



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDAD CON ACRILAMIDA, ÁCIDO ITACÓNICO
Y MONOITACONATO DE OCTILO
(Modalidad: Investigación)

JESÚS JOSÉ RIVERO PATIÑO


TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA


CUMANÁ, 2011

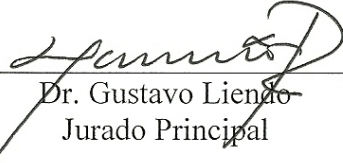
ESTUDIO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDAD CON ACRILAMIDA, ÁCIDO ITACÓNICO
Y MONOITACONATO DE OCTILO

APROBADO POR:


Dra. Blanca Rojas de Gásque
Tutor


Dr. Alejandro J. Müller
Co-tutor


Dra. Iris de Avendaño
Jurado Principal


Dr. Gustavo Lienzo
Jurado Principal

DEDICATORIA

A:

Dios, padre todopoderoso por permitirme alcanzar con éxito esta meta.

Mis queridos padres Cruz Evelia y Hernán por todo su amor, apoyo, atención y ayuda incondicional durante todas las etapas de mi vida.

Mi amado hijo Hernán José, el regalo más grande y maravilloso que me ha dado Dios. El cual me ha dado la motivación para hacerlo cada día mejor y seguir creciendo como persona.

Mi amada esposa Emma que me ha brindado su compañía, apoyo y comprensión en los buenos y malos momentos. Para ella todo mi amor y respeto.

Mis hermanas Jenny y Angy por estar siempre conmigo, apoyándome en todo momento.

Mi querida y adorada abuelita Teodosia por sus consejos, su amor de madre incondicional y por haber cuidado de mí durante casi toda mi existencia.

Mi querida sobrina Evelyn a quien quiero y admiro por ser una niña muy inteligente.

Mis tías y tíos, especialmente a Ana Lemus, Rosiris y Morelys Rodríguez por su atención, buenos consejos y por ser ejemplos a seguir.

La Profa. Blanca Rojas de Gáscue, a quien admiro y respeto.

AGRADECIMIENTO

A:

La Dra. Blanca Rojas de Gascue, por brindarme la oportunidad realizar este trabajo de investigación bajo su guía, por motivarme a hacerlo cada día mejor y por ser una gran amiga.

Al Dr. Alejandro Müller por brindarme su ayuda y sabios aportes para la realización de este trabajo.

El TSU. José Luis Prin por su dedicada colaboración en la realización de este trabajo.

Mis padres Cruz Evelia y Hernán, por siempre estar dispuestos a ayudarme y apoyarme cuando los necesito.

Mi hermana Jenny por la ayuda prestada durante mi carrera y por motivarme a seguir adelante.

La Universidad de Oriente, la cual ha sido mi casa durante toda mi formación profesional.

Rectorado-UDO, Consejo de Investigación, Instituto de Biomedicina y Ciencias Aplicada de la Universidad de Oriente y el Departamento de Química por la ayuda prestada.

Todos los profesores que contribuyeron a mi formación profesional: Maj Britt Mostué, Gustavo Liendo, Oscar Crescente, Haydelba D'Armas, Juan R. Anacona, Luisa Rojas, Jesús Noriega, Marcos Loroño, Francisco López, Rita Tenía, José Luis Benitez, William Henriquez, Euclides Velazco, Carlos Hurtado.

Mis compañeros de laboratorio y amigos, Pablo Guzmán, Daniel Contreras, Anibal Alveláez, Moises Rivero, María Rojas, Rita Tenía, José Luis Benitez, Arnaldo Boada, José Bucarito, Neudys González, Alexander García, Johnny Ramos, Luis Malavé, Antonio Alcalá, Rafael Ortega y todas aquellas personas que me brindaron su ayuda para la culminación de mi trabajo de grado.

ÍNDICE

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTO	IV
LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XV
RESUMEN	XVI
INTRODUCCIÓN	1
1. Materiales poliméricos.....	1
2. Polietileno de alta densidad	2
3. Funcionalización del polietileno de alta densidad	3
4. Autonucleación y recocidos sucesivos (SSA)	9
5. El polietileno de alta densidad en las prótesis	11
METODOLOGÍA	13
1. Materiales.....	13
2. Funcionalización del PEAD.....	14
2.1. Funcionalización en dos etapas de polietileno de alta densidad funcionalizado con acrilamida, monoitaconato de octilo y dietilmaleato	15
3. Caracterización de los PEAD funcionalizados	17
3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	17
3.2. Determinación del grado de funcionalización para los polietilenos funcionalizados	18
3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	18
3.4. Autonucleación y recocidos sucesivos (SSA)	20
3.4.1. Determinación de la temperatura de autonucleación óptima (T_{so})	22
3.5. Caracterización de los polietilenos funcionalizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)	24
3.6. Evaluación de la potencial adhesión de los polietilenos funcionalizados	26
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
1. Caracterización de los materiales originales.....	27
1.1. Caracterización del polietileno de alta densidad mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	27
1.2. Caracterización del polietileno de alta densidad mediante calorimetría diferencial de barrido	28
1.3. Caracterización del monómero acrilamida (AAm) mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	30
1.4. Caracterización del monómero ácido itacónico (AI) mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	31
2. Caracterización de los polietilenos funcionalizados.....	32
2.1. Curva de calibración para la caracterización de los polietilenos funcionalizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.....	32

2.2. Polietileno de alta densidad funcionalizado con acrilamida	34
2.2.1. Efecto de la concentración de iniciador	42
2.2.2. Efecto del tiempo de reacción.....	48
2.2.3. Efecto de la concentración de monómero.....	54
2.3. Polietileno de alta densidad funcionalizado con ácido itacónico	62
2.4. Polietileno de alta densidad funcionalizado con monoitaconato de octilo	67
2.4.1. Efecto de la concentración de iniciador	72
2.4.2. Efecto del tiempo de reacción.....	73
2.5. Polietileno de alta densidad funcionalizado en dos etapas con acrilamida y dietilmaleato.....	78
2.6. Polietileno de alta densidad funcionalizado en dos etapas con monoitaconato de octilo y dietilmaleato.....	84
2.7. Caracterización morfológica de los polietilenos mediante microscopia electrónica de barrido.....	90
2.8. Evaluación de la potencial adhesión de los polietilenos funcionalizados	92
CONCLUSIONES	94
RECOMENDACIONES.....	95
BIBLIOGRAFÍA	96
APÉNDICE.....	101

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos empleados en la funcionalización del PEAD.....	13
Tabla 2. Condiciones experimentales de la funcionalización del PEAD con AAm, AI y MI-8.....	16
Tabla 3. Condiciones experimentales de la funcionalización en dos etapas del PEAD con AAm, MI-8 y DEM.....	16
Tabla 4. Bandas de absorción características del PEAD.....	28
Tabla 5. Propiedades térmicas del PEAD (7000F).....	29
Tabla 6. Bandas de absorción características de la acrilamida.....	31
Tabla 7. Bandas de absorción características del ácido itacónico.....	31
Tabla 8. Datos de la curva de calibración.....	33
Tabla 9. Bandas de absorción características del PEAD-f-AAm.....	34
Tabla 10. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% DBPH, a 150°C durante 67 minutos.....	41
Tabla 11. Intensidades de las bandas de absorción características del PEAD-f-AAm funcionalizado a diferentes concentraciones de iniciador.....	43
Tabla 12. Grado de funcionalización (GF) de los PEAD-f-AAm funcionalizados a diferentes concentraciones de iniciador.....	44
Tabla 13. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 150°C durante 67 minutos empleando diferentes concentraciones de iniciador DBPH.....	46
Tabla 14. Intensidades de las bandas de absorción características de los PEAD-f-AAm obtenidos a diferentes tiempos de reacción.....	49
Tabla 15. Grado de funcionalización (GF) de los PEAD-f-AAm obtenidos a diferentes tiempos de reacción.....	50
Tabla 16. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% m/m de DBPH a 150°C y a diferentes tiempos de reacción.....	52
Tabla 17. Intensidades de las bandas de absorción características de los PEAD-f-AAm a diferentes concentraciones de AAm.....	54
Tabla 18. Grado de funcionalización de los PEAD-f-AAm a diferentes concentraciones de AAm.....	55
Tabla 19. Grado de funcionalización de los PEAD-f-AAm a diferentes concentraciones de DBPH con una relación PEAD/AAm 1:1.....	56
Tabla 20. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado con 2%	

DBPH, a 150°C durante 67 minutos y diferentes concentraciones de AAm.....	58
Tabla 21. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 PEAD/AAm a 150°C durante 67 minutos y diferentes concentraciones de DBPH.	60
Tabla 22. Bandas de absorción características del PEAD-f-AI.....	63
Tabla 23. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AI, 4% m/m de DBPH a 150°C durante 67 minutos.....	66
Tabla 24. Bandas de absorción características del PEAD-f-MI8.	67
Tabla 25. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH a 150°C durante 67 minutos.....	70
Tabla 26. Intensidades de las bandas de absorción características de los PEAD-f-MI8 obtenidos a diferentes concentraciones de iniciador.....	73
Tabla 27. Grados de funcionalización en PEAD-f-MI8 sintetizados a diferentes concentraciones de iniciador.....	73
Tabla 28. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH a 150°C a diferentes tiempos de reacción..	76
Tabla 29. Bandas de absorción características del PEAD-f-AAmDEM.	78
Tabla 30. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 minutos.....	83
Tabla 31. Bandas de absorción características del PEAD-f-MI8DEM.	85
Tabla 32. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de las estructuras de (a) homopolímeros y (b) copolímeros.....	2
Figura 2. Fórmula semidesarrollada del polietileno	2
Figura 3. Representación esquemática del polietileno de alta densidad.....	3
(Peacock, 2000).	3
Figura 4. Mecanismos posibles de las reacciones de funcionalización del PEAD (Spencer <i>et al.</i> , 2003).....	5
Figura 5. Partes de una prótesis de reemplazo total de articulación de cadera.....	11
Figura 6. Esquema de los pasos realizados en la funcionalización, purificación y secado de los PEAD modificados con los diferentes monómeros polares.	15
Figura 7. Esquema de los pasos seguidos para el moldeo de las películas empleadas en la caracterización de los polietilenos por espectroscopía FT-IR.	17
Figura 8. Esquema de los pasos para el moldeo y prensado de las láminas empleadas en la caracterización de los polietilenos por DSC.	19
Figura 9. Esquema del tratamiento térmico aplicado en el DSC.	20
Figura 10. Esquema del fraccionamiento térmico aplicado al PEAD.	21
Figura 11. Esquema del programa de temperaturas seguido en el procedimiento de autonucleación	23
Figura 12. Representación de los dominios de autonucleación en una endoterma de fusión en el estado estándar (Fillon <i>et al.</i> , 1993).	23
Figura 13. Esquema del tratamiento térmico aplicado a los polietilenos en el DSC	24
(Prin <i>et al.</i> , 2004).	24
Figura 14. Esquema de los pasos para la preparación de las láminas empleadas en la caracterización de los polietilenos por MEB.	25
Figura 15. Espectro FT-IR del PEAD (grado 7000F).....	27
Figura 16. Barrido de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (7000F).....	28
Figura 17. Barrido de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (7000F).....	29
Figura 18. Espectro FT-IR de la acrilamida.	30
Figura 19. Espectro FT-IR del ácido itacónico.....	32
Figura 20. Curva de calibración empleada en la determinación del GF de los PEAD funcionalizados	33
Figura 21. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con	

10% de AAm, 2% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAm 2).	35
Figura 22. Mecanismo propuesto para la funcionalización del PEAD con la AAm.	36
Figura 23. Mecanismo propuesto para la funcionalización del PEAD con el oligómero de AAm (Rojas de Gáscue <i>et al.</i> , 2005).	37
Figura 24. Mecanismos propuestos para la formación de insaturaciones vinílicas (a) terminales, (b) colgantes y (c) trans, como reacciones colaterales al modificar polietilenos en presencia de peróxidos (Bremner y Rudin, 1990).	38
Figura 25. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con AAm (PEAD-f-AAm 2) entre 1300–750 cm ⁻¹	38
Figura 26. Representación del impedimento estérico de la PAAm en la reacción de funcionalización del PEAD.	39
Figura 27. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAm 2).	40
Figura 28. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAm 2).	41
Figura 29. Mecanismo propuesto para la funcionalización del PEAD con PAAm en los extremos de la cadena.	42
Figura 30. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm a 150°C durante 67 minutos, empleando 1% (PEAD-f-AAm 1), (c) 2% (PEAD-f-AAm 2) y (d) 3% m/m (PEAD-f-AAm 3) del iniciador DBPH.	43
Figura 31. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm a 150°C durante 67 minutos, empleando 1% (PEAD-f-AAm 1), (c) 2% (PEAD-f-AAm 2) y (d) 3% m/m (PEAD-f-AAm 3) del iniciador DBPH.	45
Figura 32. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm a 150°C durante 67 minutos, empleando 1% (PEAD-f-AAm 1), (c) 2% (PEAD-f-AAm 2) y (d) 3% m/m (PEAD-f-AAm 3) del iniciador DBPH.	45
Figura 33. Temperaturas de cristalización (T _c), cristalización onset (T _{c onset}) y porcentajes de cristalinidad (%C) a diferentes concentraciones de iniciador.	46
Figura 34. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm a 150°C durante 67 minutos, empleando 2% (PEAD-f-AAm 2) y (c) 3% m/m (PEAD-f-AAm 3) del iniciador DBPH.	47
Figura 35. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar la técnica SSA en el PEAD antes y después de ser funcionalizado con 10% de AAm a 150°C durante 67 minutos, empleando 2% y 3% m/m de iniciador.	48

Figura 36. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% de DBPH a 150°C durante 30 minutos (PEAD-f-AAm 4), (c) 67 minutos (PEAD-f-AAm 2) y (d) 180 minutos (PEAD-f-AAm 5).....	49
Figura 37. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 3% m/m de DBPH a 150°C durante 30 minutos (PEAD-f-AAm 4), (c) 67 minutos (PEAD-f-AAm 2) y (d) 180 minutos (PEAD-f-AAm 5).	50
Figura 38. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 3% m/m de DBPH a 150°C durante 30 minutos (PEAD-f-AAm 4), (c) 67 minutos (PEAD-f-AAm 2) y (d) 180 minutos (PEAD-f-AAm 5).	51
Figura 39. Temperaturas de cristalización (T_c), de fusión (T_f) y porcentajes de cristalinidad (%C) a diferentes tiempos de reacción.	51
Figura 40. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% de DBPH a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAm 2) y (c) 180 minutos (PEAD-f-AAm 5).	53
Figura 41. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar SSA en el PEAD antes y después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% de DBPH a 150°C durante 67 y 180 minutos.....	53
Figura 42. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de funcionalizarlo con una relación de PEAD/AAm 0,9/0,1 y (c) 1:1, 2% de DBPH a 150°C durante 67 minutos..	54
Figura 43. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y después de ser funcionalizado con una relación PEAD/AAm 1:1, 150°C durante 67 minutos a diferentes concentraciones de DBPH: (b) 1%, (c) 2% y (d) 4% m/m.....	56
Figura 44. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 2% m/m de DBPH a 150°C durante 67 minutos, bajo una relación PEAD/AAm 0,9/0,1 (PEAD-f-AAm 2) y (c) 1:1 (PEAD-f-AAm 7).....	57
Figura 45. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 2% m/m de DBPH a 150°C durante 67 minutos, bajo una relación PEAD/AAm 0,9/0,1 (PEAD-f-AAm 2) y (c) 1:1 (PEAD-f-AAm 7)..	58
Figura 46. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AAm a 150°C durante 67 minutos con 1% (PEAD-f-AAm 6), (c) 2% (PEAD-f-AAm 7) y (d) 4% m/m (PEAD-f-AAm 8) del iniciador DBPH.....	59
Figura 47. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AAm a 150°C durante 67 minutos con 1% (PEAD-f-AAm 6), (c) 2% (PEAD-f-AAm 7) y (d) 4% m/m (PEAD-f-AAm 8) del iniciador DBPH.....	60
Figura 48. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AAm a 150°C durante	

67 minutos con 1%, (c) 2% y (d) 4% m/m del iniciador DBPH.....	61
Figura 49. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AAm a 150°C durante 67 minutos con (b) 1%, (c) 2% y (d) 4% m/m del iniciador DBPH.....	61
Figura 50. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AI, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AI 2).....	63
Figura 51. Mecanismo propuesto para la funcionalización del PEAD con el AI y formación de anhídrido por deshidratación del AI (Yazdani-Pedram <i>et al.</i> , 1996).....	64
Figura 52. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AI, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AI 2).	65
Figura 53. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AI, 4% m/m de DBPH a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AI 2).	66
Figura 54. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2).	68
Figura 55. Representación del impedimento estérico en la reacción de funcionalización del PEAD con MI8.	68
Figura 56. Mecanismo propuesto para la funcionalización del PEAD con el MI8.	69
Figura 57. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2).....	71
Figura 58. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2).....	71
Figura 59. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8 a 150°C durante 67 minutos con 2% m/m (PEAD-f-MI8 1) y (c) 4% m/m de DBPH (PEAD-f-MI8 2).	72
Figura 60. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8 a 150°C, 4% m/m de DBPH durante 67 minutos y (c) 320 minutos.	74
Figura 61. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2) y (c) durante 320 minutos (PEAD-f-MI8 3).	75
Figura 62. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2) y (c) durante 320 minutos (PEAD-f-MI8 3).	75
Figura 63. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8 con 4% de DBPH	

a 150°C durante 320 minutos (PEAD-f-MI8 3).....	76
Figura 64. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar la técnica SSA en el PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8 con 4% de DBPH a 150°C durante 320 minutos (PEAD-f-MI8 3).....	77
Figura 65. Espectro FT-IR del PEAD después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAmDEM).....	79
Figura 66. Mecanismo propuesto para la funcionalización en dos etapas del PEAD con la AAm y el DEM.....	80
Figura 67. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAmDEM).....	82
Figura 68. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAmDEM).....	82
Figura 69. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAmDEM).	83
Figura 70. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar la técnica SSA en el PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAmDEM).....	84
Figura 71. Detalle del espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8DEM).....	85
Figura 72. Mecanismo propuesto para la funcionalización en dos etapas del PEAD con el MI8 y DEM.....	86
Figura 73. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8DEM).....	87
Figura 74. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8DEM).....	88
Figura 75. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8DEM).	89
Figura 76. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar la técnica SSA en el PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8DEM).....	89
Figura 77. Micrografías MEB del PEAD (a) antes y (b) después de funcionalizarlo con AAm.....	90

Figura 78. Representación esquemática de los espesores lamelares obtenidos por MET.	91
Figura 79. Representación esquemática de los agregados lamelares obtenidos por MEB.	91
Figura 80. Espesores lamelares (nm) del PEAD (a) antes y (b) después funcionalizarlo con AAm.	92
Figura 81. Micrografías MEB mostrando la deformación dúctil en el PEAD por efecto de la adhesión con aluminio.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 82. Posibles interacciones de tipo (a) dipolo-dipolo y (b) puente de hidrógeno entre el PEAD funcionalizado con AAm y el aluminio.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS

PEAD. Polietileno de alta densidad

AAm. Acrilamida

AI. Ácido itacónico

MI8. Monoitaconato de octilo

DEM. Dietilmaleto

FT-IR. Siglas en inglés para espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

DSC. Siglas en inglés para calorimetría diferencial de barrido

SSA. Siglas en inglés para autonucleación y recosidos sucesivos

MEB. Microscopía electrónica de barrido

MET. Microscopía electrónica de transmisión

DBPH. 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano

PEAD-f-AAm. Polietileno de alta densidad funcionalizado con acrilamida

PEAD-f-AI. Polietileno de alta densidad funcionalizado con ácido itacónico

PEAD-f-MI8. Polietileno de alta densidad funcionalizado con monoitaconato de octilo

PEAD-f-AAmDEM. Polietileno de alta densidad funcionalizado con acrilamida y dietilmaleato en dos etapas

PEAD-f-MI8DEM. Polietileno de alta densidad funcionalizado con monoitaconato de octilo y dietilmaleato en dos etapas

RESUMEN

La presente investigación basó sus objetivos en la funcionalización del polietileno de alta densidad con diferentes monómeros polares (acrilamida, ácido itacónico y monoitaconato de octilo) en solución. Mediante el análisis por espectroscopía FT-IR se detectaron nuevas bandas de absorción alrededor de 1770 y 1660 cm^{-1} , asignadas al estiramiento del enlace C=O presente en los grupos funcionales injertados en el PEAD. Los grados de funcionalización, estimados a partir de una curva de calibración obtenida por espectroscopía FT-IR, mostraron altos porcentajes cuando se funcionalizó el PEAD con AAm variando la relación de alimentación PEAD/monómero desde 0,9/0,1 hasta 1. El estudio de las variables tiempo de reacción y concentración de iniciador en la funcionalización del PEAD con AAm y MI8 arrojó que la variable más influyente en la funcionalización del PEAD es el tiempo de reacción. Los análisis por DSC permitieron observar las variaciones en las temperaturas de fusión y cristalización alcanzadas en los PEAD modificados químicamente mediante reacciones de funcionalización. El fraccionamiento logrado con la implementación de la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) reflejó los cambios estructurales en el PEAD que no se apreciaron en los barridos de calentamiento y enfriamiento en DSC; los mismos evidenciaron reducciones significativas en el área de la endoterma de mayor temperatura de fusión relacionada con las secuencias cristalizables más largas y el incremento en el áreas de las endotermas adyacentes, evidenciando que esta técnica permite apreciar las diferencias generadas en la estructura del material. La funcionalización con dos monómeros resultó ser la más efectiva, de acuerdo con los resultados obtenidos por DSC y SSA. En resumen, todos los análisis realizados (FTIR, DSC, SSA y MEB) indicaron que la funcionalización mejoró la capacidad del PEAD para interactuar con materiales ligeramente polares, característica deseable en el área de implantes.

Palabras o frases claves: funcionalización, polietileno de alta densidad, SSA, Adhesión.

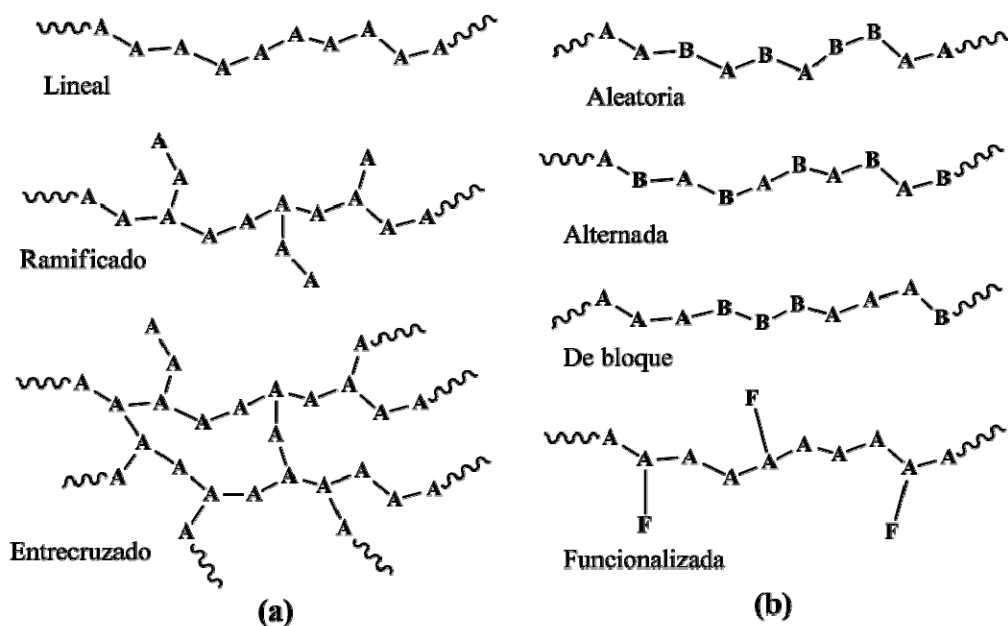
INTRODUCCIÓN

1. Materiales poliméricos

El término *polímero* es derivado de las palabras griegas *poli* y *meros*, que significan muchas partes. En este sentido, los polímeros son especies químicas con elevadas masas molares, formadas por la unión secuencial o aleatoria de moléculas de menor masa llamadas monómeros, mediante enlaces covalentes. En nuestros cuerpos, así como en todas las formas de vida, están presentes estas macromoléculas en forma de carbohidratos, proteínas, ácidos nucleicos, etc., los materiales poliméricos como la madera, las resinas naturales, las gomas y las fibras como el algodón, lana, seda y así sucesivamente, han sido empleados para satisfacer las necesidades humanas desde tiempos ancestrales (Hiemenz, 1984).

Existen varios métodos para clasificar los polímeros. Según su respuesta al tratamiento térmico que se les aplique, se dividen en termoplásticos y termoestables. Los termoplásticos son polímeros que se funden cuando se les calienta y resolidifican cuando se enfrían, mientras que los termoestables son aquellos que no se funden cuando se les calienta pero, a temperaturas suficientemente altas, se descomponen irreversiblemente. Otro sistema de clasificación está basado en la naturaleza de las reacciones químicas empleadas en la polimerización y pueden ser polímeros por condensación preparados a partir de monómeros donde la reacción es acompañada por la pérdida de una molécula pequeña, usualmente agua, o polímeros de adición formados por la reacción de adición de un monómero insaturado (Nicholson, 2006).

Las características físico-químicas de estos polímeros se determinan por el diseño logrado mediante las reacciones de polimerización, en donde, las cadenas poliméricas formadas a partir de un solo tipo de monómero se denominan homopolímeros, mientras que las formadas a partir de más de una unidad monomérica se definen como copolímeros. Según la forma de la cadena, los homopolímeros pueden ser lineales, ramificados o entrecruzados. En los copolímeros, los monómeros pueden ordenarse en la cadena principal de forma alternada, aleatoria, de bloque o funcionalizada (figura 1) (Madruga, 1995).



A: Monómero A; B: Monómero B; F: Monómero funcional

Figura 1. Representación esquemática de las estructuras de (a) homopolímeros y (b) copolímeros (Madruga, 1995).

2. Polietileno de alta densidad

La década de los 50 fue importante para el desarrollo en la producción de poliolefinas; polímeros derivados de olefinas (más comúnmente llamados alquenos), los cuales son moléculas que contienen un doble enlace y tienen fórmula química C_nH_{2n} . En 1953, Ziegler desarrolló un proceso a bajas presiones para la producción de polietileno empleando catalizadores (Bower, 2002). La forma más sencilla de una molécula de polietileno consiste de una larga cadena de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes con un par de átomos de hidrógeno enlazados a cada carbono y con grupos metilos al final de la cadena (figura 2). Químicamente el polietileno puro consiste de alcanos con fórmula química $C_{2n}H_{4n+2}$, donde n es el grado de polimerización, o el número de monómeros de etileno polimerizados para formar la cadena.

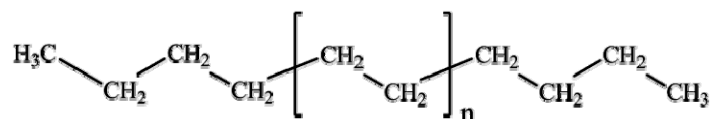


Figura 2. Fórmula semidesarrollada del polietileno.

El polietileno de alta densidad (PEAD) posee químicamente la estructura más cercana a la de un polietileno puro. Este polietileno es un polímero termoplástico semicristalino que consiste principalmente de cadenas lineales no ramificadas con muy pocos defectos que puedan alterar su linealidad, este nivel de defectos relativamente bajo, le confieren un alto grado de cristalinidad (figura 3). El polietileno de alta densidad típicamente tiene densidades en el rango de $0,94$ a $0,97 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ y posee una alta resistencia térmica y química, así como buena dureza, opacidad e impermeabilidad, aunque es poco resistente al agrietamiento y al impacto. Su campo de aplicación es en envases contenedores de gases, líquidos, combustibles y como materiales protéticos.

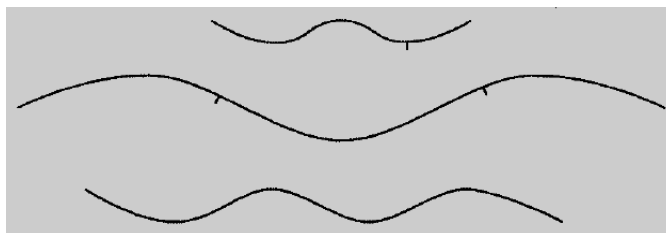


Figura 3. Representación esquemática del polietileno de alta densidad (Peacock, 2000).

Entre la gran variedad de poliolefinas comerciales que existen, el polietileno de alta densidad es un termoplástico que tiene gran demanda en el mercado de los plásticos, ya que sus propiedades físicas, químicas y mecánicas hacen que sea fácilmente procesable a muy bajo costo.

A pesar de que el polietileno de alta densidad presenta propiedades muy favorables, tiene limitaciones en cuanto a su capacidad de adherirse a otros materiales, como producto de su naturaleza apolar. La funcionalización representa una vía hacia el mejoramiento de estas limitaciones con la incorporación de monómeros polares en la estructura inerte de este polímero (Chanda, 2006; Peacock, 2000).

