pistón en el barril en un tiempo dado [Norma ASTM D 1238]. El propósito de esta medición es la de proveer un valor que refleje la facilidad de fluir de polímero fundido. El IF de una muestra depende fundamentalmente del peso molecular promedio, pero esta relación es fuertemente influenciada por factores como la distribución de pesos moleculares y el grado de ramificación de las cadenas principales. Como la respuesta de una resina de polietileno fundido a la aplicación de esfuerzos de corte depende de muchas variables moleculares y la precisión de las condiciones de prueba usadas, el valor del IF es de uso limitado en la comparación de resinas. Es válido hacer comparaciones de valores del IF en resinas producidas en reactores idénticos, usando sistemas catalíticos y condiciones de polimerización similares. En otros casos, el IF sólo es usado como una guía preliminar en cuanto a la comparación de las características del proceso de resinas diferentes [Peacock, 2000].

La determinación del IF es muy sensible a un número de variables que reducen su precisión. Estos factores incluyen el control de la temperatura; el desgaste de la boquilla, del barril y del pistón, y las inconsistencias del operador. La información de la norma ASTM D 1238 indica un coeficiente de variación dentro del mismo laboratorio de 1.7-5.6%, con un coeficiente de variación inter laboratorio de 5-16%. En general, los coeficientes de variación aumentan con bajos y altos valores de IF [Peacock, 2000].



El IF es una medida inversa de la viscosidad y éste dependerá de variables como el peso molecular, la estructura molecular del polímero, el tipo de interacciones presentes en el sistema, la distribución de pesos moleculares, las ramificaciones, y las propiedades reológicas del material [Vargas, 2003].

### ***3.8.3 Propiedades térmicas***

La estructura, forma, composición, movilidad de las moléculas, segmentos de moléculas y la presencia de partículas en los polímeros, afectan sus propiedades térmicas, tales como la temperatura de fusión ( $T_f$ ), la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de cristalización ( $T_c$ ). De igual forma, observando las propiedades térmicas se puede llegar a conclusiones respecto a la estructura y comportamiento de los polímeros. Por otra parte, la determinación de la temperatura inicial de descomposición y la energía de activación permite analizar la estabilidad del material obtenido.

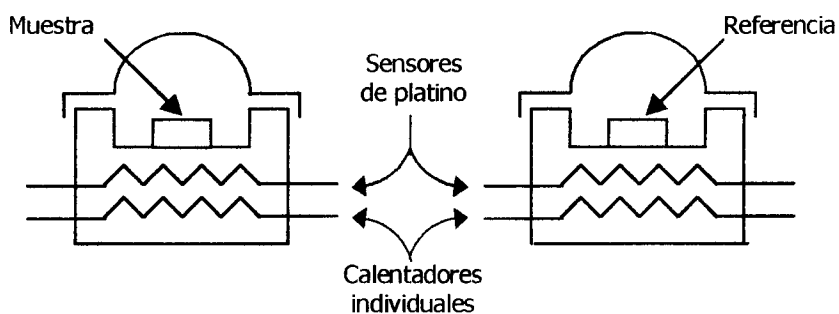
Para evaluar las propiedades térmicas del PEBD funcionalizado se puede utilizar la técnica conocida como calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual se presenta a continuación.

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

La determinación de las propiedades térmicas de un material se puede efectuar mediante diversas técnicas de análisis térmico. Una de éstas es el DSC, la cual mide la diferencia de energía requerida para mantener la muestra polimérica y una muestra referencia a la misma temperatura, cuando ambas están sometidas a un programa de variación de temperatura controlado. La razón por la cual se miden diferencias energéticas se basa en el hecho de que prácticamente todos los procesos químicos y físicos involucran cambios en la entalpía o calor específico [Flynn, 1987]. También se puede determinar directamente el grado de cristalinidad de los polímeros e indirectamente permite evaluar la presencia de irregularidades o alteraciones en la cadena polimérica tales como escisiones de

cadenas, entrecruzamiento y degradación oxidativa que se pueden presentar en la estructura modificada de polímeros irradiados [Zaharescu et al., 1998].

En la figura 9, se presenta en forma esquemática, la parte principal de un calorímetro diferencial de barrido [Dodd y Tonge, 1987]. El instrumento consta de una cámara porta muestra donde se colocan las cápsulas (tanto la vacía como la que contiene muestra); cada una de éstas son colocadas en un micro-horno, donde ocurren los cambios de temperatura y la variación del flujo de calor, los cuales son registrados con precisión por el equipo.



**Figura 9:** Esquema general de un calorímetro diferencial de barrido (DSC) [Dodd & Tonge, 1987].

### 3.9 Grado de funcionalización (GF)

Está definido como el número de grupos funcionales insertados en una cadena polimérica por cada 100 unidades repetitivas (GF en %molar) o como el peso del monómero funcionalizante por cada 100g de polímero funcionalizado (GF %peso) [Aglietto et al., 1992].

El grado de funcionalización (GF) se puede determinar por:

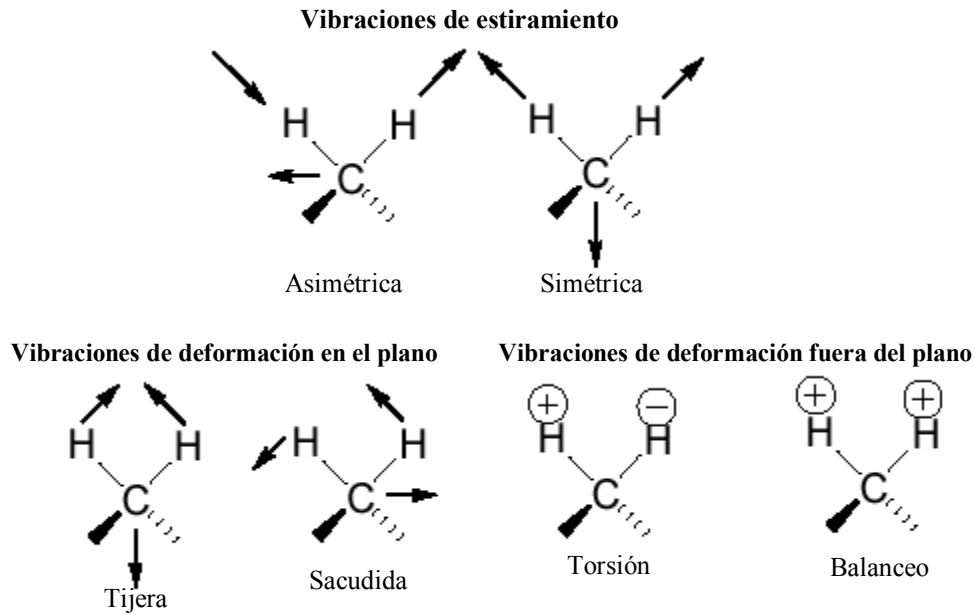
- Titulación.

- Diferencia de Peso.
- Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR).
- Resonancia Magnética Nuclear de  $C^{13}$  (RMN  $C^{13}$ ) o de protones (RMN  $H^1$ ).

En este trabajo se utilizará la Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier y la Resonancia Magnética Nuclear de  $C^{13}$ , debido a la disponibilidad de los equipos.

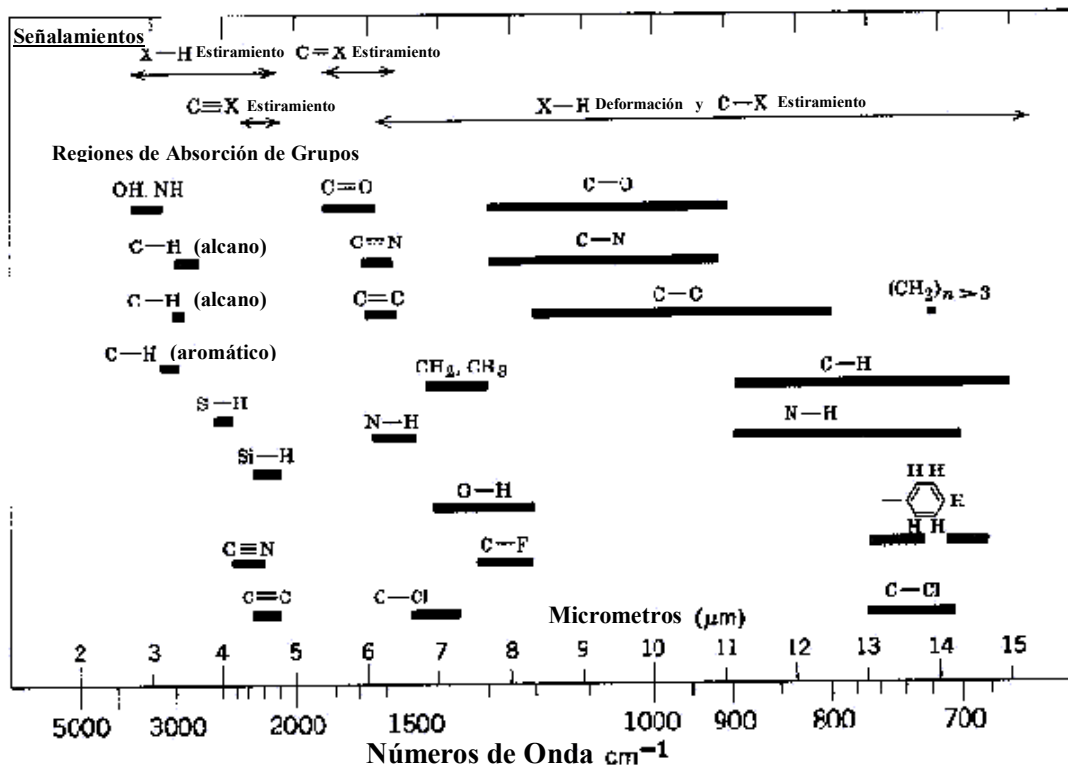
### 3.9.1 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) es una técnica que implica la irradiación de la muestra con un pulso corto e intenso de energía de radiofrecuencia que excita todos los núcleos de la muestra hasta el estado de espín más alto. Los núcleos excitados se relajan después hasta su estado de energía más bajo, y este proceso es el que se registra. Esta técnica analiza las vibraciones moleculares en la región infrarroja normal que se extiende de 4000 a 400  $cm^{-1}$ . La radiación electromagnética en la región de 4000 a 400  $cm^{-1}$  corresponde a la separación entre las energías de los estados de vibración adyacentes en las moléculas orgánicas. La absorción de un fotón de radiación infrarroja excita a la molécula desde el estado vibracional más bajo a uno más alto [Carey, 1999]. Estas vibraciones incluyen el estiramiento, en el cual la distancia entre dos átomos aumenta y disminuye pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace; y la deformación, en la cual la posición de los átomos varía con relación al eje de enlace original. Las vibraciones de estiramiento y deformación que pueden existir dentro de la molécula se ven en la Figura 10 [Dyer, 1965]. Una molécula puede tener un gran número de vibraciones distintas y el espectro de infrarrojo de moléculas diferentes, como la huella dactilar y los copos de nieve, son distintos. La superponibilidad de sus espectros de infrarrojo es una prueba de que dos compuestos son el mismo [Carey, 1999].



**Figura 10:** Vibraciones de un grupo de átomos [Dyer, 1965].

En los polímeros, el espectro de absorción infrarroja es con frecuencia simple, teniendo en cuenta la gran cantidad de átomos implicados. Esta simplicidad de los resultados se obtiene, en primer lugar, por el hecho de que muchas de las vibraciones normales tienen la mayor parte de las veces la misma frecuencia y, como consecuencia, aparecen en el espectro como una única banda de absorción; y en segundo lugar, por la rigurosidad de las reglas de absorción. La figura 11 muestra las longitudes de onda aproximadas de algunas bandas de absorción en el infrarrojo, que corresponden a los grupos funcionales y vibraciones atómicas en los polímeros. El espectro infrarrojo de una muestra puede ser registrado sin tener en cuenta su estado sólido, líquido, gas o disuelto en algún disolvente [Billmeyer, 1978].



**Figura 11:** Bandas de absorción infrarroja de interés en polímeros [Billmeyer, 1978].

La FTIR es usada en la detección de señales débiles, en estudios de muestras a bajas concentraciones (0.5%), estudios de monocapas absorbidas, estudios de espectros infrarrojos de un cristal simple, estudios en soluciones acuosas en la región entre 950 y 1550  $\text{cm}^{-1}$ , análisis vibracionales y en el estudio de la conformación-sensibilidad de las bandas infrarrojas [Peacock, 2000].

### 3.9.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) es un método espectrométrico de análisis no destructivo, que se basa en la absorción de energía en la zona de radiofrecuencia por parte de los núcleos de algunos átomos, cuando éstos se colocan en un campo magnético intenso y de alta homogeneidad [Vargas, 2003]. La aplicación más importante de la espectroscopía de RMN a los polímeros se da en el estudio de las configuraciones de

cadena y microestructura. En estos casos, la RMN es la herramienta más poderosa que se dispone, con la posible excepción de rayos X, para polímeros en los que la cristalinidad está muy desarrollada. La utilidad de la RMN ha sido posible por el desarrollo de técnicas para observación de los llamados espectros de líneas estrechas o espectros de alta resolución [Woodbrey, 1968], en contraste con los espectros de líneas anchas obtenidos. En el trabajo con líneas anchas, la espectroscopia de RMN proporciona un método útil para estudiar los movimientos moleculares en polímeros sólidos, que iguala la utilidad de los métodos de ensayos mecánicos dinámicos más antiguos y los estudios dieléctricos. La RMN tiene la ventaja de que permite el estudio del movimiento y posiciones de los protones, que no son fácilmente detectados por la mayoría de los métodos restantes, y se utiliza con la finalidad de verificar la presencia y cantidad de grupos funcionales injertados [Billmeyer, 1978].

## 4. ANTECEDENTES

A continuación se presentan los antecedentes de mayor relevancia al tema de estudio en el presente trabajo.

### 4.1 Funcionalización de poliolefinas

Liu et al. (1990), investigaron el efecto de la funcionalización de un PEBD con MAH. La reacción de funcionalización se llevó a cabo en una solución de 1,2-Diclorobenceno (DCB) y se encontró que el MAH puede ser injertado en PE a altas temperaturas y en un medio homogéneo; en presencia de aire sin el radical libre como iniciador a temperaturas alrededor de 155°C o en una atmósfera de nitrógeno en presencia de iniciadores. El entrecruzamiento del PE ocurrió en todos los casos estudiados, y era incrementado dramáticamente con la presencia del MAH.

Aglietto et al. (1990), investigaron la funcionalización por extrusión reactiva de poliolefinas con DEM, en el cual reportan la ausencia de entrecruzamientos y/o degradación. En principio ellos plantean que los entrecruzamientos y la degradación de la poliolefina son posibles, pero de su análisis concluyen que la relación de alimentación de PE/DEM/peróxido es la que determina que haya o no entrecruzamientos.

Ganzelved y Janssen (1992), estudiaron la funcionalización de un polietileno de alta densidad (PEAD) con MAH por extrusión reactiva, encontrando que la reacción de funcionalización es muy complicada y se hace muy difícil predecir su comportamiento. También concluyeron que es favorable trabajar con bajos porcentajes del agente funcionalizante (4% p/v), ya que al trabajar con altos porcentajes (10% p/v) la reacción de homopolimerización del monómero compite con la reacción de inserción en el polietileno.

Rosales et al. (1998, 1999), funcionalizaron diferentes polietilenos en extrusión reactiva y caracterizaron los productos obtenidos. Además, proponen una curva de calibración para determinar el grado de funcionalización.

Fatou y Gáscue (2000), investigaron la funcionalización de polietilenos con DEM, en el cual el resultado es interpretado bajo dos puntos de vista: primero, que la cristalinidad decrece con el grado de funcionalización, lo cual parece indicar que la inserción del monómero ocurre al azar en la cadena principal del polímero, y el segundo punto estudia el efecto de las temperaturas de fundido en equilibrio ( $T_m^\circ$ ) indicando que la funcionalización incrementa el número de ramificaciones, pero no necesariamente al azar. Y este último punto clarifica estudios anteriores [Márquez et al., 1999], respecto a la inserción del monómero en carbonos secundarios pero después del consumo de las instauraciones terminales.

#### **4.2 Agentes funcionalizantes**

Rosales et al. (1996), estudiaron la funcionalización de polietilenos lineales de baja densidad (PELBD) con DEM, en solución y por extrusión reactiva o fundido, usando 2 y 20 phr de DEM y con una concentración de iniciador (Interox (I)) de 2 L por cada 100 Kg de polímero, y demostraron que el grado de funcionalización del polímero, tanto en solución o por extrusión reactiva, se ve afectado por el método empleado, y el grado de inserción obtenido en extrusión reactiva era mayor que el obtenido por solución. También encontraron que un incremento en la cantidad de DEM lleva a un aumento en el grado de funcionalización.

Rosales et al. (1998), en otro estudio, encontraron que la funcionalización de PEAD y PELBD con Dietil Maleato (DEM) por medio de extrusión reactiva, el PELBD presenta un mayor grado de funcionalización que el PEAD, debido a que el PELBD presenta una mayor cantidad de hidrógenos terciarios en la cadena principal, que son más fáciles de extraer, creando así más sitios activos donde puede llevarse a cabo la inserción del DEM.

Perera (1999) y Villareal et al. (2002), utilizando la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) y espectroscopía Raman, establecieron que la funcionalización de polietilenos en general con DEM durante la extrusión reactiva, se produce por la inserción del monómero en carbonos secundarios de las poliolefinas. En solución, Rojas et



al. (2002) realizaron un análisis de los productos de la inserción de DEM en Polietilenos lineales y ramificados en una solución de DCB y obtuvieron que la inserción de DEM ocurre en diferentes lugares de la cadena polimérica, viéndose también mayor preferencia por los carbonos secundarios.

Otros tipos de agentes funcionalizantes más reactivos también han sido usados, como el Dimetilamino etil metacrilato (DMAEMA), estudiado por Simmons y Baker (1989), el cual se inserta de manera fácil en estado fundido al PELBD usando un iniciador del tipo peróxido, adicionalmente el polímero es bastante estable térmicamente cuando contiene 3 wt% de DMAEMA.

### **4.3 Iniciadores de radicales libres**

#### ***4.3.1 Radiación gamma***

Miwa et al. (2001), funcionalizaron polipropileno (PP) con estireno. Los radicales del PP (peróxidos) producidos por irradiación gamma (7,2; 12 y 35 kGy) en presencia de aire fueron usados como iniciadores macromoleculares para la inserción, en donde hallaron que un aumento en la dosis de irradiación incrementa el grado de funcionalización, debido a la alta concentración de peróxidos de PP.

Akinay y Tincer (2001), irradiaron politetrafluoretileno (PTFE) bajo condiciones atmosféricas para producir escisiones de cadena y degradación oxidativa extensivas. Después de la irradiación, el PTFE fue funcionalizado con estireno, acetato de vinil y 4-vinilpiridina (4VP) usando directamente técnicas de irradiación a 10, 20, 30 y 40 kGy, en donde altas energías de radiación producen un gran número de sitios activos en la superficie del PTFE, los cuales son usados para la funcionalización de los monómeros vinílicos.

La funcionalización de películas de polietileno y polipropileno con monómeros acrílicos usando radiación gamma fue investigada por Bucio et al. (2001). En ese estudio la reacción de inserción fue llevada a cabo por tres métodos distintos: el primero era la

irradiación directa sobre la película de polietileno contenida en una solución del monómero acrílico en tolueno, a una velocidad de irradiación de 5.4 kGy/h para dosis de irradiación entre 0.7 y 5.4 kGy, encontrando que el grado de funcionalización se incrementaba con el aumento en la concentración de agente funcionalizante hasta en un 90%, ya que después se presenta la homopolimerización del monómero acrílico. Para el caso del PP se irradiaron las muestras a 3.1 y 7.1 kGy/h para dosis entre 2 a 70 kGy. En el segundo proceso se realizó la irradiación utilizando una fase de vapor a una velocidad de 5.4 kGy/h para el PE y a 2.4 kGy/h en el caso del PP entre dosis de 8 y 13 kGy. El último procedimiento se realizó utilizando una pre-irradiación en presencia de aire a 10 kGy/h para dosis de irradiación entre 50 y 250 kGy. Ellos obtuvieron que las poliolefinas funcionalizadas con ésteres poliacrílicos podían ser obtenidas por el primer y segundo método, y que los resultados obtenidos utilizando la pre-irradiación no eran satisfactorios.

Gupta y Anjum (2001), funcionalizaron polietileno con acrilamida utilizando la técnica de pre-irradiación a una velocidad de 0.36 kGy/h, con la finalidad de producir membranas de polietileno-g-poliacrilamida. Ellos concluyeron que por medio de ese método era posible funcionalizar las películas de PE con acrilamida obteniendo inclusive distintos grados de funcionalización.

