

FE-I-4

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN COMPARATIVA DE POLIETILENOS FUNCIONALIZADOS CON: ACRILAMIDA, DIETILMALEATO, ANHIDRIDO MALEICO y MONOITACONATO DE DECILLO.

Blanca Rojas de Gáscue* (1), Juan López (1) Francisco López Carrasqueño (2) y Alejandro J. Müller (3)

(1)Universidad de Oriente, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA-UDO), Núcleo de Sucre, Cerro del Medio, Apdo. 245, Cumaná, Edo. Sucre, Venezuela.

(2)Universidad de Los Andes, Dpto. de Química, Grupo de Polímeros, Mérida Edo-Mérida, Venezuela. (3) Grupo de Polímeros USB, Universidad Simón Bolívar, Dpto. de Ciencia de los Materiales, Apartado 89000, Caracas 1080-A.

Email:blanca_gascue@yahoo.com

INTRODUCCIÓN: Ha sido de reciente interés en las últimas décadas el estudio de la funcionalización de poliolefinas con monómeros polares como un campo que sirve de vía para la obtención de materiales ingenieriles con propiedades tecnológicas mejoradas a partir del mezclado de polímeros. La funcionalización ha ganado interés debido a que muchas poliolefinas, como el polipropileno o el polietileno, no pueden ser modificadas con grupos polares por la vía de la copolimerización con catalizadores Ziegler-Natta, debido a la alta sensibilidad de estos catalizadores a los heteroátomos presentes en los monómeros polares. Aunque en la literatura la mayoría de las reacciones de funcionalización se reportan hechas a partir del anhídrido maleico¹⁻⁴, por la alta efectividad de este monómero para reaccionar posteriormente con los componentes de la mezcla, se ha reportado también que el anhídrido maleico da lugar a reacciones colaterales de degradación y/o entrecruzamiento. En este trabajo se exploran otras posibilidades de funcionalización con monómeros polares que reaccionan con el polietileno en presencia de peróxidos y que tienen baja tendencia a homopolimerizar, en la búsqueda de compatibilizantes efectivos en mezclas donde uno de los componentes sea el polietileno.

MATERIALES Y METODOS: Con el objetivo de obtener polietileno funcionalizado con diferentes monómeros polares, que condujeran a estructuras análogas a las ilustradas en la Figura 1, se escogieron los siguientes monómeros: anhídrido maleico (AM), dietil ester del ácido maleico (DEM), acrilamida (AA), y monoitaconato de decilo(MI-10). El polietileno lineal de baja densidad (PELBD), $M_n = 29\,000$ g/mol, $M_w = 135\,000$ g/mol, densidad: 0,919 g/cc, fue suministrado por la Petroquímica nacional (PDVSA) y se funcionalizó por 1h a 150°C con cada uno de los monómeros en solución⁵, utilizando como iniciador el 2,5-dimetil-2,5-bis-(ter-butil) peroxihexano y como solvente el o-diclorobenceno. El producto fue sometido a una exhaustiva extracción soxhlet y a un secado final al vacío por 12 h. Para la caracterización, los polietilenos funcionalizados fueron analizados mediante las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). En el DSC además de determinar las propiedades térmicas se aplicó la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA)^{6,7}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: En los espectros FTIR de todos los PELBD funcionalizados se pudieron observar las bandas correspondientes a los monómeros injertados. En el caso del PE-f-MI10 se pudo observar la aparición de una doble banda de absorción a 1711 y 1740 cm^{-1} , la primera correspondiente al grupo C=O del ácido y la segunda al C=O del éster, los cuales están

presentes en el monoitaconato de decilo (vease Fig.1iv). Para el PE-f-DEM se observó también la aparición de una banda a 1740 cm^{-1} correspondiente al carbonilo de los ésteres introducidos (Fig.1ii). El espectro infrarrojo del PE-f-AA reflejó la aparición de nuevas bandas respecto al PELBD original a 663 y a 3346 cm^{-1} , pertenecientes a las vibraciones del enlace N-H de la amida introducida y a 1670 cm^{-1} que se le atribuye al grupo C=O (veáse la estructura de la Fig.1iii). Para el PE-f-AM aparecieron bandas a 1772 , 1842 y 1222 cm^{-1} características de diferentes vibraciones presentes en los anhídridos cíclicos, y otra bandas a 1710 cm^{-1} del grupo C=O.