3. Funcionalización del polietileno de alta densidad

La modificación de materiales poliméricos, en especial, las poliolefinas, mediante la incorporación de monómeros funcionales, permite obtener materiales avanzados con propiedades tecnológicas mejoradas que son muy difíciles de obtener por

polimerización directa. Esto le ha ganado muchas aplicaciones industriales y ha despertado el interés científico durante los últimos 20 años.

La funcionalización permite mejorar la reactividad y propiedades de polímeros inertes, a través de un conjunto de reacciones químicas con las cuales se logran injertar grupos funcionales polares en la estructura del polímero para, así, obtener un material que presente características polares propias del monómero injertado, y que tenga utilidad en diversas áreas de investigación (Chung, 2002).

Las reacciones de funcionalización pueden ser iniciadas a través de diferentes vías, entre las más reportadas se encuentran: la funcionalización iniciada por peróxidos, los cuales son los responsables de la formación de los radicales libres en la cadena polimérica, necesarios para la funcionalización. Otra vía consiste en exponer el polímero a una fuente de irradiación continua que sea capaz de formar radicales activos en el polímero e iniciar las reacciones de funcionalización. Esta última vía tiene la desventaja de producir entrecruzamientos entre los macroradicales si la irradiación es muy intensa (Bhattacharya y Misra, 2004).

La funcionalización del polietileno de alta densidad vía radicales se da a través de una secuencia de reacciones en cadena que producen injertos múltiples del monómero a partir de un solo evento de iniciación. Esta secuencia se inicia cuando el iniciador, abstrae un hidrógeno de la cadena polimérica y se forman los radicales libres, luego, el monómero se injerta en este sitio activo. Una vez iniciadas las reacciones, la funcionalización puede ocurrir a través de distintos mecanismos (figura 4). El mecanismo de reacción más frecuente es que los hidrógenos no se abstraigan de una misma cadena polimérica, sino que lo hagan intermolecularmente de cadenas distintas, dando como resultado la formación de múltiples cadenas funcionalizadas. Otro mecanismo probable es que la abstracción de un átomo de hidrógeno intramolecular conduzca a una funcionalización repetida de una única cadena, que es lo que generalmente ocurre cuando se aumenta la concentración del monómero. De igual forma, la funcionalización puede ser oligomérica debido a la presencia de pocas moléculas unidas en una cadena pequeña, donde la unidad monomérica se repite de dos a diez veces. Por último, la combinación de los macroradicales puede formar

entrecruzamientos, que disminuyen la cantidad de cadenas funcionalizadas, debido a una reducción en la cantidad de radicales libres que son aprovechados por el monómero y que se aprecia con la formación de un gel (Spencer *et al.*, 2003).

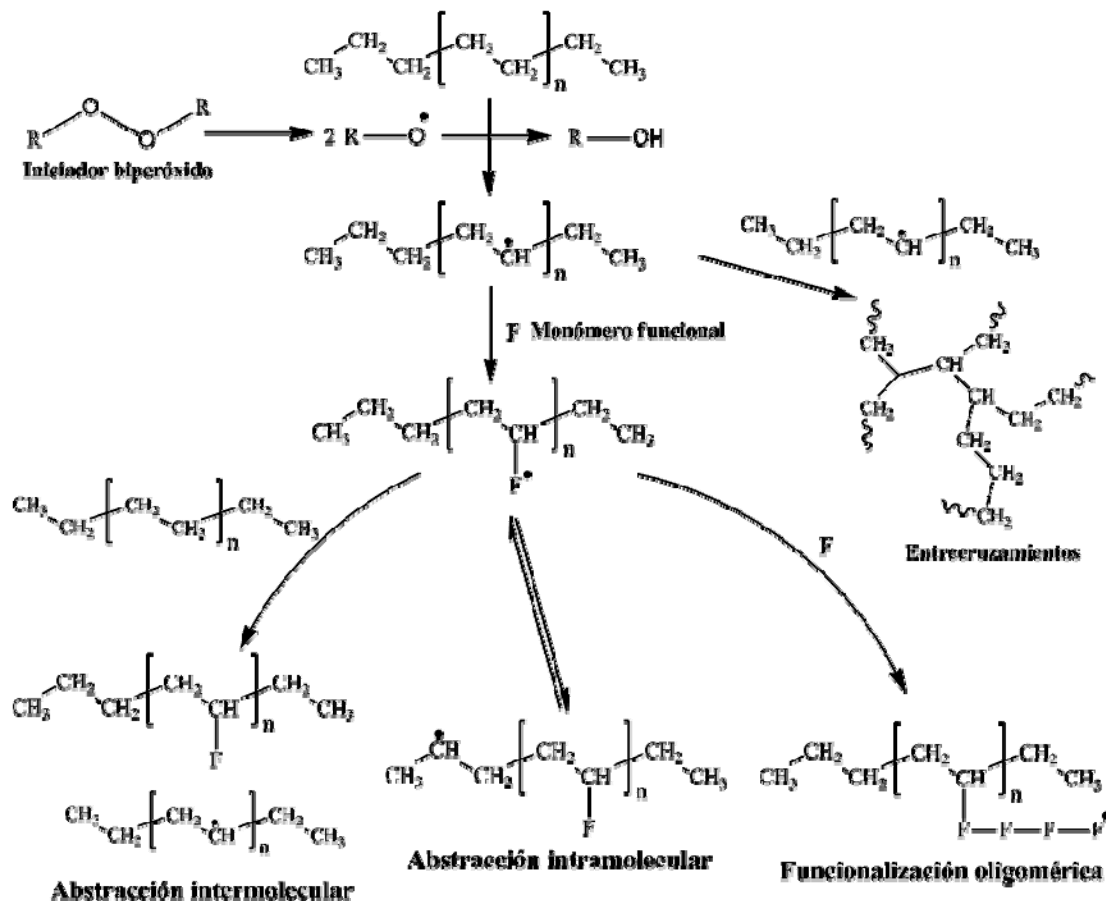


Figura 4. Mecanismos posibles de las reacciones de funcionalización del PEAD (Spencer *et al.*, 2003).

Existen factores que influyen en el proceso de funcionalización, entre ellos están:

- la naturaleza de la cadena, que juega un rol importante en el proceso, ya que el polímero debe cumplir con propiedades como estructura química, solubilidad, polaridad, naturaleza estérica, etc.;
- la elección del monómero, también es importante para la funcionalización y depende de factores como su polaridad, reactividad y naturaleza estérica;
- La elección del solvente es muy importante, ya que no debe interferir en la reacción de polimerización, además de existir una buena solubilidad del monómero y del polímero en el solvente, que favorezca la generación de los radicales libres, y en el caso

de que se usen varios solventes, que sean miscibles entre ellos; con excepción de la funcionalización vía irradiación, todas las reacciones químicas de funcionalización requieren (d) un iniciador, que es el responsable de la formación de los radicales libres en la cadena del polímero en donde se injertará el monómero, por lo que debe tener una buena solubilidad y afinidad con el monómero, así como un tiempo de vida mitad óptima; (e) la temperatura, se encuentra entre los factores que controlan la cinética de la reacción de polimerización, por lo que, en general, la cantidad de grupos funcionales que se injertan en la cadena del polímero aumentan por efecto de la temperatura. Por último, se debe fijar (f) un tiempo de reacción adecuado, en el que se lleven a cabo las reacciones de funcionalización por completo (Bhattacharya y Misra, 2004; Rocha, 1995; Rojas de Gáscue *et al.*, 2002).

Uno de los aspectos más relevantes de la funcionalización de polietilenos es la elección del iniciador, por esto, se ha evaluado la funcionalización vía radicales libres de ácido itacónico en polietileno de baja densidad, con diferentes tipos de peróxidos como iniciadores y el efecto de su solubilidad en el proceso de funcionalización. El 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)-hexano (DBPH) inicia fácilmente las reacciones de funcionalización del ácido itacónico en el polietileno en un amplio rango, ya que con concentraciones muy pequeñas de éste, se obtienen buenos resultados. Este peróxido posee una buena solubilidad, así como un tiempo de vida mitad óptimo y su descomposición térmica ocurre eficientemente a temperaturas cercanas al punto de fusión del polietileno. El tiempo de vida mitad ($t_{1/2}$), se refiere al tiempo necesario para que se descomponga térmicamente el iniciador y se consuma la mitad de la concentración inicial del mismo formando los radicales libres, por lo que este tiempo, es muy importante en la selección del iniciador (Pesetskii *et al.*, 2000).

Es muy importante conocer en cuál tipo de carbono del polietileno se favorece la inserción del monómero. Mediante el análisis de los productos de la funcionalización de dietilmaleato en polietilenos lineales y ramificados, se demostró que el injerto del monómero en las condiciones de reacción optimizadas ($T=160^{\circ}\text{C}$; $t=65$ min; Iniciador: DBPH) ocurre preferencialmente en los carbonos secundarios de la cadena del polietileno, ya que aunque no son los carbonos más reactivos se encuentran en mayor

proporción, lo cual es favorable en la mezcla de reacción (Rojas de Gáscue *et al.*, 2002).

En la modificación química del polietileno de alta densidad con monometil itaconato (MMI), se han estudiado las variables más importantes relacionadas con las reacciones de funcionalización, entre las cuales se encuentra que, la concentración del iniciador peróxido (DBPH) y el tiempo de reacción muestran una dependencia directa en el número de unidades monoméricas que se injertan en la cadena del polímero. Se ha reportado que variando la concentración del iniciador (entre 0,5, 1 y 3% m/m), la masa molar del polímero funcionalizado disminuye debido a la formación de muchos más sitios reactivos en la cadena y probablemente a la homopolimerización del MMI. Por otra parte, el tiempo de reacción ha sido optimizado y al igual que con la concentración de iniciador, el porcentaje de injerto aumenta con el incremento del tiempo de reacción desde 30 hasta 90 minutos, no observándose mayores porcentajes de injerto a 120 minutos, lo que puede indicar que a tiempos mayores de 120 minutos no ocurre la propagación del injerto (Yazdani-Pedram *et al.*, 2000; Yazdani-Pedram *et al.*, 2003; López-Manchado *et al.*, 2003).

Se ha estudiado la funcionalización del polietileno, con diferentes monómeros polares, tales como etil diazoacetato (Aglietto *et al.*, 1989), dietilmaleato (Aglietto *et al.*, 1992; Rojas de Gáscue *et al.*, 2002), acrilamida (Zhao *et al.* 2004; Amornsakchai, 2008), ácido itacónico y sus derivados (Xijun *et al.*, 2007; Yazdani-Pedram *et al.*, 2003; Rojas de Gáscue *et al.*, 2005), vía radicales libres, empleando peróxidos como iniciadores con la finalidad de mejorar sus propiedades.

Una de las propiedades que limita al polietileno de alta densidad, es su capacidad de adhesión, producto de su naturaleza apolar, haciendo que sea difícil alguna interacción con otros materiales polares. Es por esta razón que se ha planteado la funcionalización como una vía hacia el mejoramiento de estas limitaciones (López-Manchado *et al.*, 2003).

La funcionalización de este polímero con acrilamida ha sido reportada por varios investigadores. En una de estas investigaciones, la funcionalización de polietileno de alta densidad con acrilamida se realizó en solución empleando diferentes concentraciones de iniciador peróxido ($6,0 \cdot 10^{-3}$, $3,0 \cdot 10^{-2}$ y $1,5 \cdot 10^{-1}$ mol·l⁻¹) durante 300 min y los resultados

demonstraron que la acrilamida injertada podría aumentar considerablemente la hidrofiliidad en la superficie de películas de polietileno funcionalizado, en comparación con las películas sin modificar (Zhao *et al.* 2004). Igualmente se ha estudiado la funcionalización de polietileno de alta densidad con acrilamida empleando un iniciador peróxido, con la cual se logró un incremento de las fuerzas de adhesión, medidas a través de una prueba de pelado (*T-peel test*), entre el polietileno funcionalizado y resinas epóxicas, demostrando que la funcionalización es una técnica que favorece la compatibilización de esta poliolefina con polímeros ingenieriles (Phunkum, 2005; Amornsakchai, 2008).

La investigación del ácido itacónico y sus derivados, puede considerarse de interés debido a su bifuncionalidad carboxílica y porque el ácido itacónico se produce a partir de recursos naturales renovables de origen no fósil, es decir, a través de la fermentación a gran escala de melaza, un subproducto de la industria azucarera (Yazdani-Pedram *et al.*, 2003).

Se ha investigado también la funcionalización del polietileno de alta densidad con ácido itacónico (PEAD-f-AI), con el fin de lograr su compatibilización del polietileno en mezclas con poliamida 6 (PA 6), cuyos resultados muestran que el polietileno funcionalizado ofrece una mejora en la adhesión de la interfase de las mezclas, en comparación con el polietileno sin modificar. A través de la morfología obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB), se demostró que la adición del agente compatibilizante (PEAD-f-AI) logró una disminución en el tamaño de la fase del PEAD, la interfase entre la fase dispersada y la matriz de PA 6 se volvió más homogénea y se mejoró la cohesión entre las dos fases de la mezcla. Igualmente la fractura del material mostró un carácter dúctil, demostrando que la deformación plástica pudo transferir y dispersar la tensión eficientemente cuando el material sufrió el impacto (Xijun *et al.*, 2007). Por otra parte, la funcionalización con derivados del ácido itacónico, como los monoitaconatos de decilo y dodecilo, ha sido estudiada encontrándose grados de funcionalización de 0,13 y 0,05% mol, respectivamente, e indicando que la funcionalización con estos monómeros no fue tan efectiva, posiblemente debido a factores de impedimento estérico (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005).

En otra investigación el polietileno de alta densidad fue modificado químicamente con monoitaconato de metilo (MMI) con la finalidad de compatibilizarlo en mezclas con elastómeros, logrando con esto una mejora en la adhesión interfacial de las mezclas. A partir de un análisis morfológico por MEB, se pudo comprobar que el tamaño de partícula de la fase elastómera se redujo y la compatibilización logró mejorar la dispersión en la matriz, reduciendo la tensión interfacial y aumentando la adhesión entre las dos fases (Yazdani-Pedram *et al.*, 2003).

4. Autonucleación y recocidos sucesivos (SSA)

La autonucleación y recocidos sucesivos, es una técnica desarrollada recientemente que consiste en el fraccionamiento térmico de materiales termoplásticos semicristalinos permitiendo evaluar de una forma rápida y práctica las heterogeneidades de las cadenas, empleando cuidadosamente ciclos térmicos diseñados en el calorímetro diferencial de barrido. El fraccionamiento térmico ofrece una alternativa a técnicas de fraccionamiento complicadas que involucran más tiempo y fraccionamientos analíticos en solución (Müller y Arnal, 2005; Rojas de Gáscue *et al.*, 2005; Márquez *et al.*, 1999). En el caso de las poliolefinas funcionalizadas, estudios detallados de SSA demostraron que esta técnica puede ayudar a establecer los posibles sitios de inserción de las moléculas injertadas (Arnal *et al.*, 2000).

En otros trabajos la técnica SSA se empleó para evaluar el fenómeno de miscibilidad y segregación en mezclas de polietilenos lineales y ramificados. Los barridos de enfriamiento y calentamiento en el calorímetro diferencial de barrido registraron un solapamiento de las exotermas y endotermas, que indican la miscibilidad parcial de los componentes de la mezcla. Esto fue interpretado como un efecto de nucleación de los cristales formados por el polietileno más lineal sobre los cristales del polietileno ramificado y un posible efecto de miscibilidad parcial. Sin embargo, al aplicar SSA, aún cuando los efectos de nucleación y de dilución todavía permanecían en algunas de las fracciones del producto, el fraccionamiento térmico ayudó a distinguir los efectos de la co-cristalización, indicando que sólo las fracciones de polietileno que eran similares en estructura química, eran probablemente miscibles en el fundido y podrían

oponerse a la segregación molecular durante el SSA, así como a la tendencia a producir co-cristales estables en el estado sólido (Arnal *et al.*, 2001).

La funcionalización de un polietileno lineal de baja densidad con dietilmaleato (DEM) fue evaluada empleando SSA. Mediante esta técnica se registró la desaparición de la endoterma de mayor temperatura que está presente en el PELBD original, la cual corresponde a la fusión de los cristales de mayor espesor lamelar y que se originan a partir de las secuencias lineales más largas de etileno. Esto permitió inferir que los grupos maleatos del DEM se injertan como un defecto en las secuencias etilénicas más largas, haciendo que la endoterma de mayor temperatura que presenta el polietileno original no se manifieste en el polietileno funcionalizado (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005).

Se realizó un estudio comparativo de las propiedades térmicas de polietilenos reticulados vía peróxidos y por irradiación, en donde el fraccionamiento SSA aplicado en las muestras irradiadas, demostró de manera efectiva la presencia de diferentes poblaciones cristalinas, ya que en los polietilenos irradiados, el fraccionamiento por SSA reveló nuevas endotermas menores sugiriendo que el fraccionamiento se había producido por el entrecruzamiento de las cadenas. El número de endotermas y el área bajo cada nuevo pico creció con la dosis de irradiación, además el SSA reveló que las condiciones de temperatura, tipo de iniciador y concentración utilizadas, generaron un PEAD reticulado cuya fracción gel era similar a la del PEAD irradiado con una dosis de 200 kGy a temperatura ambiente (Yañez *et al.*, 2008).

De manera análoga, se estudiaron las propiedades térmicas utilizando SSA de un polietileno de ultra baja densidad (PEUBD) con acrilamida como agente compatibilizante. El tratamiento térmico con SSA originó una serie de endotermas de fusión, que representan el fraccionamiento térmico generado en el PEUBD original y el modificado. Por otra parte, no hubo desaparición de ninguna de las endotermas en el PEUBD-f-AAm, sin embargo, se detectó una reducción en las áreas de las endotermas pudiendo indicar, que no hubo suficiente inserción de la AAm como para interrumpir las secuencias cristalizables lineales presentes en el polímero, por lo que infirió que la AAm pudo polimerizar y crecer como oligómero, de tal forma de justificar el alto grado de inserción y la poca interrupción de secuencias lineales o que la inserción pudo ocurrir en

los extremos de cadena de manera preferencial (Tenía *et al.*, 2009).

5. El polietileno de alta densidad en las prótesis

La artroplastia o reconstrucción quirúrgica de una articulación enferma se practica desde el siglo XIX. Inicialmente, en estas prácticas médicas, se utilizaron biomateriales naturales y metálicos incluyendo marfil, plata, goma, madera, celulosa y vidrio. Desde mediados del siglo XX y hasta la actualidad el reemplazo total de articulación de cadera utiliza la prótesis desarrollada en 1958 por John Charnley que constaba de una componente metálica fija al fémur (tronco, tallo o vástago) que articulaba con un acetábulo polimérico de poli(tetrafluoruetileno) o teflón (PTFE). El PTFE no funcionó debido a las fallas y/o roturas que se producían a los dos o tres años del implante, como solución se reemplazó por un polietileno de alta densidad, obteniéndose mejores resultados.

Es así que desde finales de los años 60, el polietileno de alta densidad o ultra alta masa molar (PEUAMM) ha sido utilizado en la fabricación de copas acetabulares para las prótesis de reemplazo total de articulación de cadera (figura 5), por ser un material totalmente inerte, atóxico y tener alta resistencia química e impermeabilidad (Del Grosso, 2006).

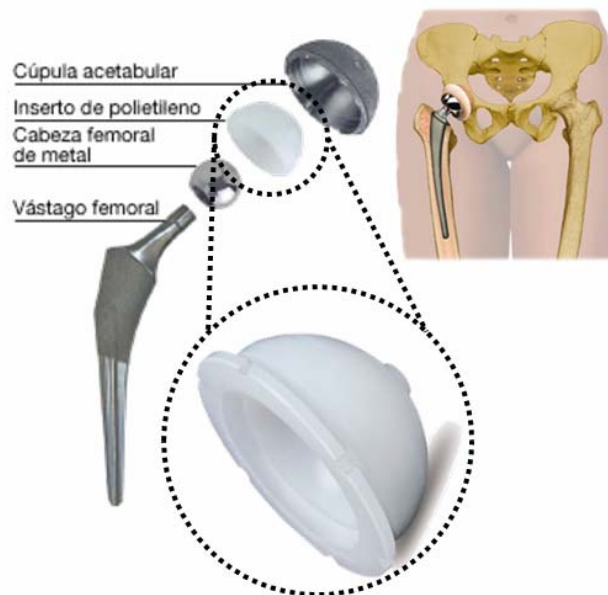


Figura 5. Partes de una prótesis de reemplazo total de articulación de cadera

Actualmente, el principal problema de las prótesis continúa siendo el conseguir una fijación estable y duradera. Es así que en la década de los 60 comienza a utilizarse el cemento acrílico. En este tipo de prótesis, la copa acetabular de polietileno y la cúpula son unidas al hueso con poli(metilmetacrilato) como sistema de fijación de los implantes. Pero la fijación de los implantes con cemento óseo no ha sido la solución definitiva, pues aparecen aflojamientos con frecuencia, haciendo dudar sobre la estabilidad de la unión hueso-cemento, lo que, a largo plazo, produce muchas contraindicaciones al uso de las mismas. Algunos de estos problemas son los dolores crónicos que sufren los pacientes a los que les son injertados este tipo de prótesis (Paulos, 1998; Sánchez, 2007).

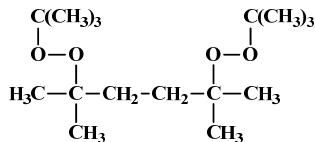
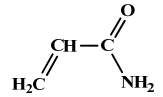
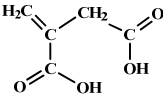
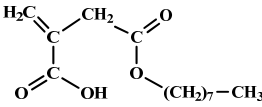
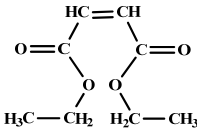
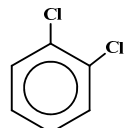
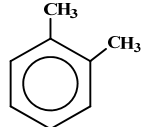
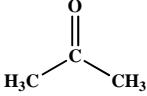
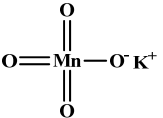
Aunque muchas otras prótesis han sido estudiadas en los últimos 35 años (metal-metal, cerámico-cerámico), las prótesis de metal y PEAD son las más utilizadas para reemplazos de articulaciones y se estima que en todo el mundo cerca de un millón de estas prótesis se colocan anualmente, por lo que, en este trabajo de investigación, se modificará el polietileno de alta densidad empleando reacciones de funcionalización con los monómeros, acrilamida y ácido itacónico o monoitaconato de octilo, variando la concentración de iniciador peróxido y el tiempo de reacción, además se empleará la técnica SSA para caracterizar los polietilenos funcionalizados, con la finalidad de obtener materiales con mejores propiedades que puedan ser evaluados como potenciales materiales en la fabricación de prótesis articulares.

METODOLOGÍA

1. Materiales

Las características de los reactivos utilizados en la funcionalización se resumen en la tabla 1. Los reactivos se usaron tal y como fueron recibidos (apéndice C).

Tabla 1. Reactivos empleados en la funcionalización del PEAD.

Reactivo	T _{eb} (°C)	T _f (°C)	M (g·mol ⁻¹)	ρ (g·ml ⁻¹)	Estructura química
2,5-dimetil-2,5-(di- <i>t</i> -butilperoxi)hexano	50-52	-----	290,44	0,870	
Acrilamida	-----	84,5	71,08	1,130	
Ácido itacónico	-----	166	130,10	1,570	
Monoitaconato de octilo	-----	57-58	242,31	-----	
Dietilmaleato	225	-----	172,18	1,064	
<i>o</i> -diclorobenceno	180	-----	147,00	1,300	
<i>o</i> -xileno	132	-----	106,16	0,865	
Acetona	56-60	-----	58,08	0,790	
Permanganato potasio	-----	240	158,03	2,703	

Se empleó un polietileno de alta densidad grado comercial 7000F de la industria petroquímica venezolana “Polinter” con una masa molar promedio en masa (M_w) de $54.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, una masa molar promedio en número (M_n) de $19.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, una densidad de $0,96 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ y un índice de fluidez de $0,05 \text{ dg}\cdot\text{min}^{-1}$.

2. Funcionalización del PEAD

Se pesaron aproximadamente 3,00 g del polietileno de alta densidad y se disolvieron en 67,0 ml de *o*-diclorobenceno (u *o*-dimetilbenceno en el caso de la funcionalización con el ácido itacónico de acuerdo con lo reportado por Moncada *et al.*, 2006). Se usaron dos diferentes proporciones del monómero: (1) se pesó el 10% (en masa respecto al polímero) del agente funcionalizante: acrilamida, ácido itacónico o monoitaconato de octilo (0,30 g), sin embargo, se detectó la formación de geles en la funcionalización del PEAD con AAm cuando se empleaba esta proporción de monómero, por lo que, (2) se empleó una relación de 1 en masas de PEAD/Monómero con la finalidad de evitar las reacciones colaterales, basándose en lo reportado por otros investigadores (Aglietto *et al.*, 1992). El monómero se mezcló junto con el polietileno previamente disuelto con agitación magnética. Luego de un corto tiempo (10 min), se añadió el iniciador biperóxido 2,5-dimetil-2,5-(di-*t*-butilperoxi)hexano (DBPH) usando un volumen fijo del mismo de 0,07 ml, calculado a partir de una relación del 2% en masa respecto al PEAD (0,06 g) y su densidad ($\rho_{\text{(DBPH)}} = 0,87 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$). Añadido el iniciador, se dejó completar la reacción en atmósfera inerte de nitrógeno, durante 67 minutos a 150°C , tiempo y temperatura optimizados en investigaciones previas (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005). Terminados los 67 minutos de reacción, el producto se precipitó en acetona fría y se filtró al vacío con lavados de acetona. Luego, el producto obtenido se pulverizó y sometió a una extracción Soxhlet en 150 ml de acetona durante 9 horas. Por último, el producto se dejó secar por 12 horas en un horno al vacío, a una temperatura de 60°C (figura 6).

Se evaluó la variación del producto con la concentración de los reactantes, tipo de monómero, tiempo de reacción y temperatura. Las condiciones empleadas en la modificación química del PEAD con los diferentes monómeros polares (AAm, AI y

MI-8) se resumen en la tabla 2.

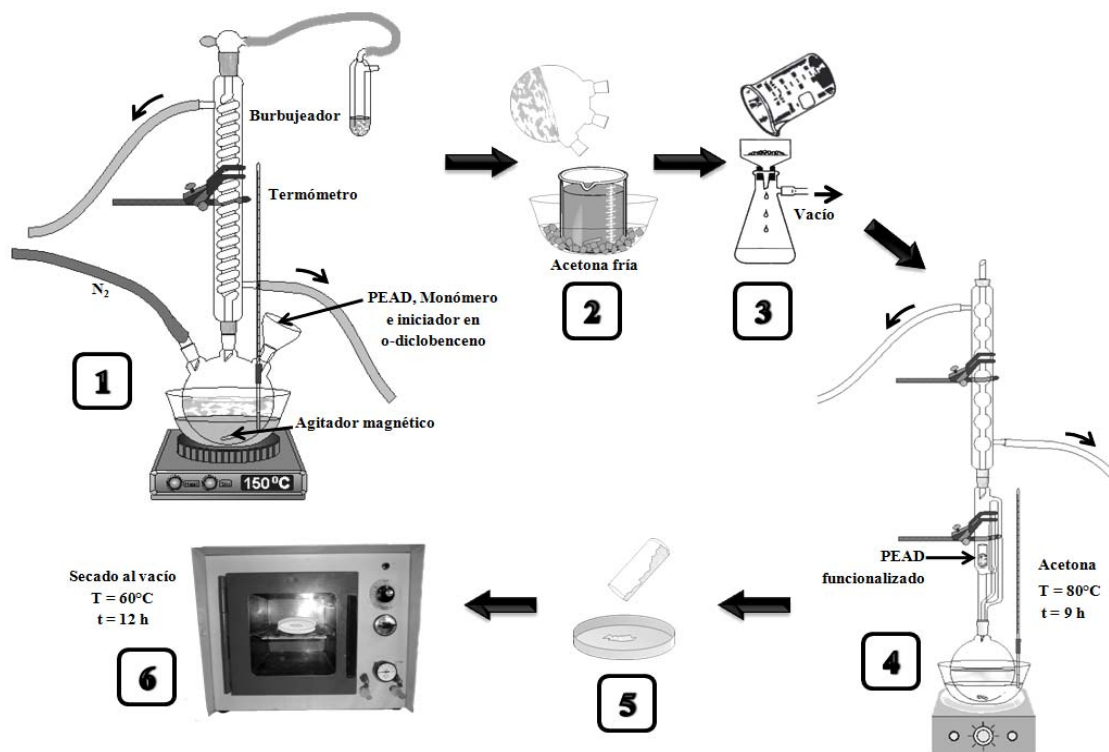


Figura 6. Esquema de los pasos realizados en la funcionalización, purificación y secado de los PEAD modificados con los diferentes monómeros polares.