Estudios realizados muestran que las dosis de irradiación empleadas para generar los radicales libres para la funcionalización de un polímero deben ser relativamente bajas. Vilaplana et al. (2004), irradiaron PEBD en aire con rayos gamma provenientes de una fuente de Cobalto-60 y observaron que las escisiones oxidativas y los entrecruzamientos son procesos competitivos que ocurren simultáneamente cuando se exponen las muestras a altas dosis de radiación. Los efectos de la radiación gamma en el PEBD muestran un incremento en la cantidad de imperfecciones y en el grado de ramificación de las cadenas poliméricas, así como un decrecimiento en el grado de cristalinidad.

### ***4.3.2 Radiación ultravioleta***

Khan (2004), co-polimerizó por inserción ácido metacrílico y ácido acrílico en fibra orgánica, usando una técnica de pre-irradiación con radiación ultravioleta, en un rango de 300 a 400 nm, para promover la inserción con 1-hidrox ciclohexil-fenilcetona como foto-iniciador, donde encontró que el tipo de monómero tiene una influencia significativa en la funcionalización.

Martínez et al. (2004), expusieron tres tipos de polietilenos (PEAD, PEBD y PELBD) a radiación ultravioleta durante 2, 4 y 24 horas con un rango de emisión de 290 a 390 nm, como una pre-etapa para producir hidroperóxido antes de llevar a cabo la reacción de funcionalización con anhídrido maleico (MAH). El método se comparó con el procedimiento tradicional de funcionalización usando peróxidos, y concluyeron que el método de pre-irradiación con rayos ultravioleta es una opción alternativa para obtener modificaciones químicas sin la necesidad de especies químicas, las cuales puedan provocar degradación o entrecruzamiento. También encontraron que el PEBD muestra elevados valores de funcionalización.

### ***4.3.3 Microondas***

Singh et al. (2004), usaron radiación de microondas para insertar poliacrilonitrilo a un polímero carbohidratado llamado “guar gum” en agua, sin utilizar ningún tipo de iniciador o catalizador con un reducido tiempo de reacción. La reacción se realizó a diferentes concentraciones de monómero y de polímero, y a distintos niveles de potencia y tiempos de exposición en un horno microondas de uso doméstico con 1200 W de potencia. El mayor grado de inserción se alcanzó a los 1,66 min de exposición con el horno microondas a la máxima potencia, con una concentración del monómero de 0,26 mol/L y una concentración de la goma de 0,1 g/25 mL.

#### **4.3.4 Ultrasonido**

Zhang y Li (2003) funcionalizaron polietilenos de alta densidad (PEAD) con anhídrido maléico (MAH) en estado fundido usando ultrasonido como iniciador, utilizando un generador ultrasónico de 300 W que emite una frecuencia de 20 kHz, colocado al final de una extrusora de 25 mm de diámetro. Ellos encontraron que las ondas ultrasónicas pueden disminuir el peso molecular del producto funcionalizado y producen el incremento de la cantidad de MAH injertado. Este aumento se debe a que la funcionalización se origina por rompimiento de cadenas, y esta escisión genera macroradicales en donde se inserta el MAH. El porcentaje de funcionalización que se obtuvo fue menor del 0.6%, y su índice de fluidez entre 0.5 y 2 g/10 min, dependiendo de la intensidad de ultrasonido empleada, el contenido de MAH y la temperatura de inserción. Además, se comparó con el método de iniciación con peróxido y ellos hallaron que a pesar de tener un menor grado de inserción del monómero con ultrasonido, las reacciones de entrecruzamiento son prevenidas fácilmente a través del control de la intensidad ultrasónica.

#### **4.4 Efectos de la radiación**

Los efectos de la irradiación con rayos gamma-<sup>60</sup>Co sobre el polietileno han sido estudiados anteriormente por otros autores y se reportan a continuación. Kostov y Turmanova (1997), funcionalizaron películas de PEBD y PTFE con 4- vinilpiridina (4VP) usando rayos gamma proveniente de una fuente de Cobalto-60 en atmósfera de nitrógeno. Se usó el método directo de funcionalización múltiple con dosis de irradiación de 1 a 35 kGy, donde encontraron que en el PEBD no funcionalizado e irradiado no ocurrían procesos de destrucción ni entrecruzamiento, y en el PTFE no funcionalizado e irradiado con bajas dosis, ocurrían procesos de destrucción seguidos por recristalizaciones. Por otra parte, las películas ya funcionalizadas con 4VP, tanto para el PEBD como para el PTFE, presentaban degradación termo-oxidativa.

Kumar y Pandya (1997), estudiaron el efecto de la irradiación con rayos gamma en PE, donde la irradiación fue llevada a cabo a 2.03 kGy/h a dosis totales entre 30-169 kGy

durante un período de siete días. Ellos encontraron que la irradiación daba como resultado la formación de entrecruzamientos en el polímero y que la fracción de gel aumentaba con el incremento de la irradiación. El PEAD mostró una alta fracción de gel comparada con el PEBD.

Abou Zeid et al. (2000), realizaron estudios del PEBD y PEAD irradiados con rayos Gamma-<sup>60</sup>Co, donde exponen que ocurren reacciones de degradación, entrecruzamiento y cambios en la estructura cristalina y en las regiones amorfas de los polímeros, cuando son sometidos a valores de irradiación entre 168 a 934 kGy a una velocidad entre 2.3 y 2.4 kGy/h, siendo el PEBD más sensible a la radiación que el PEAD debido al menor grado de cristalinidad.

Barkhudaryan (2000), estudió el efecto de la irradiación a velocidades entre 1 y 4 kGy/h, irradió el polímero a dosis completas entre 10 y 700 kGy, consiguiendo que el proceso de destrucción y entrecruzamiento toma lugar simultáneamente cuando la irradiación está en presencia de oxígeno.

#### **4.5 Reacciones colaterales en la funcionalización**

Simmons y Baker (1989), investigaron la funcionalización del PE en fundido utilizando dimetilamino etil metacrilato (DMAEMA). Demostraron que es posible obtener PELBD funcionalizado utilizando el mencionado agente funcionalizante con la ayuda de un iniciador tipo peróxido. Sin embargo, encontraron que el entrecruzamiento se hace presente como una reacción lateral a la funcionalización.

Gaylord et al. (1992), utilizando ácido acrílico (AA) en funcionalizaciones de poliolefinas, reportaron que se puede funcionalizar poliolefinas con ese monómero, pero que la reacción puede competir con la homopolimerización del agente funcionalizante.

Así mismo, Rosales et al. (1998), reportan la formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamiento en la funcionalización de polietilenos durante la extrusión reactiva.

#### 4.6 Grado de funcionalización (GF)

Aglietto et al. (1992), observaron que la funcionalización de varios polietilenos con DEM e iniciados con PDC, el GF variaba entre 2 a 5 %molar (10-25 %peso). Ellos determinaron el GF por espectroscopía infrarroja utilizando un espectrómetro FTIR y realizaron dos curvas de calibración. La primera la hicieron con las bandas de absorción reportadas a  $1740\text{ cm}^{-1}$  y a  $1460\text{ cm}^{-1}$ , y la segunda la reportaron con los valores de las bandas a  $1740\text{ cm}^{-1}$  y a  $720\text{ cm}^{-1}$ , donde la banda a  $1740\text{ cm}^{-1}$  correspondía al estiramiento del grupo carbonilo del DEM injertado y las bandas a  $1460\text{ cm}^{-1}$  y a  $720\text{ cm}^{-1}$  eran de los grupos metilénicos del polietileno.

Rojas et al. (1997), estudiaron la correlación entre los resultados arrojados por el FTIR y por la espectroscopía RMN  $\text{C}^{13}$  para la funcionalización de un PEAD con DEM en solución, donde hallaron que el grado de funcionalización del DEM se encuentra entre 0.5 a 1.6 % mol, para ambos métodos. También encontraron que los grupos carbonilos se encuentran en la región entre  $1780\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ , tomando como referencias internas los máximos a  $1463$  y  $720\text{ cm}^{-1}$  en la cadena de polietileno.

Márquez et al. (1999), funcionalizaron PELBD con DEM y utilizaron las técnicas FTIR y RMN para calcular el grado de funcionalización, a través de curvas de calibración. Por su parte, Rosales et al. (1998), analizaron la funcionalización de un PELBD con DEM por medio de H-RMN y FTIR. Ellos construyeron una curva de calibración relacionando el RMN  $\text{H}^1$  (como grado de funcionalización en porcentaje molar) y el FTIR (como relación de áreas:  $A_{1740\text{cm}^{-1}}/A_{1460\text{cm}^{-1}}$  y  $A_{1740\text{cm}^{-1}}/A_{720\text{cm}^{-1}}$ ).

Los trabajos antes expuestos nos conducen a realizar el presente proyecto que tiene como objetivo, estudiar el efecto de variar el tipo de iniciación en la funcionalización de un polietileno de baja densidad (PEBD) en una solución de decalina con dietil maleato (DEM), con el fin de mejorar las propiedades adherentes y de miscibilidad del polímero para la elaboración de polimezclas.

## 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección, se dan a conocer los materiales y equipos que se van a utilizar, así como el procedimiento experimental a seguir para cumplir con los objetivos planteados.

### 5.1 Materiales

#### 5.1.1 Gases

- ✓ Nitrógeno ( $N_2$ )

#### 5.1.2 Solventes

- ✓ Decalina ( $C_{10}H_{18}$ )
- ✓ Etanol ( $C_2H_5OH$ )
- ✓ Hexano ( $C_6H_{14}$ )
- ✓ 1,2,4-Triclorobenceno ( $C_6H_3Cl_3$ )

#### 5.1.3 Agente funcionalizante

- ✓ Dietil maleato (DEM) ( $C_8H_{12}O_4$ )

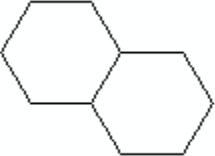
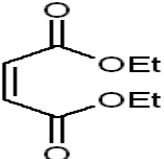
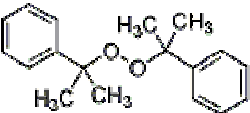
#### 5.1.4 Iniciador

- ✓ Peróxido de Dicumilo ( $C_{18}H_{22}O_2$ )

#### 5.1.5 Resina

- ✓ PEBD 0348 (IF= 4.01 g/10 min suministrado por Coramer C.A.)

**Tabla 1:** Propiedades Físico-Químicas de los compuestos utilizados.

Compuesto	Estructura	Fórmula Molecular	Temperatura Ebullición (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Peso Molecular (g/mol)
Decahidronaftaleno (Decalina) 99%		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	189-191	0,896	138,25
Dietil Maleato (DEM) 97%		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	225	1,064	172,18
Etanol	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	79	0,790	46,07
Hexano	-	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	69	0,660	86,18
Nitrógeno	-	N <sub>2</sub>	-196	-	28,01
Peróxido de Dicumilo (PDC)		C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	39-41	1,560	270,37

## 5.2 Equipos

- ✓ Balanza analítica (XB 220A, Precisa).
- ✓ Caja seca, modelo HE 63P Pedatrol, Vacuum atmospheres Company, VAC.
- ✓ Calorímetro diferencial de barrido (DSC), Mettler Toledo, modelo DSC821.
- ✓ Cromatógrafo de permeación de geles, Waters, modelo GPCV 2000.
- ✓ Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Nicolet, modelo Magna-IR 560.
- ✓ Espectrómetro de resonancia magnética nuclear.
- ✓ Estufa.



- ✓ Fuente de cobalto 60. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.).
- ✓ Horno microondas marca Panasonic, modelo NN-S431WL.
- ✓ Procesador Ultrasónico modelo GE 130PB (High Intensity Ultrasonic Processor).
- ✓ Medidor del índice de fluidez (Ray-Ran Advanced Melt Flow System).
- ✓ Prensa hidráulica (Carver).
- ✓ Reactor de cámara fotoquímico, Rayonet, modelo RPR-100.

### ***5.3 Procedimiento experimental***

#### **5.3.1 Funcionalización del PEBD**

- *Preparación del material*

Se prepararon las soluciones de PEBD con DEM en decalina. Se pesaron 10 g del polietileno en la balanza analítica; se agregaron 90 ml de decalina en un frasco pequeño de vidrio, el cual se colocó en una plancha con agitación magnética. Cuando la temperatura de la decalina alcanzó los 100°C, se añadió el agente funcionalizante (DEM), dependiendo del porcentaje a utilizar, para la irradiación gamma se variaron las cantidades entre 0 a 30% de funcionalizante con respecto a la masa del polietileno (0,10, 15, 30 %peso), como se muestra en la tabla 2; para radiación ultravioleta se prepararon muestras con 0 y 30% de DEM; para las pruebas con microondas se preparó una solución con 30% de DEM; y para ultrasonido se prepararon muestras con 0 y 20% de DEM. Luego, se añadió poco a poco los 10g del polímero. Una vez agregados los 10 g del polímero, la solución se dejó agitando y calentando a una temperatura de aproximadamente 110°C por un tiempo aproximado de 15 minutos, hasta asegurar que el polietileno se disuelva por completo en la decalina. Transcurrido este tiempo se retiró el frasco de la plancha y se dejó enfriando a temperatura ambiente.

**Tabla 2:** Cantidad de DEM a utilizar por cada 10 g de polietileno.

Porcentaje (%)	Masa (g) $\pm 0,1$	Volumen (ml) $\pm 0,01$
10	1,0	0,94
15	1,5	1,41
20	2,0	1,88
30	3,0	2,82

Siguiendo el procedimiento anterior se prepararon todas las soluciones excepto las muestras iniciadas con peróxido, la cual se explicará mas adelante.

- *Funcionalización utilizando irradiación gamma*

Los frascos que contienen las soluciones a ser irradiadas en atmósfera de  $N_2$ , luego de ser preparadas, se introdujeron en una caja seca modelo HE 63P Pedatrol, ubicada en el laboratorio de Polímeros del Centro de Química del IVIC (figura 12), las cuales se sellaron de la siguiente forma: Primero, se colocó el material en la pre-cámara y se hizo vacío durante de 30 min; Segundo, se introdujo gas inerte, para garantizar una atmósfera inerte dentro de la cámara; y por último, se sellaron las muestras para mantenerlas en una atmósfera inerte durante la irradiación.



**Figura 22:** Esquema de la caja seca.

Las muestras se irradiaron utilizando radiación gamma de una fuente de cobalto-60 a diferentes dosis integrales (entre 0 y 200 kGy; sólo se aplicaron cuatro dosis totales), a una velocidad de 4,8 kGy/h y a diferentes atmósferas ( N<sub>2</sub> y aire, con el objetivo de estudiar el efecto de la atmósfera en la funcionalización del PEBD), la cual se llevó a cabo en el Centro de Física del IVIC.

- *Funcionalización con rayos ultravioleta*

Esta se llevó a cabo en un reactor de cámara fotoquímica marca Rayonet, modelo RPR-100, ubicado en el Centro de Química del IVIC, utilizando rayos ultravioletas (UVB y UVC) en un rango entre 200 nm y 320 nm, donde se colocó una pequeña muestra (~5 cm<sup>3</sup>), para ambas soluciones (0 y 30% DEM), en unas celdas de cuarzo especialmente diseñadas para el equipo; una vez preparadas las muestras se dejaron en el reactor durante uno y tres días sólo en atmósfera de aire.

- *Funcionalización usando microondas*

Las muestras se irradiaron empleando un horno microondas de uso doméstico marca Panasonic, ubicado en el Centro de Química del IVIC, para lo cual se utilizó un beaker de 50 cm<sup>3</sup> donde se añadió una pequeña cantidad de la solución preparada de 30% DEM (~15 cm<sup>3</sup>) y se varió tanto el tiempo como la potencia de trabajo del horno microondas. Las variables empleadas se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 3:** Tiempo y potencia empleadas para las pruebas usando microondas.

Tiempo (min)	1,5	10	15	25	1	5	10	15	25	30	40	15
Potencia (%)	100	70	70	70	50	50	50	50	50	50	50	30

Nota: Los valores que se presentan en esta tabla para la potencia representan el porcentaje de la potencia con que trabaja el horno microondas.

- *Funcionalización con peróxido*

Las muestras se prepararon utilizando un balón de tres bocas de 250 ml de capacidad inmerso en un baño de glicerina, en donde se añadieron 150 ml de decalina, la misma se calentó hasta 140 °C en una plancha con un sistema de agitación mecánica donde, en primer lugar se disolvieron 10 g de polímero y luego al llegar a la temperatura de 140 °C se agregó el DEM (20% peso) e inmediatamente el peróxido de dicumilo (PDC). Una vez añadido el PDC se dejó el sistema reaccionando durante 45 min, y este procedimiento se realizó para dos concentraciones de PDC tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno (tabla 4), para esta última se burbujeó N<sub>2</sub> en la solución durante todo el transcurso de la reacción.

**Tabla 4:** Concentraciones y atmósferas empleadas para la funcionalización con peróxido.

<b>Atmósfera</b>	<b>PDC (%peso)</b>
<i>Aire</i>	0,2
	2
<i>N<sub>2</sub></i>	0,2
	2

- *Funcionalización utilizando ultrasonido*

Esta técnica se realizó en un Procesador Ultrasónico con una potencia de 130 W y una frecuencia de 20 kHz, ubicado en el Hospital José María Vargas, utilizando una amplitud de vibración de 80 % en modo continuo, donde la solución preparada con 20 % de DEM se dividió en nueve viales con una masa de solución aproximada de 7,3 g, con el objetivo de variar el tiempo de reacción y la cantidad de peróxido añadido, y la solución preparada en blanco, es decir sin DEM, se distribuyó también en tres viales con una masa aproximada de 7,3 g, lo cual se puede observar en la tabla 5.

**Tabla 5:** Tiempo de reacción y porcentaje de peróxido utilizado para las pruebas de ultrasonido.

<b>Dietil Maleato (% peso)</b>	<b>Peróxido de Dicumilo (% peso)</b>	<b>Tiempo de Reacción (min)</b>
		10
0	0	20
		30
		10
20	0	20
		30
		10
20	0,2	20
		30
		10
20	2	20
		30

Luego, se coloca el lápiz del equipo dentro del vial que se va a someter a prueba y se deja durante aproximadamente 10 min para lograr que la solución, que se encuentra en forma de gel, pase a estado líquido. Una vez transcurrido este tiempo y cerciorándose de que esté completamente líquido, las muestras que se van a funcionalizar con ayuda de peróxido se les agrega la respectiva cantidad y se deja el tiempo de reacción estipulado; las que no, sencillamente se deja el tiempo de reacción establecido.

Una vez funcionalizadas las muestras para cada una de las pruebas realizadas (radiación gamma, radiación ultravioleta, microondas, peróxido y ultrasonido), se añadió etanol para detener la reacción, posteriormente, se lavó cada una de las muestras con etanol, se realizó un filtrado por succión, para luego lavarlo hexano, con el propósito de retirar las trazas de DEM que no se insertaron en el polímero; y luego se procedió a lavarlo 3 veces consecutivamente con el mismo disolvente, mientras se realizó un filtrado por succión. El sólido que se obtiene se secó al vacío en una estufa a 60 °C, durante 16 horas

aproximadamente, de donde se obtiene un polvo de partículas muy finas.

### 5.3.2 Caracterización del PEBD funcionalizado

#### 5.3.2.1 Determinación del índice de fluidez (IF)

Esta prueba se hizo a través de un equipo llamado Ray –Ran Advanced Melt Flow System, ubicado en el Laboratorio de Caracterización de Polímeros de PDVSA–INTEVEP. El índice de fluidez del polietileno se determinó según la norma ASTM D-1238 siguiendo el siguiente procedimiento:

1. Limpiar el equipo.
2. Precalear el equipo a una temperatura de 190°C.
3. Colocar el capilar en el equipo.
4. Pesar 4 gramos de cada muestra y depositarlas en la parte superior del equipo. Luego fijarles un peso de 2,16 Kg.
5. Precalear la muestra por un tiempo de 6 minutos y luego medir la cantidad de material que fluye a través del capilar en 10 minutos.

