



CARACTERIZACION POR MET Y DSC DEL POLIETILENO FUNCIONALIZADO CON: DIETILÉSTER DEL ÁCIDO MALÉICO (DEM) y DECILÉSTER DEL ÁCIDO ITACÓNICO (MI)

José Luis Prin (1), Blanca Rojas de Gascue (1), Gilma Hernández (1), Yaruma Reyes (1), Francisco López-Carrasquero (2), Juan López (3) y Cristian Puig (3)

(1)Universidad de Oriente, Instituto de Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, Cumaná, Estado Sucre. (2) Universidad de Los Andes, Dpto. de Química, Grupo de Polímeros, Mérida. (3) Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apdo. Postal. 89000. Venezuela

E-mail: prinjose2004@yahoo.com y blanca_gascue@yahoo.com

Los polietilenos presentan incompatibilidad con muchos polímeros de alto interés tecnológico debido a la naturaleza apolar de su estructura alifática, de modo que la funcionalización puede considerarse como una vía para modificarlo químicamente y obtener compatibilizantes que puedan usarse en mezclas del polietileno con polímeros polares, hacia la búsqueda de nuevos materiales (1). El objetivo de este trabajo es la caracterización del polietileno de alta densidad (PEAD) funcionalizado con diferentes grupos polares: dietiléster del ácido maléico (dietil maleato, DEM) y deciléster del ácido itacónico (monoitaconato de decilo, MI). Para ello el PEAD (Mn: 12.500 g/mol y Mw: 230.000 g/mol, Tm=130°C) fue funcionalizado con dietil maleato (PEAD-f-DEM) y con monoitaconato de decilo (PEAD-f-MI), en disolución y bajo atmósfera inerte de nitrógeno en las condiciones descritas en la Tabla 1. Los iniciadores utilizados fueron el 2,5-dimetil-2,5 (di-t-butil)peroxihexano (DBPH) y el peróxido de Benzoilo (BP). El disolvente fue *o*-DCB. Transcurrido el tiempo de reacción, los productos funcionalizados fueron precipitados en acetona fría, posteriormente se sometieron a 9 h. de extracción Soxhlet para purificarlos, luego fueron secadas bajo vacío a 60°C durante 12 h. Los productos, tanto original como funcionalizados fueron sometidos en una prensa hidráulica, modelo Carver a 171°C por 2 min. para obtener laminas que fueron analizadas en el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), modelo Perkin Elmer y en el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), modelo JEOL 1220, operado a 100 Kv. Luego, todas se prepararon siguiendo los pasos sugeridos por Kanig (2). La estimación de los espesores lamelares de los polietilenos se realizaron directamente en cada negativo fotográfico en función a 200 medidas. La morfología lamelar de los polietilenos funcionalizados se evidenció en todas las micrografías tomadas en el MET. Sin embargo para el PEAD-f-MI, la resolución morfológica no fue tan nítida como la de PEAD-f-DEM, tal como esta representado en las Figuras 1 y 2. Este efecto puede ser atribuido al mayor tamaño estructural del monoitaconato de decilo que insertado en las cadenas del polietileno en el proceso de funcionalización puede haber impedido estéricamente un mayor ataque del ácido clorosulfónico (HClSO₃). Un efectivo ataque con HClSO₃ logra la incorporación de grupos sulfonilos a la fase amorfa presente en el polímero, aumentando la densidad electrónica y mejorando el contraste de la muestra que esta siendo analizada. Los espesores lamelares medidos de los negativos fotográficos del PEAD-f-MI oscilaron entre 5,0 y 15,0 nm en comparación al PEAD-f-DEM que variaron desde 3,8 a 12,5 nm, lo que parece indicar que el monoitaconato de decilo se incorporó en menor grado a las cadenas del PEAD. Este resultado se evidencio en forma más clara cuando se midieron las dimensiones laterales promedio (L) de los cristales lamelares de los PEAD antes y después de funcionalizados. Se ha reportado que las medidas de L determinan propiedades finales importantes como la resistencia a la tracción en el PEAD. La funcionalización con MI generó longitudes laterales promedio del cristal en el PEAD mayores a la modificación con DEM. Pudieron apreciarse cristales hasta del orden de 0,8 μm de largo para el PEAD-f-MI (como el que se indica en la Fig. 2). Mientras que la funcionalización con DEM generó de forma más delimitada dos tamaños principales de cristales (ver Fig.1.), uno en el orden de 0,1μm y otro de

0,5 μm , los cuales deben estar directamente relacionados con la distribución en las secuencias etilénicas de las unidades insertadas de dietilsuccinato. Esto último se comprobó, al medir las propiedades térmicas (Tabla 2), donde puede apreciarse como las propiedades del PEAD-f-MI son más altas que las del PEAD-f-DEM, indicando que el grado de funcionalización alcanzado con el MI fue menor.