2.1. Funcionalización en dos etapas de polietileno de alta densidad funcionalizado con acrilamida, monoitaconato de octilo y dietilmaleato

En la primera etapa del experimento se llevó a cabo la funcionalización empleando la metodología ya discutida anteriormente: se pesaron todos los reactivos empleando las cantidades fijas descritas en la tabla 3. Se disolvió el PEAD en un baño a 150°C con 80,0 ml de *o*-diclorobenceno, en constante agitación magnética. Se agregó el monómero y una vez añadido el iniciador, se dejó reaccionar en atmósfera inerte de nitrógeno, durante 67 minutos.

Para la funcionalización en una segunda etapa, luego de haberse completado los 67 minutos para la funcionalización del PEAD con AAm o MI8, se añadieron 2,82 ml del agente funcionalizante dietilmaleato (DEM) (calculados a partir de una relación en masas de 1 de PEAD/DEM y su densidad 1,064 g·ml⁻¹), luego de un corto tiempo se adicionó nuevamente 0,15 ml de iniciador y se dejó completar la reacción durante 67

minutos más. Una vez, finalizado el tiempo de reacción, el producto se precipitó en acetona fría, se filtró, se pulverizó, se sometió a una extracción Soxhlet con acetona durante 9 horas y por último se secó al vacío durante 12 horas, a 60°C.

Tabla 2. Condiciones experimentales de la funcionalización del PEAD con AAm, AI y MI-8.

PEAD modificado	PEAD (g)	Monómero (g)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Iniciador (% m/m)
PEAD-f-AAm 1	3,00	0,30	150	67	1
PEAD-f-AAm 2	3,00	0,30	150	67	2
PEAD-f-AAm 3	3,00	0,30	150	67	3
PEAD-f-AAm 4	3,00	0,30	150	30	2
PEAD-f-AAm 5	3,00	0,30	150	180	2
PEAD-f-AAm 6	3,00	3,00	150	67	1
PEAD-f-AAm 7	3,00	3,00	150	67	2
PEAD-f-AAm 8	3,00	3,00	150	67	4
PEAD-f-AI 1	3,00	0,30	150	67	2
PEAD-f-AI 2	3,00	3,00	150	67	4
PEAD-f-AI 3	3,00	3,00	170	67	4
PEAD-f-MI8 1	3,00	3,00	150	67	2
PEAD-f-MI8 2	3,00	3,00	150	67	4
PEAD-f-MI8 3	3,00	3,00	150	320	4

Tabla 3. Condiciones experimentales de la funcionalización en dos etapas del PEAD con AAm, MI-8 y DEM.

PEAD modificado	PEAD (g)	AAm (g)	MI-8 (g)	DEM (ml)	T _r * (°C)	t _r ** (min)	Iniciador (% m/m)
PEAD-f-AAmDEM	3,00	3,00	-----	2,82	150	67	4
PEAD-f-MI8DEM	3,00	-----	3,00	2,82	150	67	4

* Temperatura de reacción; ** Tiempo de reacción para cada etapa.

3. Caracterización de los PEAD funcionalizados

3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

A partir de 0,05 g del polietileno original y los polietilenos modificados, se hicieron películas delgadas en una prensa hidráulica marca Carver, ajustando la presión a $17,2 \cdot 10^6$ Pa, manteniendo una temperatura constante de 170°C durante 3 minutos, distribuidos en 1 minuto de descompresión y 2 minutos para fundido y finalmente enfriadas bruscamente en agua fría.

Las películas se colocaron en un porta muestra para, luego, ser introducidas en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, marca Perkin-Elmer, modelo 1000 PC, previamente calibrado con poliestireno (patrón estándar sugerido por el fabricante). Los espectros infrarrojos de los monómeros y productos, así como del PEAD original, se obtuvieron después de acumular 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} en un rango de 450 a 4500 cm^{-1} (figura 7).

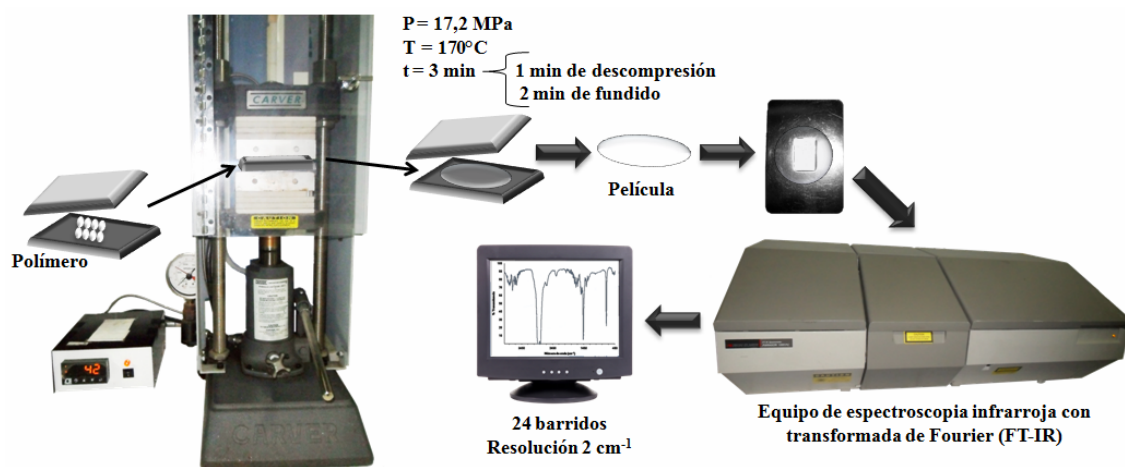


Figura 7. Esquema de los pasos seguidos para el moldeo de las películas empleadas en la caracterización de los polietilenos por espectroscopia FT-IR.

Con los espectros obtenidos se realizó un análisis de las bandas de absorción características de los grupos metilenos (CH_2) del polietileno, así como de los grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) provenientes de los diferentes monómeros injertados en los polietilenos modificados con los diferentes monómeros polares. Igualmente, se realizó un análisis de las bandas relacionadas con reacciones colaterales en la funcionalización del PEAD.

3.2. Determinación del grado de funcionalización para los polietilenos funcionalizados

La estimación del grado de funcionalización se realizó a partir del uso de una curva de calibrado tomando polietilenos de alta densidad funcionalizados con diferentes porcentajes de dietilmaleato, a los cuales se le determinó su grado de funcionalización mediante resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN-¹³C) (Rojas de Gáscue *et al.*, 1997). Para esto se empleó un espectrómetro de RMN-¹³C marca Jeol Eclipse de 270 MHz, en *o*-diclorobenceno (ó 1,1,2,2-tetracloroetano) a 120°C, seguidamente se identificaron las señales de los picos correspondientes a los grupos funcionales del DEM y se obtuvieron sus áreas para determinar los porcentajes injertados de DEM, basándose en lo reportado por Aglietto *et al.*, 1992.

Los polietilenos funcionalizados analizados por RMN-¹³C se usaron como patrones para la construcción de la curva de calibrado y se analizaron mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

La cantidad de monómero injertado a partir de AAm, AI, MI-8 o DEM en cada polietileno se estimó definiendo el parámetro índice de carbonilos (I_c), el cual corresponde a la razón entre el área de las bandas en la zona de absorción de los grupos carbonilos (C=O), comprendida entre 1800 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} , y el área de la banda de absorción centrada en 720 cm^{-1} , asignada a las vibraciones de flexión de los grupos metilenos (CH₂) del PEAD (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005). En resumen, para todos los polietilenos funcionalizados, se determinó el índice de carbonilos a partir de las áreas de las bandas en estudio y se calculó el grado de funcionalización a partir de la ecuación de la recta.

3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En una prensa hidráulica marca Carver se moldearon láminas (0,5 mm de espesor) del polietileno antes y después de ser funcionalizado, empleando una presión de $0,69 \cdot 10^6$ Pa a 170°C durante 3 minutos de fundido. A partir de ellas se troquelaron discos que pesaron entre 8 y 10 mg del polietileno y se sellaron en cápsulas de aluminio, empleando una prensa especial de encapsulado, para los barridos de calentamiento y enfriamiento

en el calorímetro diferencial de barrido (DSC), marca Perkin-Elmer, modelo DSC 7, calibrado previamente con Indio (patrón estándar recomendado por el fabricante) con temperatura de fusión (T_f) y entalpía de fusión (ΔH_f) conocidas ($156,6^\circ\text{C}$ y $28 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente) (figura 8).

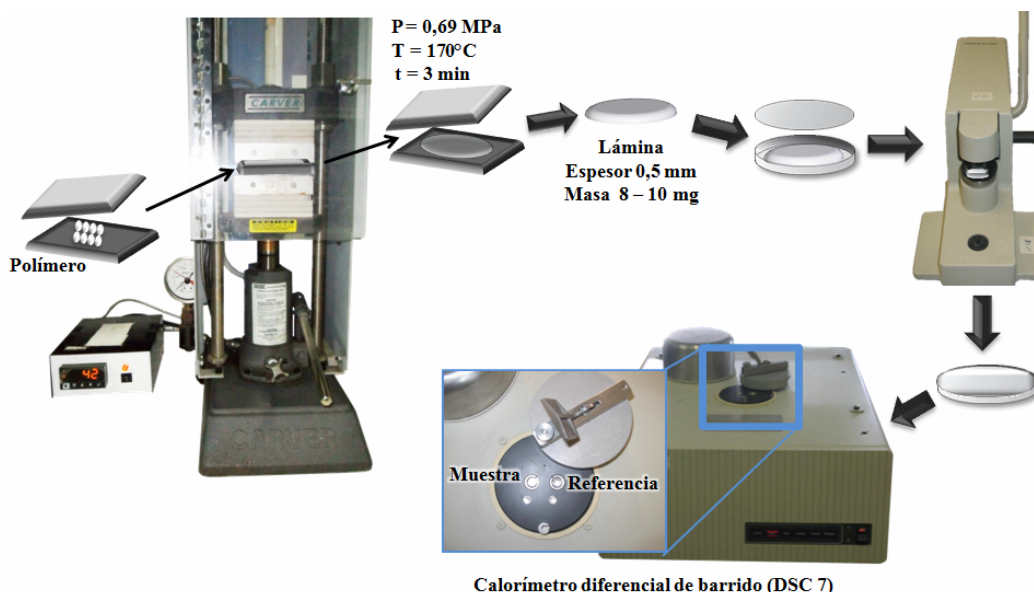


Figura 8. Esquema de los pasos para el moldeo y prensado de las láminas empleadas en la caracterización de los polietilenos por DSC.

Las propiedades térmicas de los polietilenos en estudio se obtuvieron a través de barridos de calentamiento y enfriamiento bajo atmósfera de nitrógeno (figura 9): en una primera etapa, la muestra fue calentada desde 25°C hasta 170°C a una rapidez de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, esta última temperatura se mantuvo durante 3 min con la finalidad de borrar tratamientos térmicos anteriores, producto de almacenamiento y transporte del polietileno (borrar historia térmica). Terminada la primera etapa de calentamiento, el polietileno fue enfriado desde 170°C hasta 25°C empleando una rapidez de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, así se obtuvo la temperatura de cristalización (T_c), así como la temperatura de inicio de transición “onset” que corresponde a la temperatura donde comienzan a formarse los cristales del polietileno y la entalpía de cristalización (ΔH_c). Seguidamente, el polietileno fue sometido a un segundo calentamiento desde 25°C hasta 170°C a la misma rapidez, con ello se obtuvo la temperatura de fusión (T_f), la temperatura “onset” donde comienzan a fundir los cristales del polietileno formados en la etapa anterior y su

entalpía (ΔH_f) calculada a partir del área de la endoterma en J/g. Este último parámetro se empleó para determinar el grado de cristalinidad ($1-\lambda$) del polietileno; dividiéndolo entre el ΔH_f de un polietileno 100% cristalino, cuyo valor es $289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (Fatou y Rojas de Gáscue, 2000).

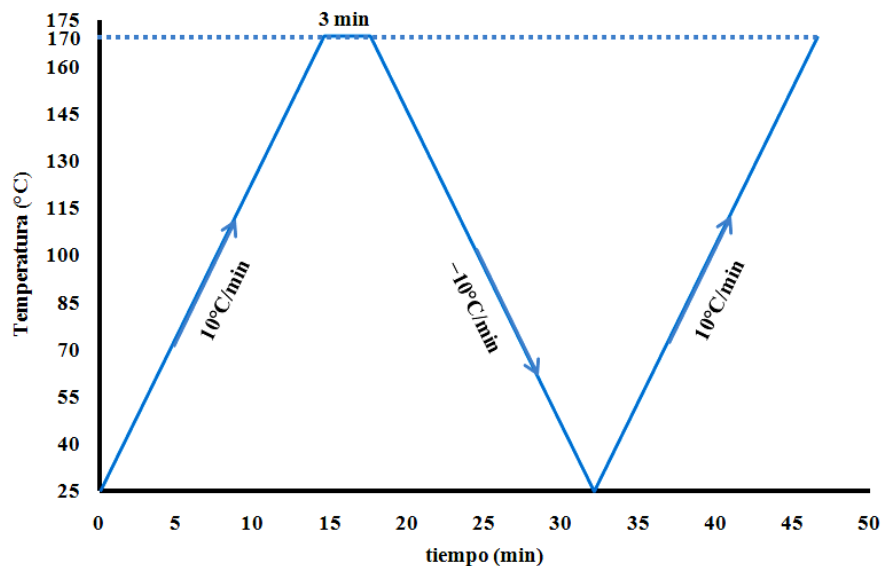


Figura 9. Esquema del tratamiento térmico aplicado en el DSC.

3.4. Autonucleación y recocidos sucesivos (SSA)

La técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) se basa en la acumulación de pasos de autonucleación y recocidos que pueden ocurrir durante las diferentes etapas de calentamiento y enfriamiento en un calorímetro diferencial de barrido, con el fin de realizar un fraccionamiento térmico del material y así magnificar efectos que normalmente no se detectarían (Müller y Arnal, 2005).

Seguidamente se describirán los pasos empleados para la técnica SSA en el calorímetro diferencial de barrido, tal y como se encuentra representado en la figura 10:

1. Se realizó un borrado de la historia térmica previa: para esto el polietileno fue calentado desde 25°C a una rapidez de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 170°C , la cual es superior a la temperatura de fusión del polietileno y se mantuvo a esa temperatura durante 3 minutos, para garantizar que se destruyeran todos los núcleos sensibles a esa temperatura y quedaran solo los núcleos heterogéneos térmicamente resistentes (núcleos de catalizadores, tratamientos térmicos previos u otras heterogeneidades).

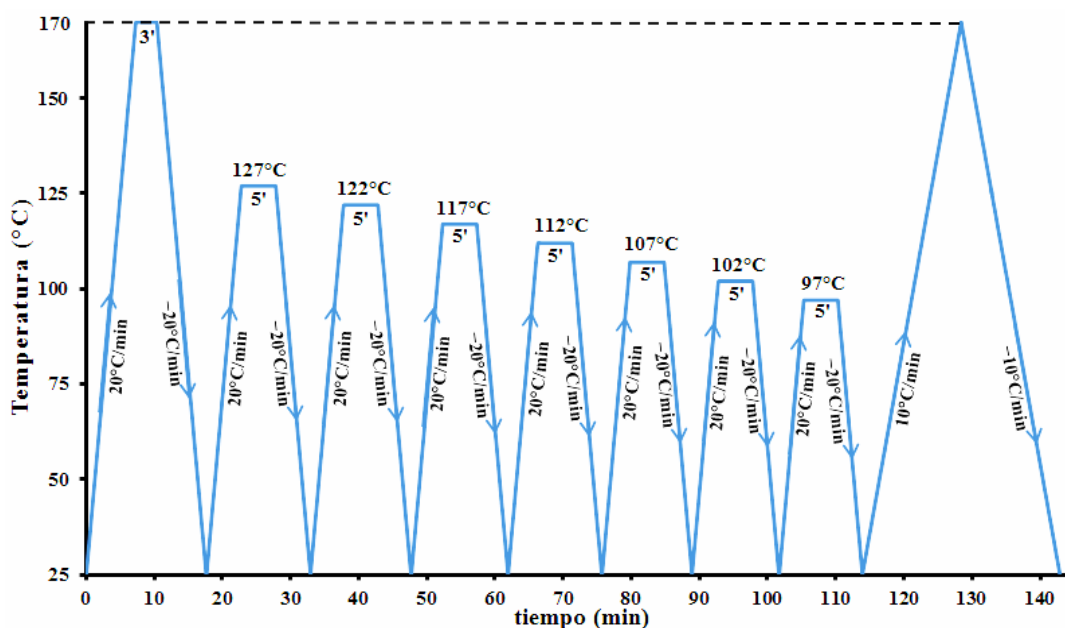


Figura 10. Esquema del fraccionamiento térmico aplicado al PEAD.

2. Se creó un estado inicial estándar: en esta etapa el polietileno fue enfriado a una rapidez constante de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde los 170°C hasta los 25°C , fomentando la formación de los cristales. Se definió una temperatura estándar de cristalización (T_c) a partir de la temperatura registrada durante el enfriamiento (temperatura pico de cristalización).

3. Autonucleación y recocidos: aquí el polietileno fue sometido a un calentamiento desde la T_c elegida (25°C) hasta la temperatura de autonucleación ideal (T_s) la cual fue fijada después de varios tratamientos térmicos de autonucleación en el PEAD de partida los cuales se explican en el siguiente apartado. Luego el polietileno se mantuvo a esta temperatura T_s durante 5 minutos, con el fin de garantizar la fusión parcial y el recocido de los cristales no fundidos.

4. Enfriamiento desde T_s : este enfriamiento se realizó a la rapidez fijada anteriormente ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$), desde T_s (127°C) hasta T_c (25°C), con la finalidad de que la fracción del polietileno fundida en T_s cristalizara durante el enfriamiento a T_c .

5. Fraccionamiento: en esta etapa la muestra de polietileno fue calentada a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nuevamente, pero esta vez hasta una temperatura de autonucleación con una diferencia de -5°C , es decir, una ventana de fraccionamiento $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$ (122°C) y fue

mantenida a esta nueva T_s durante 5 minutos, que es el tiempo de fraccionamiento seleccionado para el PEAD. Este tratamiento isotérmico permitió el recocido de los cristales no fundidos a esta T_s , mientras que el resto de los segmentos de la cadena cristalizables ya fundidos solo serían cristalizados durante la etapa de enfriamiento desde T_s .

6. Se repitieron los pasos 4 y 5 empleando las mismas condiciones de ΔT , tiempo de fraccionamiento y rapidez, desde 127°C hasta 97°C, hasta completar así 7 etapas de autonucleación y recocidos.

7. Fundido final: en esta última etapa el polietileno fue sometido a un calentamiento a 10°C/min desde la T_c elegida (25°C) hasta la temperatura elegida en el paso 1 (170°C). El resultado final se apreció con la formación de varios picos de fusión correspondientes a los diferentes espesores lamelares cristalizados y recocidos en cada una de las T_s empleadas para este polímero.

3.4.1. Determinación de la temperatura de autonucleación óptima (T_{so})

Para la determinación de la temperatura de autonucleación ideal (T_{so}) se realizaron varios barridos de calentamiento y enfriamiento al PEAD original bajo atmósfera de nitrógeno en el DSC, empleando diferentes temperaturas de autonucleación (T_s): primero se calentó el polietileno desde 25°C hasta 170°C a una rapidez de 10°C/min y se mantuvo a esta última temperatura durante 3 min con la finalidad de borrar los tratamientos térmicos anteriores. Luego, fue enfriado desde 170°C hasta 25°C a 10°C/min y seguidamente, fue calentado a la misma rapidez desde 25°C hasta la primera T_s , cuya temperatura era superior a la T_f del PEAD (131°C) y se mantuvo a esa temperatura durante 5 minutos. A continuación el PEAD fue enfriado desde la T_s elegida hasta 25°C, esto permitió obtener la T_c originada a esa T_s . Finalmente, se realizó un último calentamiento desde 25°C hasta 170°C con el fin de determinar la T_f del PEAD (figura 11).

Se repitió el procedimiento cambiando la T_s por una nueva, con diferencia de temperatura entre 0,5°C y 1°C, abarcando un rango de temperaturas entre 131°C y 126°C, con la finalidad de determinar el dominio de autonucleación, tomando en cuenta

que si la muestra fundía completamente en T_s y cristalizaba en T_c estándar, entonces pertenecía al dominio I, si la muestra cristalizaba a temperaturas más altas de T_c estándar después de la autonucleación, estaría ubicado en el dominio II y si cristalizaba inmediatamente después de la temperatura de autonucleación T_s , pertenecía al dominio III. Una vez determinado el dominio, se escogió como temperatura de autonucleación ideal la T_s más baja dentro del dominio II, es decir, la T_s que causaba la mayor autonucleación sin efecto de recocido (figura 12).

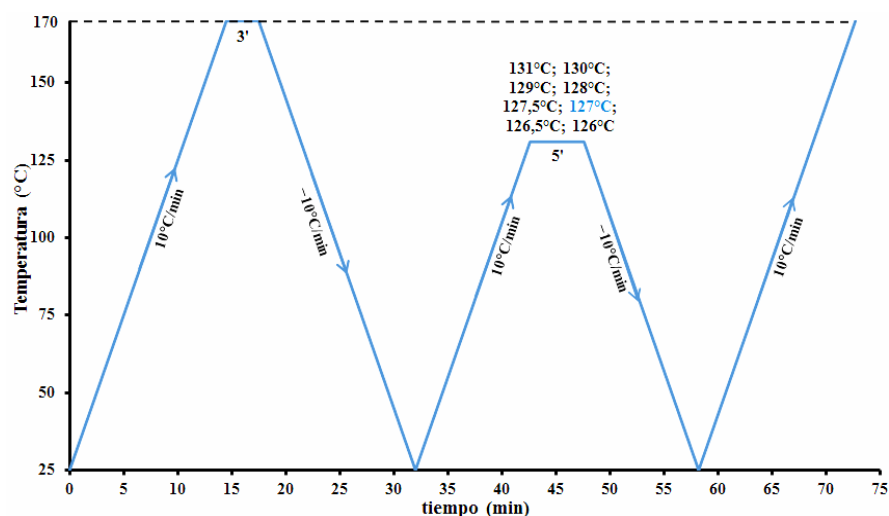


Figura 11. Esquema del programa de temperaturas seguido en el procedimiento de autonucleación

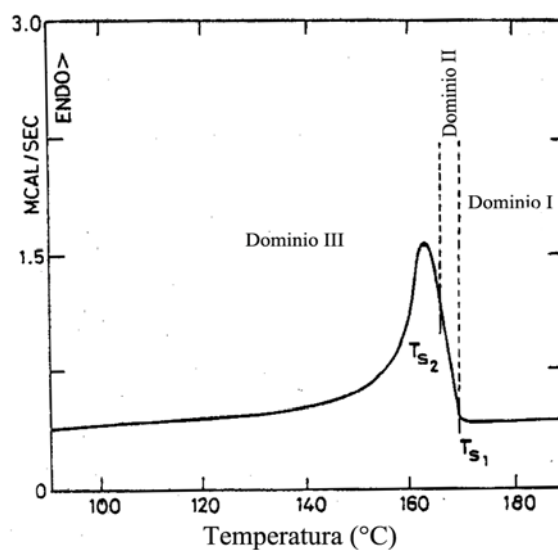


Figura 12. Representación de los dominios de autonucleación en una endoterma de fusión en el estado estándar (Fillon *et al.*, 1993).

3.5. Caracterización de los polietilenos funcionalizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para la caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) se elaboraron láminas con un espesor fijo de 0,5 mm del polietileno de partida y de los funcionalizados, se pesaron entre 10 y 14 mg del polietileno y se sellaron en cápsulas de aluminio, empleando una prensa especial de encapsulado para DSC. Las láminas fueron sometidas a un tratamiento térmico mediante barridos de calentamiento y enfriamiento controlado en el calorímetro diferencial de barrido (DSC), marca Perkin-Elmer, modelo DSC 7, con el fin de lograr un engrosamiento de los espesores lamelares del PEAD y permitir su visualización en MEB (figura 13).

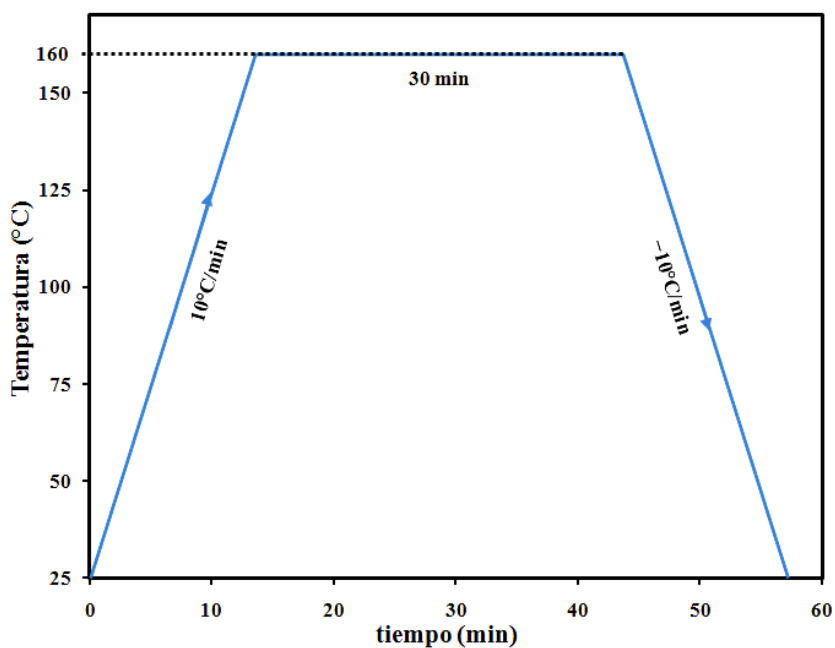


Figura 13. Esquema del tratamiento térmico aplicado a los polietilenos en el DSC (Prin *et al.*, 2004).

Los polietilenos fueron calentados a una rapidez constante de 10°C/min desde 25°C hasta 160°C donde se mantuvieron a esta temperatura durante 30 minutos con la finalidad de borrar el historial térmico del material, luego se enfrió hasta 25°C con una rapidez de 10°C/min, permitiendo así la formación de la mayoría de los cristales en el polietileno (Prin *et al.*, 2004). Una vez terminado el tratamiento térmico las láminas de polietileno fueron extraídas de las cápsulas de

aluminio e identificadas empleando una lupa marca Peak, para luego someter la superficie de las láminas a un ataque químico permangánico en una solución preparada con 0,36 g de permanganato de potasio (KMnO_4) en 10 ml de una mezcla 1:1 de ácido sulfúrico y ácido *o*-fosfórico ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) durante 100 minutos. Terminado este tiempo, las láminas fueron lavadas durante 2 minutos aproximadamente en una mezcla 2:7 de ácido sulfúrico y agua ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$), luego en peróxido de hidrógeno (H_2O_2) concentrado, en agua destilada y en acetona, con la finalidad de eliminar la solución de ataque. Posteriormente, se cubrió la superficie de las láminas con cromo metálico y grafito, para hacerlas conductoras, en un evaporador de alto vacío marca Hitachi, modelo HUS-5GB (10^{-4} – 10^{-5} Pa, aproximadamente) y finalmente ser llevadas a un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi, modelo S-800, operado a 10 keV (figura 14). Se tomó un promedio de 15 micrografías por muestra y se seleccionaron aquellas donde se apreciaran mejor las poblaciones lamelares, luego se dividieron en cuadrantes iguales y se utilizó el programa informático TpsDig 2.05 para medir, a partir de las fotos, los diferentes espesores lamelares presentes en cada polietileno, en base a unas 200 medidas por muestra.

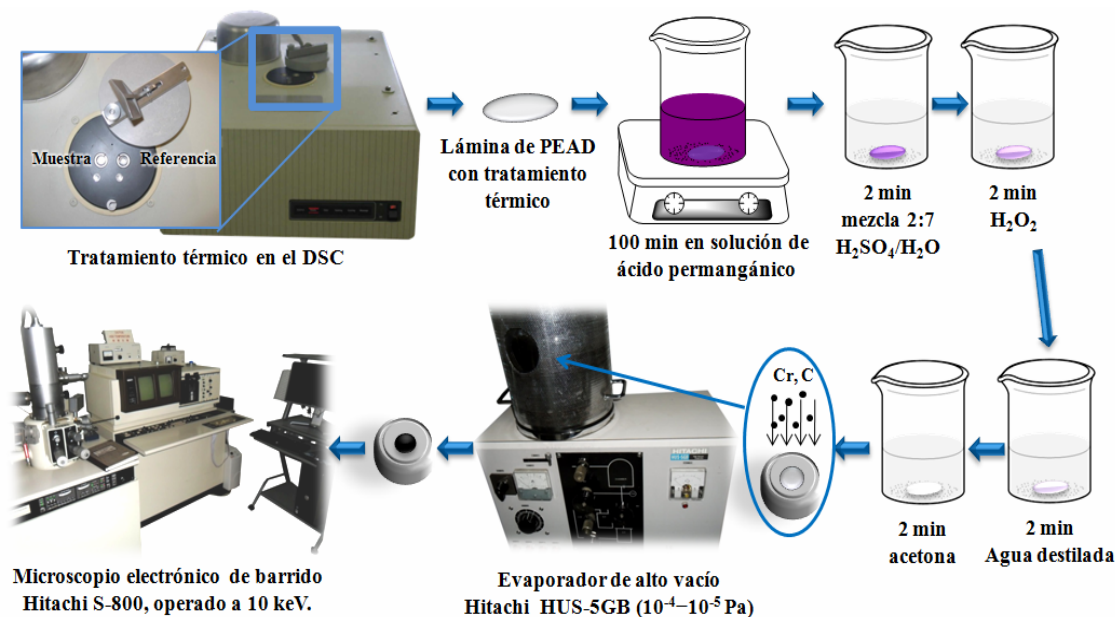


Figura 14. Esquema de los pasos para la preparación de las láminas empleadas en la caracterización de los polietilenos por MEB.