#### 5.3.2.2 Determinación de las propiedades térmicas

Para evaluar las propiedades térmicas de los polietilenos funcionalizados, como la temperatura de fusión ( $T_f$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y entalpía de fusión ( $H_f$ ), se utilizó la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

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

Para la determinación de las propiedades térmicas, se colocó la muestra en cápsulas planas (aproximadamente 10 mg), siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D-3417. Se usó un calorímetro diferencial de barrido, marca Mettler Toledo, modelo DCS821, el cual se encuentra en el laboratorio de Caracterización de Polímeros del Centro

de Química del IVIC y en la Universidad Central de Venezuela (UCV). El procedimiento es el siguiente:

1. Colocar las muestras elaboradas por compresión en cápsulas de aluminio.
2. Introducir la cápsula en el asiento específico del equipo.
3. Realizar la primera corrida en 25°C hasta 170°C a una velocidad de 20°C/min.
4. Mantener la temperatura de 170°C por un lapso de tiempo de 3 minutos, para eliminar la historia térmica del PE.
5. Reducir la temperatura hasta 25°C a una tasa de 10°C/min, para la etapa de cristalización del polímero.
6. Incrementar la temperatura de 25 a 170°C a una velocidad de 10°C/min, para la etapa de fusión del polímero.
7. Enfriar la muestra.
8. Extraer la cápsula.

#### 5.3.2.3 Cromatografía de permeación de geles (GPC)

Para llevar a cabo la aplicación de esta técnica se utilizó un cromatógrafo de permeación de geles (GPCV 2000). La preparación y manipulación de las muestras se realiza de la siguiente forma:

1. Se preparan muestras de PEBD dentro de unos viales, en un rango de concentraciones entre 0.05-0.25% utilizando como solvente el 1, 2, 4-Triclorobenceno.
2. Se colocan las muestras en la estufa a 135 °C por un período de una hora.
3. Se colocan los viales dentro del carrusel del equipo.
4. Se introduce la fase móvil (1, 2, 4 Triclorobenceno) en una columna cromatográfica de Styragel a las condiciones de operación del equipo (135 °C y velocidad de fase móvil de 1 ml/min).
5. Se obtienen los cromatogramas.

Una vez que se tienen los cromatogramas, se procesaron mediante el Software Millennium con una curva de calibración realizada con estándares de Poliestireno de peso molecular desde 7.450.000 hasta 1230, para así obtener los pesos moleculares promedios (viscosimétrico, en peso y en número) de las muestras, la polidispersidad y sus respectivas curvas de distribución.

### 5.3.3 Determinación del grado de funcionalización (GF)

En este trabajo se utilizó el FTIR y RMN C<sup>13</sup> para evaluar el GF, los cuales se describen a continuación.

#### 5.3.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

En primer lugar, se elaboraron películas del polietileno utilizando la técnica de moldeo por compresión. Para ello se utilizó una prensa de moldeo (Carver), la cual posee un sistema de calentamiento y enfriamiento.

Para realizar las películas usando el moldeo por compresión se siguieron los siguientes pasos:

1. Calentar las planchas de la prensa hidráulica hasta 190°C.
2. Colocar una pequeña cantidad del material a moldear sobre una lámina de acero previamente forrada con papel aluminio, y cubrirlo con otra lámina de acero debidamente forrada.
3. Introducir las dos láminas con el polímero en la prensa, siguiendo el ciclo de moldeo descrito en la tabla 6.
4. Retirar las láminas de la prensa e introducirlas rápidamente en un baño de agua con hielo.
5. Retirar la película obtenida.



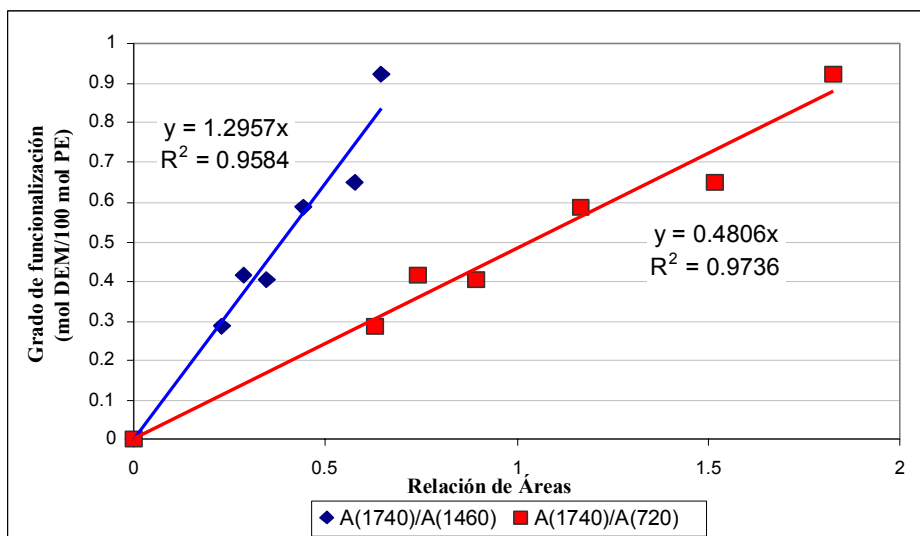
**Tabla 6:** Ciclo de moldeo por compresión a 190°C del PEBD.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Presión (psi)</b>
1	0
1	6.000
0.25	0
1	10.000
0.25	0
1.5	15.000

Después de obtenidas las películas del polímero a estudiar, se obtuvieron los espectros con un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) ubicado en el laboratorio de espectroscopía del Centro de Química del IVIC. Para ello, se siguieron los pasos que se describen a continuación:

1. Colocar las películas en el porta muestra.
2. Realizar un barrido en el equipo sin introducir el porta muestra.
3. Introducir el porta muestra en la cámara del infrarrojo.
4. Realizar 32 barridos entre un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  y tomar 3 espectros por cada muestra.

Teniendo los espectros infrarrojos de la películas, se obtiene la relación de áreas de los picos característicos, es decir, las relaciones entre las bandas a 1740  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento de los grupos carbonilos insertados en el polietileno y las bandas a 720 y 1460  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyen a la deformación de los grupos  $-(\text{CH}_2)-$  presentes en el polietileno, y utilizando las curvas de calibración reportadas en la literatura [Rosales et al., 1998], las cuales están representadas en la figura 13, se calculó el GF en el polímero.



**Figura 13:** Curvas de calibración, relación entre RMN  $^1\text{H}$  y relación de áreas de FTIR.

Las ecuaciones de las curvas de calibración son las siguientes:

$$\text{GF (\%molar)} = 0.4806 \times \text{Relación de área (1740 cm}^{-1}\text{/720 cm}^{-1}\text{)} \quad \text{(ecuación A)}$$

$$\text{GF (\%molar)} = 1.2957 \times \text{Relación de área (1740 cm}^{-1}\text{/1460 cm}^{-1}\text{)} \quad \text{(ecuación B)}$$

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

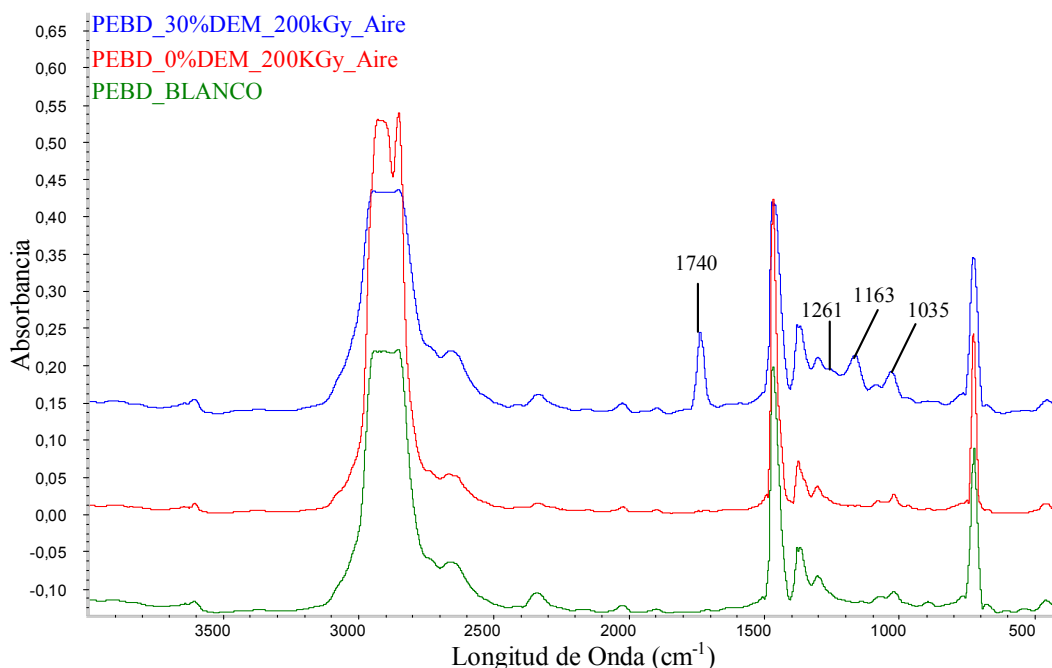
En esta sección se presentan los resultados obtenidos al funcionalizar un polietileno de baja densidad (PEBD) con dietil maleato (DEM) en una solución de decalina utilizando diferentes iniciadores (radiación gamma, rayos ultravioleta, microondas, peróxido y ultrasonido). La caracterización de los polietilenos funcionalizados se llevó a cabo empleando espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) para calcular el grado de funcionalización (GF), índice de fluidez (IF) para evaluar las propiedades reológicas, cromatografía de permeación de geles (GPC) para conocer la distribución de pesos moleculares y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para estudiar las propiedades térmicas.

### 6.1 Radiación Gamma

La radiación gamma es el iniciador más promisorio para la funcionalización debido a que su penetración en la matriz del polímero no sólo es en la superficie sino en todo el polímero [El-Sawy, Naeem, 2004]. Motivo por el cual, se emplea la radiación gamma como generador de radicales libres, con el objetivo de estudiar el efecto de la atmósfera (Aire y Nitrógeno) en la funcionalización de un PEBD en solución utilizando DEM como monómero insaturado.

#### 6.1.1 Grado de Funcionalización

La figura 14 muestra el espectro infrarrojo, en la región de 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , del polietileno virgen, del polietileno funcionalizado con el mayor porcentaje de agente funcionalizante (30% DEM) a la mayor dosis de irradiación gamma (200 kGy) en atmósfera de aire y del polietileno sin DEM a 200kGy en atmósfera de aire; con la finalidad de mostrar la presencia del pico de 1740  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo carbonilo (C=O), en el polietileno que contiene agente funcionalizante y la ausencia de dicho pico en los polietilenos sin contenido de DEM.

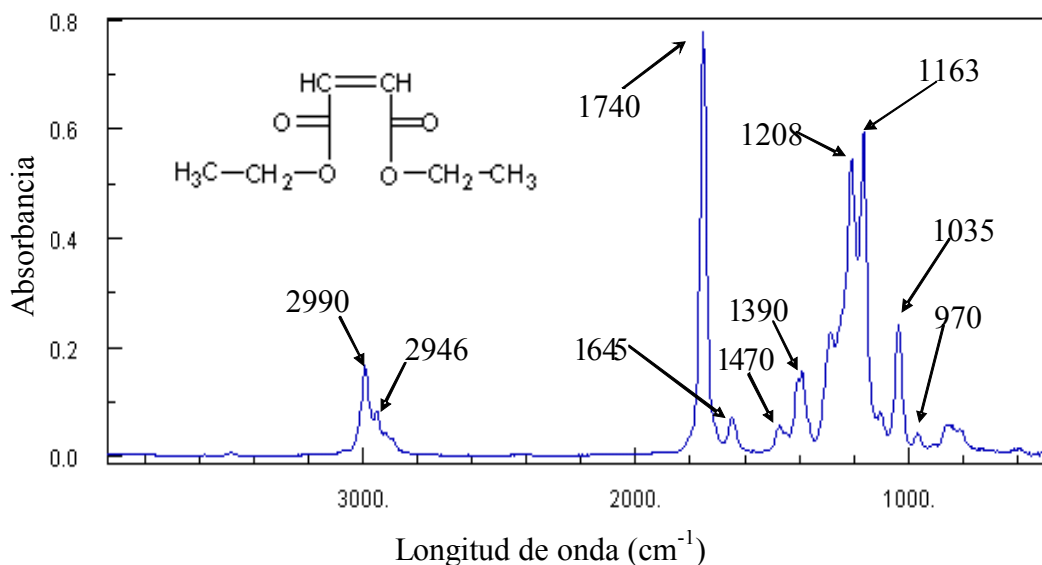


**Figura 14:** Espectro entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , del PEBD virgen, el PEBD sin DEM y el PEBD funcionalizado con 30% DEM a 200 kGy en atmósfera de aire (PEBD-f-30%DEM-200kGy-Aire).

Los picos característicos del PEBD, correspondientes a las bandas de 1460 y 720  $\text{cm}^{-1}$  se conservan para las tres curvas (figura 14), al mismo tiempo, se presenta un nuevo pico a 1740  $\text{cm}^{-1}$  en el PEBD funcionalizado (PEBD-f-30%DEM-200kGy-Aire), el cual se atribuye a la presencia del grupo carbonilo perteneciente a la estructura del DEM en la cadena polimérica y se selecciona para determinar el grado de funcionalización, a través de la relación de su área con la de las bandas de 720 y 1460  $\text{cm}^{-1}$ , características del polietileno, que se atribuyen a la deformación de los grupos  $-(\text{CH}_2)-$  presentes en la cadena polimérica. También se presentan dos picos de absorbancia a 1261 y 1163  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a la deformación del enlace C–O del grupo éster, y un último pico a 1035  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a los estiramientos del enlace C–O–C también del éster.

La asignación de las bandas indicadas anteriormente, se realizó al observar el espectro del dietil maleato (DEM) y las bandas características de dicho monómero (figura 15). En la zona de 2990 y 2946  $\text{cm}^{-1}$  se observan dos bandas correspondientes al

estiramiento del enlace C—H de los grupos CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>. En 1740cm<sup>-1</sup> se observa un pico intenso corresponde al estiramiento C=O del grupo éster, asociados a esta banda se aprecian dos picos a 1163 y 1208cm<sup>-1</sup> de menor intensidad correspondiente a la deformación C—O del grupo éster. Los picos observados a 1470 y 1390 cm<sup>-1</sup> corresponden a la deformación del C—H pertenecientes a los CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> respectivamente. El pico a 1645 cm<sup>-1</sup> se atribuye al estiramiento del C=C, y la banda de deformación asociada a este pico se observa a 970 cm<sup>-1</sup>. Finalmente, una última banda a 1035 cm<sup>-1</sup> está relacionada con el estiramiento C—O—C presente en la molécula de DEM.



**Figura 15:** Espectro infrarrojo del dietil maleato (DEM) [Vargas, 2003].

En los espectros mostrados anteriormente se visualizan las bandas características del DEM en el polietileno funcionalizado, por lo cual se puede inferir que el agente funcionalizante se insertó satisfactoriamente en la matriz polimérica. Para efecto de este trabajo se van a reportar sólo las relaciones de áreas entre 1740 y 1460 cm<sup>-1</sup>, debido a que el pico de 1460 cm<sup>-1</sup> corresponde a la deformación del C—H pertenecientes a los grupos metílicos (-CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>3</sub>) del polímero, en cambio el pico de 720 cm<sup>-1</sup> corresponde a la deformación del C—H pertenecientes a los -CH<sub>2</sub>- para —(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>— cuando n > 4. Por lo tanto y debido a la naturaleza del PEBD, el cual es un polietileno con una estructura muy ramificada, la banda que más lo caracteriza es la banda de 1460 cm<sup>-1</sup>.

Una vez confirmada la presencia del monómero insaturado (DEM) en el polímero, se obtiene la relación de áreas entre 1740 y 1460  $\text{cm}^{-1}$  (ver anexos) y con la ecuación de la curva de calibración, la cual se puede observar en la figura 13 (ecuación B), se calcula el grado de funcionalización en porcentaje molar de los polietilenos funcionalizados con dietil maleato. Dichos resultados se reportan en la tabla 7.

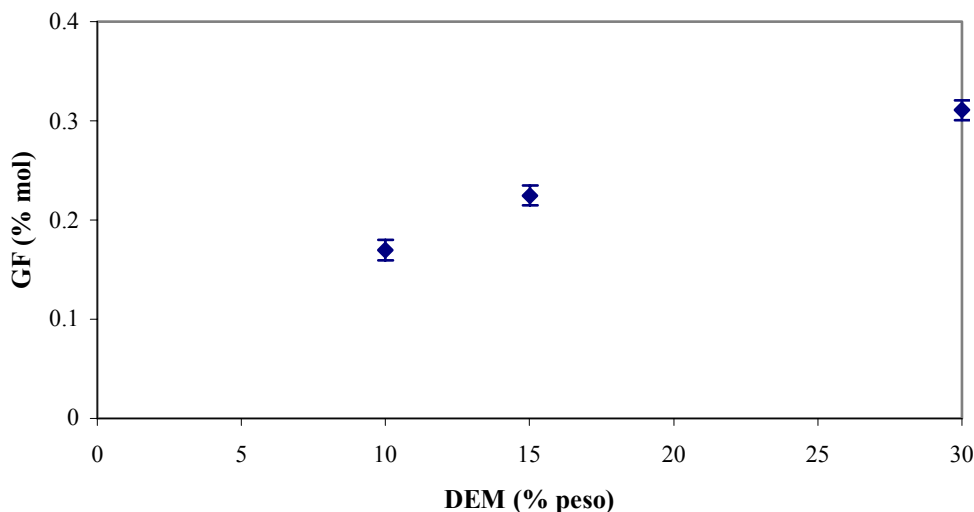
**Tabla 7:** Grado de funcionalización (GF) en porcentaje molar para el PEBD.

Dosis de irradiación (kGy)	Porcentaje de DEM (% peso)	GF (% molar) $A_{1740/1460}$	
		Aire ( $\pm 0,01$ )	Nitrógeno ( $\pm 0,01$ )
50	0	0	0
	10	0.11	0.09
	15	0.13	0.19
	30	0.12	0.17
100	0	0	0
	10	0.13	0.17
	15	0.15	0.18
	30	0.18	0.25
200	0	0	0
	10	0.17	0.21
	15	0.22	0.28
	30	0.31	0.35

Los grados de funcionalización alcanzados al funcionalizar un PEBD con DEM son bajos con respecto a los grados de funcionalización obtenidos por Aglietto et al. (1992) entre 2 y 5% molar. Los resultados presentados en la tabla 7, sin embargo, se corresponden a los reportados por Sánchez et al (2005), que funcionalizó, de igual forma, polietileno de baja densidad con dietil maleato empleando radiación gamma como iniciador en solución. Los mayores valores se obtuvieron a 200 kGy, siendo el mayor GF alcanzado el de 30% DEM para la atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ), debido a que al aplicar altas dosis de irradiación, se genera una mayor cantidad de radicales libres que traen como consecuencia altas concentraciones de macroradicales en el sistema que reaccionan con los monómeros insaturados (DEM), promoviendo así una mayor inserción del mismo.

- **Efecto de la concentración de DEM sobre el grado de funcionalización**

A continuación se presenta el efecto de la concentración de DEM (0-30 %peso) sobre el grado de funcionalización para el PEBD irradiado a 200 kGy, en atmósfera de aire.

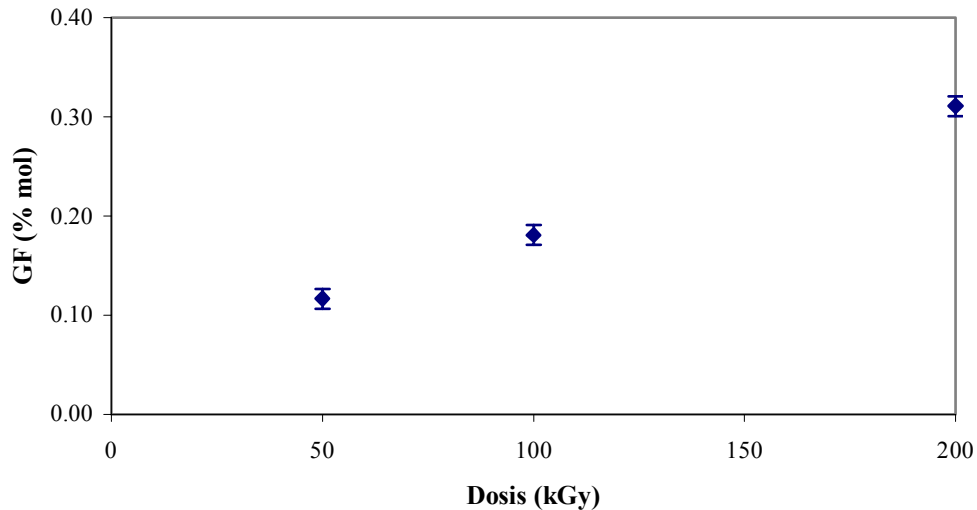


**Figura 16:** Variación del GF con la concentración de DEM, en atmósfera de aire, para una dosis de irradiación de 200 kGy.