Tabla 1. Condiciones y proporciones utilizadas para las funcionalizaciones del PEAD

Muestra	PEAD (g)	MI/10 (g)	DEM (ml)	T _{reacc} (°C)	t _{reacc} (min)
PEAD-f-MI	2,5	2,98	-	124	67
PEAD-f-DEM	2,5	-	2,8	124	67

Tabla 2. Propiedades Térmicas de los PEAD funcionalizados medidas a partir de los termogramas DSC (Velocidad: 10°C/min, masa: 10 mg)

Polietilenos	T _m ^a (°C)	ΔHm (J/g)	T _c onset (°C)
PEAD-f-MI	130	178	115
PEAD-f-DEM	126.2	163	113

^aT_m=Temperatura pico de fusión medida en el segundo calentamiento, T_c=Temperatura pico de cristalización, ΔHm = Entalpía de fusión

Referencias

- [1] Rojas, B.; López, J.; Prin, J.; Hernández, G.; Reyes, Y.; Marcano, L.; Carrasquero, F.; Puig, C. y Müller, A.J *Interciencia*, 2005.**30**: 388-394.
 [2] G. Kanig, *Colloid & Polym. Sci.*, **255** (1977) 1005-1007.

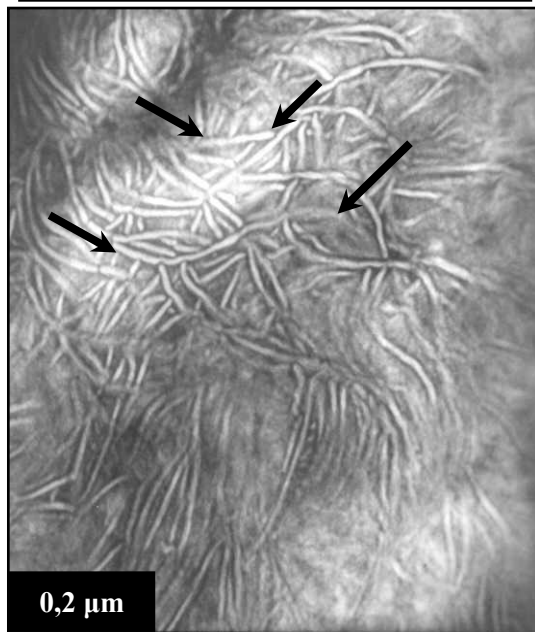
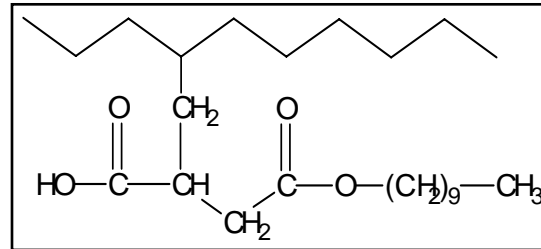
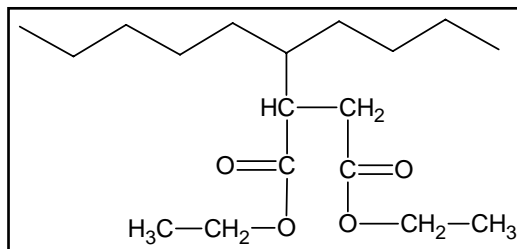


Figura 1. Micrografía del PEAD-f-DEM

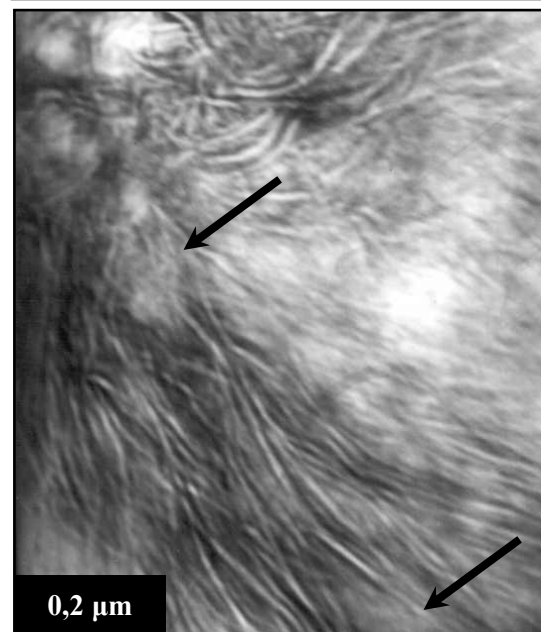


Figura 2. Micrografía del PEAD-f-MI