3.6. Evaluación de la potencial adhesión de los polietilenos funcionalizados

Para medir indirectamente la nueva capacidad de adhesión en los polietilenos modificados se moldearon películas en una prensa hidráulica marca Carver con un espesor fijo de 0,2 mm. El polietileno original y los funcionalizados se fundieron con papel de aluminio, manteniendo una presión de $17,2 \cdot 10^6$ Pa y una temperatura constante de 170°C , durante 3 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, las placas de moldeo fueron retiradas de la prensa y se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, la película junto con el papel aluminio se separó de las placas, y a partir de ellas, se elaboraron probetas con el polietileno original y con los funcionalizados. Por último, las probetas fueron llevadas a un MEB para analizar la superficie de adhesión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización de los materiales originales

1.1. Caracterización del polietileno de alta densidad mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La figura 15 muestra el espectro infrarrojo del PEAD (grado 7000F) en donde se pueden apreciar sus bandas características: una banda de absorción a 723 cm^{-1} que corresponde a los balanceos del enlace C-H en los grupos metilenos (CH_2) para cadenas $(\text{CH}_2)_n$ con $n \geq 4$ y otra banda a 1368 cm^{-1} asociada a las flexiones del enlace C-H en los grupos metilenos (CH_2) y metilos terminales (CH_3). Por otra parte se observa una banda de absorción a 1465 cm^{-1} que corresponde con las flexiones de tipo tijera del enlace C-H en los grupos metilenos y metilos (CH_2 y CH_3) y una banda intensa entre $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ relacionada a las vibraciones de tensión asimétricas y simétricas de todos los enlaces C-H del polietileno. Las bandas de absorción características del polietileno de alta densidad aparecen resumidas en la tabla 4. Los resultados obtenidos evidencian la pureza del polietileno utilizado.

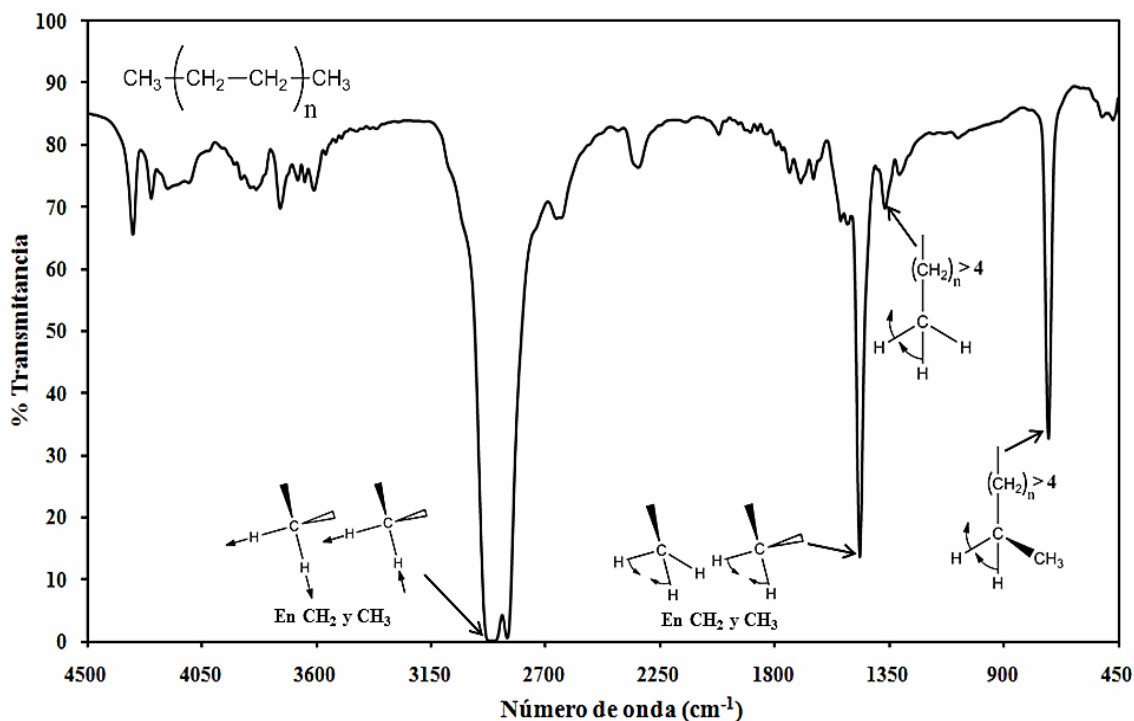


Figura 15. Espectro FT-IR del PEAD (grado 7000F).

Tabla 4. Bandas de absorción características del PEAD.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Tipo de vibración
2800-2900	C-H (CH ₂ y CH ₃)	Tensión asimétrica y simétrica
1465	C-H (CH ₂ y CH ₃)	Flexión tijera
1368	C-H (CH ₂ y CH ₃)	Flexión
723	C-H (CH ₂)	Balaneo en el plano

1.2. Caracterización del polietileno de alta densidad mediante calorimetría diferencial de barrido

La exoterma de cristalización del PEAD obtenida enfriando el polietileno a partir del estado fundido (figura 16), muestra que el inicio de la transición corresponde a una temperatura *onset* de 117,5°C, donde comienzan a formarse los cristales del polietileno desde el estado líquido, mientras que el pico corresponde a una temperatura de cristalización de 112,5°C, con una entalpía de cristalización de -182 J·g⁻¹.

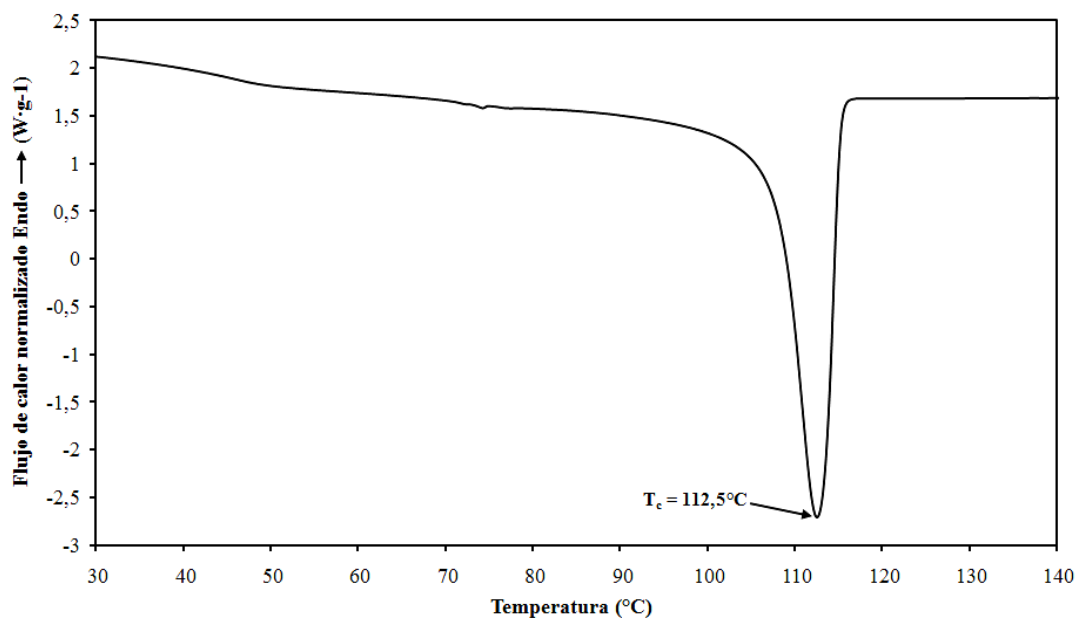


Figura 16. Barrido de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (7000F).

La endoterma de fusión del polietileno de alta densidad (figura 17), muestra que la transición se inicia con una temperatura *onset* donde los cristales comienzan a fundir a

119,3°C, pero la temperatura pico de fusión indica que gran parte de los ellos funden a 129,2°C requiriendo una entalpía de fusión de $182 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, análoga a la de cristalización, indicando que se funden todos los cristales presentes.

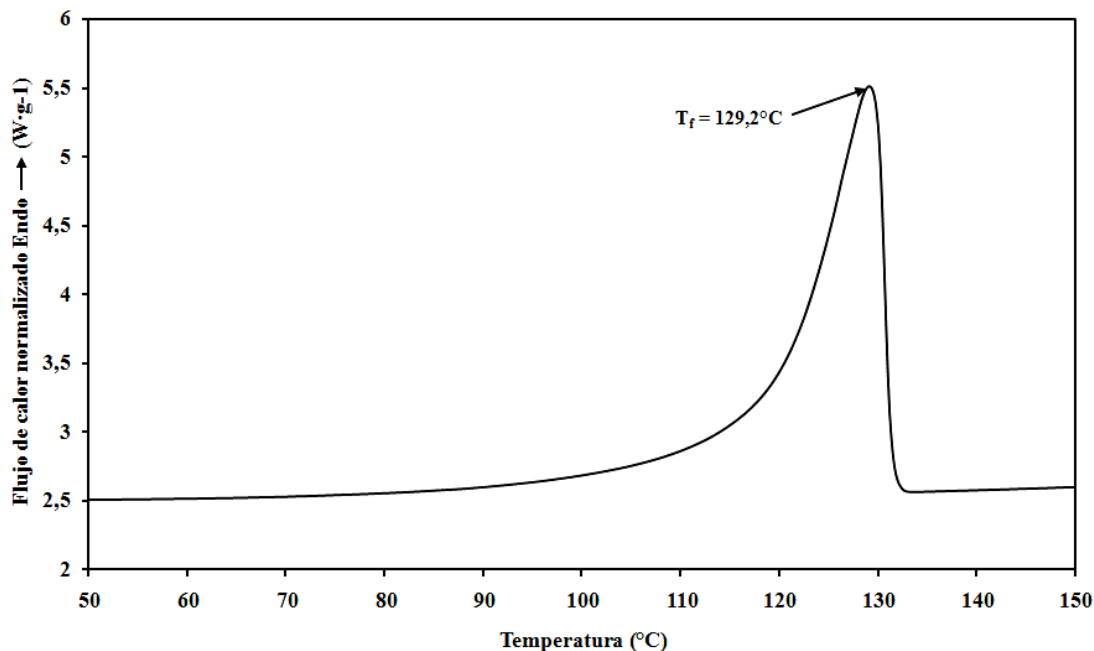


Figura 17. Barrido de calentamiento en el DSC ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) para el PEAD (7000F).

Con la entalpía de fusión del PEAD se calculó su grado de cristalinidad, a partir de la entalpía de fusión reportada para un polietileno con 100% de cristalinidad, la cual tiene un valor de $289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005) y empleando la siguiente ecuación:

$$\%C = \frac{\Delta H_{\text{PEAD}}}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (1)$$

Con esta ecuación se determinó que el PEAD tiene un grado de cristalinidad de 64%. Las propiedades térmicas del PEAD aparecen resumidas en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades térmicas del PEAD (7000F).

	T_c (°C)	$T_{c \text{ onset}}$ (°C)	ΔH_c ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	T_f (°C)	$T_{f \text{ onset}}$ (°C)	ΔH_f ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	%C
PEAD	112,5	117,5	-182	129,2	119,3	182	64

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c : temperatura de cristalización; T_f : temperatura de fusión, ΔH_c : entalpía de cristalización, ΔH_f : entalpía de fusión

1.3. Caracterización del monómero acrilamida (AAm) mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

En la figura 18 se pueden observar las principales bandas características en el espectro infrarrojo del monómero acrilamida: se observan dos bandas características de las amidas primarias ($R-\text{CONH}_2$), una a 3355 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces $\text{N}-\text{H}$ y otra banda a 3185 cm^{-1} relacionada a las vibraciones de tensión simétrica de los enlaces $\text{N}-\text{H}$ de este grupo. A 3040 cm^{-1} se observa una banda de absorción de las vibraciones de tensión simétrica de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ en amidas saturadas. Además se observan bandas entre 1700 y 1640 cm^{-1} ; una banda intensa a 1670 cm^{-1} que corresponde a los estiramientos del enlace $\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo de la amida y otra banda a 1615 cm^{-1} que corresponde con los estiramientos del enlace $\text{C}=\text{C}$. En 667 cm^{-1} se observa una banda ancha relacionada con las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces $\text{N}-\text{H}$ para amidas primarias. Por último, se debe considerar una banda entre 1640 y 1560 cm^{-1} asociada al estiramiento del enlace $\text{N}-\text{H}$, que no se observa en el espectro FT-IR ya que se encuentra solapada por la banda del grupo carbonilo. Todas estas bandas características se muestran en la tabla 6.

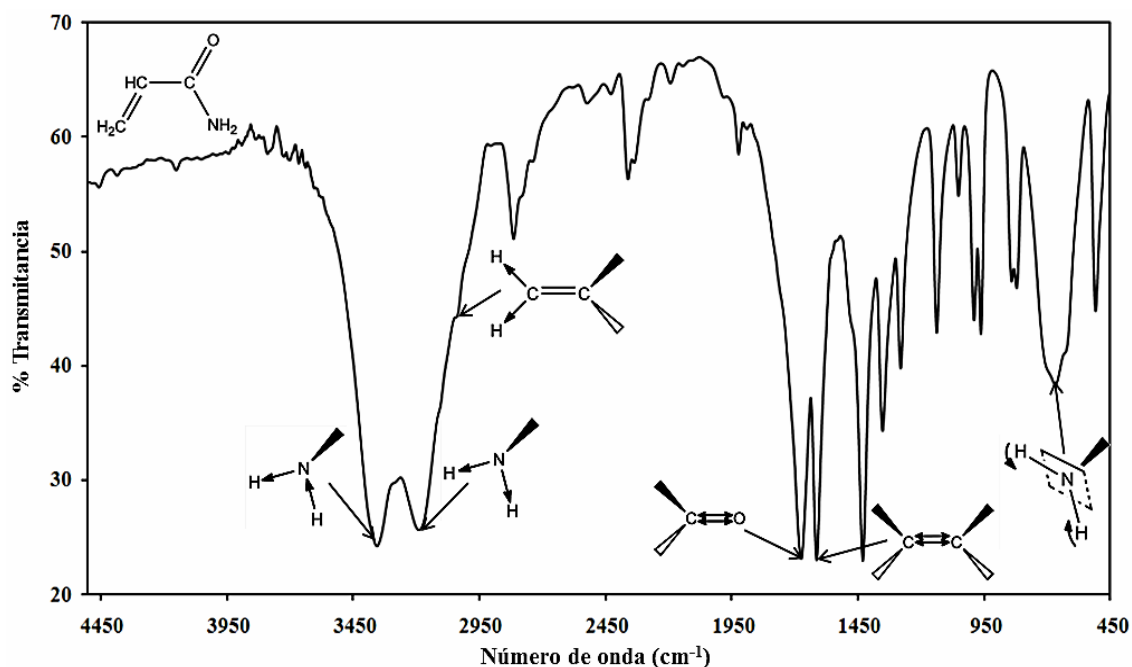


Figura 18. Espectro FT-IR de la acrilamida.

Tabla 6. Bandas de absorción características de la acrilamida.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3355	N-H (NH ₂)	Tensión asimétrica
3185	N-H (NH ₂)	Tensión simétrica
3040 (solapada)	C-H (CH ₂)	Tensión simétrica
1700-1640	C=O	Tensión
1615	C=C	Tensión
1640-1560 (solapada)	N-H (NH ₂)	Flexión tijera
667	N-H (NH ₂)	Torsión fuera del plano

1.4. Caracterización del monómero ácido itacónico (AI) mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

En la figura 19 se muestra el espectro infrarrojo del monómero ácido itacónico y sus principales bandas de absorción: una banda ancha entre 3250 y 3000 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento del enlace O-H del grupo COOH, así como una banda por los 3030 cm⁻¹ relacionada con las vibraciones de tensión simétrica de los enlaces C-H, solapada por la banda del enlace O-H. Entre 1725 y 1700 cm⁻¹ se observa una señal intensa, característica de los estiramientos de los grupos carbonilos C=O. A 1630 cm⁻¹ se observa una señal característica del estiramiento del enlace C=C y a los 1217 cm⁻¹ una banda asociada al estiramiento del enlace C-O. Las bandas características de este monómero aparecen resumidas en la tabla 7.

Tabla 7. Bandas de absorción características del ácido itacónico.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3250-3000	O-H (COOH)	Tensión
3030 (solapada)	C-H (CH ₂)	Tensión simétrica
1725-1700	C=O	Tensión
1630	C=C	Tensión
1217	C-O (COOH)	Tensión

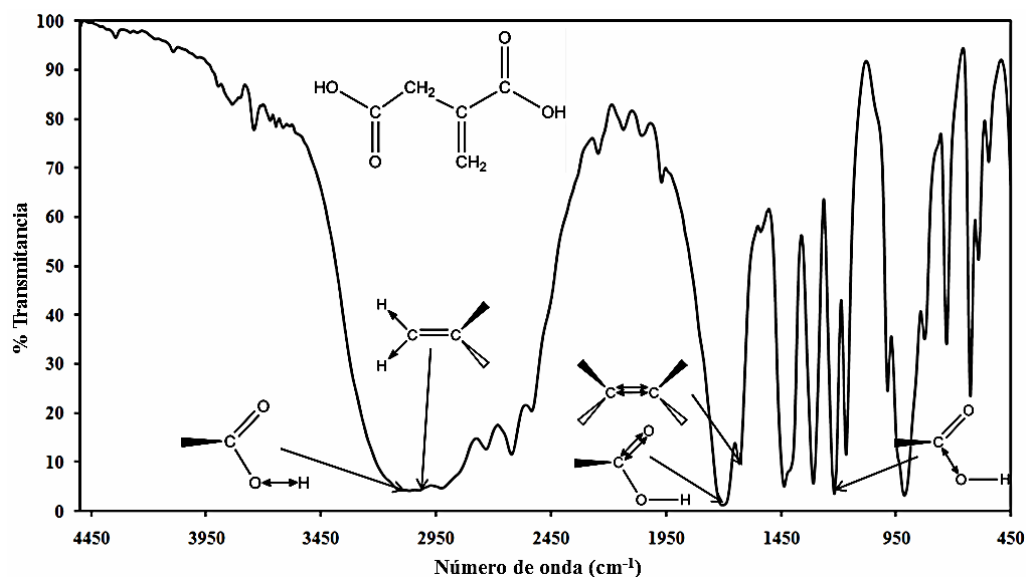


Figura 19. Espectro FT-IR del ácido itacónico.

2. Caracterización de los polietilenos funcionalizados

2.1. Curva de calibración para la caracterización de los polietilenos funcionalizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Una vez obtenido el PEAD funcionalizado fue necesario estimar cuanto del monómero se había logrado injertar en la cadena polimérica (para esto se emplea el término “grado de funcionalización” o “grado de injerto” (GF) que indica el número de grupos funcionales injertados en las cadenas del polietileno por 100 unidades repetitivas (GF en % mol)). El grado de funcionalización es muy importante debido a su correlación con los parámetros relacionados con las reacciones de funcionalización, tales como, la temperatura, el tiempo, la concentración del monómero, la concentración del iniciador, entre otras (Aglietto *et al.*, 1992). Es posible obtener el grado de funcionalización a través de distintos métodos; por diferencia de masas, mediante análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR) o por retrotitulación volumétrica.

Para la determinación de los grados de funcionalización (GF) en los polietilenos funcionalizados se empleó una curva de calibración, la cual fue obtenida a partir de 4 polietilenos de alta densidad funcionalizados con dietilmaleato con diferentes grados de funcionalización determinados mediante resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN-¹³C) y reportado en trabajos previos (Rojas de Gáscue *et al.*, 1996).

Para cada polietileno funcionalizado se obtuvo, mediante espectroscopía FTIR, el índice de carbonilos (Ic), que se define como la relación entre las áreas de las bandas de absorción de los grupos carbonilos (C=O) del monómero funcional, comprendida entre 1800 y 1640 cm^{-1} , y el área de la banda de 720 cm^{-1} , que corresponde a los balanceos de los grupos metilenos (CH_2) del PEAD. Con los datos del índice de carbonilos obtenidos por espectroscopía FTIR y los de RMN ^{13}C se construyó la curva de calibración de la figura 20 y mediante ésta se obtuvo la siguiente ecuación de la recta:

$$Ic \left(A_{\text{C=O}(1800-1640 \text{ cm}^{-1})} / A_{\text{CH}_2(720 \text{ cm}^{-1})} \right) = 1,057(\text{GF} (\% \text{ mol})) + 0,657 \quad (2)$$

donde $A_{\text{C=O}} (1800-1640 \text{ cm}^{-1})$ es el área de la banda de absorción del grupo carbonilo y $A_{\text{CH}_2} (724 \text{ cm}^{-1})$ es el área de la banda de absorción de los grupos metilenos. Los datos de la curva de calibración aparecen representados en la tabla 8.

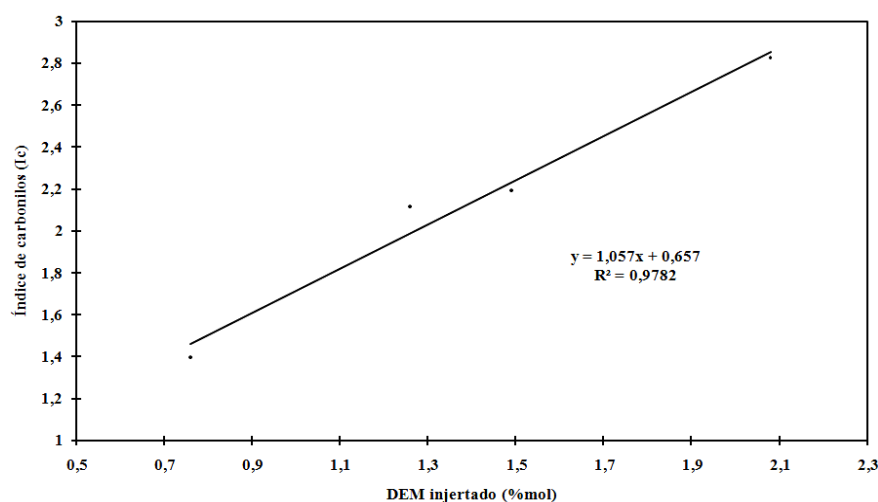


Figura 20. Curva de calibración empleada en la determinación del GF de los PEAD funcionalizados

Tabla 8. Datos de la curva de calibración.

$Ic \left(A_{\text{C=O}(1800-1640 \text{ cm}^{-1})} / A_{\text{CH}_2(720 \text{ cm}^{-1})} \right)**$	GF (% mol) DEM*
1,3985	0,76
2,1166	1,26
2,1926	1,49
2,8289	2,08

* Determinado mediante RMN- ^{13}C , ** Determinado por espectroscopía FT-IR

2.2. Polietileno de alta densidad funcionalizado con acrilamida

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: en la figura 21 se muestra el espectro FT-IR del polietileno de alta densidad antes y después de ser funcionalizado con el monómero acrilamida (PEAD-f-AAm) empleando el 10% en masa de AAam respecto al PEAD, una concentración del iniciador 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)-hexano (DBPH) de 2% m/m a 150°C durante 67 minutos. Aquí la funcionalización del PEAD con la AAam se apreció con la aparición de nuevas bandas de absorción en el PEAD-f-AAm que no se observan en el PEAD original, indicando la incorporación efectiva de los grupos funcionales provenientes de la AAam en el PEAD: una banda a 1662 cm^{-1} que corresponde con los estiramientos del enlace C=O del grupo carbonilo de la amida, dos bandas a 3362 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} relacionadas con las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces N-H de la amina primaria y a 640 cm^{-1} asignada a la torsión fuera del plano de este enlace (tabla 9).

Tabla 9. Bandas de absorción características del PEAD-f-AAm.

Frecuencia (cm^{-1})	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3362	N-H (NH_2)	Tensión asimétrica
3200	N-H (NH_2)	Tensión simétrica
2800-2900	C-H	Tensión asimétrica y simétrica
1662	C=O (RCONH_2)	Tensión
1465	C-H (CH_2 y CH_3)	Flexión tijera
1368	C-H (CH_2 y CH_3)	Tensión simétrica
724	C-H (CH_2)	Balanceo en el plano
640	N-H (NH_2)	Torsión fuera del plano

Además se observan una serie de bandas a 1262, 1098, 1025, 865 y 803 cm^{-1} que estarían asociadas con el hecho de que fueron detectados microgeles en el medio de reacción (que se discutirán más adelante), cuando se funcionalizó el PEAD bajo las condiciones descritas en la tabla 2 para el PEAD-f-AAm 2. Esto podría estar relacionado

con los estiramientos de los enlaces C–C y C–H involucrados en los entrecruzamientos entre las macromoléculas de PEAD.

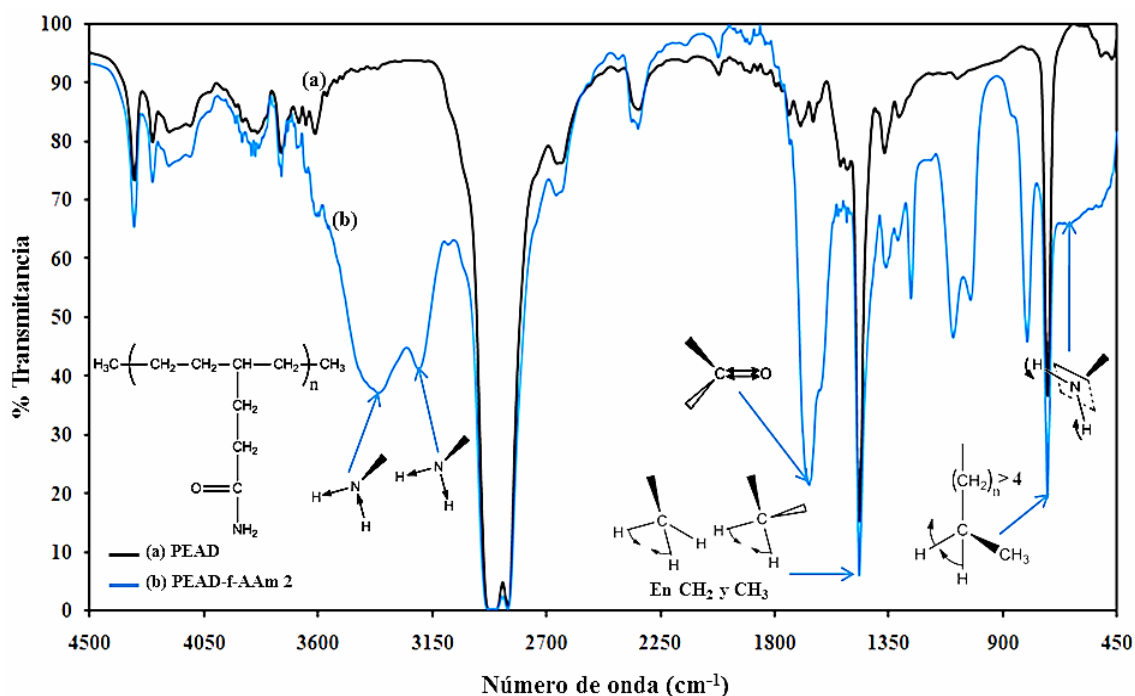


Figura 21. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAm 2).

El mecanismo propuesto en la figura 22 para la funcionalización del PEAD con la AAm guarda analogía con el mecanismo para la funcionalización con DEM reportado previamente por otros investigadores (Ciardelli *et al.*, 1991; Rojas de Gáscue *et al.*, 2005). La reacción inicia cuando el iniciador biperóxido DBPH se descompone por efecto de la temperatura y produce radicales t-butoxi y alcoxi. El radical alcoxi puede continuar descomponiéndose hasta radicales intermediarios e inclusive peróxidos con vidas medias similares a la del DBPH ($t_{1/2}$ =6 min en clorobenceno a 156°C de acuerdo con Brandrup *et al.*, 1999). Sin embargo, los radicales alcoxi son muy reactivos a altas temperaturas promoviendo la sustracción de hidrógenos en la cadena de la poliolefina, mientras que los radicales t-butoxi tienen preferencia por la adición a los dobles enlaces y por las reacciones de recombinación (Marco y Blancas, 2003). El radical t-butoxi abstrae un hidrógeno de un carbono secundario de la cadena del PEAD formando así un macroradical químicamente activo, el cual se propaga en las demás cadenas y en el

monómero. Seguidamente el monómero AAm se injerta en el sitio activo formado por el iniciador y termina con la abstracción, a partir de la AAm injertada, de un hidrógeno ubicado en los carbonos secundarios de otra macromolécula del polietileno.