La figura 16 muestra como aumenta el grado de funcionalización con la concentración de agente funcionalizante en el polietileno, análogo a lo reportado por Catarí et al (2005) y Liu et al. (1990). En general, este comportamiento se presenta para todas las dosis irradiación en las dos atmósferas estudiadas (ver anexos), como consecuencia de que al existir una mayor concentración del monómero en el medio de reacción, va a ocurrir una mayor inserción del dietil maleato, a pesar de estar presentes las reacciones colaterales como la degradación, entrecruzamientos y ramificaciones largas, que compiten directamente con la reacción de funcionalización. Cabe destacar que para 50 kGy, en las dos atmósferas, no se aprecia un incremento pronunciado del GF con la concentración de DEM (ver anexos), y esto puede deberse a que la formación de macroradicales a esta energía es insuficiente para consumir las cantidades de agente funcionalizante (DEM) presentes en el medio de reacción, y por eso se observa que a partir de 15% DEM el GF permanece prácticamente constante.

- **Efecto de la dosis de irradiación sobre el grado de funcionalización**

En la figura 17 se aprecia como varía el grado de funcionalización con la dosis de irradiación (0-200 kGy) para el PEBD con 30% DEM en atmósfera de aire.



**Figura 17:** Efecto de la dosis de irradiación sobre el GF para el polietileno con 30 % DEM, en aire.

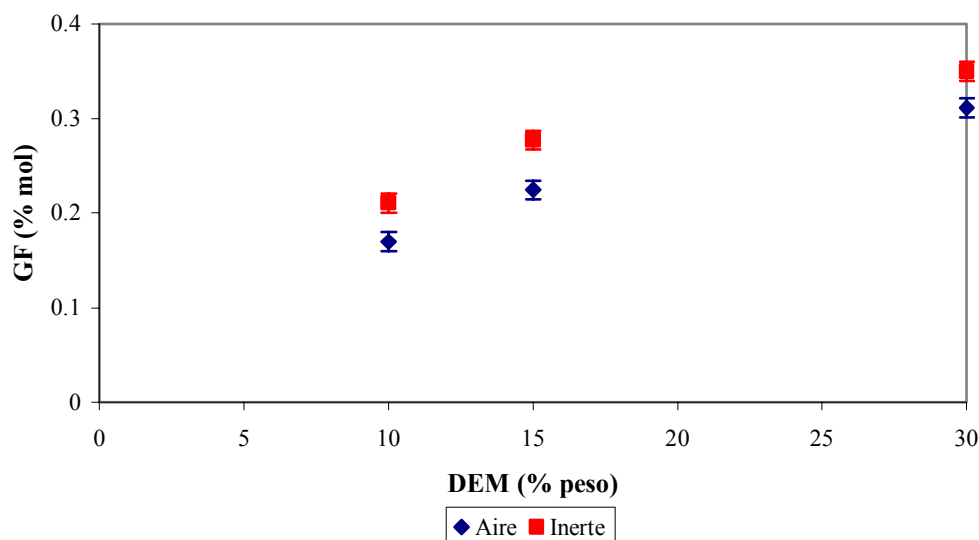
Se puede observar que a medida que aumenta la dosis integral de irradiación se incrementa el grado de funcionalización, fenómeno que ocurre para todas las concentraciones de DEM estudiadas, como lo reporta Sánchez et al (2005) en su trabajo. Esto se debe a que a medida que se incrementa la dosis de irradiación existe un aumento en la cantidad de energía dada al sistema, lo cual hace que se genere una mayor cantidad de radicales libres en la reacción que favorece el proceso de inserción del monómero insaturado.

- **Efecto de la atmósfera sobre el grado de funcionalización**

El objetivo de evaluar el efecto de la atmósfera sobre el grado de funcionalización es el restringir el proceso oxidativo del polímero que ocurre en presencia de aire con la



irradiación de las muestras en atmósfera inerte ( $N_2$ ). En la figura 18 se muestra el efecto de la atmósfera para el PEBD irradiado a 200 kGy.



**Figura 18:** Variación del grado de funcionalización con la concentración de DEM para el PEBD irradiado a 200 kGy, en atmósfera de aire y de nitrógeno.

Se puede apreciar que para todas las concentraciones de DEM estudiadas el grado de funcionalización para la atmósfera inerte ( $N_2$ ) es mayor que para la atmósfera de aire, debido a que la presencia de la atmósfera inerte en las soluciones restringe el proceso oxidativo del polímero que ocurre en presencia de oxígeno, comportamiento que se presenta para todas las dosis de irradiación y concentraciones estudiadas. Cabe destacar que la diferencia entre una atmósfera y otra es poco notable (tabla 7), esto puede ser atribuido a que en atmósfera inerte pudo haber quedado aire atrapado en las soluciones, lo que ocasionó la liberación de las moléculas de oxígeno al momento de ser irradiadas, y esto trajo como consecuencia que el proceso de funcionalización se viera afectado por un proceso degradación oxidativa, pero en menor proporción que las soluciones en presencia de aire.

En resumen, el grado de funcionalización se incrementa con el aumento de la dosis de irradiación y con la concentración de DEM para ambas atmósferas, donde el mayor

valor alcanzado es del PEBD funcionalizado con 30% DEM a una dosis de 200 kGy en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). Los grados de funcionalización, en general, son mayores en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) con respecto a los GF alcanzados en atmósfera de aire.

### 6.1.2 Índice de Fluidéz

En reacciones de inserción donde se involucra la irradiación gamma, la degradación, la formación de ramificaciones largas y entrecruzamientos se producen como reacciones secundarias a la funcionalización. El polietileno, a diferencia de otros polímeros, se caracteriza por sufrir entrecruzamiento y/o formación de ramificaciones largas cuando es sometido a rayos gamma [Parkinson, 1987]. Cuando se produce la funcionalización del polietileno, el índice de fluidez (IF) tiende a disminuir por el grado de entrecruzamiento y/o formación de ramificaciones largas que ocurren en el polímero [Simmons y Baker, 1989].

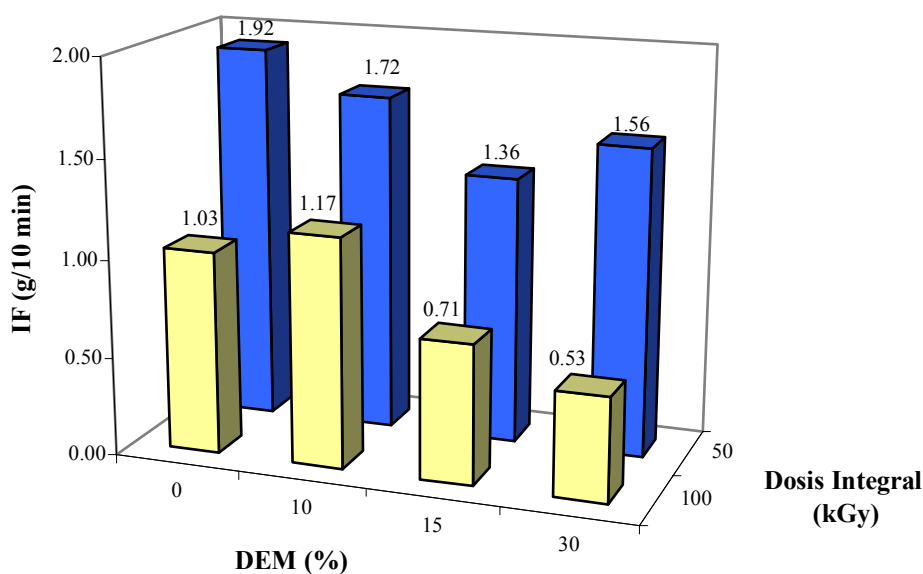
A continuación se presentan los valores del índice de fluidez para las distintas dosis de irradiación empleadas, a las diferentes concentraciones de DEM en atmósfera de aire y de nitrógeno.

**Tabla 8:** Índice de fluidez (IF) de los PEBD funcionalizados con rayos gamma.

Dosis Recibida (kGy)	DEM (% peso)	IF (g/10 min)	
		Aire	Nitrógeno
0	0	3.00 ± 0,06	
50	0	1,92 ± 0,03	1,92 ± 0,04
	10	1,72 ± 0,06	1,41 ± 0,05
	15	1,36 ± 0,02	1,32 ± 0,06
	30	1,56 ± 0,02	0,76 ± 0,05
100	0	1,03 ± 0,01	0,98 ± 0,01
	10	1,17 ± 0,02	0,76 ± 0,01
	15	0,71 ± 0,10	0,71 ± 0,04
	30	0,53 ± 0,14	0,68 ± 0,11
200	0	—	—
	10	—	—
	15	—	—
	30	—	—

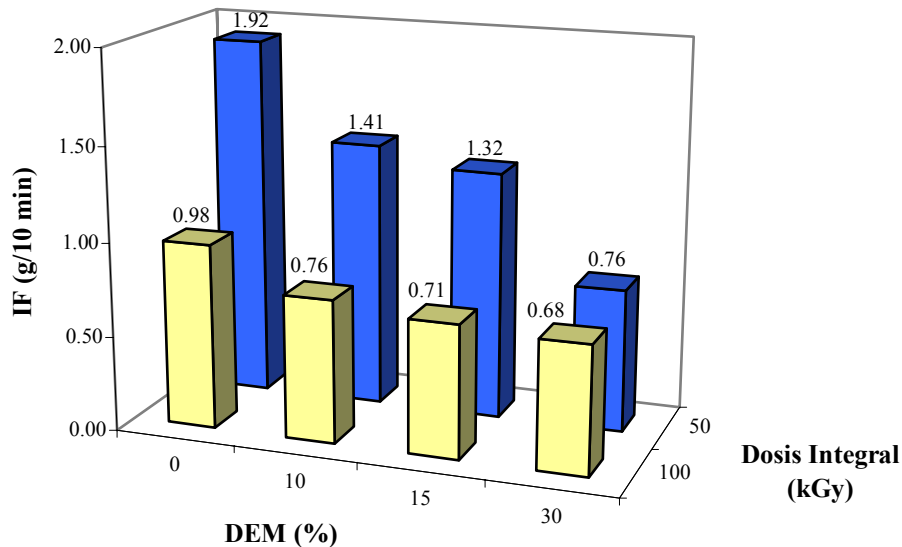
En la tabla 8 se observa que las medidas del IF sólo fueron posibles hasta las muestras irradiadas a 100 kGy, ya que para 200 kGy las muestras no fluyeron debido posiblemente al alto grado de entrecruzamiento que se presenta cuando el PEBD es sometido a altas dosis de irradiación. También se aprecia que las muestras irradiadas bajo atmósfera inerte presentan índices de fluidez ligeramente menores a las irradiadas en atmósfera de aire, esto puede ser atribuido a que la atmósfera de nitrógeno restringe el proceso oxidativo que ocurre en atmósfera de aire, favoreciendo la inserción del agente funcionalizante (DEM), así como la formación de entrecruzamientos y/o formación de ramificaciones largas que influyen en la caída del IF del polímero.

La figura 19 muestra la variación del IF con la concentración de DEM a diferentes dosis de irradiación, en atmósfera de aire.



**Figura 19:** Variación del IF con la concentración de DEM a diferentes dosis de irradiación en atmósfera de aire.

En la figura 20 se presenta la variación del IF con la concentración de DEM a diferentes dosis de irradiación, en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>).



**Figura 20:** Variación del IF con la concentración de DEM a diferentes dosis de irradiación en atmósfera inerte ( $N_2$ ).

Tanto en la figura 19 como en la figura 20, se aprecia como el IF disminuye a medida que se incrementa la dosis de irradiación para una misma concentración de agente funcionalizante, como lo reporta Sánchez et al (2005) en su trabajo, ya que al aumentar la energía suministrada a la estructura molecular del polietileno mayor será la producción de radicales libres, los cuales serán aprovechados por la misma molécula de polímero para promover y realizar el entrecruzamiento entre las cadena poliméricas, así como la formación de ramificaciones largas.

También se puede ver que en general la inserción del agente funcionalizante, para todas las dosis en estudio como para las atmósferas evaluadas, produce un descenso del índice de fluidez debido a que la introducción del DEM promueve la formación de nuevas ramificaciones que restringen la movilidad del polímero, como lo reporta en su trabajo Liu et al. (1990).

En general, el índice de fluidez disminuye con el incremento de la dosis de irradiación y con la concentración de agente funcionalizante, lo cual hace que el PEBD irradiado sea un material mucho más viscoso en comparación al polímero inicial. Por otra

parte, las muestras irradiadas bajo atmósfera inerte presentan índices de fluidez ligeramente menores a las irradiadas en atmósfera de aire.

### 6.1.3 Cromatografía de Permeación de Geles

Cuando se producen modificaciones a lo largo de la extensión de la cadena polimérica, ya sean inducidas o inherentes al proceso, como es el caso de las reacciones de entrecruzamiento, escisión de cadenas o inserción de otros monómeros, se producen cambios en la estructura del polímero y por ende cambios en su peso molecular. La cromatografía de permeación de geles (GPC) es una de las técnicas que permite la cuantificación y el análisis de estos cambios en el polímero.

A continuación se observan los valores obtenidos por GPC, correspondientes a los pesos moleculares en número (Mn), pesos moleculares en peso (Mw) y la polidispersidad o índice de dispersión (ID) del PEBD funcionalizado a distintas concentraciones de DEM, para las dos atmósferas estudiadas y para las dosis a la cual fluyó el polímero (100 y 50 kGy), ya que el grado de entrecruzamiento presente en las muestras de 200 kGy no permitieron la dilución de las muestras en el solvente empleado por el equipo de cromatografía de permeación de geles (GPC). Los valores reportados en la tabla 9 poseen un 10% de error aproximadamente, atribuido al error del cromatógrafo de permeación de geles.

**Tabla 9:** Valores de los pesos moleculares en número (Mn) y en peso (Mw), y del índice de dispersión (ID) de los polietilenos funcionalizados.

Dosis Recibida (kGy)	DEM (% peso)	Mn		Mw		ID	
		Aire	Nitrógeno	Aire	Nitrógeno	Aire	Nitrógeno
0	0	15238		183191		12,0	
50	0	17882	15207	207138	186958	11,6	12,3
	30	18062	14140	229434	173262	12,7	12,3
100	0	4368	4563	266191	272562	60,9	59,7
	30	7426	6877	290918	287193	39,2	41,8

Se puede observar que en general, tanto el peso molecular en número ( $M_n$ ) como el peso molecular en peso ( $M_w$ ) en atmósfera de aire tiende a ser mayor que en atmósfera inerte, efecto que se enfatiza a 50 kGy, ya que a 100 kGy la diferencia es muy poca y podría considerarse dentro del error experimental. Este comportamiento se presenta posiblemente a la degradación que sufre el polímero en presencia de aire, en donde las reacciones de terminación durante la degradación tienden a la formación de entrecruzamientos y/o ramificaciones largas y no a la escisión de cadenas, puesto que el polietileno se caracteriza a sufrir este tipo de reacciones a dosis por debajo de los 200 kGy.

También se aprecia como el índice de dispersión (ID) aumenta considerablemente a una dosis de 100 kGy. Todo esto parece indicar que el aumento de la dosis de irradiación promueve la creación de mayores sitios activos en la molécula, originando un mayor número de entrecruzamientos y/o ramificaciones entre las moléculas de menores pesos moleculares, que traen como consecuencia un aumento del peso molecular en peso ( $M_w$ ) y un descenso del peso molecular en número ( $M_n$ ) del polímero.

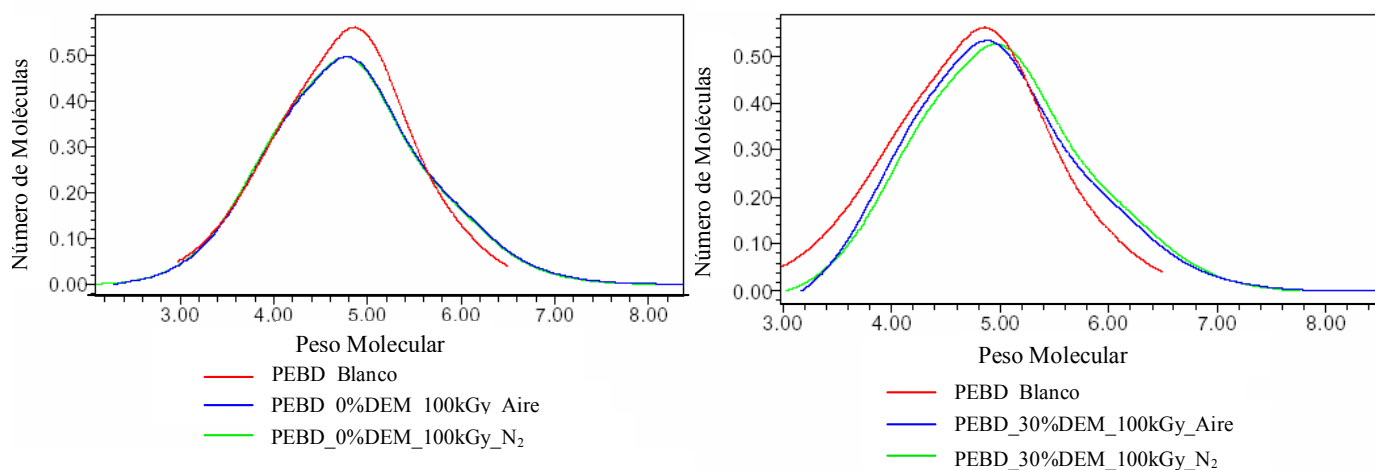
Cabe destacar que para 100 kGy en ambas atmósferas (tabla 9), se observa una disminución de los ID entre 0% DEM y 30% DEM. Este comportamiento puede ser atribuido a que la presencia del agente funcionalizante (DEM) en el medio de reacción, promueve la formación de ramificaciones largas, lo cual se ve reflejado en un leve aumento de los pesos moleculares en peso ( $M_w$ ). Además, la inserción del DEM en la cadena polimérica, causa un pequeño aumento en el peso molecular en número ( $M_n$ ) debido posiblemente a que gran parte del DEM se está insertando en forma de ramificación corta y genera un mayor efecto sobre las fracciones de menores pesos moleculares.

Además, en las reacciones con DEM la funcionalización del polímero, toma lugar mucho más rápido que las reacciones colaterales, como el entrecruzamiento y las ramificaciones largas, debido probablemente a la estructura molecular del monómero funcional (DEM), como lo reporta en su trabajo Aglietto et al. (1992).

Con el propósito de representar y explicar mejor los cambios producidos en los pesos moleculares por las otras variables implicadas (concentración de DEM y dosis de irradiación), se van a mostrar las curvas de distribución de pesos moleculares obtenidas en el GPC.

- **Efecto de la concentración de DEM sobre el peso molecular**

En la figura 21 se muestran las curvas de distribución de pesos moleculares de un PEBD funcionalizado a 0 y 30% DEM para 100 kGy, en aire y en nitrógeno.

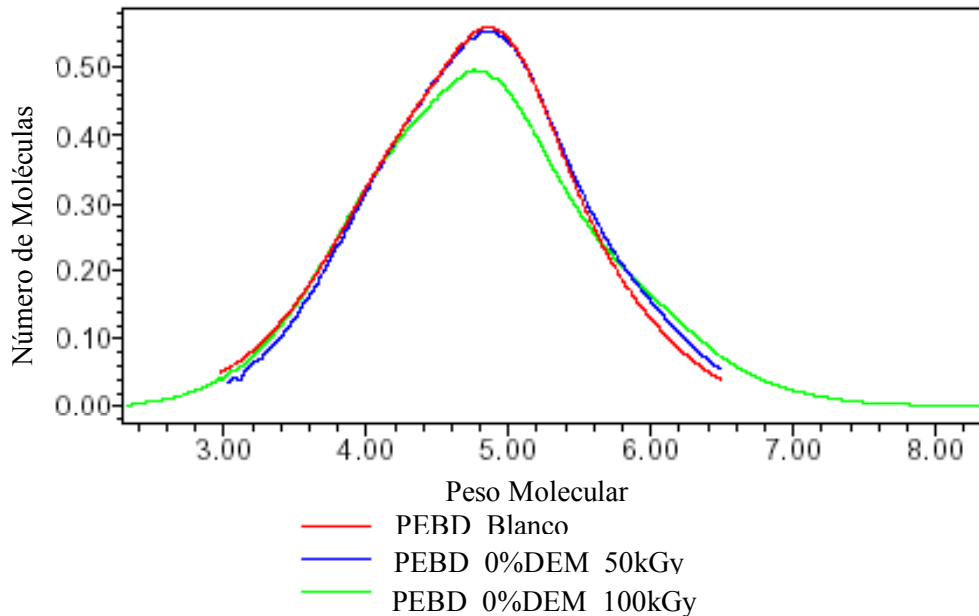


**Figura 21:** Efecto de la concentración de DEM sobre el peso molecular de un PEBD funcionalizado a 100 kGy.

La inserción del agente funcionalizante en la cadena polimérica produce un desplazamiento de la curva de distribución hacia fracciones de mayores pesos moleculares (figura 21). Esto ocurre porque además de la inserción del DEM, se promueve la formación de entrecruzamientos y/o ramificaciones largas entre las cadenas de menores pesos moleculares que influyen en el aumento del peso molecular en peso ( $M_w$ ) del polímero, así como en el ensanchamiento de la curva de distribución.