Las propiedades térmicas reflejaron que la temperatura de fusión del PELBD original ($117,5^{\circ}\text{C}$) no varió significativamente con la introducción del DEM ni del monoitaconato (Tf: 116°C), pero si disminuyó notablemente al funcionalizar con acrilamida (PE-f-AA, Tf: 111°C) y anhídrido maleico (PE-f-AM, Tf: 109°C), al igual que la cristalinidad. La aplicación de la técnica de autonucleación y recocido sucesivos permitió discriminar los posibles sitios de ataque de los monómeros polares y establecer que la AA se introduce en la cadena polietilénica afectando notablemente las secuencias más largas (más cristalizables) haciendo incluso que algunas desaparezcan completamente. Estos resultados unidos al hecho de que la cristalinidad disminuyó más del 50% respecto al PELBD original, hacen pensar que a diferencia del DEM y del MI-10, en el PE-f-AA se forman enlaces del tipo puentes de hidrógeno que pudieran ser los responsables de estas diferencias respecto a los otros monómeros polares injertados.

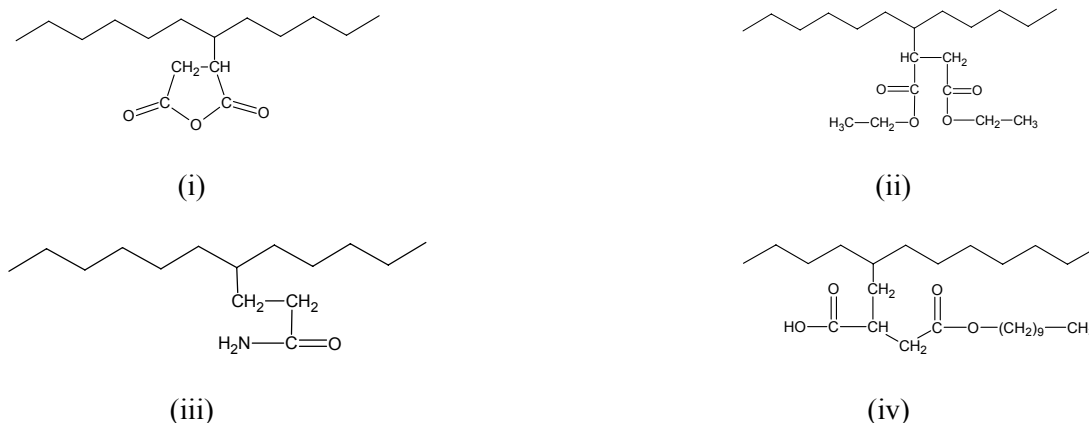


Figura 1. Esquema propuesto de las estructuras a obtener al funcionalizar el polietileno con: (i) anhídrido maleico, (ii) dietil éster del ácido maleico, (iii) acrilamida y (iv) monoitaconato de decilo.

AGRADECIMIENTOS: Al *FONACIT* y al *CI-UDO* por el financiamiento de este trabajo.

REFERENCIAS:

1. Minoura Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, **13** (1969) 1625.
2. Sipos A, McCarthy J, Russell KE, *J. Polym. Sci. A: Polym Chem.*, **27** (1989) 3353
3. Gaylord N, Mehta R, Kumar V, Tazi M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38** (1989) 359.
4. Liu NC, Baker WE, Russell KE, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41** (1990) 2285.
5. Rojas Gascue B, Fatou JG, Martínez MC, Laguna O, *Eur. Polym. J.*, **32** (1996) 725
6. Müller AJ, Hernandez ZH, Arnal ML, Sánchez JJ, *Polym Bull.*, **39** (1997) 465. Arnal ML, Balsamo V, Ronca G, Sánchez A, Müller AJ, Cañizales E, Urbina de Navarro C, 2000, *J. Thermal Anal. Cal.*, **59**, 451-470.
7. Rojas Gascue B, Méndez B, Manosalva JL, López J, Ruiz Santa Quiteria V, Müller AJ, *Polymer*, **43** (2002) 2151. 55.