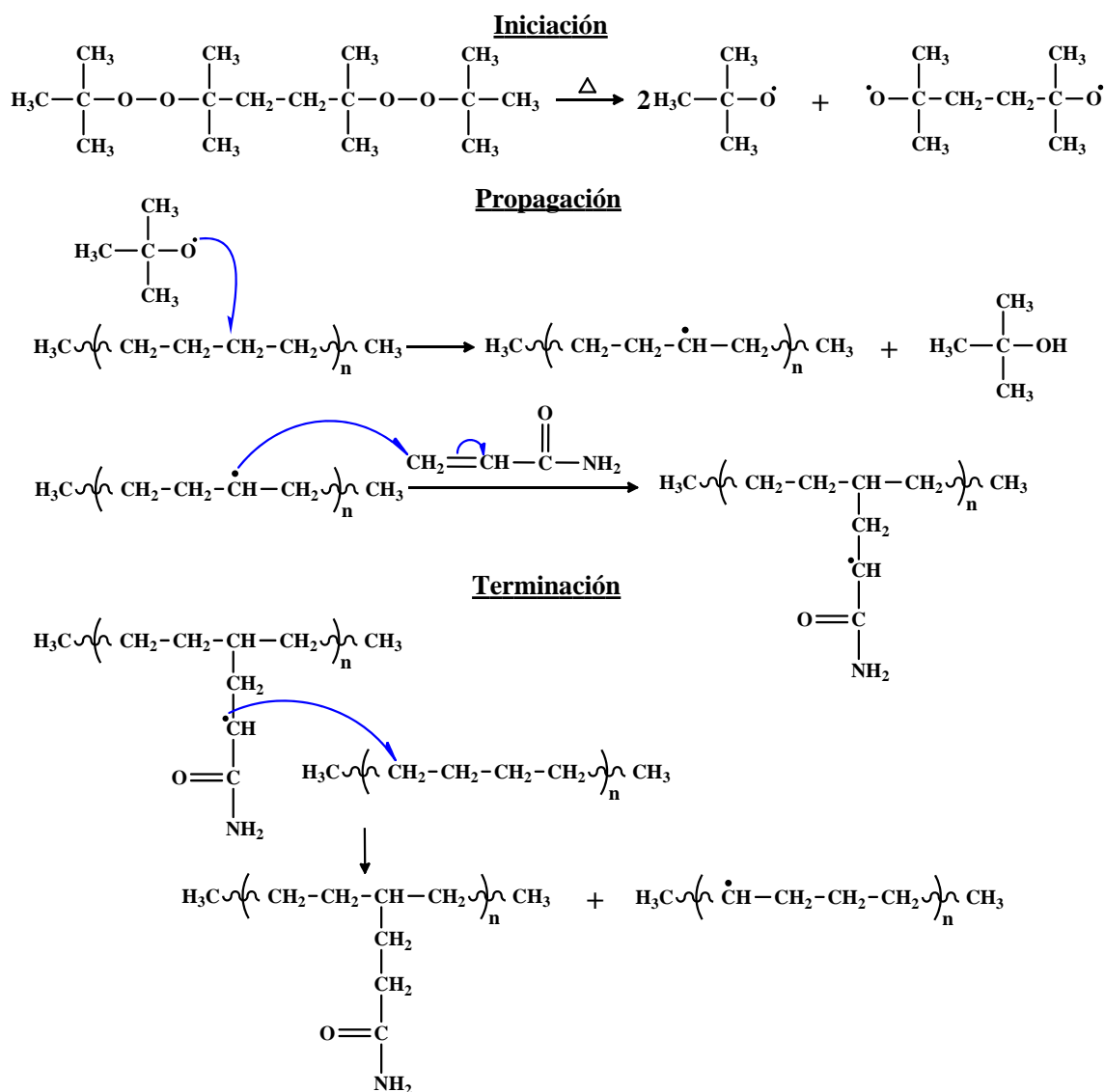


Figura 22. Mecanismo propuesto para la funcionalización del PEAD con la AAm.

Al analizar el área de la banda centrada en 1662 cm^{-1} asignada a los estiramientos del grupo carbonilo de la amida injertada y la banda a 724 cm^{-1} relacionada a los balanceos de los metilos en el PEAD, se determinó, a partir de la ecuación (2) que el PEAD-f-AAm 2 tenía un grado de funcionalización de 2,02% mol. Sin embargo,

investigaciones previas sobre la funcionalización con acrilamida empleando peróxidos como iniciadores han reportado que se favorece la formación de oligómeros de acrilamida, los cuales podrían estar injertando en las cadenas del polietileno y ser responsables de la absorción y aumento en la intensidad de las bandas en 3362, 3200, 1662 y 640 cm^{-1} en el espectro FT-IR del PEAD-f-AAm, asignadas a los grupos funcionales de la amida injertada (Kidal *et al.*, 1992) (figura 23). Por lo tanto, el grado de funcionalización para el PEAD-f-AAm representa un valor aproximado puesto que, la recta de calibrado que se empleó para su determinación pierde su carácter lineal a valores elevados de absorbancia, a pesar de esto, la estimación resulta válida porque se empleó el I_c definido en la ecuación (2) (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005).

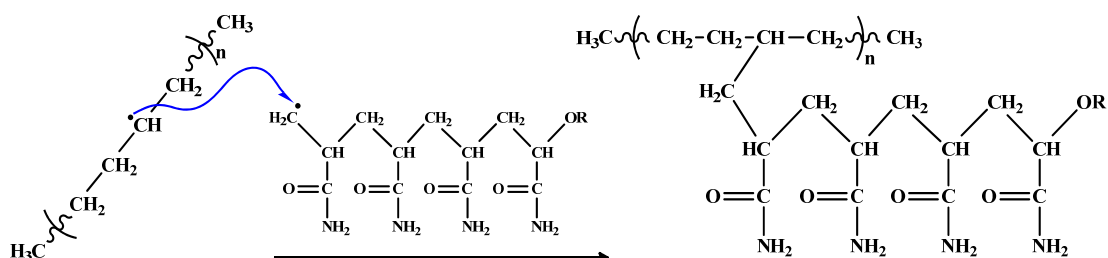


Figura 23. Mecanismo propuesto para la funcionalización del PEAD con el oligómero de AAm (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005).

Otro de los aspectos relevantes que se debe considerar en la funcionalización del PEAD con el monómero polar AAm es la gelificación detectada en el medio de reacción, que evidencia la existencia de entrecruzamientos. Si los geles se originan por la reticulación del PEAD se incrementa la masa molecular y se dificulta el mezclado en el medio de reacción, que fue lo que se apreció al aumentar el tiempo de reacción. Al realizar un análisis en el espectro infrarrojo del PEAD-f-AAm de las bandas de absorción centradas en 964 cm^{-1} , 940 cm^{-1} , 909 cm^{-1} y 888 cm^{-1} , correspondientes a insaturaciones vinílicas trans, a nuevos grupos metilos, a insaturaciones vinílicas terminales y a colgantes vinílicas, respectivamente, de acuerdo con las reacciones propuestas en investigaciones previas sobre la reticulación de polietilenos con peróxidos (figura 24) (Bremner y Rudin, 1990; Yañez, 2009), estas bandas no se observaron. No obstante, se apreciaron intensas bandas entre 1262 y 803 cm^{-1} (figura 25) relacionadas con la formación del gel por efecto de entrecruzamientos entre macrorradicales de PEAD.

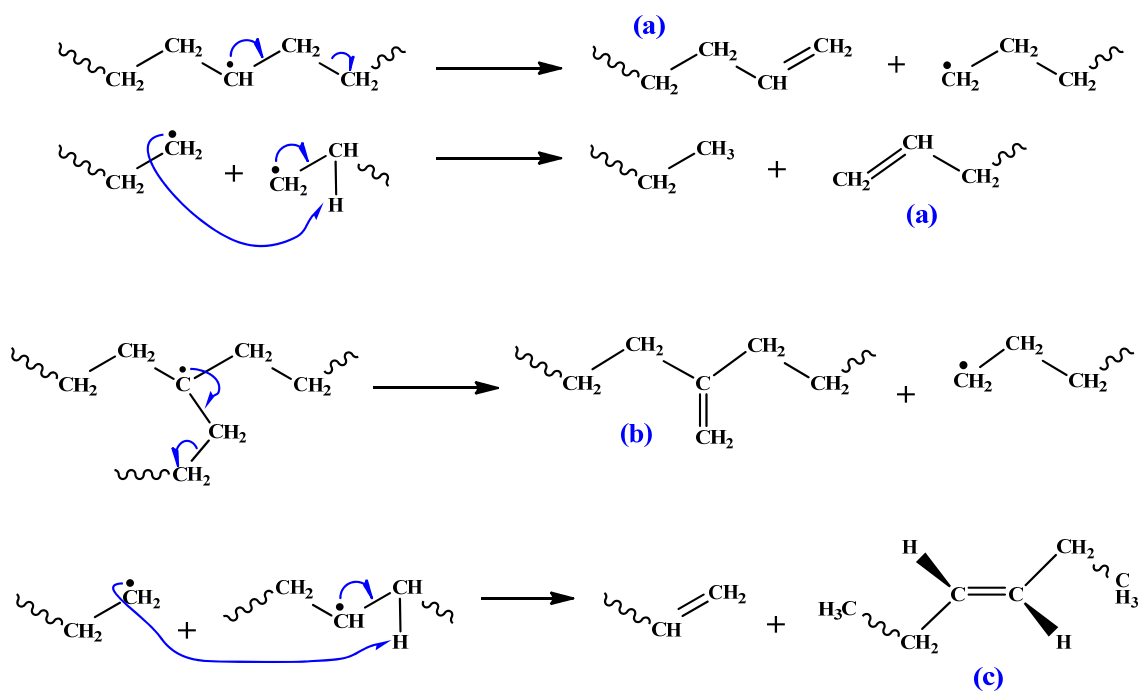


Figura 24. Mecanismos propuestos para la formación de insaturaciones vinílicas (a) terminales, (b) colgantes y (c) trans, como reacciones colaterales al modificar polietilenos en presencia de peróxidos (Bremner y Rudin, 1990).

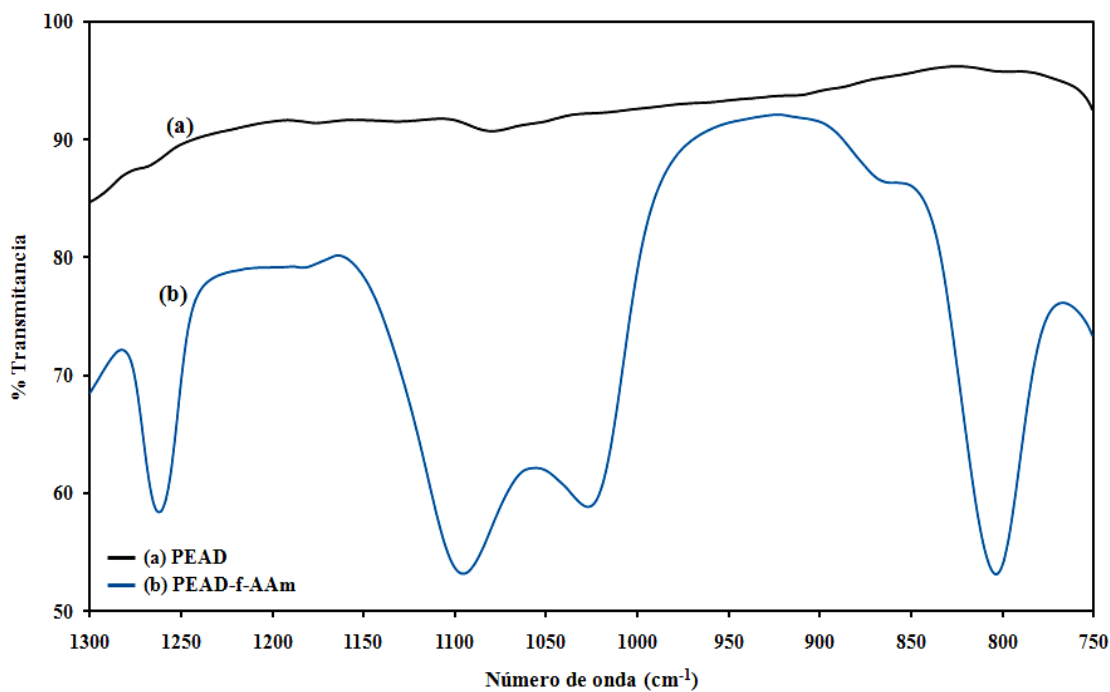


Figura 25. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con AAm (PEAD-f-AAm 2) entre 1300–750 cm^{-1} .

Una posible explicación a la formación de entrecruzamientos en el PEAD-f-AAm sería que los radicales generados por el iniciador estén creando sitios activos en la cadena del PEAD, pero igualmente estén propiciando la homopolimerización de la acrilamida, por lo que una vez formados los macroradicales de polietileno, estos se verían más favorecidos a reaccionar entre ellos para formar entrecruzamientos en lugar de reaccionar con el oligómero de acrilamida, el cual estaría impedido estéricamente para injertarse en la cadena del PEAD debido a su alta densidad electrónica (figura 26).

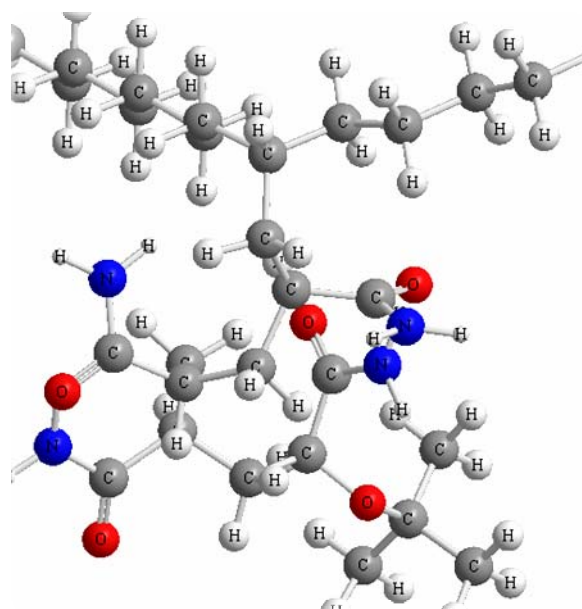


Figura 26. Representación del impedimento estérico de la PAAm en la reacción de funcionalización del PEAD.

A partir de estos resultados, se plantea la posibilidad de que exista una competencia entre las reacciones de funcionalización para injertar unidades de AAm (o de PAAm) y las reacciones colaterales para formar entrecruzamientos mediante la formación de enlaces vinílicos en la cadena del PEAD.

Calorimetría diferencial de barrido: la figura 27 muestra las exotermas de cristalización del PEAD original y del PEAD-f-AAm 2 y la figura 28 muestra las endotermas de fusión, en ellas se puede observar una reducción de 1,5°C en la T_c del

PEAD funcionalizado con respecto al PEAD original, relacionada con las unidades de AAm que estarían causando un desplazamiento a menores temperaturas en la solidificación del material. También se observó una disminución en el ΔH_f y en el ΔH_c (tabla 10) con respecto al PEAD sin funcionalizar que se reflejó en un 20% menos de cristalinidad. Sin embargo, la temperatura de fusión (T_f) del PEAD-f-AAm 2 no varió, de lo que se infiere que la funcionalización del PEAD con la AAm bajo estas condiciones experimentales, se puede estar dando a través del injerto de unidades de PAAm en los extremos de la cadena del PEAD (figura 29), lo que podría explicar las grandes bandas de absorción que presenta el espectro FT-IR del PEAD-f-AAm y que no se observe una variación de la T_f del PEAD-f-AAm con respecto al PEAD original. La homopolimerización de la PAAm y la funcionalización vía oligómeros explicaría la poca variación en T_f , ya que las secuencias cristalizables ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) del polietileno original estarían interrumpiéndose mucho menos que cuando se logran injertar unidades aisladas del agente funcionalizante, como sucede en el caso del DEM (dietilmaleato) por ejemplo (Rojas de Gáscue *et al.*, 2002).

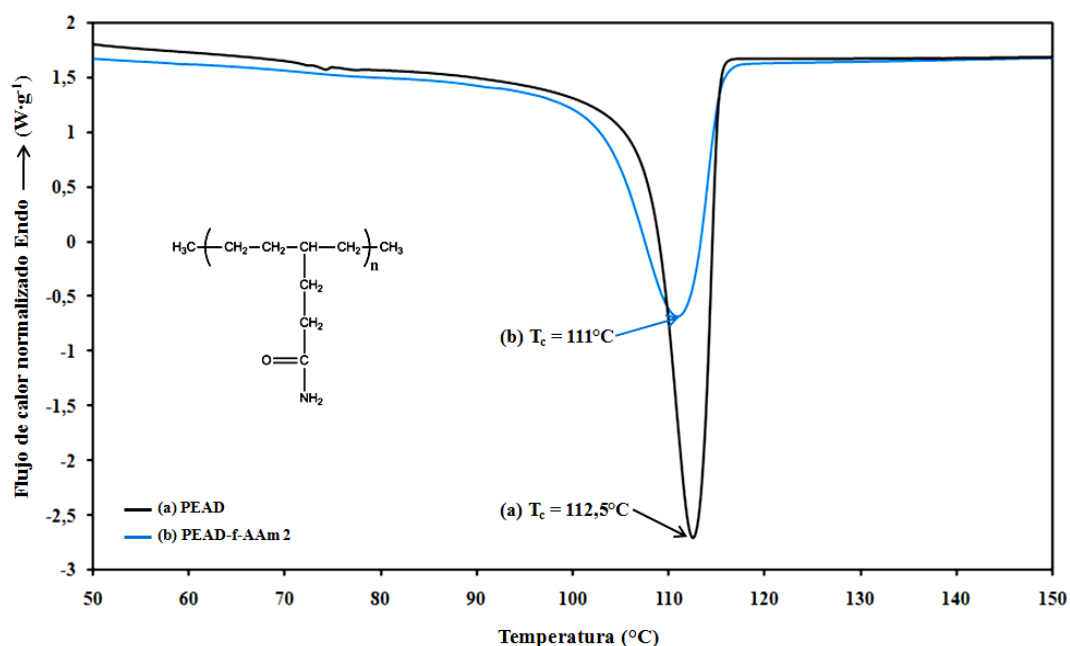


Figura 27. Barridos de enfriamiento en el DSC ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAm 2).

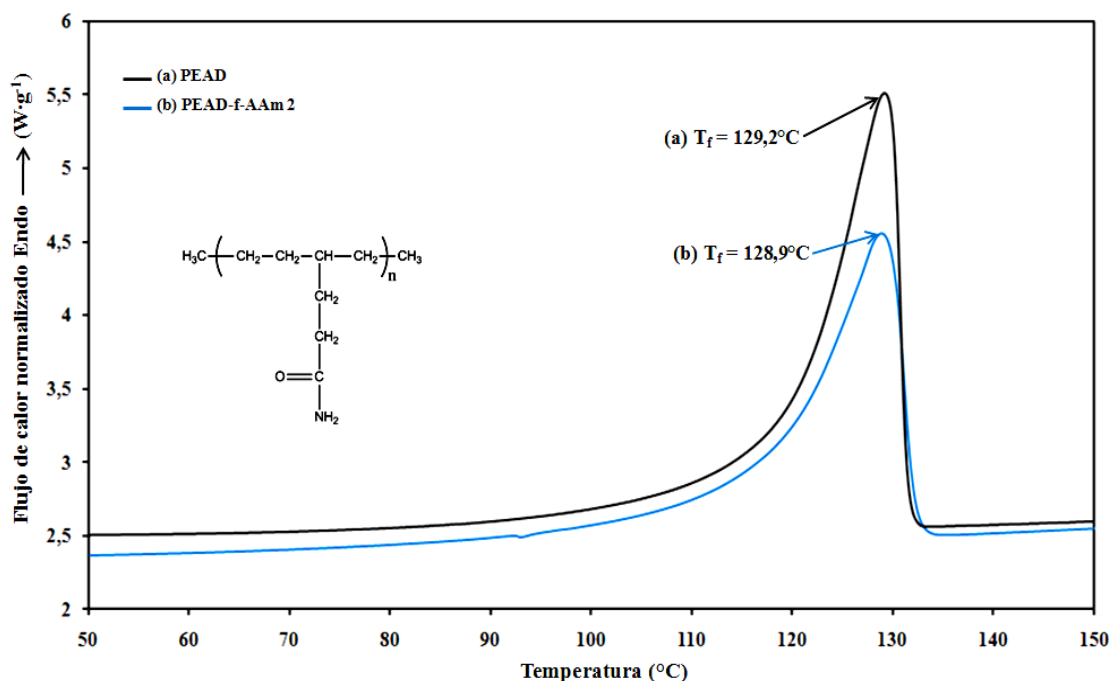


Figura 28. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAm 2).

Tabla 10. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% DBPH, a 150°C durante 67 minutos.

	T_c (°C)	T_c onset (°C)	T_f (°C)	T_f onset (°C)	ΔH_f (J·g ⁻¹)	%C
PEAD	112,5	117,5	129,2	119,3	182	64
PEAD-f-AAm 2	111	115,4	128,9	118,1	150	52

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c : temperatura de cristalización; T_f : temperatura de fusión, ΔH_f : entalpía de fusión

Otro mecanismo que explicaría estos resultados es que las moléculas de poli(acrilamida) (PAAm) se injerten en los extremos de la cadena por los sitios activos formados como consecuencia de reacciones colaterales en presencia del iniciador biperóxido, según el mecanismo propuesto en la figura 29, lo que explicaría por qué no se observaron cambios en la T_f del material, ya que la funcionalización en los extremos no afecta el largo de las secuencias cristalizables, pero si el grado de cristalinidad.

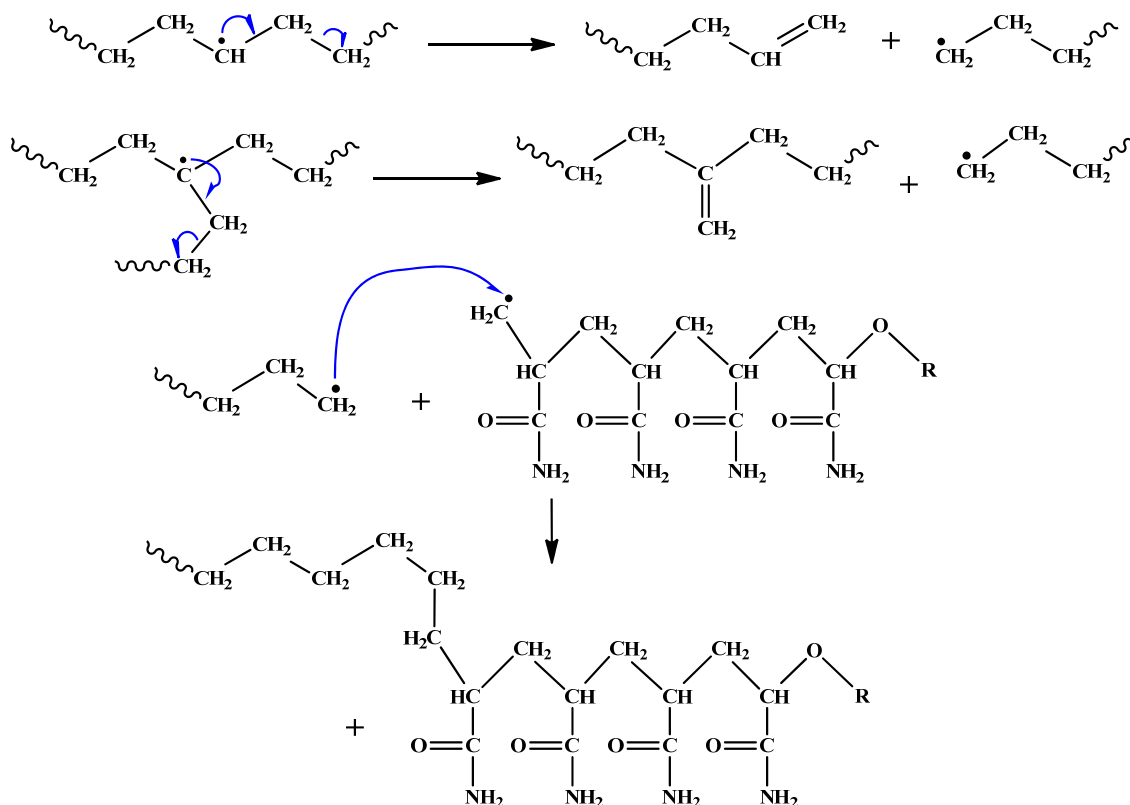


Figura 29. Mecanismo propuesto para la funcionalización del PEAD con PAAM en los extremos de la cadena.

2.2.1. Efecto de la concentración de iniciador

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: en la figura 30 se presentan los espectros FT-IR del PEAD antes y después de ser funcionalizado bajo las condiciones experimentales mostradas en la tabla 12. En estos espectros se apreciaron bandas análogas a las encontradas en el monómero AAm ahora injertado en el PEAD: a 1662 cm^{-1} asignada a los estiramientos del grupo carbonilo de la amida, a 3362 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces N-H de la amina primaria y a 640 cm^{-1} de la torsión fuera del plano en los N-H (tabla 9). Las bandas mencionadas reflejaron un aumento en la intensidad de las mismas al incrementarse la concentración de iniciador alimentado, siendo en el PEAD-f-AAm funcionalizado con 3% de iniciador (PEAD-f-AAm 3), donde se observan las bandas de mayor área (tabla 11).

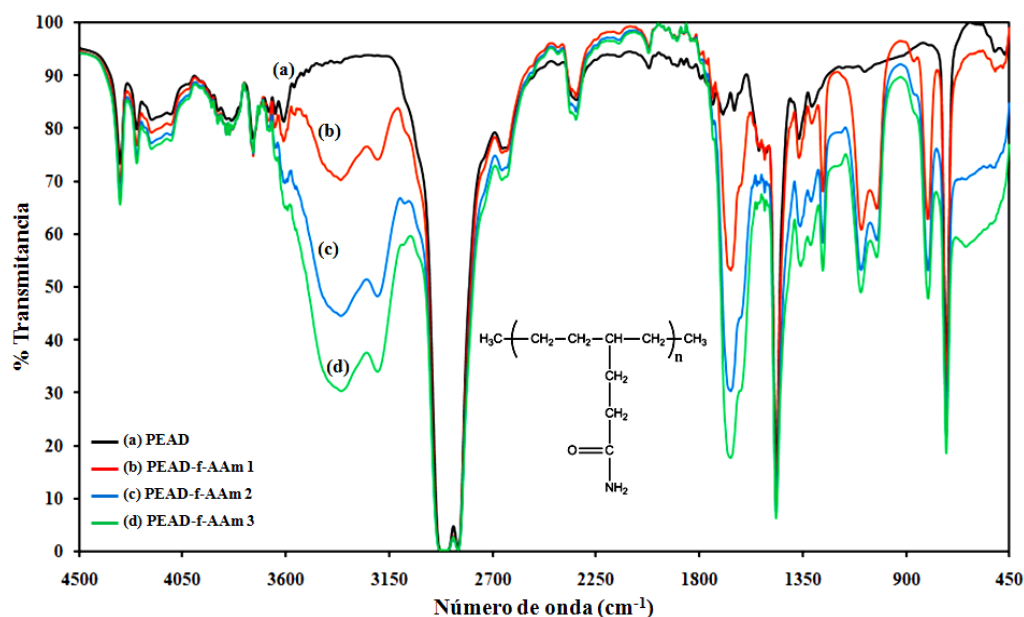


Figura 30. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm a 150°C durante 67 minutos, empleando 1% (PEAD-f-AAm 1), (c) 2% (PEAD-f-AAm 2) y (d) 3% m/m (PEAD-f-AAm 3) del iniciador DBPH.

Tabla 11. Intensidades de las bandas de absorción características del PEAD-f-AAm funcionalizado a diferentes concentraciones de iniciador.

PEAD modificado	AAm (% m/m)*	DBPH (% m/m)	T (°C)	t (min)	I ₁₆₆₂	I ₃₃₆₂	I ₃₂₀₃	I ₆₄₀
PEAD-f-AAm 1	10	1	150	67	0,27	0,15	0,13	0,03
PEAD-f-AAm 2	10	2	150	67	0,52	0,35	0,32	0,15
PEAD-f-AAm 3	10	3	150	67	0,75	0,52	0,47	0,24

* % de AAm con respecto a la masa del PEAD (3,0 g)

El aumento en la intensidad de estas bandas de los PEAD-f-AAm se debe a que un incremento en la concentración inicial del iniciador resulta en un mayor número de radicales generados en el medio de reacción. Por lo tanto un mayor número de unidades de AAm se estarían injertando en la cadena, lo cual se refleja en el grado de funcionalización para estos polietilenos funcionalizados como se puede observar en la tabla 13, donde se obtuvo para el PEAD funcionalizado con 3% de iniciador un grado de funcionalización de 4% mol. Sin embargo, a pesar de las grandes bandas de absorción registradas en los espectros FT-IR para estos PEAD-f-AAm y los considerables grados

de funcionalización (tabla 12) no se observaron variaciones significativas en las propiedades térmicas (que se discutirán más adelante), cuando se mantuvo fija la concentración de AAm a 10% con respecto al PEAD.