- **Efecto de la dosis de irradiación sobre el peso molecular**

A continuación se presenta la distribución de pesos moleculares del PEBD funcionalizado sin contenido de DEM a 50 y 100 kGy, en presencia de aire.



**Figura 22:** Efecto de la dosis de irradiación sobre el peso molecular del PEBD sin funcionalizar, en aire.

Se puede observar que la radiación gamma en presencia de aire produce un cambio en el polímero, ya que a 50 kGy se aprecia un pequeño desplazamiento de la curva hacia la derecha con respecto a la curva del PEBD virgen, efecto que se acentúa cuando se tiene una dosis de 100 kGy. Comportamiento similar se presenta en atmósfera de nitrógeno (ver anexos).

Este desplazamiento de la curva hacia mayores pesos moleculares está acorde a lo reportado por Miguez et al. (1999) y confirma la presencia de las reacciones de entrecruzamiento y/o ramificaciones en el polietileno que se apreciaron en el índice de fluidez, en donde a 100 kGy el desplazamiento es más pronunciado debido a que existe una mayor energía en el sistema. El aumento de dicha energía causa un aumento en la cantidad de radicales libres presentes en la reacción, dando lugar a la formación de mayores



entrecruzamientos y/o ramificaciones, las cuales generan un aumento del peso molecular del polímero.

En general, el aumento de la concentración de DEM y de la dosis de irradiación, para ambas atmósferas, desplaza la curva de distribución hacia fracciones de mayores pesos moleculares, debido a que la formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos en la cadena polimérica influyen en el aumento del peso molecular, corroborando lo visto en el índice de fluidez. Por otra parte, los pesos moleculares en número ( $M_n$ ) y en peso ( $M_w$ ) en presencia de aire son mayores que en presencia de nitrógeno.

#### ***6.1.4 Propiedades Térmicas***

Las propiedades térmicas de los polietilenos funcionalizados fueron estudiadas utilizando la calorimetría diferencial de barrido (DSC), ya que la inserción de una estructura molecular diferente en la cadena polimérica, genera imperfecciones en la matriz del polímero e interrumpe las secuencias  $-CH_2-$  lineales, lo cual origina modificaciones del espesor lamelar, que traen como consecuencia cambios en la temperatura de cristalización, fusión y en la cristalinidad del polímero.

En la tabla 10 se reportan los valores de las temperaturas de fusión ( $T_f$ ), de cristalización ( $T_c$ ) y porcentajes de cristalización para los PEBD funcionalizados, a las distintas atmósferas (Aire y  $N_2$ ).

**Tabla 10:** Valores de los ensayos térmicos de los polietilenos funcionalizados.

Dosis Recibida (kGy)	DEM (% peso)	Tc ( $\pm 0,1$ °C)		Tf ( $\pm 0,1$ °C)		Cristalinidad (%)	
		Aire	N <sub>2</sub>	Aire	N <sub>2</sub>	Aire	N <sub>2</sub>
0	0	95		109		41	
50	0	95	95	110	109	34	34
	10	94	94	109	109	33	34
	15	94	95	110	109	34	34
	30	94	95	110	109	34	34
100	0	96	96	109	109	43	42
	10	96	95	109	109	44	42
	15	95	95	109	109	42	42
	30	95	95	109	109	41	42
200	0	95	95	109	109	41	39
	10	94	94	109	109	40	39
	15	94	94	109	109	39	39
	30	94	94	109	109	40	39

Las temperaturas de cristalización (Tc) y de fusión (Tf) de las muestras en las dos atmósferas estudiadas se mantienen prácticamente constantes al variar la concentración de DEM y la dosis de irradiación de 50 a 200 kGy, análogo a lo reportado por Vargas M. (2003) en su trabajo de tesis y a Rosales et al. (1996), debido a que los bajos grados de funcionalización alcanzados. Por lo tanto, las imperfecciones creadas en la molécula original del polietileno son muy pequeñas y poco significativas como para afectar notablemente las propiedades térmicas.

En cuanto al porcentaje de cristalinidad, se observa que a 50 kGy hay una variación de alrededor del 7% con respecto al blanco para ambas atmósferas, que puede ser considerado dentro del 10% de variación que existe para el porcentaje de cristalinidad. Para 100 y 200 kGy el porcentaje de cristalinidad presenta pequeñas variaciones con respecto al polímero virgen en ambas atmósferas, por lo que se puede inferir que la energía de las dosis de irradiación empleadas no genera mayores imperfecciones en la cadena polimérica que pueda afectar considerablemente la estructura cristalina del PEBD.

Por su parte, la concentración de DEM no afectó significativamente las propiedades térmicas evaluadas, debido probablemente a que los bajos grados de inserción del agente funcionalizante en la cadena polimérica no afecta considerablemente el espesor lamelar de las regiones cristalinas.

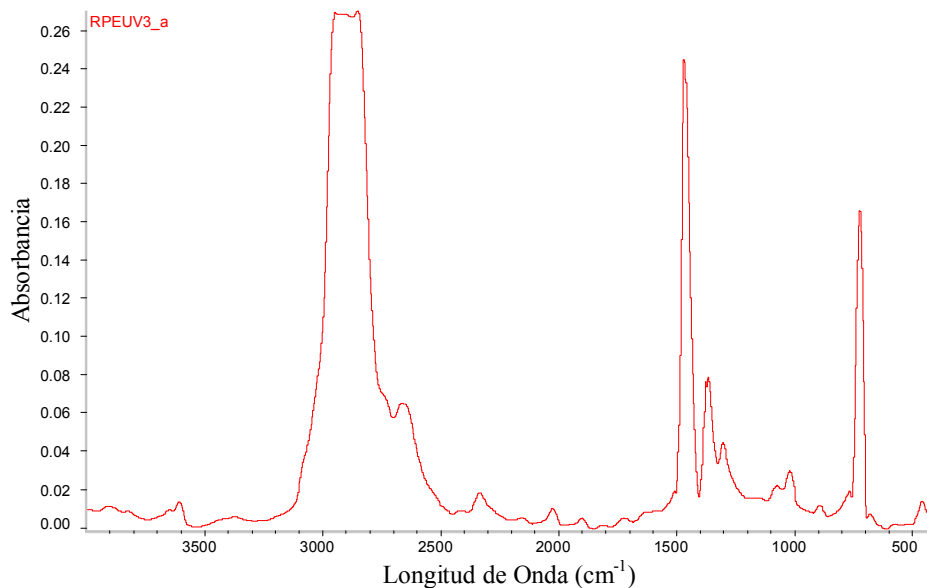
En general, la dosis de irradiación, la concentración de DEM y la atmósfera no influyeron significativamente sobre las propiedades térmicas del polímero, atribuido probablemente a los bajos grados de funcionalización alcanzados.

## 6.2 Radiación Ultravioleta

La radiación ultravioleta es usada como una técnica de pre-irradiación para obtener modificaciones sin la necesidad de especies químicas, como lo reporta en su trabajo Martínez et al. (2004), en donde expusieron tres tipos de polietilenos (PEAD, PEBD y PELBD) a radiación ultravioleta durante 2, 4 y 24 horas con un rango de emisión de 290 a 390 nm, como una pre-etapa para producir hidropéroxido antes de llevar a cabo la reacción de funcionalización con anhídrido maleico (MAH). El aporte realizado por este trabajo lleva al uso de la radiación ultravioleta como iniciador en la reacción de funcionalización de un PEBD con 30% DEM sin utilizar otra especie química que genere radicales libres.

### 6.2.1 Grado de Funcionalización

En la figura 23 se observa el espectro infrarrojo de un PEBD con 30 % DEM irradiado con rayos ultravioletas durante tres días.



**Figura 23:** Espectro infrarrojo para tres días de exposición a la radiación ultravioleta de un PEBD con 30% DEM.

Se puede apreciar que el pico de  $1740\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo del DEM no está presente y se puede concluir que la inserción del agente funcionalizante no se llevó a cabo en la cadena polimérica. Esto se debe a que la radiación ultravioleta es un tipo de radiación que no es capaz de penetrar la matriz del polímero y en consecuencia no genera la cantidad necesaria de radicales libres para que se produzca la inclusión del DEM en el polietileno.

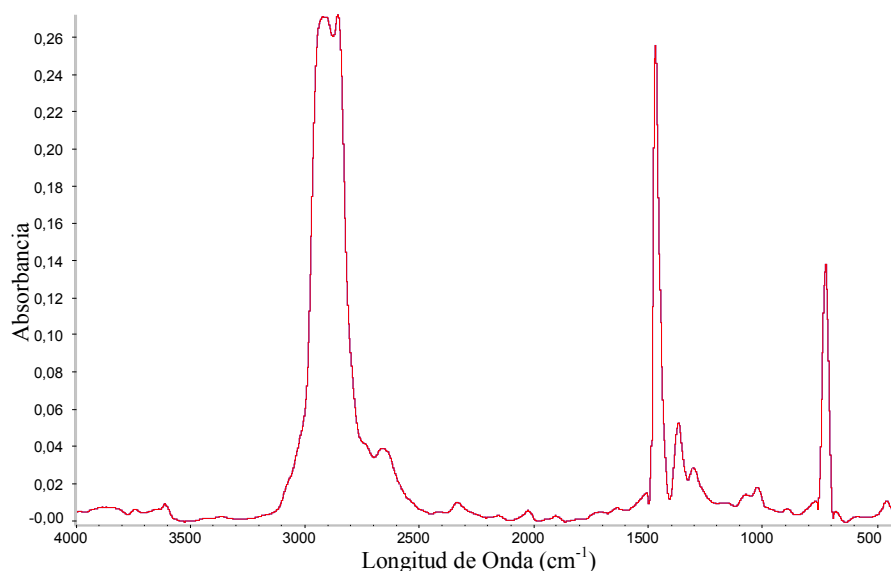
Con este método de iniciación se esperaba obtener alguna inserción del monómero en el polímero, debido a que los rayos ultravioletas con una longitud de onda menor a 360 nm, poseen alta energía e interfieren con los enlaces moleculares provocando cambios en las moléculas [Martinez et al., 2004], lo cual no ocurrió en este caso a pesar de usar longitudes de onda entre 200 y 320 nm, con tiempos de exposición prolongados. Al no obtener inserción alguna del agente funcionalizante en el polímero, se descarta este método y se estudian otras fuentes para generar radicales libres que sean más eficientes en la funcionalización del polietileno.

## 6.3 Microondas

La irradiación con microondas como una técnica que genera energía térmica capaz de formar radicales libres sin utilizar ningún tipo de iniciador o catalizador, ha sido objeto de investigación por trabajos como el de Singh et al. (2004), donde se emplea la radiación de microondas para insertar poliacrilonitrilo a un polímero carbohidratado llamado “goma guar” en agua. La reacción se realizó a diferentes relaciones polímero-monómero, a distintos niveles de potencia y tiempos de exposición en un horno microondas de uso doméstico donde obtuvieron grados de funcionalización a cortos tiempos, alcanzando el mayor grado de inserción a los 1,66 min de exposición a la máxima potencia. La contribución de este trabajo llevó a estudiar la funcionalización de un PEBD con 30% DEM con irradiación microondas a diferentes tiempos de reacción sin utilizar ningún tipo de iniciador o catalizador.

### 6.3.1 Grado de Funcionalización

A continuación se observa el efecto del uso de microondas como iniciador en la funcionalización de un PEBD con 30% DEM durante 40 minutos de reacción (figura 24).



**Figura 24:** Espectro infrarrojo de un PEBD funcionalizado con 30% DEM utilizando microondas para un tiempo de 40 minutos a una potencia del 50%.

En el espectro mostrado, para el mayor tiempo de reacción experimentado, se observa que el pico de  $1740\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo no está presente, y por lo tanto se puede decir que la inserción del agente funcionalizante no se llevó a cabo. Este comportamiento se repite para todos los tiempos y las potencias utilizadas. La razón de que el monómero insaturado no se encuentre insertado en el polímero puede estar atribuido a que las microondas es un tipo de radiación no ionizante con longitudes de ondas entre 1 mm y 10 cm, lo cual puede ser una fuente insuficiente de energía capaz de penetrar la matriz del PEBD y formar radicales libres que permitan la inserción del agente funcionalizante en la cadena polimérica.

Otro posible motivo de que no ocurra la funcionalización del polietileno con DEM puede deberse al efecto de las microondas sobre el dietil maleato, ya que antes de estudiar la solución de PEBD con el DEM se hicieron pruebas sólo con el dietil maleato, con el objetivo de observar si su estructura variaba. Sin embargo, no se pudo hacer tal estudio porque a los 30 segundos de colocado el DEM a la potencia máxima del horno microondas, este se había evaporado. Esto puede ser la razón de que no haya ninguna inserción del monómero en el cadena polimérica, debido a que pudo haber ocurrido que el dietil maleato se evaporara antes de la formación de los radicales libres y por lo tanto al no existir ningún agente funcionalizante presente en el medio de reacción, no puede haber inserción alguna en el polímero.

Con este tipo de iniciación se esperaba obtener algún grado de inserción del DEM en el PEBD ya que Singh et al. (2004) en su trabajo obtuvo grados de funcionalización entre 32 y 188% a tiempos desde 0,33 hasta 1,66 min al nivel máximo de potencia del horno microondas, lo cual no ocurrió en este trabajo posiblemente a que el PEBD, a diferencia de la goma guar, no contiene grupos  $-\text{OH}$  (grupos polares), que absorben la energía de las microondas originando la sustracción del átomo de hidrógeno, dando como resultado la formación de macroradicales que se recombinan con los monómeros funcionales (acrilonitrilo) para lograr la funcionalización del polímero. Por lo tanto, al no obtener inserción alguna del agente funcionalizante en el PEBD, se descarta el método y se emplean otras fuentes de iniciación, las cuales se describen a continuación.

## 6.4 Peróxido

En vista a los resultados anteriores, donde no se obtuvo inserción alguna del agente funcionalizante en el polímero con rayos ultravioletas y microondas, se utiliza peróxido de dicumilo (PDC) como iniciador en la funcionalización de poliolefinas, el cual es un método de iniciación comprobado y ha sido investigado por muchos trabajos como el de Aglietto et al. (1992), Rosales et al. (1996), Rosales et al. (1998), entre otros.

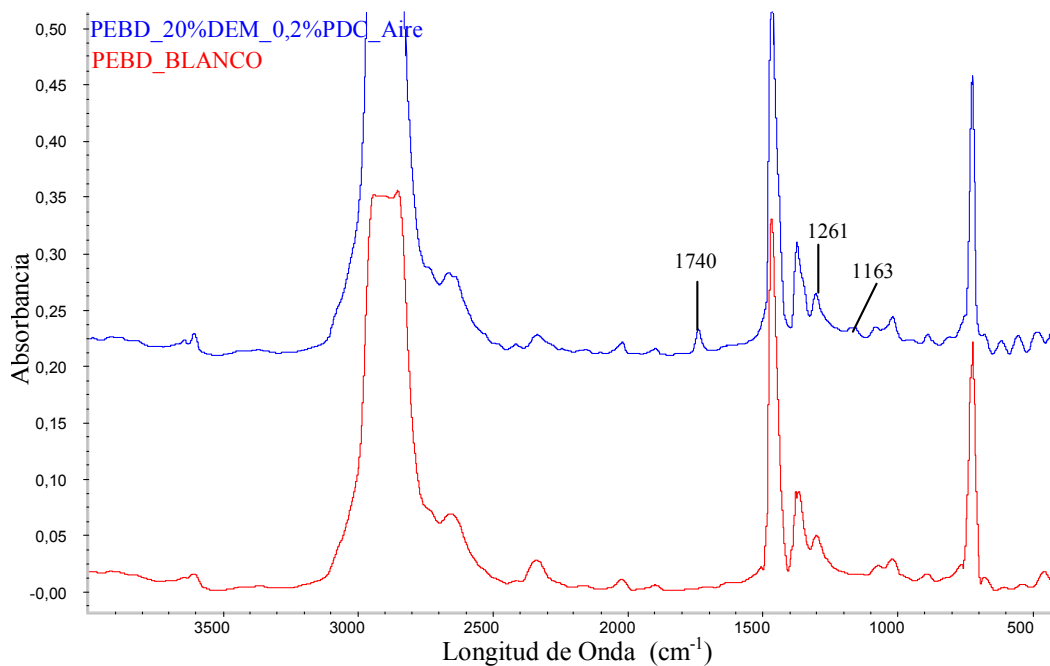
Según la literatura, los mayores grados de funcionalización se obtienen por este método, pero la generación de radicales libres a partir del peróxido presenta una serie de problemas. En primer lugar, el manejo del peróxido tiene que hacerse bajo ciertas condiciones porque se descompone al calentarlo intensamente y bajo la influencia de la luz, causando peligro de incendio y explosión. Además, se tienen que controlar parámetros como la agitación y la temperatura de reacción para evitar que se descomponga el peróxido, así como la relación agente funcionalizante/peróxido para evitar las reacciones colaterales, como la degradación y el entrecruzamiento, presentes durante la reacción [Aglietto et al., 1992]. Por estas razones la funcionalización con peróxido no fue la primera opción entre los métodos de iniciación.

El propósito de usar PDC como generador de radicales libres para la inserción del DEM es el de compararlo con los otros métodos de iniciación estudiados en este trabajo, así como observar el efecto de la atmósfera en el grado de funcionalización y en las propiedades reológicas y térmicas del polietileno funcionalizado.

### 6.4.1 Grado de Funcionalización

A continuación se muestra un espectro infrarrojo (figura 25), entre las regiones de  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ , del polietileno virgen, del polietileno funcionalizado con 20% DEM y 0,2% PDC en atmósfera de aire; con la finalidad de mostrar la presencia del pico de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), en el polietileno que contiene agente funcionalizante y la ausencia de dicho pico en el PEBD virgen.





**Figura 25:** Espectro del PEBD virgen y el PEBD funcionalizado con 20% DEM y 0,2% PDC en atmósfera de aire (PEBD-f-20%DEM-0,2%PDC-Aire).

Se puede observar que los picos característicos del PEBD, correspondientes a las bandas de 1460 y 720  $\text{cm}^{-1}$  se conservan para las dos curvas (figura 25), al mismo tiempo se presenta un nuevo pico a 1740  $\text{cm}^{-1}$  en el PEBD funcionalizado, el cual se atribuye a la presencia del grupo carbonilo perteneciente a la estructura del DEM en la cadena polimérica. También se presentan dos picos de absorbancia a 1261 y 1163  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a la deformación del enlace C–O del grupo éster, lo cual confirma la inserción del monómero insaturado (DEM) en la cadena polimérica.

En la tabla 11 se pueden observar los valores del grado de funcionalización de una solución de PEBD en decalina con 20% DEM a dos atmósferas diferentes, variando la concentración de PDC para un tiempo de reacción de 45 minutos. El objetivo de utilizar 20% DEM es de compararlo con el trabajo realizado por Rojas et al., (1994), donde funcionalizan un polietileno variando la relación polímero-iniciador y las condiciones de reacción.

**Tabla 11:** Valores de los GF usando PDC como iniciador para un PEBD con 20% de DEM a las distintas atmósferas estudiadas.

<b>Atmósfera</b>	<b>PDC (% peso)</b>	<b>GF(% molar) A<sub>1740/1460</sub></b>
<i>Aire</i>	0.2	0.06
	2	0.18
<i>Nitrógeno</i>	0.2	0.09
	2	0.16

Los datos presentados muestran unos bajos grados de inserción del agente funcionalizante, muy por debajo a los grados de funcionalización reportados por Aglietto et al. (1992) entre 2 y 5% molar, lo cual puede deberse a las condiciones de reacción empleadas, como la agitación de la solución. Además, al añadir el peróxido en la solución parte del mismo se quedó adherido a las paredes del balón en donde se estaba llevando a cabo la reacción, lo cual influyó en los bajos grados de funcionalización.