Por otra parte, aunque el comportamiento del GF con respecto a la concentración de iniciador, reflejó una tendencia a aumentar con la concentración de DBPH desde 1,04 hasta 4,04% mol (tabla 12), debido a la mayor concentración de radicales activos en el medio de reacción, también se pudo apreciar una mayor gelificación del PEAD evidenciando que la formación de los entrecruzamientos entre las cadenas del PEAD era una reacción colateral que competía con la reacción de funcionalización.

Tabla 12. Grado de funcionalización (GF) de los PEAD-f-AAm funcionalizados a diferentes concentraciones de iniciador.

PEAD modificado	DBPH (% m/m)	$I_c (A_{C=O(1800-1640\text{ cm}^{-1})}/A_{CH_2(720\text{ cm}^{-1})})$	GF (% mol)
PEAD-f-AAm 1	1	1,76	1,04
PEAD-f-AAm 2	2	2,79	2,02
PEAD-f-AAm 3	3	4,93	4,04

Calorimetría diferencial de barrido: las figuras 31 y 32 muestran las exotermas de cristalización del PEAD original y de los PEAD-f-AAm obtenidas con diferentes concentraciones de iniciador DBPH (tabla 2) y las endotermas de fusión. Nuevamente, en todas ellas se refleja una reducción de 2°C en la T_c de todos los PEAD funcionalizados con AAm con respecto al PEAD original. Por su parte el grado de cristalinidad obtenido a partir de la entalpía de fusión y las temperaturas de cristalización pico y de inicio de transición onset, mostraron una tendencia a disminuir con la concentración de iniciador (figura 33) hasta 2% m/m donde tiende a un valor constante. No obstante, no se observaron tendencias ni cambios en las T_f de los PEAD funcionalizados con estas concentraciones del iniciador DBPH a pesar de las bandas amida observadas en los espectros FT-IR de los mismos (figura 30). Esto se le puede atribuir a la formación del oligómero de AAm que estaría injertándose en el PEAD ya

discutido anteriormente (figura 24). Las propiedades térmicas de estos PEAD-f-AAm se muestran resumidas en la tabla 13.

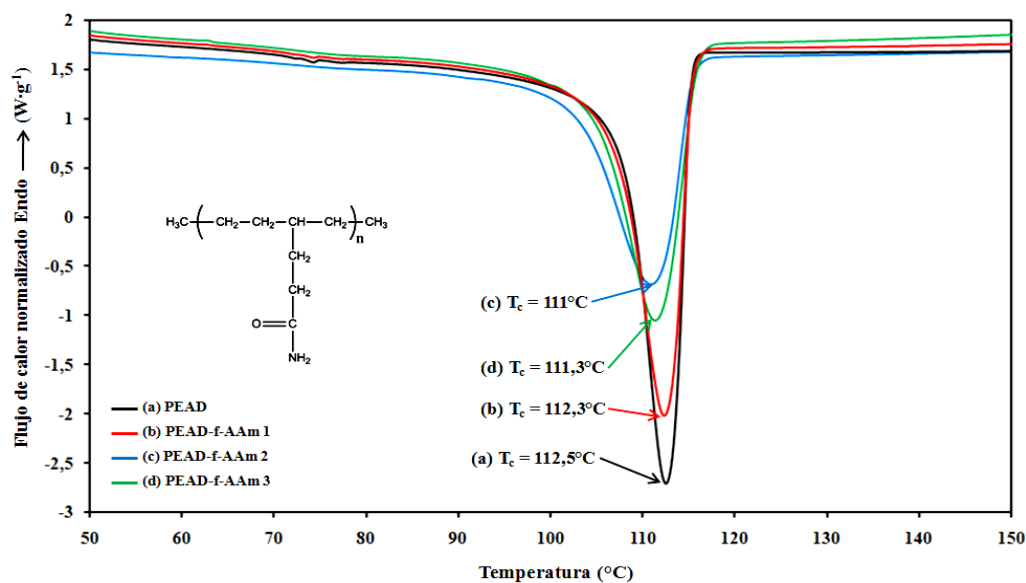


Figura 31. Barridos de enfriamiento en el DSC ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm a 150°C durante 67 minutos, empleando 1% (PEAD-f-AAm 1), (c) 2% (PEAD-f-AAm 2) y (d) 3% m/m (PEAD-f-AAm 3) del iniciador DBPH.

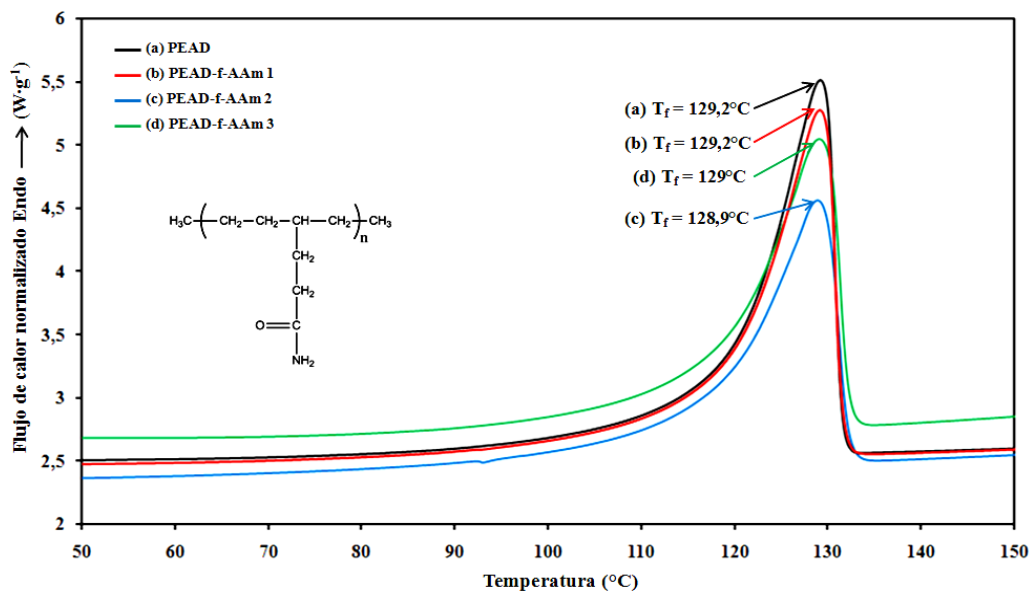


Figura 32. Barridos de calentamiento en el DSC ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm a 150°C durante 67 minutos, empleando 1% (PEAD-f-AAm 1), (c) 2% (PEAD-f-AAm 2) y (d) 3% m/m (PEAD-f-AAm 3) del iniciador DBPH.

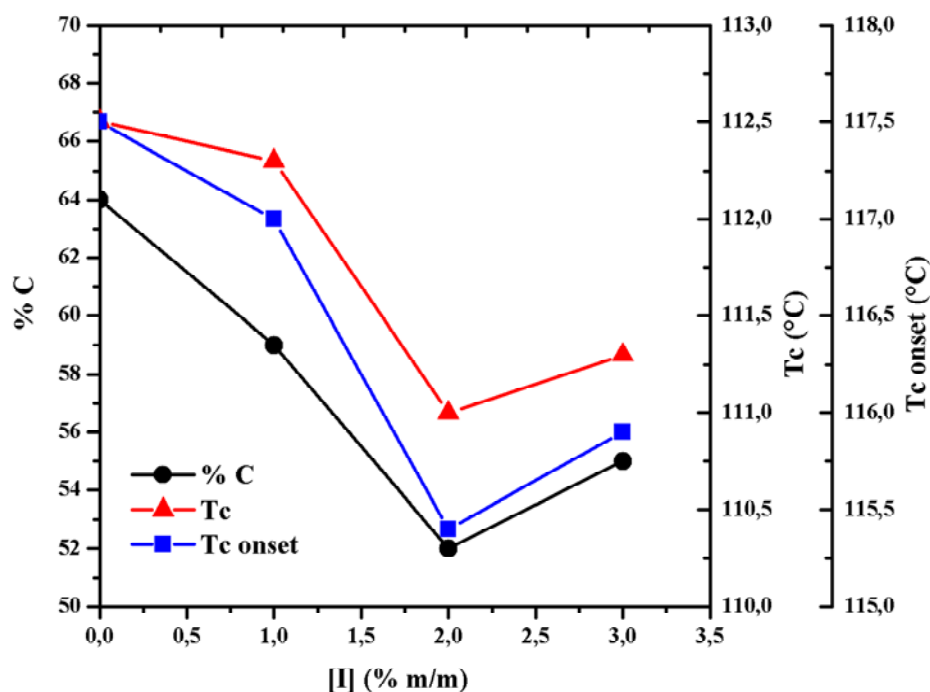


Figura 33. Temperaturas de cristalización (T_c), cristalización onset ($T_{c\ onset}$) y porcentajes de cristalinidad (%C) a diferentes concentraciones de iniciador.

Tabla 13. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 150°C durante 67 minutos empleando diferentes concentraciones de iniciador DBPH.

	DBPH (% m/m)	T_c (°C)	$T_{c\ onset}$ (°C)	T_f (°C)	$T_{f\ onset}$ (°C)	ΔH_f (J·g ⁻¹)	%C
PEAD	----	112,5	117,5	129,2	119,3	182	64
PEAD-f-AAm 1	1	112,3	117	129,2	118,8	170	59
PEAD-f-AAm 2	2	111	115,4	128,9	118,1	150	52
PEAD-f-AAm 3	3	111,3	115,9	129	119	158	55

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c : temperatura de cristalización; T_f : temperatura de fusión, ΔH_f : entalpía de fusión

Autonucleación y recidos sucesivos (SSA): la figura 34 representa las endotermas de fusión que se obtuvieron después de acumular 7 etapas de SSA desde 127°C hasta 97°C, en el PEAD antes y después de funcionalizarlo con AAm con distintas concentraciones de DBPH (tabla 11), para evaluar los posibles cambios estructurales ocurridos en el PEAD por efecto de funcionalizarlo con AAm variando la

concentración de iniciador. A pesar de las grandes bandas de absorción encontradas en el espectro FT-IR del PEAD-f-AAm con 2% m/m de DBPH y del alto grado de funcionalización (4% mol) medido cuando se usó 3% m/m de iniciador, solo se apreció una reducción importante del área de las endotermas (figura 36), que evidencian la inserción efectiva de la AAm en los extremos de la cadena. De lo discutido anteriormente, esta disminución también está relacionada con reacciones de entrecruzamientos que ocasionan interrupciones de las secuencias cristalizables del PEAD. Este comportamiento ha sido observado en otras investigaciones (Tenía *et al.*, 2009) y contrasta con estudios previos sobre la funcionalización del PEAD con otros monómeros como el DEM (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005).

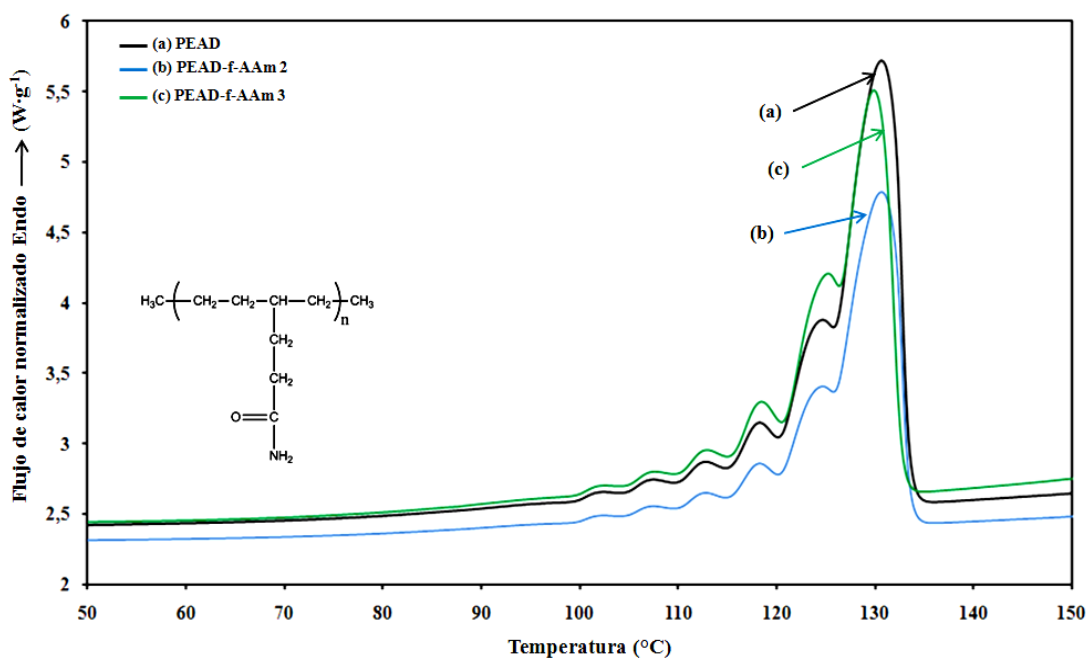


Figura 34. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm a 150°C durante 67 minutos, empleando 2% (PEAD-f-AAm 2) y (c) 3% m/m (PEAD-f-AAm 3) del iniciador DBPH.

Por otra parte, el análisis de las áreas de las endotermas para el PEAD funcionalizado con 3% m/m de iniciador (figura 35) reflejó una disminución en el área de la endoterma de mayor temperatura que presenta el PEAD original y un aumento del área de las endotermas más pequeñas, las cuales representan poblaciones lamelares de menor espesor, indicando lo ya discutido anteriormente. Solo el PEAD-f-AAm con 3%

m/m de iniciador presentó un ligero desplazamiento de la temperatura pico de fusión de la primera endoterma.

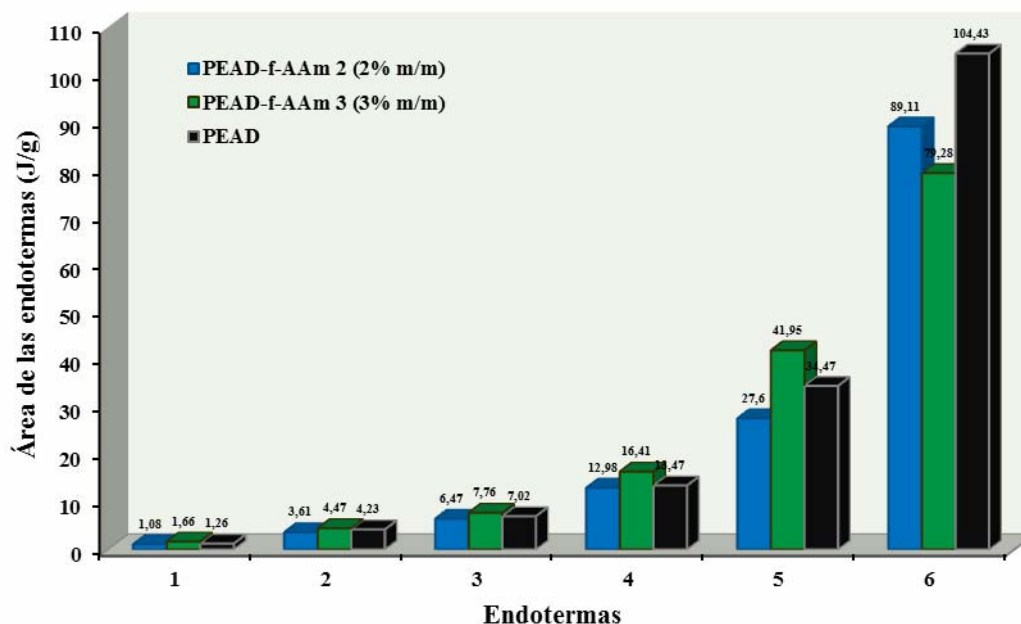


Figura 35. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar la técnica SSA en el PEAD antes y después de ser funcionalizado con 10% de AAm a 150°C durante 67 minutos, empleando 2% y 3% m/m de iniciador.

2.2.2. Efecto del tiempo de reacción

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: la figura 36 muestra los espectros FT-IR del PEAD antes y después de ser funcionalizado con el 10% en masa de AAm respecto al PEAD, a 150°C con una concentración fija del iniciador DBPH de 2% m/m y empleando tiempos de reacción de 30, 67 y 180 minutos. En estos espectros igualmente se apreciaron las bandas a 3362, 3200, 1662 y 640 cm^{-1} relacionadas con el injerto de AAm en el PEAD, asignadas a las vibraciones de la amida proveniente del monómero (tabla 8). Estas bandas mostraron un aumento en su intensidad con el incremento del tiempo de reacción, demostrando que la cantidad de AAm injertada, se vio favorecida con el tiempo de reacción, cuando se utiliza una concentración fija de alimentación de la AAm del 10% (tablas 14 y 15).

Considerando que se mantuvieron fijas las concentraciones de AAm y de iniciador, esto probablemente se debe a que el tiempo de vida mitad del iniciador DBPH

es de aproximadamente 6 minutos a 156°C en clorobenceno (Brandrup *et al.*, 1999) y asumiendo que la generación de radicales libres es constante a los tiempos de reacción empleados para la funcionalización del PEAD, al incrementar el tiempo de reacción hasta 3 horas se logra la descomposición total de la concentración inicial de iniciador, permitiendo que se genere un mayor número de sitios activos en las cadenas del PEAD, necesarios para que se lleven a cabo las reacciones de funcionalización o entrecruzamientos (Yazdani-Pedram *et al.*, 2000).

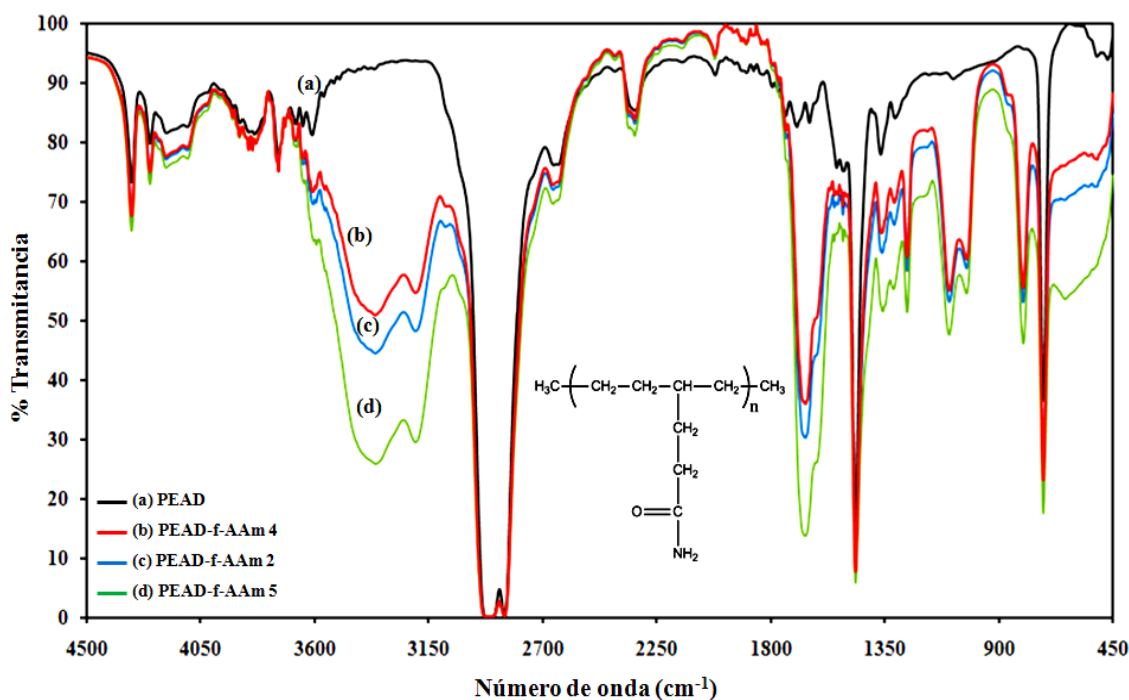


Figura 36. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% de DBPH a 150°C durante 30 minutos (PEAD-f-AAm 4), (c) 67 minutos (PEAD-f-AAm 2) y (d) 180 minutos (PEAD-f-AAm 5).

Tabla 14. Intensidades de las bandas de absorción características de los PEAD-f-AAm obtenidos a diferentes tiempos de reacción.

PEAD modificado	AAm (% m/m)*	DBPH (% m/m)	T (°C)	t (min)	I ₁₆₆₂	I ₃₃₆₂	I ₃₂₀₃	I ₆₄₀
PEAD-f-AAm 4	10	2	150	30	0,44	0,29	0,26	0,04
PEAD-f-AAm 2	10	2	150	67	0,52	0,35	0,32	0,15
PEAD-f-AAm 5	10	2	150	180	0,86	0,59	0,53	0,27

* % de AAm con respecto a la masa del PEAD

Tabla 15. Grado de funcionalización (GF) de los PEAD-f-AAm obtenidos a diferentes tiempos de reacción.

PEAD modificado	t (min)	Ic ($A_{C=O(1800-1640\text{ cm}^{-1})}/A_{CH_2(720\text{ cm}^{-1})}$)	GF (% mol)
PEAD-f-AAm 4	30	2,20	1,46
PEAD-f-AAm 2	67	2,79	2,02
PEAD-f-AAm 5	180	7,72	6,68

Calorimetría diferencial de barrido: las figuras 37 y 38 muestran las exotermas de cristalización y las endotermas de fusión del PEAD original y de los PEAD funcionalizados a diferentes tiempos de reacción (condiciones experimentales en la tabla 15), respectivamente. En ellas se puede apreciar que no hubo variación de T_c o T_f pico mayores a 2°C , no obstante, como se refleja en la tabla 16 la tendencia de todas las propiedades térmicas fue la de disminuir con el incremento del tiempo de reacción (figura 39), de una forma análoga a cómo ocurrió con el incremento de la concentración de iniciador.

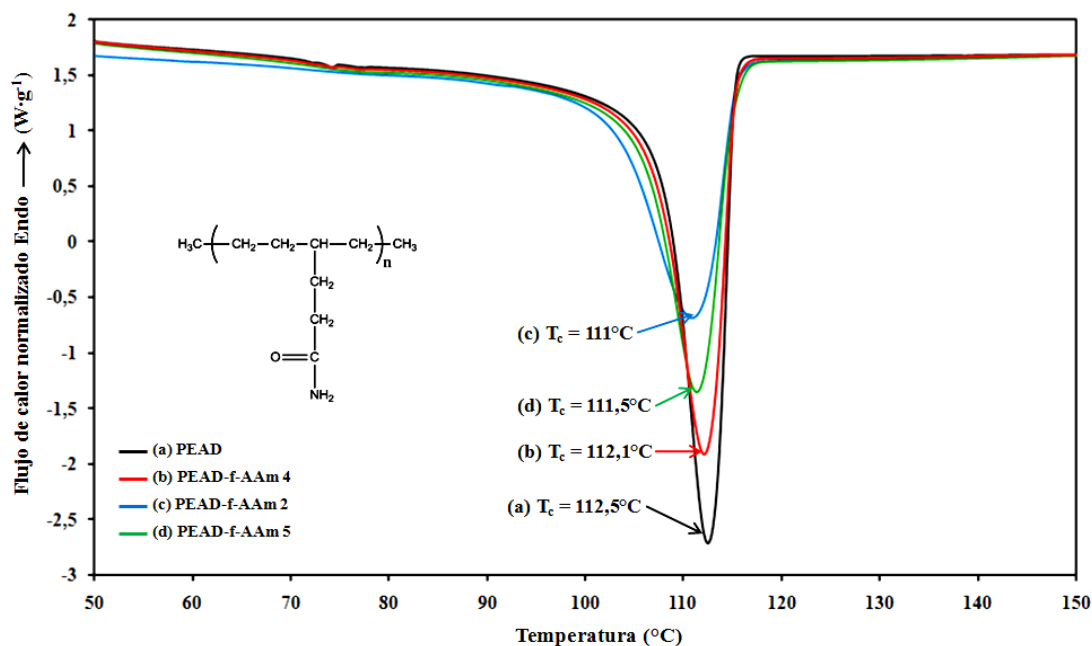


Figura 37. Barridos de enfriamiento en el DSC ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 3% m/m de DBPH a 150°C durante 30 minutos (PEAD-f-AAm 4), (c) 67 minutos (PEAD-f-AAm 2) y (d) 180 minutos (PEAD-f-AAm 5).

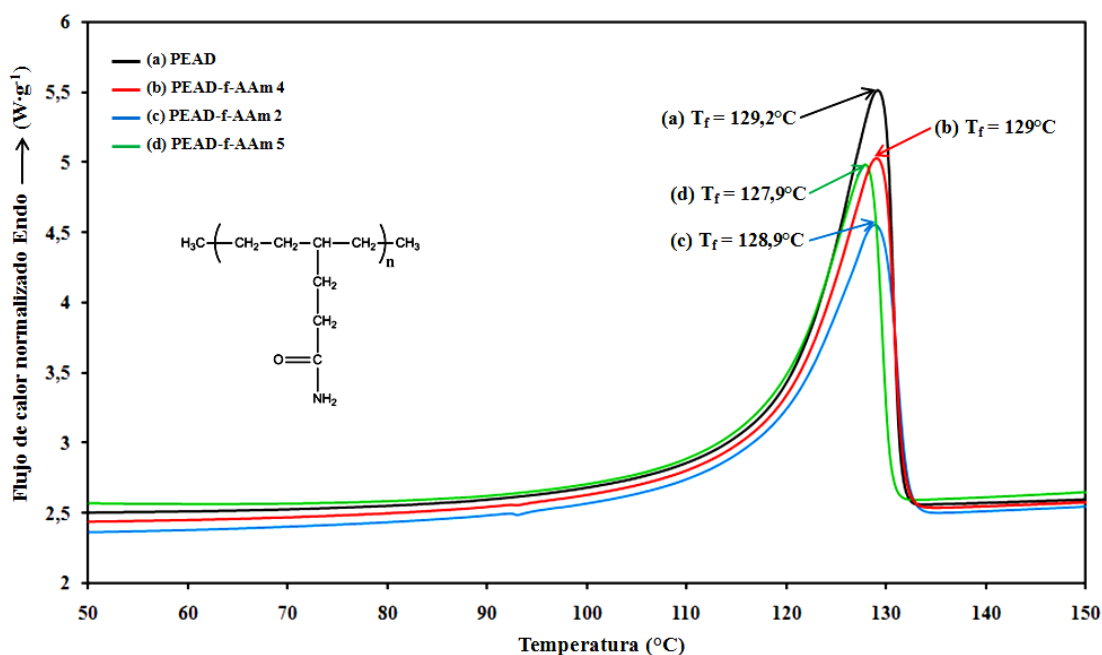


Figura 38. Barridos de enfriamiento en el DSC ($10^{\circ}C/min$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 3% m/m de DBPH a $150^{\circ}C$ durante 30 minutos (PEAD-f-AAm 4), (c) 67 minutos (PEAD-f-AAm 2) y (d) 180 minutos (PEAD-f-AAm 5).

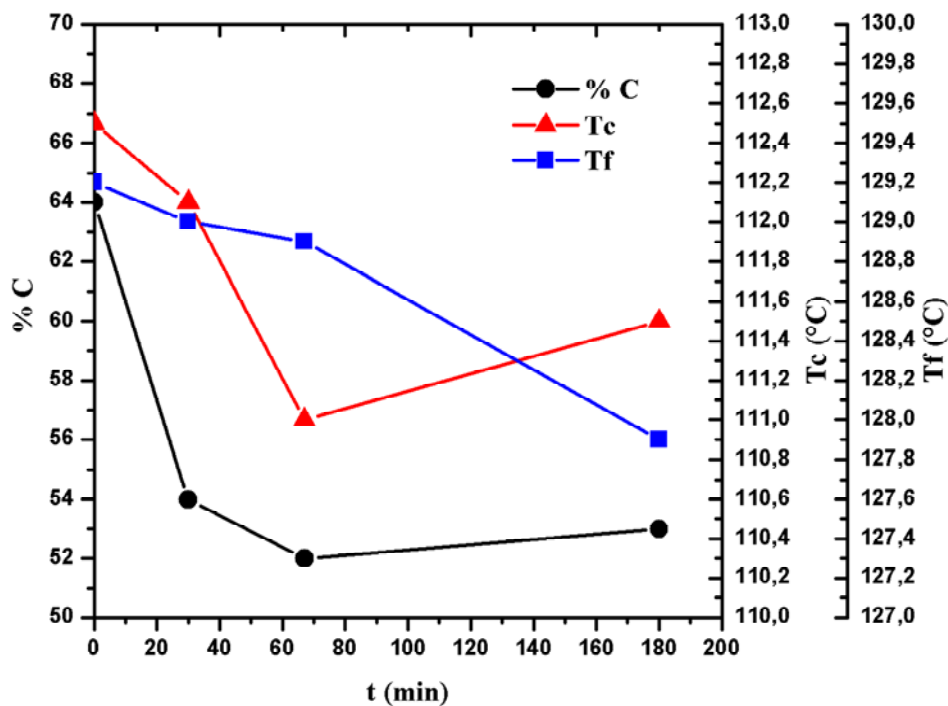


Figura 39. Temperaturas de cristalización (T_c), de fusión (T_f) y porcentajes de cristalinidad (%C) a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 16. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% m/m de DBPH a 150°C y a diferentes tiempos de reacción.

	t (min)	T _c (°C)	T _{c onset} (°C)	T _f (°C)	T _{f onset} (°C)	ΔH _f (J·g ⁻¹)	%C
PEAD	0	112,5	117,5	129,2	119,3	182	64
PEAD-f-AAm 4	30	112,1	117	129	118,8	156	54
PEAD-f-AAm 2	67	111	115,4	128,9	118,1	150	52
PEAD-f-AAm 5	180	111,5	115,3	127,9	117,7	152	53

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c: temperatura de cristalización; T_f: temperatura de fusión, ΔH_f: entalpía de fusión

Estos resultados evidencian que el efecto de estas dos variables (tiempo y concentración de iniciador) es el mismo en las reacciones de funcionalización de PEAD con AAm.

Autonucleación y recocidos sucesivos (SSA): en la figura 40 se muestran las endotermas de fusión obtenidas después de acumular 7 etapas de SSA desde 127°C hasta 97°C, en el PEAD antes y después de ser funcionalizado con AAm a diferentes tiempos de reacción (tabla 14), en las cuales si se reflejaron cambios importantes que evidencian modificaciones estructurales que ocurrieron en el PEAD al funcionalizarlo bajo estas condiciones con AAm. En el PEAD funcionalizado durante 67 minutos (PEAD-f-AAm 2) solo disminuyó el área bajo la curva de cada endoterma (figura 41), que como ya se discutió podría estar relacionada con la formación del oligómero de AAm y el injerto del mismo en los carbonos terminales de la cadena del PEAD.

No obstante, el barrido de calentamiento final después del fraccionamiento del PEAD funcionalizado a 180 minutos (PEAD-f-AAm 5) generó una serie de endotermas que mostraron un desplazamiento significativo en la endoterma de mayor temperatura, presente en el PEAD, hacia temperaturas más bajas y un aumento en el área de la misma. Simultáneamente, en las endotermas vecinas, que representan las poblaciones cristalinas de menor espesor lamelar, se reflejó un aumento del área de las mismas (figura 36). Estos cambios en el PEAD-f-AAm 5 (180 minutos) con respecto al PEAD original reflejan que tiempos de reacción más largos (3 h) favorecen en mayor

proporción las interrupciones de las secuencias etilénicas. El alto grado de funcionalización (6%) indica que la AAm se injertó en el PEAD, lo que no está claro es si lo hace como oligómero en su mayor parte o si logran injertarse también unidades aisladas del monómero.

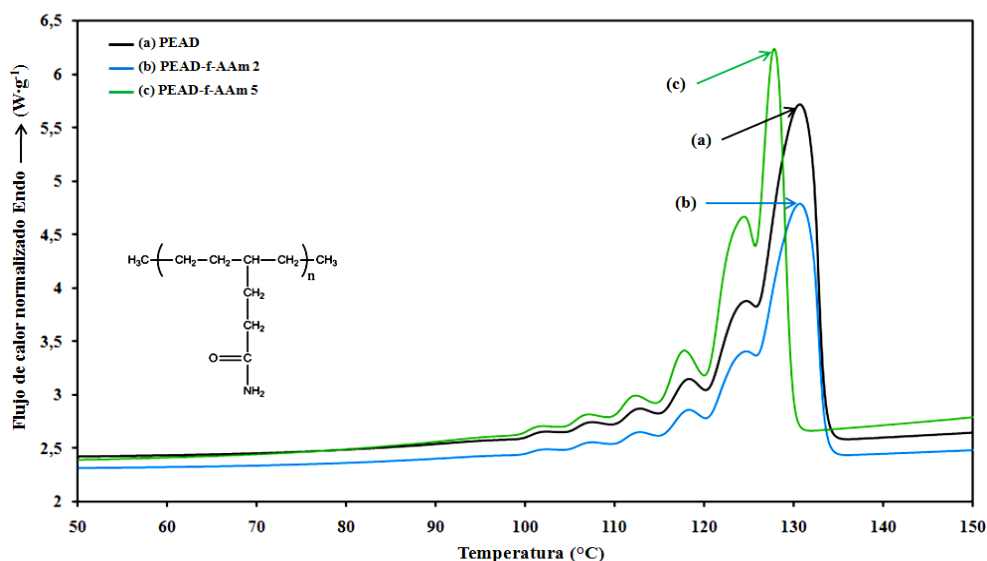


Figura 40. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% de DBPH a 150 $^{\circ}\text{C}$ durante 67 minutos (PEAD-f-AAm 2) y (c) 180 minutos (PEAD-f-AAm 5).

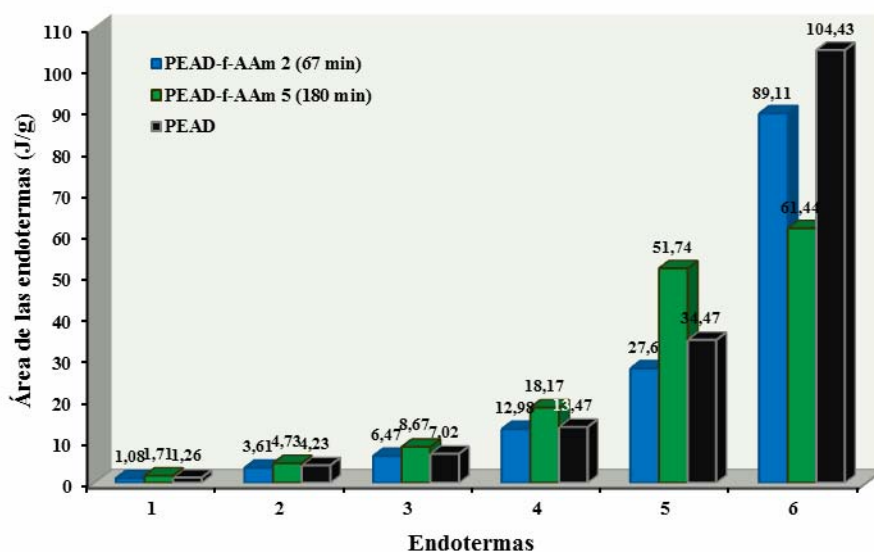


Figura 41. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar SSA en el PEAD antes y después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% de DBPH a 150 $^{\circ}\text{C}$ durante 67 y 180 minutos.

2.2.3. Efecto de la concentración de monómero

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: en la figura 42 se observan los espectros FT-IR del PEAD antes y después de ser funcionalizado con una concentración fija del iniciador DBPH de 2% m/m a 150°C durante 67 minutos empleando dos concentraciones distintas de AAm: 10% y 1:1 en masa con respecto al PEAD. Las bandas a 3362, 3200, 1662 y 640 cm^{-1} relacionadas con las vibraciones del grupo funcional de la AAm injertado en el PEAD, reflejaron un incremento en sus intensidades. Por su parte, el espectro FT-IR del PEAD funcionalizado con AAm empleando una relación 1:1 de PEAD/AAm mostró grandes bandas de absorción con respecto al PEAD funcionalizado con 10% de AAm (tabla 17).

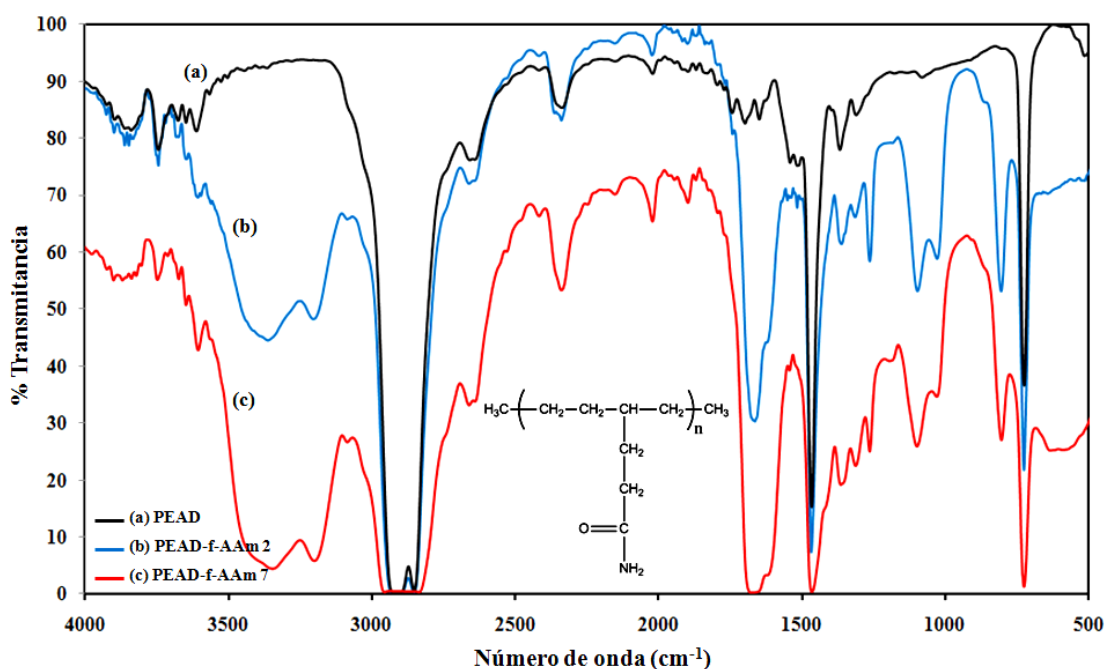


Figura 42. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de funcionalizarlo con una relación de PEAD/AAm 0,9/0,1 y (c) 1:1, 2% de DBPH a 150°C durante 67 minutos.

Tabla 17. Intensidades de las bandas de absorción características de los PEAD-f-AAm a diferentes concentraciones de AAm.

PEAD modificado	PE/AAm	DBPH (% m/m)	T (°C)	t (min)	I ₁₆₆₂	I ₃₃₆₂	I ₃₂₀₃	I ₆₄₀
PEAD-f-AAm 2	0,9/0,1	2	150	67	0,52	0,35	0,32	0,15
PEAD-f-AAm 7	1:1	2	150	67	2,49	1,35	1,23	0,60

Estos resultados indican que al aumentar la concentración de monómero, hay más unidades de AAm disponibles en el medio de reacción y considerando que en el medio se dispone de una cantidad fija de radicales libres a partir de la descomposición de la concentración inicial de iniciador, se favorecería la formación del oligómero de AAm y la abstracción intramolecular, en la funcionalización del PEAD con la AAm mediante el injerto de oligómeros de PAAm en la cadena del PEAD a través del mecanismo propuesto en la figura 24. Esto explicaría el mayor grado de funcionalización alcanzado en el PEAD-f-AAm 7 con respecto al logrado por el PEAD-f-AAm 2 (tabla 18).

Tabla 18. Grado de funcionalización de los PEAD-f-AAm a diferentes concentraciones de AAm.

PEAD modificado	PE/AAm	Ic ($A_{\text{C=O}}(1800-1640 \text{ cm}^{-1})/A_{\text{CH}_2}(720 \text{ cm}^{-1})$)	GF (% mol)
PEAD-f-AAm 2	0,9/0,1	2,79	2,02
PEAD-f-AAm 7	1:1	10,90	9,69

Un aspecto importante, es que la funcionalización del PEAD con AAm manteniendo una relación PEAD/AAm de 1:1, redujo considerablemente la gelificación en comparación a cuando se empleaba 10% de AAm. Por tal razón, la funcionalización bajo esta relación fue estudiada variando la concentración inicial de iniciador (tabla 2).

En la figura 43 se observan los espectros FT-IR para los PEAD funcionalizados empleando la relación 1:1 de PEAD/AAm con diferentes concentraciones de iniciador DBPH, en estos se aprecian bandas intensas características de la amida injertada. El GF obtenidos para estos PEAD-f-AAm fueron altos (tabla 19), el GF alcanzado con 4% de iniciador fue menor que para los demás PEAD-f-AAm, indicando que una concentración inicial mayor de iniciador incrementa considerablemente el número de sitios activos en el PEAD y favorece la formación de entrecruzamientos que disminuyen la efectividad en las reacciones de funcionalización de la AAm en el PEAD.

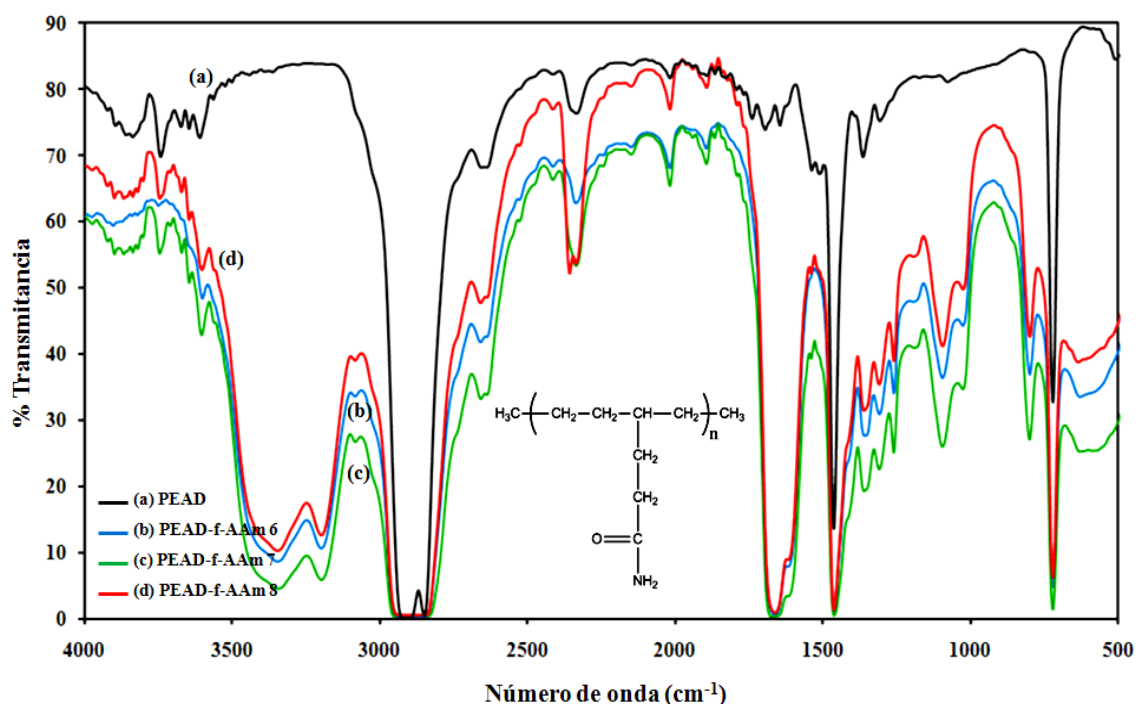


Figura 43. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y después de ser funcionalizado con una relación PEAD/AAM 1:1, 150°C durante 67 minutos a diferentes concentraciones de DBPH: (b) 1%, (c) 2% y (d) 4% m/m.

Tabla 19. Grado de funcionalización de los PEAD-f-AAm a diferentes concentraciones de DBPH con una relación PEAD/AAM 1:1

PEAD modificado	DBPH (% m/m)	$I_c \left(\frac{A_{\text{C=O}} (1800-1640 \text{ cm}^{-1})}{A_{\text{CH}_2} (720 \text{ cm}^{-1})} \right)$	GF (% mol)
PEAD-f-AAm 6	1	9,09	7,98
PEAD-f-AAm 7	2	10,90	9,69
PEAD-f-AAm 8	4	7,48	6,46

Calorimetría diferencial de barrido: en la figura 44 se muestran las exotermas de cristalización del PEAD antes y después de ser funcionalizado a partir de una relación PEAD/AAM 1:1 (tabla 17). En estas se aprecia, a diferencia de los barridos de DSC analizados anteriormente, el aumento de la concentración de AAM si generó cambios en Tf y Tc que contrastan con los resultados obtenidos cuando el PEAD fue funcionalizado solo con 10% de AAM (PEAD-f-AAm 2). Usando una relación de alimentación PEAD/AAM 1:1 se obtuvo un PEAD funcionalizado con un efecto nucleante como

resultado del injerto de AAm, el cual favorece la formación de los cristales a T_c más altas. En la figura 45 se aprecia una reducción de 3°C en la T_f del PEAD-f-AAm obtenido a partir de una relación PEAD/AAm 1:1, así como una importante disminución en la ΔH_f y en el porcentaje de cristalinidad desde 64% hasta 18%. Estos resultados indican que la funcionalización empleando esta concentración inicial de AAm si generó una mayor interrupción en las secuencias cristalizables más largas, aportando más defectos en la cadena del PEAD y aumentando significativamente las zonas amorfas, también se observa que el inicio de la fusión (T_f onset) disminuyó 4°C , indicando que los cristales comienzan a fundir a temperaturas más bajas con respecto al PEAD original. Las propiedades térmicas de estos polietilenos se resumen en la tabla 20.

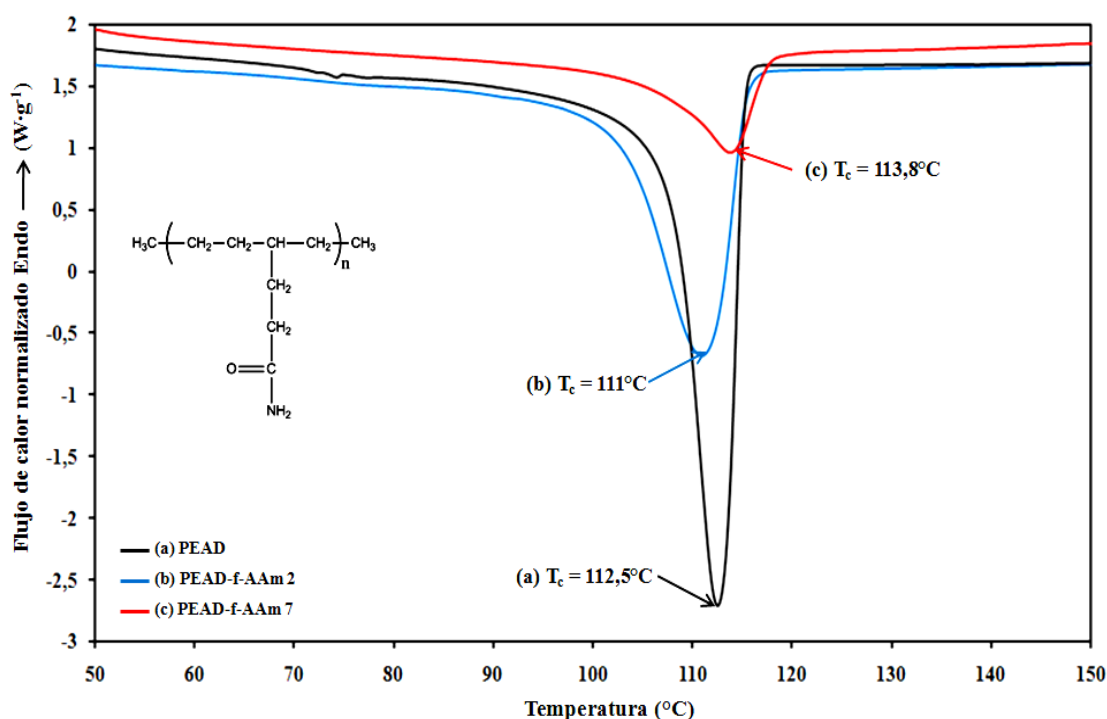


Figura 44. Barridos de enfriamiento en el DSC ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 2% m/m de DBPH a 150°C durante 67 minutos, bajo una relación PEAD/AAm 0,9/0,1 (PEAD-f-AAm 2) y (c) 1:1 (PEAD-f-AAm 7).

Considerando que se mantuvieron fijas las demás variables (t , T y $[I]$) y que solo se varió la concentración inicial de AAm, estos resultados indican que el efecto de esta variable favoreció el injerto de la AAm en la cadena del PEAD mediante los mecanismos propuestos en las figuras 22 y 23, lo que explicaría el alto grado de

funcionalización alcanzado en el PEAD-f-AAm 7 con respecto al PEAD-f-AAm 2, así como la disminución en la T_f y el porcentaje de cristalinidad (%C).

Tabla 20. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado con 2% DBPH, a 150°C durante 67 minutos y diferentes concentraciones de AAam.

	PEAD/AAm	T_c (°C)	$T_{c\ onset}$ (°C)	T_f (°C)	$T_{f\ onset}$ (°C)	ΔH_f (J·g ⁻¹)	%C
PEAD	1/0	112,5	117,5	129,2	119,3	182	64
PEAD-f-AAm 2	0,9/0,1	111	115,4	128,9	118,1	150	52
PEAD-f-AAm 7	1:1	113,8	117,6	125,5	114,8	52	18

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c : temperatura de cristalización; T_f : temperatura de fusión, ΔH_f : entalpía de fusión

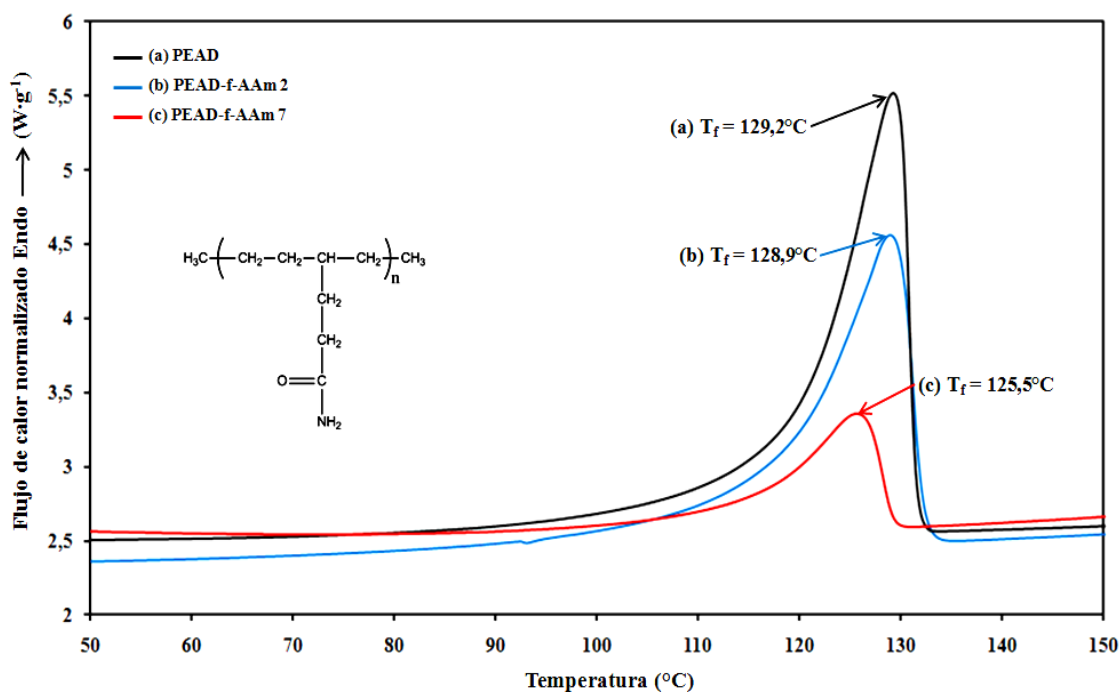


Figura 45. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado con 2% m/m de DBPH a 150°C durante 67 minutos, bajo una relación PEAD/AAm 0,9/0,1 (PEAD-f-AAm 2) y (c) 1:1 (PEAD-f-AAm 7).

A continuación se presenta el análisis mediante DSC y SSA de la funcionalización empleando esta relación a diferentes concentraciones de iniciador DBPH y manteniendo fijas las demás condiciones experimentales (tabla 2).

Las figuras 46 y 47 representan las exotermas de cristalización y las endotermas de fusión del PEAD antes y después de ser funcionalizado bajo esta relación con diferentes concentraciones de DBPH, en las cuales se aprecia el efecto de la concentración del iniciador sobre las propiedades térmicas del PEAD. En las exotermas de cristalización de los PEAD funcionalizados con 1% y 2% de DBPH se detectó el mismo efecto nucleante, el cual se manifestó mediante el desplazamiento de T_c hacia temperaturas más altas. No obstante, el uso de un 4% de iniciador no generó un PEAD funcionalizado con estas características.

Todos los PEAD funcionalizados con 1%, 2% y 4% m/m de iniciador reflejaron disminuciones de la T_f pico, respecto al PEAD original, sin embargo, la mayor variación de la temperatura pico de fusión se observó en el PEAD funcionalizado con 2% de iniciador. Igualmente mostraron una reducción en sus grados de cristalinidad (desde 64% hasta 18%). Las propiedades térmicas de estos PEAD se resumen en la tabla 21.

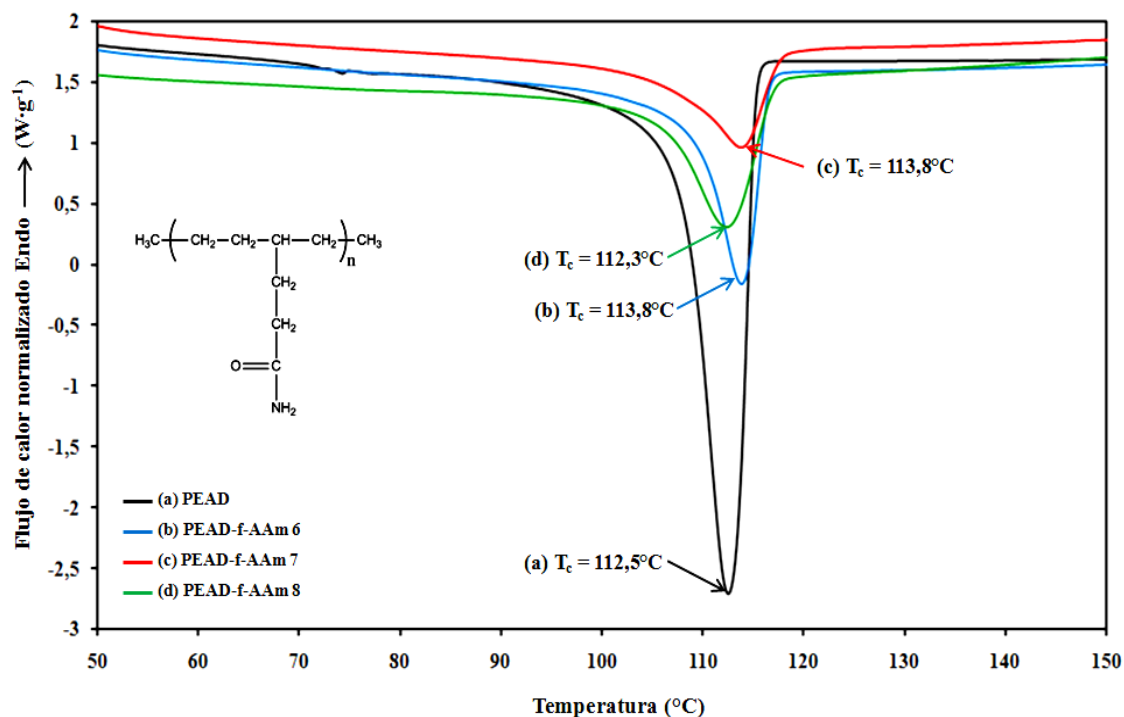


Figura 46. Barridos de enfriamiento en el DSC ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AAM a 150°C durante 67 minutos con 1% (PEAD-f-AAm 6), (c) 2% (PEAD-f-AAm 7) y (d) 4% m/m (PEAD-f-AAm 8) del iniciador DBPH.

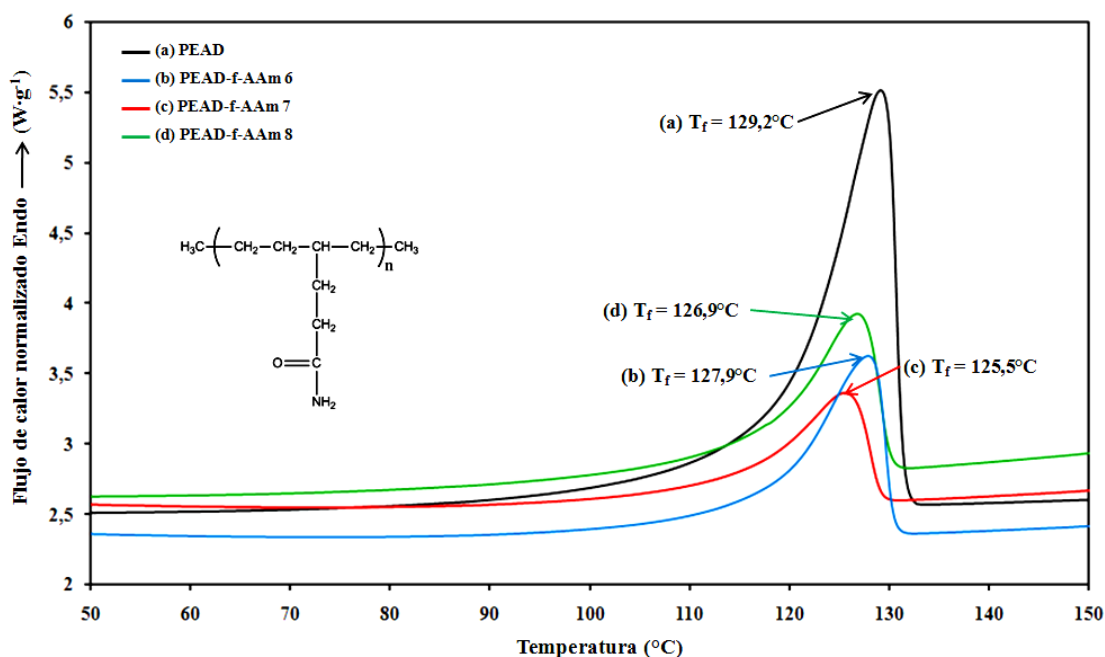


Figura 47. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AAm a 150°C durante 67 minutos con 1% (PEAD-f-AAm 6), (c) 2% (PEAD-f-AAm 7) y (d) 4% m/m (PEAD-f-AAm 8) del iniciador DBPH.