También se aprecia cómo el grado de funcionalización aumenta con el incremento de la cantidad de peróxido en la solución para ambas atmósferas. Este comportamiento está acorde a trabajos reportados anteriormente como el de Liu et al. (1990), Rosales et al. (1996) y Rosales et al. (1998), en donde ellos obtienen un aumento del grado de funcionalización con el aumento de la concentración del iniciador. Cuando la concentración del agente funcionalizante se mantiene constante (20% DEM), un incremento en la concentración del iniciador (PDC) produce un aumento en el grado de funcionalización, debido a la formación de una mayor cantidad de radicales libres a través de la descomposición del iniciador, el cual causa la abstracción de mayores átomos de hidrógenos en la cadena polimérica dando lugar a la producción de mayores macroradicales que reaccionan con el monómero insaturado (DEM), antes de que estos radicales se destruyan por recombinación o deshidrogenación.

En general, la funcionalización con peróxido arrojó bajos grados de inserción en la cadena polimérica, donde el mayor GF se obtuvo cuando se funcionalizó un PEBD con 20% DEM, 2% PDC en atmósfera de aire (0,18% molar). Al mismo tiempo, el aumento del

grado de funcionalización se presenta con el incremento de la concentración de peróxido, como lo reportan los trabajos anteriores.

#### 6.4.2 Índice de Fluidéz

En esta parte se presentan los valores del índice de fluidez de un PEBD funcionalizado a una concentración de DEM del 20%, variando la cantidad de iniciador tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno.

**Tabla 12:** Índice de fluidez (IF) de los PEBD funcionalizados utilizando peróxido como iniciador.

PDC (% peso)	DEM (% peso)	IF (g/10 min)	
		Aire	Nitrógeno
0	0	3,00 ± 0,06	
0,2	20	3,11 ± 0,05	3,04 ± 0,08
2	20	2,7 ± 0,07	2,8 ± 0,08

Se puede apreciar que el cambio de atmósfera tiene muy poco efecto sobre el índice de fluidez, ya que la variación para un mismo porcentaje de peróxido es sumamente pequeña. Esto puede deberse a los bajos grados de inserción del agente funcionalizante obtenidos y a que la reactividad del DEM con el polímero utilizado evita las reacciones colaterales, en particular la degradación y el entrecruzamiento, debido a la estructura molecular del DEM como lo explica en su trabajo Aglietto et al. (1992). Cabe destacar que al aumentar la concentración de peróxido en el medio de reacción se produce un pequeño descenso del IF, producto posiblemente a las reacciones de entrecruzamiento y/o ramificaciones largas que ocurren por desproporción en la cadena polimérica.

Por otra parte, se debe señalar que los índices de fluidez obtenidos son mayores a los conseguidos por radiación gamma, lo cual se debe a una menor formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos cuando se utiliza peróxido que cuando se emplea radiación gamma como iniciador. Esto ocurre porque los rayos gamma generan una

mayor cantidad de radicales libres que se recombinan, dando lugar a la formación de un mayor número de entrecruzamientos y/o ramificaciones, aparte de las reacciones de inserción del monómero insaturado (DEM) que ocurren en la cadena polimérica.

En general, el índice de fluidez disminuye con el incremento de la concentración de PDC en el medio de reacción, por la presencia de las reacciones colaterales durante la reacción. El cambio de la atmósfera en el medio de reacción (Aire y Nitrógeno) tiene muy poco efecto sobre el índice de fluidez. Y por último, los índices de fluidez obtenidos son mayores a los conseguidos por radiación gamma.

### 6.4.3 Propiedades Térmicas

Los valores de las temperaturas de fusión (Tf), de cristalización (Tc) y porcentajes de cristalización para los PEBD funcionalizados con peróxido como iniciador, a las distintas atmósferas (Aire y N<sub>2</sub>) se reportan a continuación.

**Tabla 13:** Valores de los ensayos térmicos del PEBD funcionalizado con 20% DEM utilizando como iniciador peróxido.

PDC (% peso)	DEM (% peso)	Tc ( $\pm 0,1$ °C)		Tf ( $\pm 0,1$ °C)		Cristalinidad (%)	
		Aire	N <sub>2</sub>	Aire	N <sub>2</sub>	Aire	N <sub>2</sub>
0	0	95		109		41	
2	20	93	93	109	110	38	37

En la tabla 13 se puede observar que en las dos atmósferas estudiadas, las temperaturas de cristalización (Tc) y de fusión (Tf) así como la cristalinidad de las muestras con respecto al blanco se mantienen prácticamente constantes, análogo a lo reportado por Rosales et al. (1996), debido posiblemente a los bajos grados de funcionalización alcanzados. Por lo tanto, se puede inferir que las propiedades térmicas no se ven afectadas notablemente porque las imperfecciones creadas en la molécula original del polietileno son poco significativas.

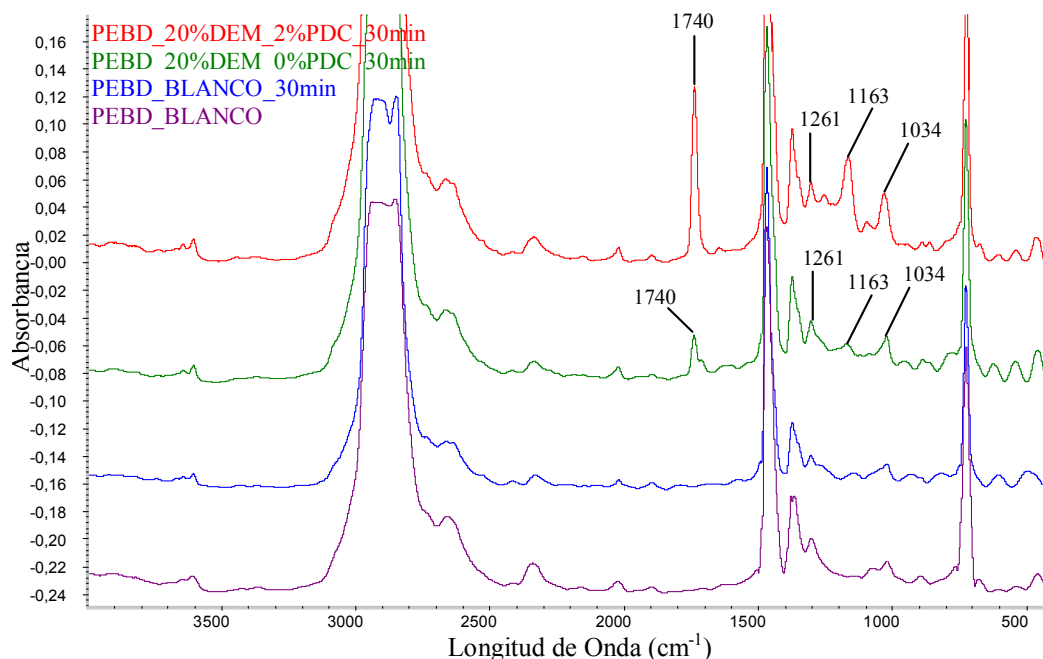
## 6.5 Ultrasonido

El ultrasonido es una importante técnica para generar macroradicales a temperatura ambiente en polímeros con un peso molecular homogéneo. También ha sido usado para procesos como la polimerización de monómeros, control del peso molecular, etc. El trabajo realizado por Zhang y Li (2003), donde funcionalizan un polietileno de alta densidad (PEAD) con anhídrido maléico (MAH) en estado fundido usando ultrasonido como iniciador y obtienen grados de funcionalización; llevó a estudiar el empleo de la técnica de ultrasonido como generador de radicales libres para funcionalizar un PEBD con 20% DEM en solución.

Por otra parte, conjuntamente con el ultrasonido, se va a emplear peróxido de dicumilo (PDC) con el objetivo de estudiar el efecto que genera el uso de dos iniciadores en el grado de funcionalización, ya que no se obtuvo inserción del monómero insaturado (DEM) cuando se trabajó con radiación ultravioleta y con microondas, y se tiene cierta incertidumbre sobre la inserción del agente funcionalizante en el polímero, utilizando sólo ultrasonido como iniciador.

### 6.5.1 Grado de Funcionalización

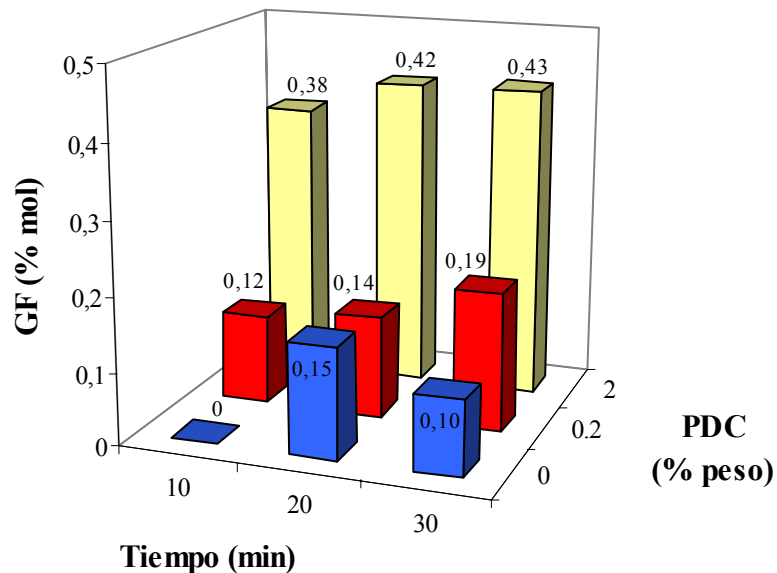
En la figura 26 se muestra un espectro infrarrojo, entre las regiones de 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , del polietileno virgen, del polietileno virgen con 30 minutos de reacción en ultrasonido, del polietileno funcionalizado con 20% DEM sin PDC y del polietileno funcionalizado con 20% DEM con 2% PDC; con la finalidad de mostrar la presencia del pico de 1740  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo carbonilo (C=O), en los polietilenos que contienen agente funcionalizante y la ausencia de dicho pico en el polietileno virgen.



**Figura 26:** Espectro del PEBD virgen, PEBD virgen con 30 min de reacción, el PEBD funcionalizado con 20% DEM sin PDC y el PEBD funcionalizado con 20% DEM 2% PDC.

Se puede notar que los picos característicos del PEBD, correspondientes a las bandas de 1460 y 720  $\text{cm}^{-1}$  se conservan para todas las curvas (figura 26), al mismo tiempo se presenta un nuevo pico a 1740  $\text{cm}^{-1}$  en los PEBD funcionalizados, que se atribuyen a la presencia del grupo carbonilo perteneciente a la estructura del DEM en la cadena polimérica. También en estos últimos, se presentan dos picos de absorbancia a 1261 y 1163  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a la deformación del enlace C–O del grupo éster, y un último pico a 1034  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a los estiramientos del enlace C–O–C también del éster, lo cual ratifica la inserción del monómero insaturado (DEM) en el polímero.

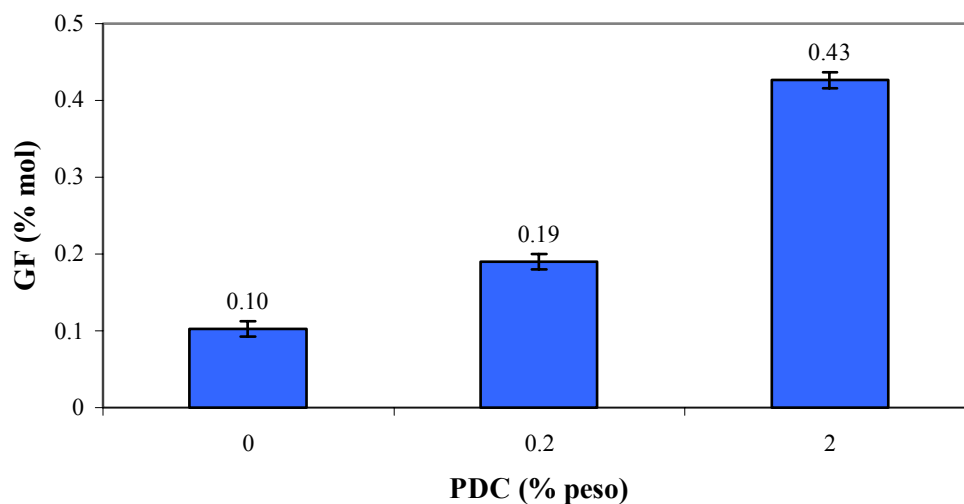
En la figura 27 se observan los grados de funcionalización para un PEBD con 20% DEM a distintas concentraciones de peróxido de dicumilo (PDC) y diferentes tiempos de reacción empleando ultrasonido como generador de radicales libres.



**Figura 27:** Variación del grado de funcionalización con el tiempo de exposición y la concentración de PDC, de un PEBD funcionalizado con 20% DEM utilizando ultrasonido como iniciador.

Se puede observar que la técnica de ultrasonido resultó ser el medio de iniciación en donde se obtuvieron los mayores grados de funcionalización cuando se añadió 2% de PDC a la solución, para todos los tiempos de reacción, donde el máximo GF alcanzado fue a los 20 y 30 minutos de reacción con una cantidad de peróxido de 2%. Por otra parte, los grados de funcionalización obtenidos están acorde a lo reportado por Zhang y Li (2003), los cuales obtuvieron valores de GF de hasta 0,62% molar, aunque ellos no utilizaron peróxido conjuntamente con el ultrasonido para iniciar la reacción. Cabe destacar que la funcionalización se hizo sólo en atmósfera de aire porque no se dispone del equipo necesario para realizarlo en atmósfera inerte ( $N_2$ ).

A continuación se presenta el efecto de la concentración de PDC en porcentaje en peso sobre el GF para un PEBD con 20% DEM a un tiempo de reacción de 30 minutos.

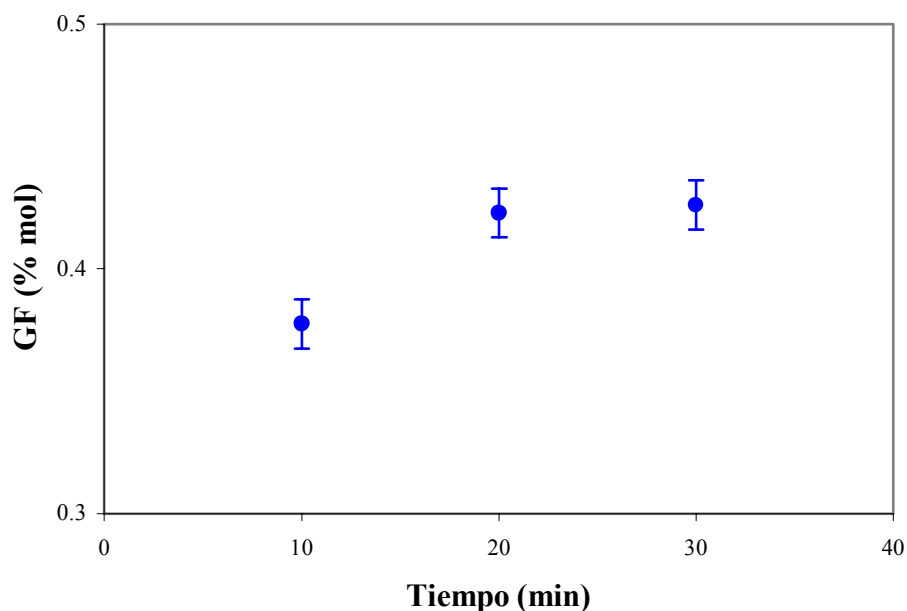


**Figura 28:** Variación del GF con el porcentaje en peso de PDC para un PEBD con 20% DEM a un tiempo de 30 minutos.

En la figura se puede notar como al incrementar la concentración de peróxido en el medio de reacción aumenta el GF, lo cual corresponde a lo reportado por Liu et al. (1990) en su trabajo. Este comportamiento se presenta para todos los tiempos evaluados (ver anexos), ya que al existir una mayor cantidad de peróxido se van a generar mayores cantidades de radicales por la descomposición térmica del peróxido, además de los que se generan por ultrasonido, para formar un mayor número de macroradicales que reaccionan con el monómero insaturado (DEM) logrando un mayor grado de funcionalización en el PEBD.

El efecto del tiempo de reacción sobre el GF de un PEBD con 20% DEM utilizando 2% PDC, se presenta en la figura 29.





**Figura 29:** Variación del GF con el tiempo de reacción para un PEBD con 20% DEM a una concentración de 2% PDC.

Se puede observar como el GF aumenta a medida de que se incrementa el tiempo de reacción, donde a partir de los 20 min pareciera que ya no ocurre inserción adicional del monómero insaturado (DEM) en el polímero ó se inserta en muy poca proporción, debido posiblemente a que durante este tiempo la cantidad de DEM que puede insertarse en la cadena polimérica consume rápidamente los radicales existentes en el sistema y después de 20 min el polímero parece llegar a un nivel de saturación de dietil maleato, donde las reacciones colaterales, como los entrecruzamientos y formación de ramificaciones largas, que pueden estar presentes durante la reacción, terminan de consumir los radicales libres presentes en el sistema.

Este comportamiento se aprecia cuando se tiene PDC en el medio de reacción porque la vibración acústica que genera el ultrasonido aumenta la temperatura en la solución hasta temperaturas de 150°C, produciéndose así un efecto combinado entre el ultrasonido y la descomposición térmica del peróxido para generar una mayor cantidad de radicales libres.

Cuando no hay peróxido presente, se tiene que a los 10 min no hay inserción del DEM pero a los 20 min se obtiene un grado de funcionalización de 0,15% molar, que luego disminuye a 0,10% a los 30 min de reacción. Esto puede deberse a que la iniciación con ultrasonido sin presencia de peróxido promueve la degradación del polímero al exponerse el mismo durante más de 20 min, lo cual causa un descenso en términos generales del grado de funcionalización.

En general, el incremento del contenido de peróxido y del tiempo de reacción en el sistema produce un aumento del grado de funcionalización. Con este método de iniciación se consiguieron los mayores grados de funcionalización cuando se añadió 2% de PDC a la solución, para todos los tiempos de reacción, donde el máximo GF alcanzado fue de 0,43% molar para 30 minutos de reacción con una cantidad de peróxido de 2%.

### 6.5.2 Cromatografía de Permeación de Geles

Los pesos moleculares en número (Mn) y en peso (Mw), y el índice de dispersión (ID) del PEBD funcionalizado empleando ultrasonido y peróxido como iniciador, a una concentración de 20% DEM en atmósfera de aire, se presentan en la tabla 14.

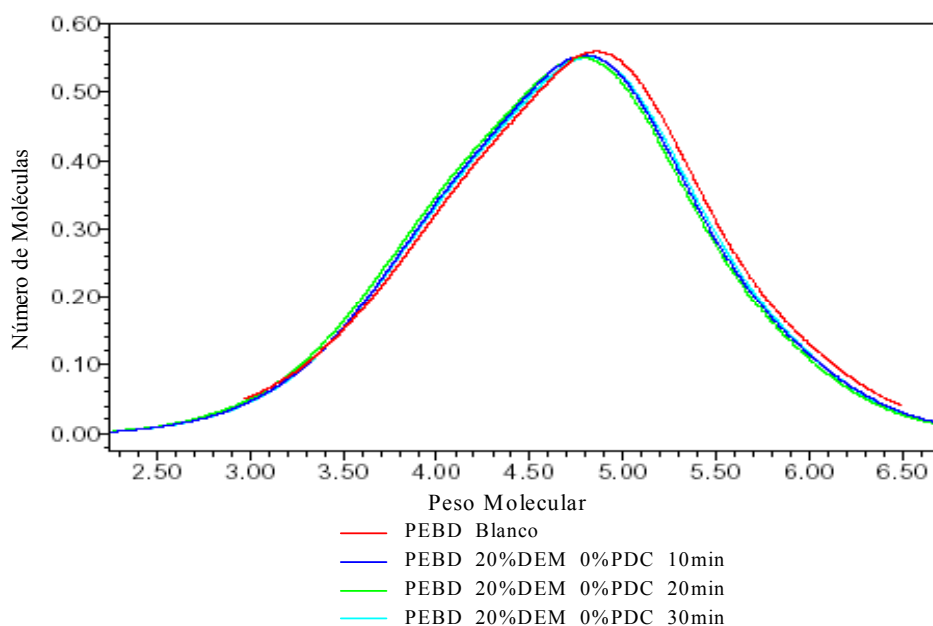
**Tabla 14:** Pesos moleculares en número (Mn) y en peso (Mw), e índice de dispersión (ID) de los polietilenos funcionalizados empleando ultrasonido y peróxido como iniciador.

Tiempo (min)	DEM (% peso)	PDC (% peso)	Mn	Mw	ID
0	0	0	15238	183191	12,0
	0	0	13628	283553	20,8
10	20	0	11286	224980	19,9
	20	2	9366	198366	21,2
20	0	0	11230	223886	19,9
	20	0	10474	197712	18,9
	20	2	10047	191305	19,0
30	0	0	11203	208240	18,6
	20	0	11405	211575	18,6
	20	2	9762	211887	21,7

En general, se aprecia que la funcionalización de un PEBD empleando ultrasonido y peróxido como iniciadores, genera pequeños cambios en la estructura molecular del polímero porque la variación de los Mn y Mw de cada una de las muestras con respecto al polietileno virgen es casi insignificante. También se observa que los índices de dispersión (ID) de todas las muestras aumentan con respecto al polietileno virgen porque las reacciones colaterales, como la degradación, entrecruzamiento y formación de ramificaciones largas, presentes durante la reacción, generan la combinación de moléculas con menores pesos moleculares que influyen en la caída del Mn y en un incremento del Mw.

Con el propósito de representar y explicar mejor los cambios producidos en los pesos moleculares por las variables implicadas, se van a mostrar las curvas de distribución de pesos moleculares obtenidas en el GPC.

En la siguiente figura se observa el efecto del tiempo de reacción sobre el peso molecular para el PEBD funcionalizado con 20% DEM, utilizando sólo ultrasonido como iniciador.



**Figura 30:** Efecto del tiempo de reacción sobre el peso molecular para el PEBD funcionalizado con 20%DEM.

Si se comparan las tres curvas de distribución correspondientes a 10, 20 y 30 min de reacción con el polietileno virgen, se puede observar que son prácticamente idénticas, donde el pequeño desplazamiento que ocurre hacia menores pesos moleculares, puede ser atribuido a un proceso degradativo que sufre el polietileno por la presencia de oxígeno durante la reacción. Este comportamiento se presenta también cuando se añade 2% de PDC en el medio de reacción (ver anexos), lo cual manifiesta que el incremento del tiempo en la reacción de funcionalización altera muy poco el peso molecular del polímero. En general, la funcionalización con ultrasonido conjuntamente con peróxido no presentó cambios significativos en el peso molecular del polímero.

## 7. CONCLUSIONES

Una vez analizados y discutidos los resultados obtenidos al funcionalizar un polietileno de baja densidad (PEBD) con dietil maleato (DEM) en solución utilizando diferentes iniciadores, se presentan las siguientes conclusiones.

➤ El mejor iniciador utilizado en la funcionalización de un PEBD con DEM resultó ser la técnica de ultrasonido cuando se agregó peróxido, por presentar los mayores grados de funcionalización, donde el máximo valor alcanzado fue de 0,43% molar para 30 minutos de reacción con una concentración del 2% de peróxido.

➤ La radiación gamma y la utilización de peróxido como iniciador en solución, arrojaron grados de funcionalización por debajo de los obtenidos en ultrasonido, donde entre estas dos técnicas, los mayores grados de funcionalización se lograron con el uso de radiación gamma como iniciador.

➤ La aplicación de radiación ultravioleta y microondas como iniciadores, no produjeron inserción alguna del monómero insaturado (DEM) en la cadena polimérica para ninguna de las condiciones empleadas.

➤ En general, se lograron grados de funcionalización entre 0,06 y 0,43% molar, muy por debajo a lo obtenido por Aglietto et al., (1992) entre 2 y 5% molar.

➤ Los grados de funcionalización obtenidos para radiación gamma y peróxido, resultaron ser mayores en atmósfera inerte ( $N_2$ ) que en atmósfera de aire.

➤ El mayor número de ramificaciones y/o entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas de los polietilenos funcionalizados se presentaron al utilizar la radiación gamma.

➤ En general, los índices de fluidez de los polietilenos funcionalizados disminuyeron con el aumento del grado de funcionalización en el polímero.

➤ Los pesos moleculares de los polietilenos funcionalizados presentaron cambios cuando se utilizó la radiación gamma como iniciador. En cambio, cuando se empleó ultrasonido conjuntamente con peróxido, no se generaron cambios significativos en el peso molecular del polímero.

➤ En general, las propiedades térmicas de los polietilenos funcionalizados no presentaron cambios significativos con la inserción del DEM en la cadena polimérica que evidencien modificaciones en la estructura cristalina del PEBD.

## **8. RECOMENDACIONES**

En esta sección se presentan las recomendaciones necesarias para obtener mejores resultados en trabajos posteriores.

### **➤ Radiación Gamma**

- Estudiar el efecto de variar la velocidad de la dosis de irradiación sobre la funcionalización del polietileno de baja densidad (PEBD) con dietil maleato (DEM).
- Realizar ensayos de autonucleación y recocido por etapas sucesivas (SSA) a las muestras funcionalizadas, con el objetivo de evaluar el efecto de la radiación y de la funcionalización de la poliolefina sobre los segmentos cristalizables.

### **➤ Radiación Ultravioleta**

- Estudiar el efecto que pueda tener la radiación ultravioleta con la presencia de un iniciador orgánico, como el peróxido, en la funcionalización del PEBD con DEM.

### **➤ Microondas**

- Estudiar la funcionalización del polietileno de baja densidad (PEBD) con dietil maleato (DEM) utilizando microondas conjuntamente con un peróxido como iniciador de la reacción.

### **➤ Peróxido**

- Llevar a cabo la funcionalización del PEBD con DEM en un sistema donde se puedan controlar mejor las variables involucradas en la reacción, como la temperatura y la agitación. Además de utilizar un sistema completamente sellado para poder garantizar la atmósfera inerte durante toda la reacción.

### ➤ **Ultrasonido**

- Estudiar la funcionalización de un PEBD utilizando sólo ultrasonido como iniciador para un barrido de concentraciones de DEM con tiempos de reacción no mayores de 15 minutos, con el propósito de evaluar la inserción del DEM en el polímero, así como sus propiedades reológicas y térmicas.

- De ser posible, estudiar el efecto de la atmósfera en la funcionalización del PEBD con DEM empleando sólo ultrasonido como iniciador, con el objetivo de comparar qué ocurre cuando no se tiene oxígeno en el medio de reacción



## 9. BIBLIOGRAFÍA

- Abou Zeid H., Ali Z., Maksoud M. y Khafagy R., “Structure-property behavior of polyethylene exposed to different types of radiation”, *Journal of Applied Polymer Science*, 75, 179-200, 2000.
- Aglietto M., Bertani R., Ruggeri G. y Ciardelli F., “Radical bulk functionalization of polyethylenes with ester groups”, *Makromol. Chem.*, 193, 179-186, 1992.
- Aglietto M., Bertani R., Ruggeri G. y Segre L., “Funcionalization of Polyolefins. Determination of the Structure of Funcional Groups Attached to Polyethylene by Free Radical Reactions”, *Macromolecules*, 23, 1928-1933, 1990.
- Akinay E. y Tincer T., “Radiation grafting of vinyl monomer onto poly(tetrafluoroethylene) powder produced by gamma irradiation and properties of grafted poly(tetrafluoroethylene) filled low density polyethylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 816-826, 2001.
- Barkhudaryan V., “Alterations of molecular characteristics of polyethylene under the influence of radiation Gamma”, *Polymer* 41, 2511-2514, 2000.
- Billmeyer F., “Ciencia de los Polímeros”, Editorial Reverté, España, 1978.
- Bucio E., Cedillo G., Burillo G. y Ogawa T., “Radiation-induced grafting of functional acrylic monomers onto polyethylene and polypropylene films using acryloyl chloride”, *Polymer Bulletin*, 46, 115-121, 2001.
- Carey F., “Química Orgánica”, Editorial McGraw Hill, España, Tercera Edición, 473-483, 1999.
- Catarí E., Albano C., Karam A., Perera R., Silva P. y González J., “Grafting of LLDPE using gamma irradiation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, article in press, 2005
- Catelli A. y Demarquette N., “ANTEC 2000”, 2443-2447, 2000.
- Dodd J. y Tonge K., “Analytical Chemistry by open Learning Thermal Methods”, 1987.
- Dyer J., “Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds”. Prentice-Hall International, 1965.

- El-Sawy N., “Adsorption of  $\text{VO}^{2+}$  by poly[(tetrafluoroethylene)-co-(perfluorovinylether)] copolymer grafted with acrylic acid using  $\gamma$ -irradiation”, *Polymer Interscience*, 53, 212-217, 2004.
- Fatou J. y Gáscue B., “Melting of funcionalized polyethylenes with diethylmaleate”, *Polymer Bulletin*, 44, 285-292, 2000.
- Flynn J., “Thermal Analysis” en “Encyclopedia of Polymer Science& Engineering”, H. Mark, N. Bikales, C. Overberger, J. Menges, (eds), Suplemento, John Wiley & Sons, Inc., New York, Segunda Edición, 702-711, 1987.
- Ganzelved K. y Janssen L., “The Grafting of Maleic Anhydride on High Density Polyethylene in an Extruder”, *Polymer Engineering and Science*, 32, 7, 467-474, 1992.
- Gaylord N., Mehta R., Kumar V. y Tazi M., “High density polyethylene-g-maleic anhydride preparation in presence of electron donors“, *Journal of Applied Polymer Science*, 38, 359-371, 1989.
- Gaylord N., Metha R., Mohan D. y Kumar V., “Maleation of Linear Low Density Polyethylene by Reactive Processing”, *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 1941-1949, 1992.
- Gonzalez E., Lozano M. y Gonzalez M., “Modification of Polypropylene with Maleic Anhydride: Ultrasonic Irradiation Effects”, *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 45-52, 1998.
- Gupta B. y Anjum N., “Development of membrane by radiation grafting of acrylamide into polyethylene films: characterization and thermal investigations”, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2629-2635, 2001.
- Hassan A., Senna M. y Abdel-Bary E., “Gamma-Radiation Stabilization of Polypropylene”, *Polymer International*, 28, 265-270, 1992.
- Khan F. “UV-radiation-induced preirradiation graft copolymerization of methacrylic acid and acrylic acid onto jute fibre”, *Polymer International*, 53, 1581-1584, 2004.
- Kostov G. y Turmanova S., “Radiation-initiated graft copolymerization of 4-vinyl pyridine onto polyethylene and polytetrafluoroethylene film and anion-exchange membrane theresrom”, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 1469-1475, 1997.

- Kowalski, R., “Compalloy’89. Proc. Intren. Congress”, New Orleans, 1989.
- Kumar S. y Pandya M., “Thermally Recoverable Crosslinked Polyethylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 823-829, 1997.
- Liu N., Baker W. y Russell K., “Funcionalization of Polyethylene and Their Use in Reactive Blending”, *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 2285-2300, 1990.
- Márquez L., Rivero I. y Müller A., “Application of the SSA calorimetric technique to characteriza LLDPE grafted with diethyl maleate”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200, 330–337, 1999.
- Michelena J., Avalos F., Collar E., Taranco J. y Laguna O., “Nuevos Materiales Polímeros’93“, Segovia, 7, 1993.
- Miguez J., Biasotto E. y Chagas C., “Effects of Gamma-Irradiation on Mechanical Characteristics of Recycled Polyethylene Blends”, *Polymer Engineering and Science*, 39, 8, 1398-1403, 1999.
- Miwa Y., Yamamoto K., Sakaguchi M. y Shimada S., “Well-Defined Polystyrene Grafted to Polypropylene Backbone by “Livng” Radical Polymerization with TEMPO”, *Macromolecules*, 34, 2089-2094, 2001.
- Norma ASTM D 1238, "Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer".
- Park S., Kim B. y Jeong M., “Morphological, thermal and rheological properties of the blends polypropylene / nylon-6, polypropylene / nylon-6 / (maleic anhydride-g-polypropylene) and (maleic anhydride-g-polypropylene) / nylon-6”, *European Polymer Journal*, 26, 2, , 131-136, 1990.
- Parkinson W., “Radiation-Resistant Polymers” en H. Mark, N. Bikales, C. Overberger, J Menges, (eds), “Encyclopedia of Polymer Science & Engineering”, John Wiley & Sons, Inc., New York, Segunda Edición, Vol.13, 667-705, 1987.
- Peacock A., “Handbook of polyethylene, structures, properties and applications”, Editorial Marcel Dekker, 1-25; 258-261, 2000.
- Perera R., “Modificación de diferentes polietilenos mediante extrusión reactiva”, Trabajo de Ascenso, Universidad Simón Bolívar, 1999.

- Rojas B., Fatou J., Martínez C. y Laguna O., “The Characterization of High-Density Polyethylenes functionalized with Diethylmaleate: Correlation between FT-IR and  $^{13}\text{C}$  RMN Data”, *European Polymer Journal*, 33, 725-728, 1997.
- Rojas B., Marquez L., Rosales C. y Vivas M., “Funcionalización de Polietileno Ramificado y Caracterización del Polímero Funcionalizado”, *Revista Plásticos Modernos*, 462, 595-599, 1994.
- Rojas B., Méndez B., Manosalva J., López J., Ruiz V. y Muller A., “Experimental análisis of the grafting products of diethyl maleate onto linear and branched polyethylenes”, *Polymer*, 43, 2151-2159, 2002.
- Rosales C., Márquez L., González J., Perera R. y Rojas B., “Free Radical Grafting of Diethylmaleate on Linear Low-Density Polyethylenes”, *Polymer Engineering and Science*, 36, 17, 2247-2252, 1996.
- Rosales C., Perera R., Ichazo M., González J., Rojas H., Sánchez A. y Díaz A., “Grafting of Polyethylenes by Reactive Extrusion. I. Influence on the Molecular Structure“, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 161-176, 1998.
- Rosales C., Perera R., González J., Ichazo M., Rojas H. y Sánchez A., “Grafting of Polyethylenes by Reactive Extrusion. II. Influence on Rheological Thermal Properties“, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 2549-2567, 1999.
- Sánchez Y., Albano C., Karam A., Perera R., Silva P. y Gonzáles J., “Gamma irradiation effects on the grafting of low-density polyethylene with diethyl maleate”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, article in press, 2005.
- Simmons A. y Baker W., “Basic funcionalization of polyethylenes in the melt”, *Polymer Engineering and Science*, 29, 16, 1117-1123, 1989.
- Singh V., Tiwari A., Narayan D. y Sanghi R., “Grafting of Polyacrylonitrile onto Guar Gum Under Microwave Irradiation”, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 1569-1575, 2004.
- Vargas M., “Funcionalización de un Polietileno de Alta Densidad con Dietil Maleato utilizando Irradiación Gamma”, Trabajo Especial de Grado, Universidad Simón Bolívar, 2003.
- Vilaplana S., Morera V., Del Hierro P., Monrabal B. y Ribes A., “Performance of crystalization analysis fractionation and preparative fractionation on the

caracterization of  $\gamma$ -irradiated low-density polyethylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1803-1814, 2004.

- Villareal N., Pastor J., Perera R., Rosales C. y Merino J., “Effect of chemical modification on polyolefin crystalline structures”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203, 238-244, 2002.
- Walling C. y McElHill E., “Copolymerization. XVII. The Over-all Rate of Copolymerization of Styrene-Diethyl Fumarate”, *Journal American Chemical Society*, 73, 2819-2821, 1951.
- Woodbrey, J.C., “High-resolution nuclear magnetic resonance of synthetic polymers”, *Stereochemical Macromolecules*, 3, 61-145, 1968.
- Xanthos M., “Reactive Extrusion. Principles and Practice”, Hanser Publishers, New York, Primera Edición, 7-8; 101-110, 1992.
- Xanthos M. y Dagli S., “Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing”, *Polymer Engineering and Science*, 31, 929-935, 1991.
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Ultrasonido>
- [http://nanotechweb.org/dl/nanomaterials/Xian\\_article\\_08\\_was153544.pdf](http://nanotechweb.org/dl/nanomaterials/Xian_article_08_was153544.pdf)
- [www.astromia.com/glosario/micronondas.htm](http://www.astromia.com/glosario/micronondas.htm)
- [www.sigmaldrich.com/Brands/Aldrich.html](http://www.sigmaldrich.com/Brands/Aldrich.html)
- Zaharescu T., Meltzer V. y Vilcu R., “DSC studies on specific heat capacity of irradiated ethylene-propylene elastomers—II. EPDM”, *Polymer Degradation and Stability*, 61, 383-387, 1998.
- Zhang Y. y Li H., “Funcionalization of High Density Polyethylene with Maleic Anhydride in the Melt State through Ultrasonic Initiation”, *Polymer Engineering and Science*, 43, 4, 774-782, 2003.

## 10. ANEXOS

### 10.1 Radiación Gamma

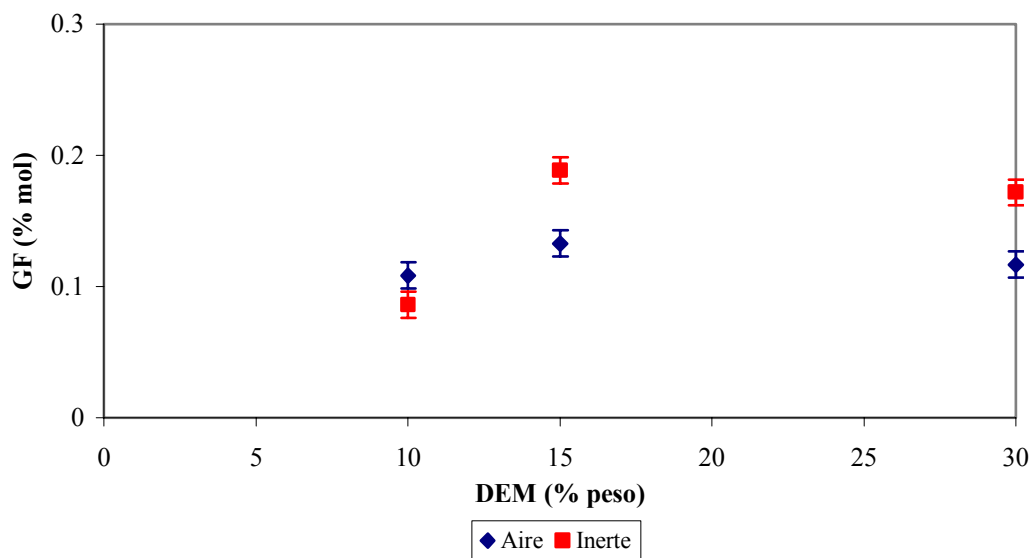
#### 10.1.1 Grado de Funcionalización

Las áreas y relaciones de áreas se presentan en la siguiente tabla.

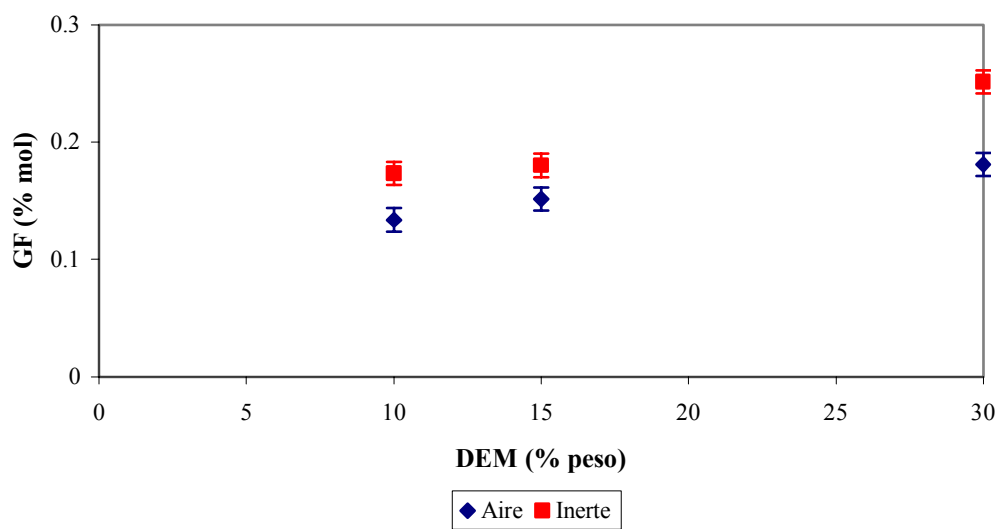
**Tabla 15:** Áreas y relaciones de áreas de los polietilenos funcionalizados.

Dosis de irradiación (kGy)	Porcentaje de DEM (% peso)	$A_{1740\text{ cm}^{-1}}$		$A_{1460\text{ cm}^{-1}}$		$A_{1740\text{ cm}^{-1}} / A_{1460\text{ cm}^{-1}}$	
		Aire	$N_2$	Aire	$N_2$	Aire	$N_2$
50	10	0,83	0,69	9,90	10,45	0,084	0,067
	15	0,95	1,66	9,21	11,28	0,103	0,145
	30	0,96	1,50	10,90	11,34	0,090	0,133
100	10	1,25	1,73	12,14	13,12	0,103	0,134
	15	1,08	1,77	9,20	12,97	0,117	0,139
	30	1,92	2,40	13,52	12,28	0,140	0,194
200	10	1,89	2,19	14,44	13,48	0,131	0,162
	15	1,82	3,50	10,50	16,37	0,173	0,214
	30	2,88	3,54	11,81	12,97	0,240	0,271

- **Efecto de la concentración de DEM sobre el grado de funcionalización**

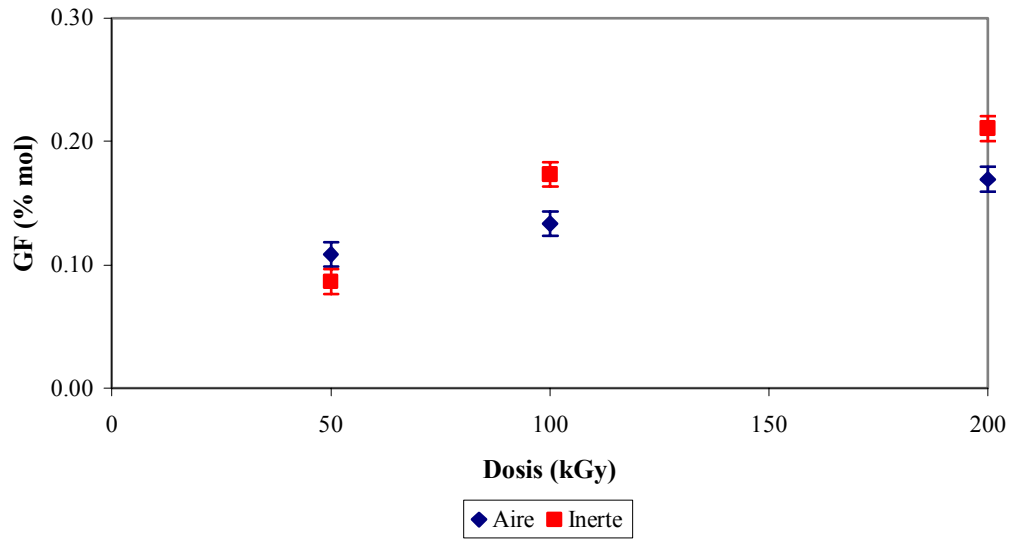


**Figura 31:** Grado de funcionalización versus concentración de DEM para una dosis de 50 kGy, en aire y en nitrógeno.

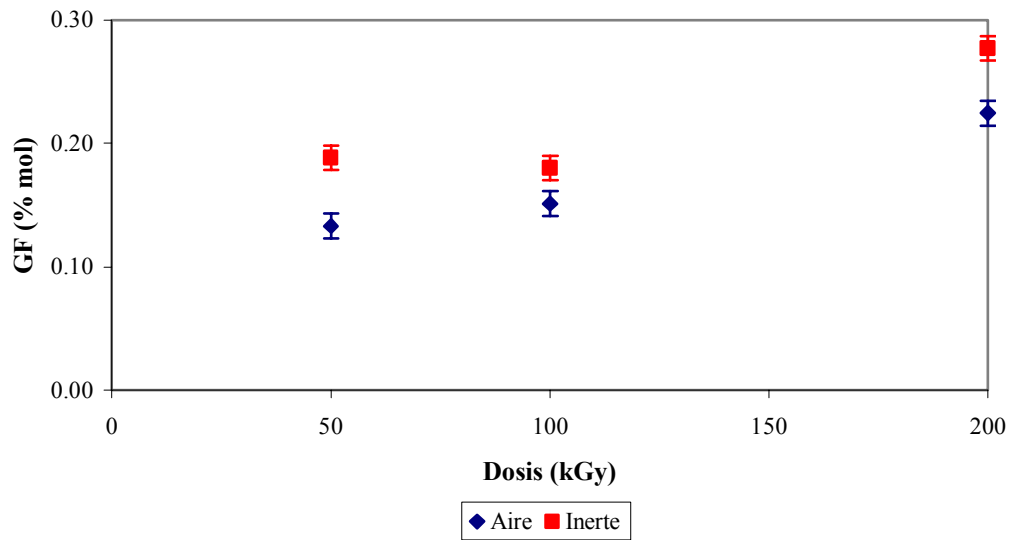


**Figura 32:** Grado de funcionalización versus concentración de DEM para una dosis de 100 kGy, en aire y en nitrógeno.

- **Efecto de la dosis de irradiación sobre el grado de funcionalización**

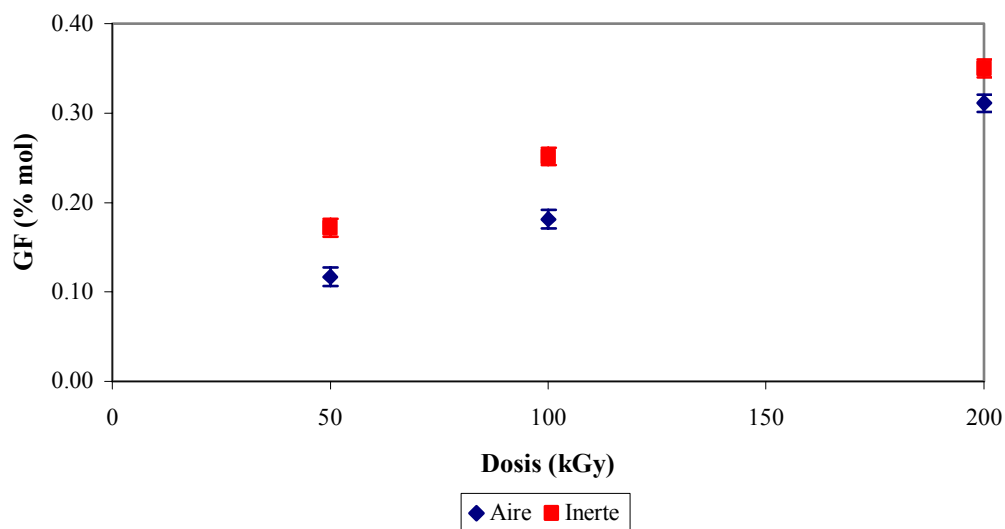


**Figura 33:** Grado de funcionalización versus dosis de irradiación para una concentración de 10% DEM, en aire y en nitrógeno.



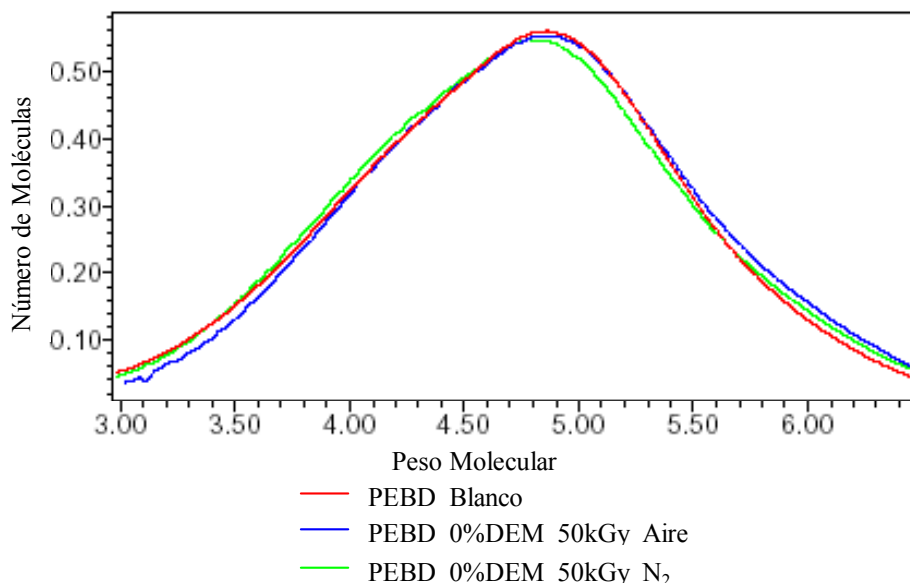
**Figura 34:** Grado de funcionalización versus dosis de irradiación para una concentración de 15% DEM, en aire y en nitrógeno.



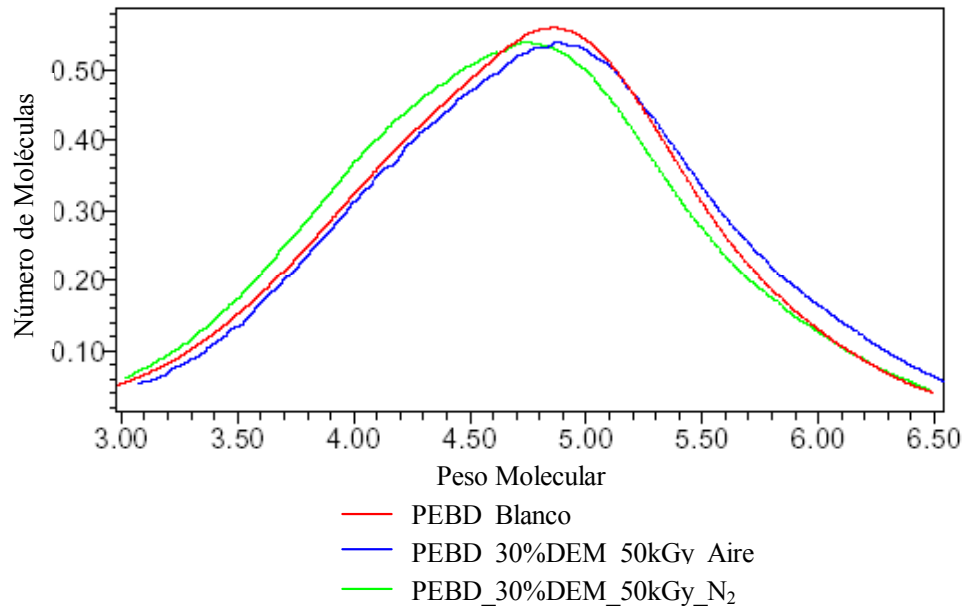


**Figura 35:** Grado de funcionalización versus dosis de irradiación para una concentración de 30% DEM, en aire y en nitrógeno.

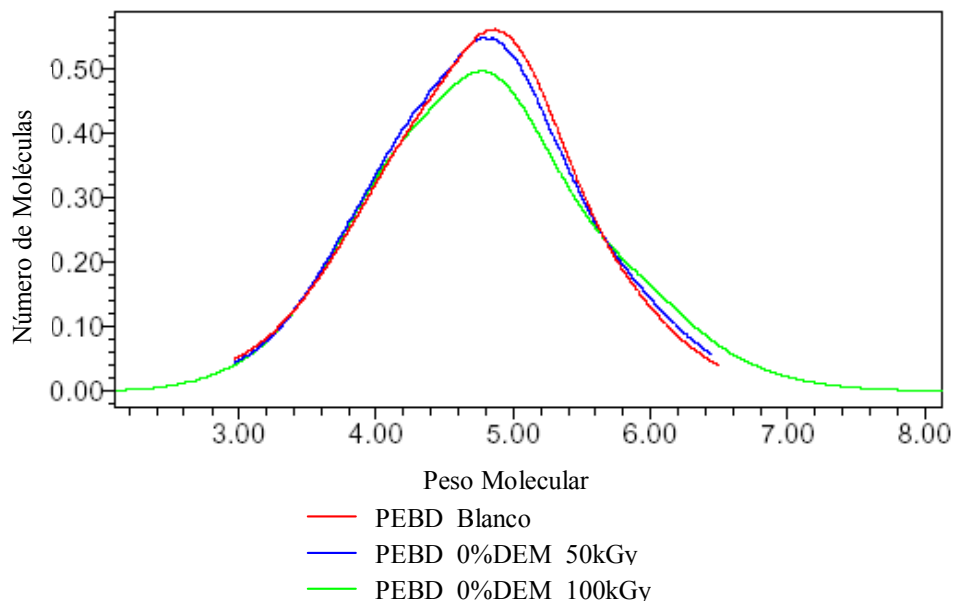
### 10.1.2 Cromatografía de Permeación de Geles



**Figura 36:** PEBD funcionalizado a 50 kGy sin contenido de DEM en atmósfera de aire y de nitrógeno.

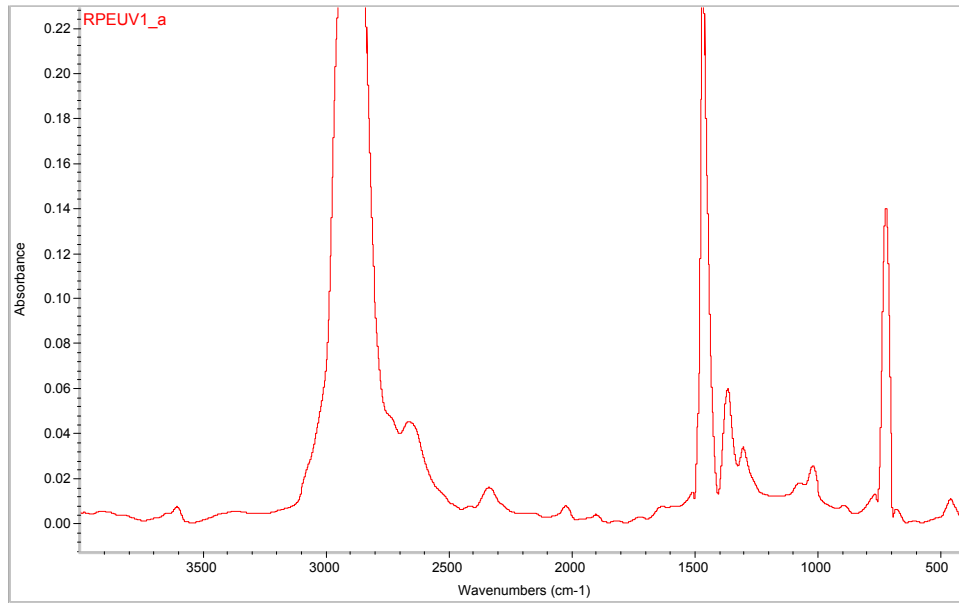


**Figura 37:** Efecto de la concentración de DEM sobre el peso molecular de un PEBD funcionalizado a 50 kGy.



**Figura 38:** Efecto de la dosis de irradiación sobre el peso molecular del PEBD funcionalizado sin DEM, en nitrógeno.

## 10.2 Radiación Ultravioleta



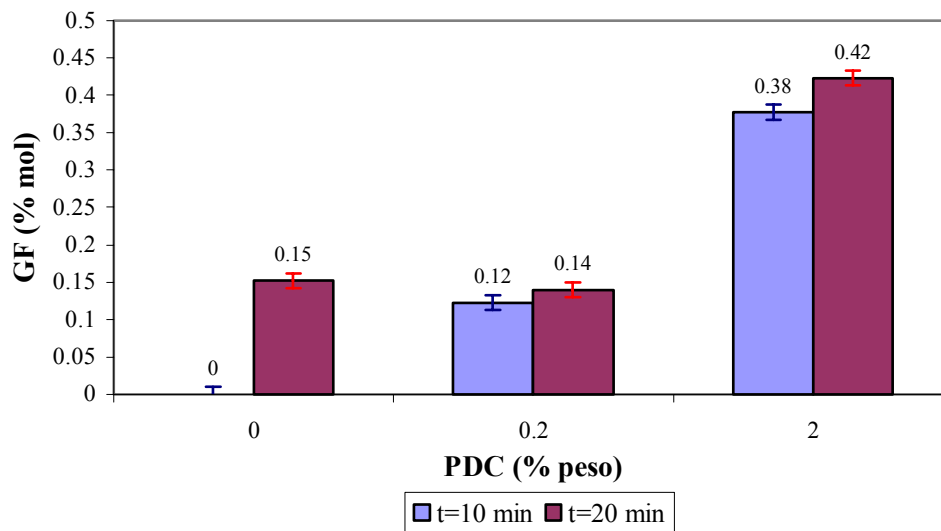
**Figura 39:** Espectro infrarrojo para tres días de exposición a la radiación ultravioleta de un PEBD con 30% DEM.

## 10.3 Ultrasonido

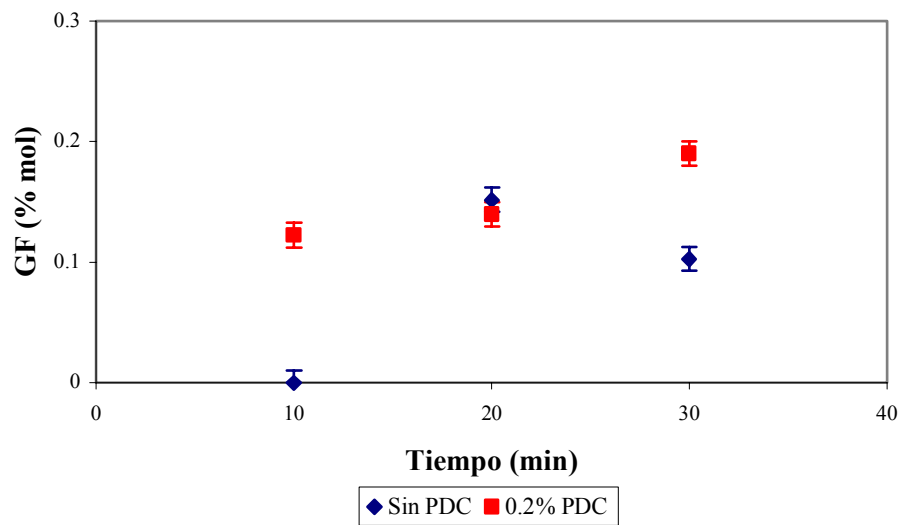
### 10.3.1 Grado de Funcionalización

**Tabla 16:** Valores de los GF para un PEBD con 20% DEM utilizando ultrasonido como iniciador a tres tiempos de reacción y a diferentes dosis de PDC.

Tiempo (min)	PDC (% peso)	GF(% molar) $A_{1740/1460}$
10	0	0
	0,2	$0,12 \pm 0,01$
	2	$0,38 \pm 0,03$
20	0	$0,15 \pm 0,01$
	0,2	$0,14 \pm 0,01$
	2	$0,42 \pm 0,04$
30	0	$0,10 \pm 0,02$
	0,2	$0,19 \pm 0,01$
	2	$0,43 \pm 0,04$

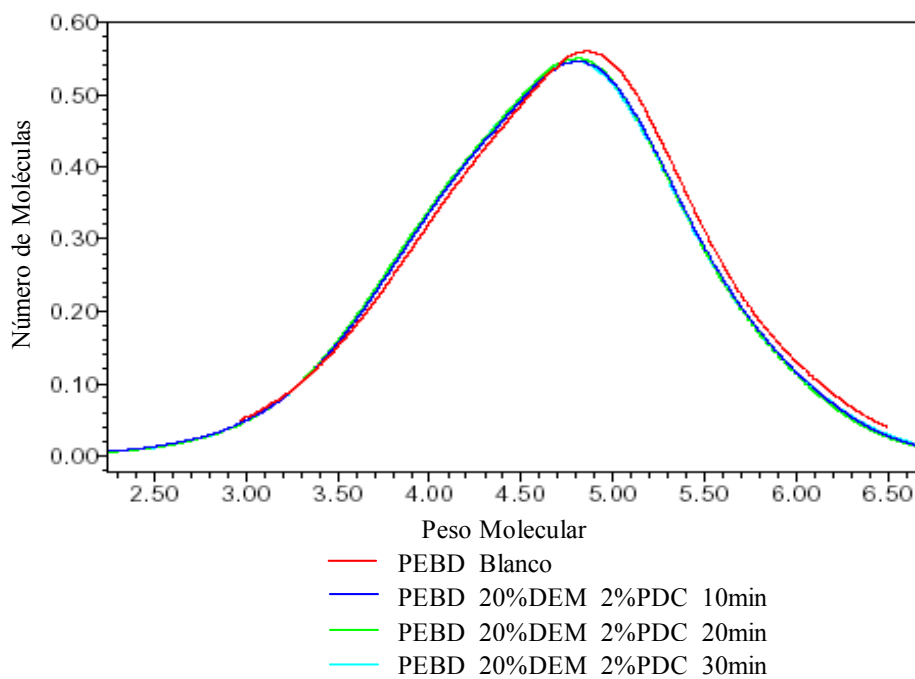


**Figura 40:** Variación del GF con el porcentaje en peso de PDC para un PEBD con 20% DEM a 10 y 20 minutos de reacción.



**Figura 41:** Variación del GF con el tiempo de reacción para un PEBD con 20% DEM sin PDC presente en la reacción y con 0,2% PDC.

### 10.3.2 Cromatografía de permeación de geles



**Figura 42:** Efecto del tiempo de reacción sobre el peso molecular para el PEBD funcionalizado con 20%DEM, utilizando 2% de PDC.