Tabla 21. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 PEAD/AAm a 150°C durante 67 minutos y diferentes concentraciones de DBPH.

	DBPH (% m/m)	T _c (°C)	T _{c onset} (°C)	T _f (°C)	T _{f onset} (°C)	ΔH _f (J·g ⁻¹)	%C
PEAD	0	112,5	117,5	129,2	119,3	182	64
PEAD-f-AAm 6	1	113,8	116,5	127,9	117,7	78	27
PEAD-f-AAm 7	2	113,8	117,6	125,5	114,8	52	18
PEAD-f-AAm 8	4	112,3	117,1	126,9	117,1	70	24

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c: temperatura de cristalización; T_f: temperatura de fusión, ΔH_f: entalpía de fusión

Autonucleación y recocidos sucesivos (SSA): la figura 48 muestra las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar SSA en el DSC desde 127°C hasta 97°C, en el PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 PE/AAm con diferentes concentraciones de iniciador (tabla 13), en ellas el fraccionamiento generado reflejó una disminución en las áreas de las endotermas, obteniéndose la mayor variación en el

PEAD funcionalizado con 2% m/m de iniciador (figura 49).

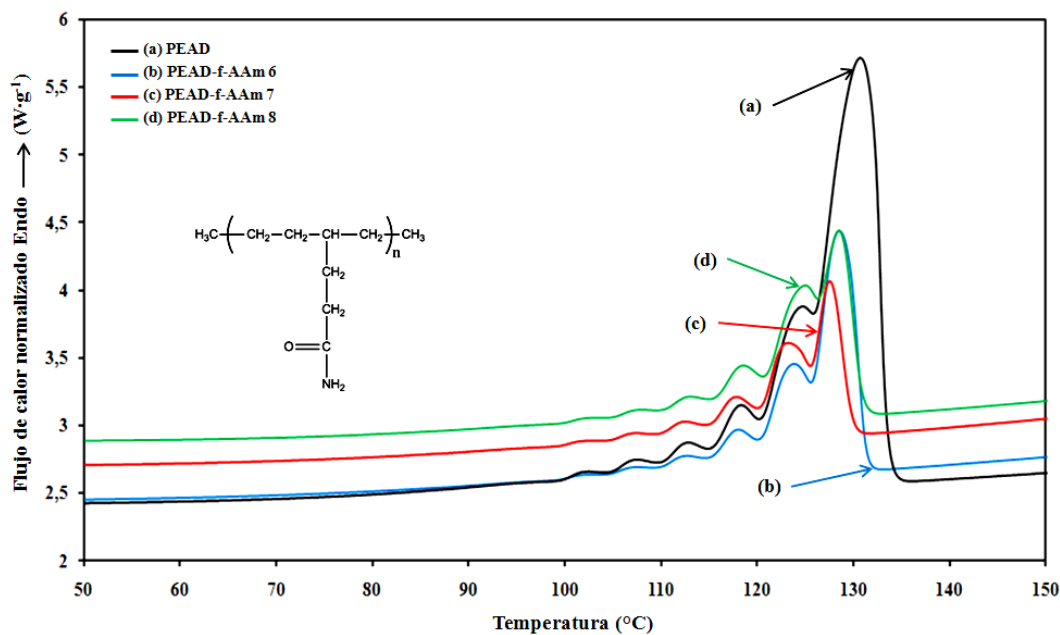


Figura 48. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AAm a 150°C durante 67 minutos con 1%, (c) 2% y (d) 4% m/m del iniciador DBPH.

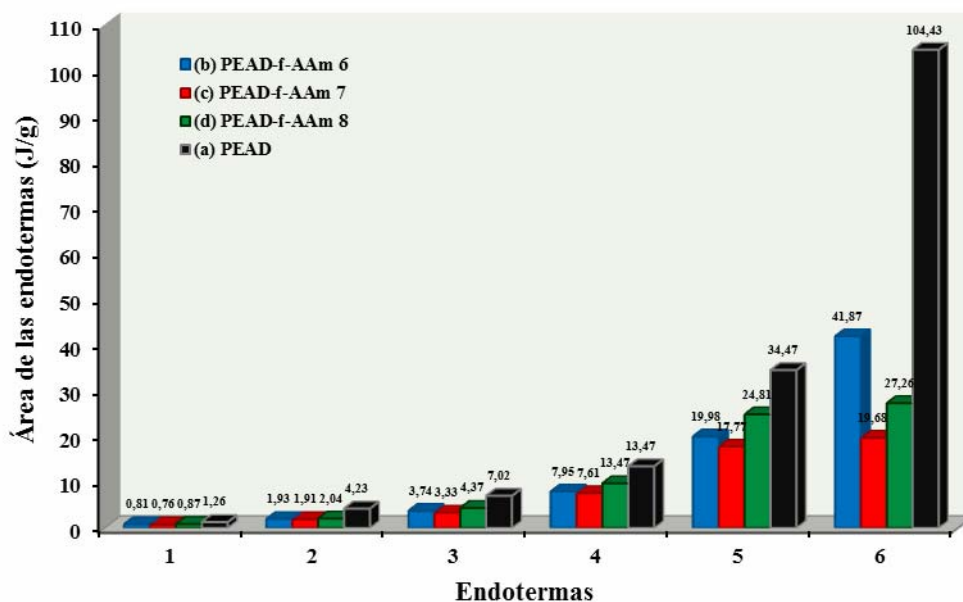


Figura 49. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AAm a 150°C durante 67 minutos con (b) 1%, (c) 2% y (d) 4% m/m del iniciador DBPH.

Como se discutió anteriormente, el comportamiento observado es similar al de los polietilenos funcionalizados con un bajo porcentaje de monómero, aunque la reducción en las temperaturas pico y en las áreas de las endotermas es mayor (figura 49), lo cual indica un aumento significativo de las zonas amorfas debido al injerto efectivo de más unidades de AAm (o PAAm).

2.3. Polietileno de alta densidad funcionalizado con ácido itacónico

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: en la figura 50 se observa el espectro FT-IR del polietileno de alta densidad antes y después de ser funcionalizado con el monómero polar ácido itacónico (PEAD-f-AI) empleando una relación 1:1 en masa de PEAD/AI, una concentración del iniciador DBPH de 4% m/m a 150°C durante 67 minutos. Aunque con muy poca intensidad en las bandas, el injerto de AI en el PEAD se reflejó en nuevas bandas de absorción en el PEAD-f-AI que no aparecían en el espectro FT-IR del PEAD original, indicando que unos pocos grupos funcionales provenientes del AI fueron incorporados en la cadena del PEAD mediante las reacciones de funcionalización. Se apreció una banda muy pequeña a 1714 cm^{-1} que corresponde con los estiramientos del enlace C=O de los grupos carbonilos del ácido carboxílico del monómero y una segunda banda a 1786 cm^{-1} que podría estar relacionada con el injerto del ácido itacónico en forma de anhídrido, el cual estaría formándose durante las reacciones de funcionalización, por lo que, este pico correspondería a los alargamientos del enlace C=O de los grupos carbonilos del anhídrido. La formación de anhídridos a partir de la deshidratación del ácido itacónico ha sido reportada en investigaciones previas de acuerdo con el mecanismo de reacción de la figura 51 (Moncada *et al.*, 2003). Las bandas del PEAD-f-AI aparecen detalladas en la tabla 22.

El mecanismo de la funcionalización del PEAD con el AI (figura 51) se inicia con la descomposición térmica del iniciador biperóxido DBPH para producir radicales t-butoxi y alcoxi. Luego el radical t-butoxi logra abstraer un hidrógeno de un carbono secundario del PEAD formando un macroradical de polietileno, la abstracción se repite y se propaga en las demás cadenas. De la misma forma, los radicales del iniciador crean un radical activo en el ácido itacónico que seguidamente reacciona con el macroradical

de PEAD y termina finalmente con la abstracción, desde el monómero injertado, de un hidrógeno ubicado en los carbonos secundarios de otra macromolécula de polietileno.

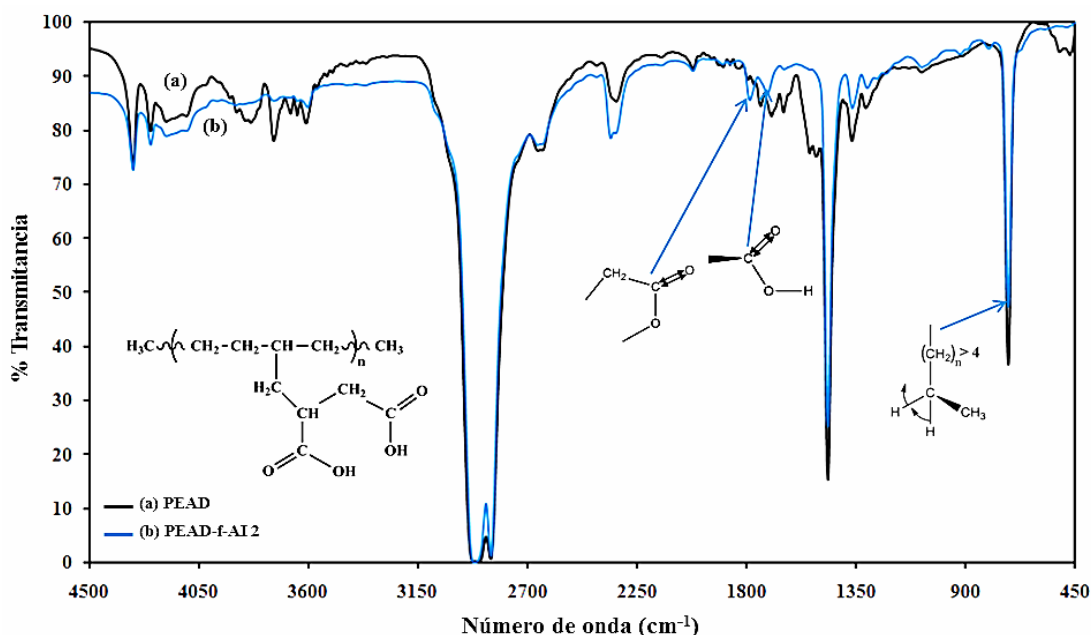


Figura 50. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AI, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AI 2).

Tabla 22. Bandas de absorción características del PEAD-f-AI.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Tipo de vibración
2900-2800	C-H	Tensión asimétrica y simétrica
1786 (anhídrido); 1714 (ácido)	C=O	Tensión
1368	C-H (CH ₂ y CH ₃)	Flexión
724	C-H (CH ₂)	Balanceo en el plano

A pesar de la presencia de nuevas bandas en el espectro FT-IR, la funcionalización del PEAD con este monómero no fue efectiva ya que tan solo se alcanzó un grado de funcionalización de 0,7% mol, el cual indica que pocas unidades de ácido itacónico (o anhídrido) se injertaron en la cadena del PEAD. Una posible explicación a este bajo porcentaje de injerto, es que el ácido itacónico posee una alta densidad electrónica debida a su bifuncionalidad, esto dificulta su funcionalización con el PEAD bajo estas condiciones, aportando un mayor impedimento estérico a la

reacción. Basándose en esto, otros investigadores han reportado que la neutralización parcial o total de los grupos carboxílicos del ácido en el medio de reacción por la adición de agentes neutralizantes incrementa la eficiencia de la funcionalización del ácido itacónico en las macromoléculas de polietileno (Krivoguz *et al.*, 2004).

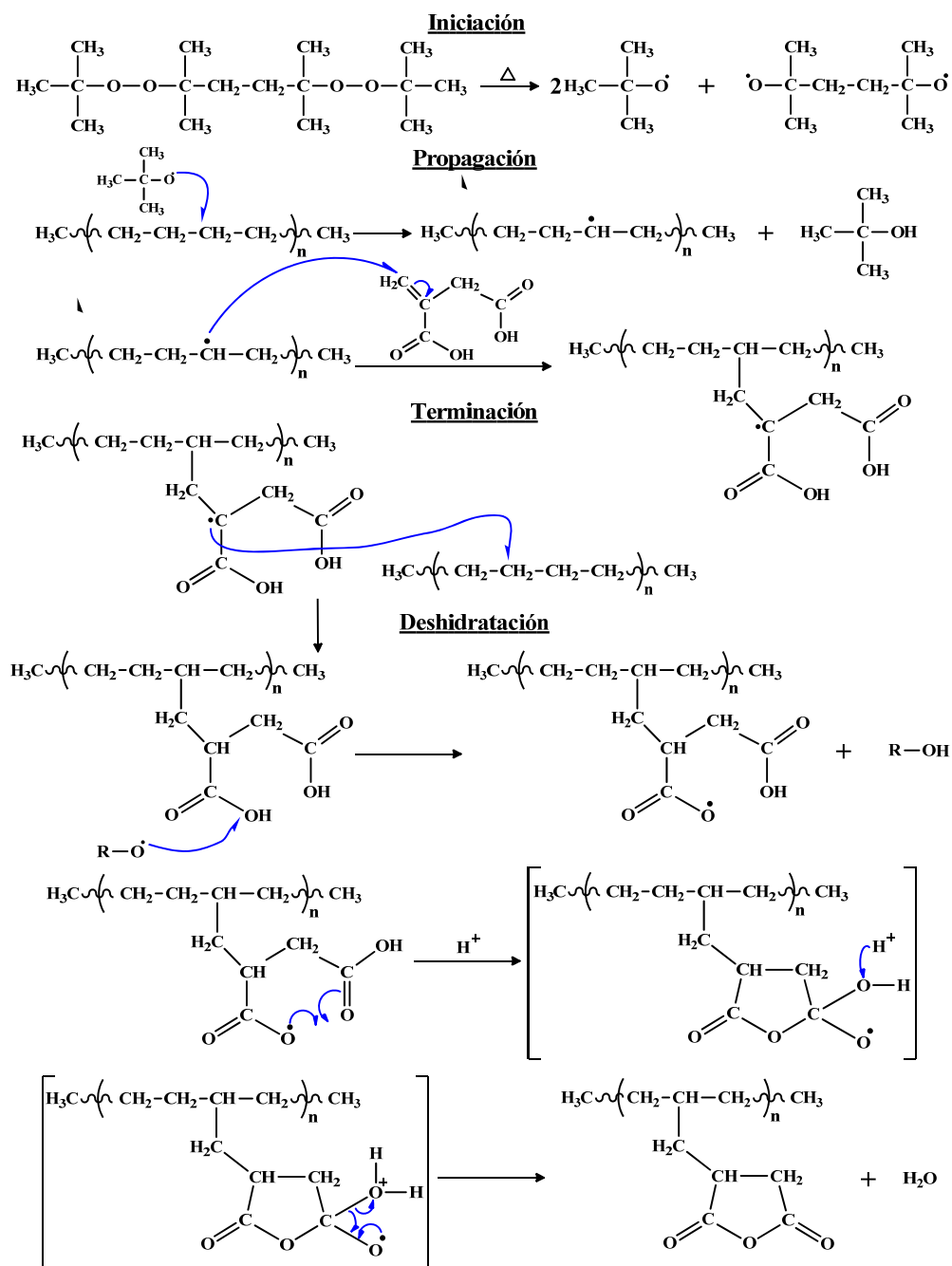


Figura 51. Mecanismo propuesto para la funcionalización del PEAD con el AI y formación de anhídrido por deshidratación del AI (Yazdani-Pedram *et al.*, 1996).

En contraste con la funcionalización del PEAD con AAm, no se observó gelificación en el medio de reacción que pudiese suponer la presencia de reacciones de entrecruzamientos y la viscosidad se mantuvo constante durante todo el proceso de funcionalización.

Calorimetría diferencial de barrido: la figura 52 muestra las exotermas de cristalización del PEAD original y del PEAD-f-AI 2 (condiciones experimentales en la tabla 2), en las cuales se aprecia una reducción de 2°C en la T_c del PEAD funcionalizado con respecto al PEAD original, así como una variación de 4°C en la temperatura de inicio de transición onset. La figura 53 muestra las endotermas de fusión del PEAD original y del PEAD-f-AI 2, en las mismas no se refleja ninguna variación significativa ni en la temperatura de fusión (T_f) del PEAD-f-AAm 2, ni en el ΔH_f con respecto al PEAD sin funcionalizar, solo se observa una mínima disminución en la temperatura de inicio de transición onset (tabla 23). Estos resultados confirman la inserción del AI en la funcionalización del PEAD.

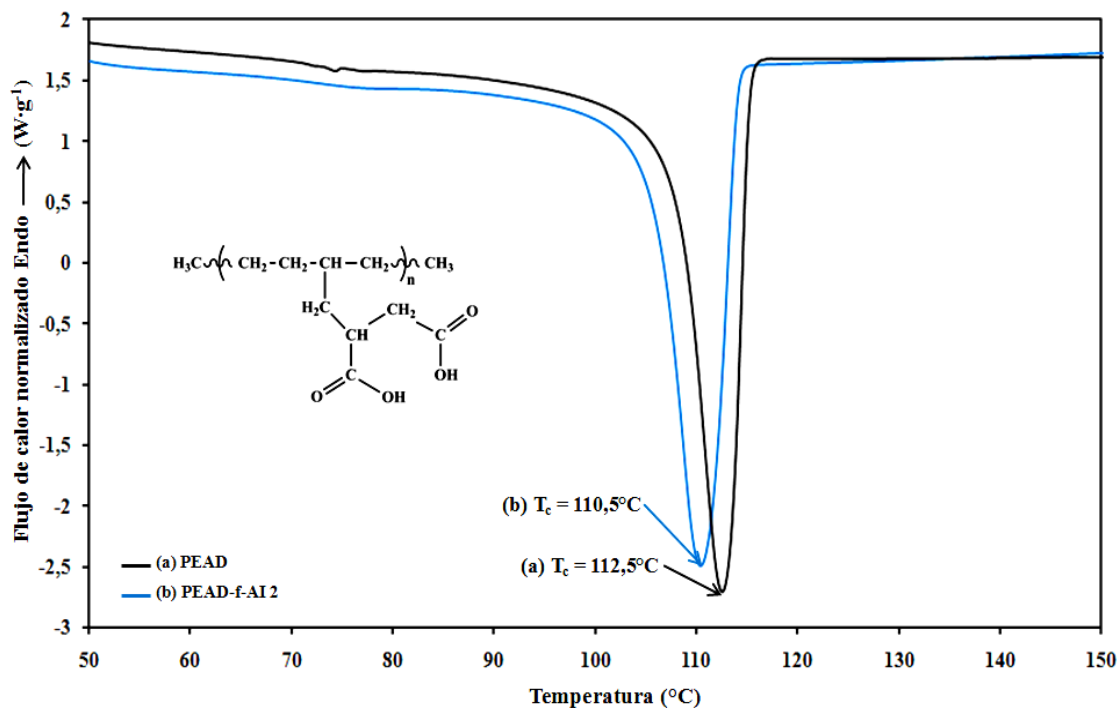


Figura 52. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AI, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AI 2).

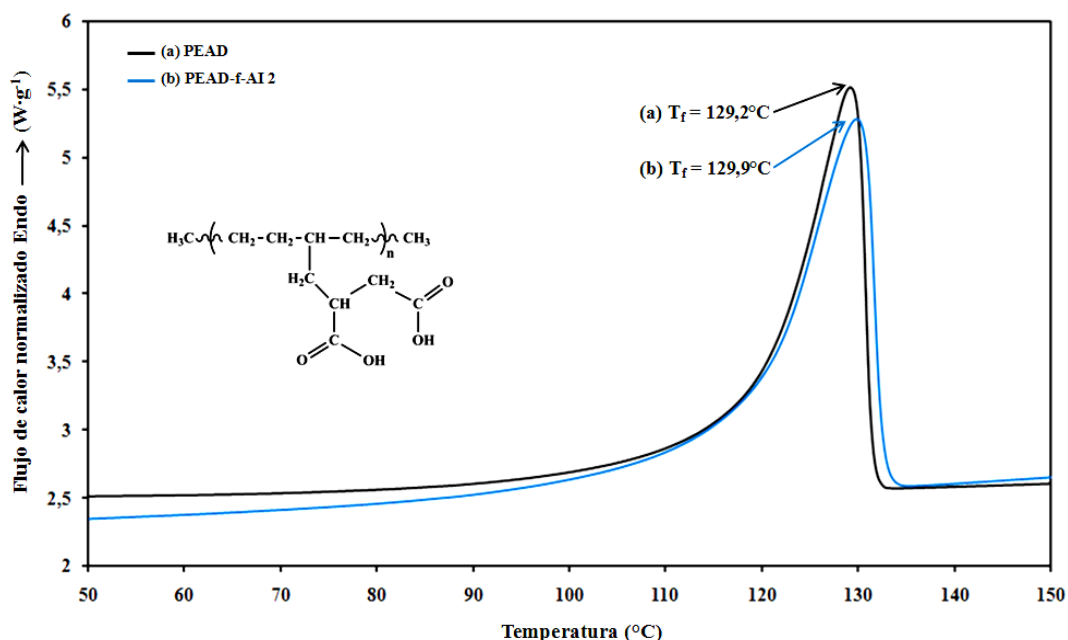


Figura 53. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AI, 4% m/m de DBPH a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AI 2).

Tabla 23. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AI, 4% m/m de DBPH a 150°C durante 67 minutos.

	T_c (°C)	T_c onset (°C)	ΔH_c (J·g ⁻¹)	T_f (°C)	T_f onset (°C)	ΔH_f (J·g ⁻¹)	%C
PEAD	112,5	117,5	-182	129,2	119,3	182	64
PEAD-f-AI 2	110,5	114,1	-182	129,9	118,4	182	64

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c : temperatura de cristalización; T_f : temperatura de fusión, ΔH_c : entalpía de cristalización, ΔH_f : entalpía de fusión

No obstante su inserción no fue suficiente para crear variaciones en T_f que evidenciarían interrupciones en las secuencias cristalinas. Otra posibilidad es que unidades de AI se hayan injertado preferencialmente en los extremos de cadena, de tal forma de explicar las bandas de absorción en el espectro FT-IR del PEAD-f-AI y la poca variación en sus propiedades térmicas.

En el estudio de las variables de tiempo de reacción y la concentración del iniciador en la funcionalización del PEAD con AI, se encontró igualmente poca o ninguna variación en las propiedades térmicas para el PEAD-f-AI obtenido con 10% de

AI, así como una banda de carbonilo no muy bien definida, de igual manera, el PEAD-f-AI sintetizado a mayor temperatura (170°C) mostró una variación similar, sin embargo, el análisis mediante espectroscopía FT-IR reveló una disminución en el GF para este PEAD funcionalizado (0,3% mol) (espectros FT-IR en el apéndice A). Esta dependencia con la temperatura ha sido reportada en trabajos previos sobre la funcionalización de PP con AI en solución (Yazdani-Pedram *et al.*, 1996).

2.4. Polietileno de alta densidad funcionalizado con monoitaconato de octilo

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier: la figura 54 muestra el espectro FT-IR del PEAD antes y después de funcionalizarlo con monoitaconato de octilo, bajo las condiciones: 1:1 en masa de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, 150°C y durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2). El injerto del MI8 en el PEAD fue evidenciado con la aparición de nuevas bandas de absorción en el PEAD-f-AI con respecto al FT-IR original del PEAD, lo cual indica que bajo estas condiciones se lograron injertar los grupos funcionales del MI8 en las cadenas del PEAD mediante las reacciones de funcionalización. Se pudieron apreciar: una banda a 1709 cm^{-1} que corresponde con los estiramientos del enlace C=O del grupo carbonilo del ácido carboxílico del monómero y una segunda banda a 1740 cm^{-1} que está relacionada con los estiramientos del enlace C=O del grupo carbonilo del éster, ambos presentes en la estructura de este monómero (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005). Las bandas del PEAD-f-MI8 aparecen detalladas en la tabla 24.

Tabla 24. Bandas de absorción características del PEAD-f-MI8.

Frecuencia (cm^{-1})	Tipo de enlace	Tipo de vibración
2900-2800	C-H	Tensión asimétrica y simétrica
1740 (éster)	C=O	Tensión
1709 (ácido)	C=O	Tensión
1368	C-H (CH_2 y CH_3)	Flexión
724	C-H (CH_2)	Balaceo en el plano

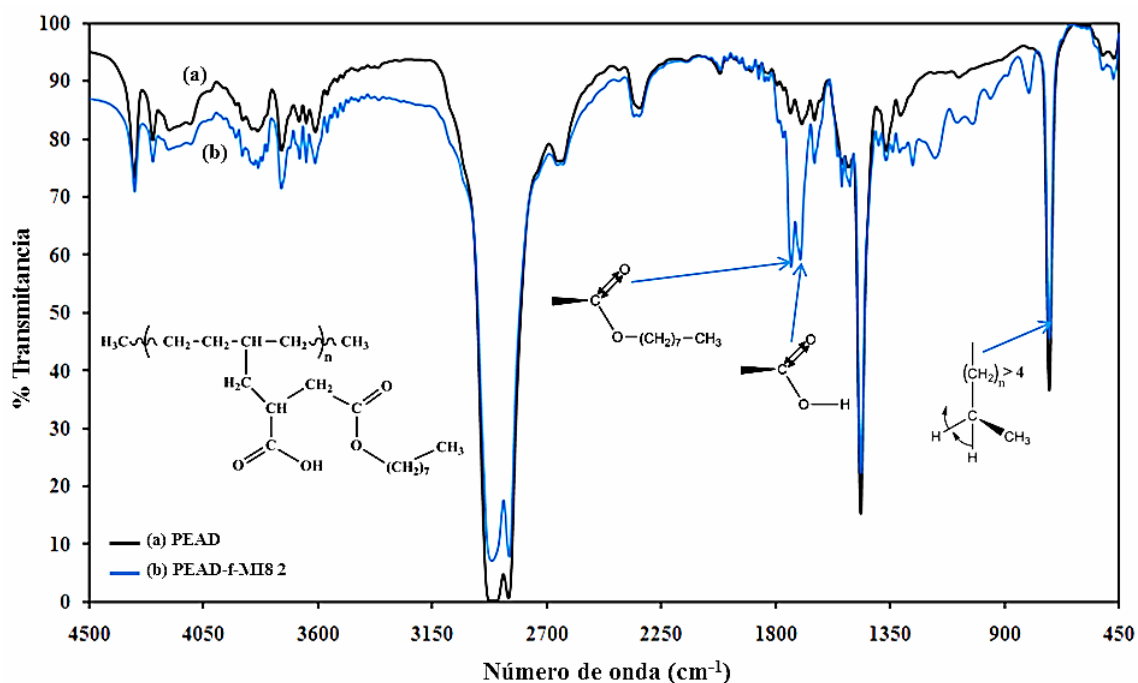


Figura 54. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2).

El bajo grado de funcionalización alcanzado en el PEAD-f-MI8 (1,22% mol), posiblemente se debe a factores de impedimento estérico relacionados con el tamaño del monómero (figura 55), que dificulten la reacción de inserción del mismo en el PEAD. Se podría especular entonces que la funcionalización con este monómero procedería a partir del ataque radical en lugares cercanos a los extremos de cadena.

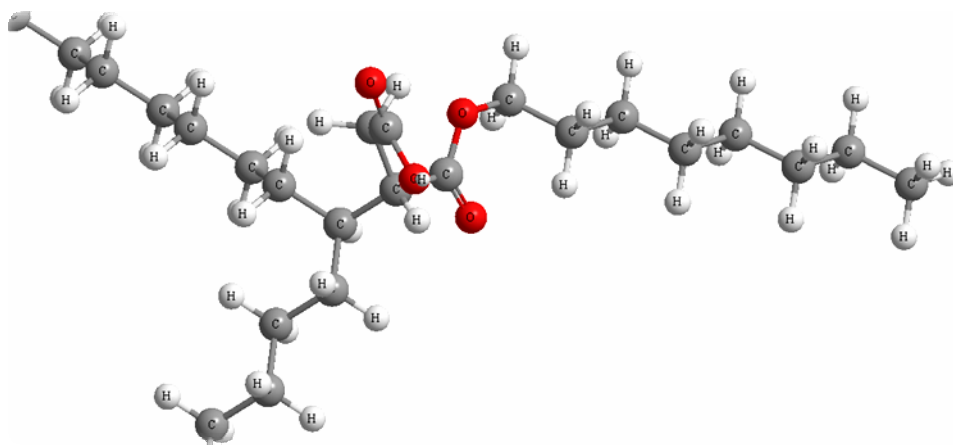


Figura 55. Representación del impedimento estérico en la reacción de funcionalización del PEAD con MI8.

Similar al mecanismo de la funcionalización del PEAD con el AI, la funcionalización con el MI8 (figura 56) se inicia cuando el iniciador DBPH se descompone térmicamente y produce radicales t-butoxi y alcoxi. Seguidamente un radical t-butoxi abstrae un hidrógeno de un carbono secundario de la cadena del PEAD para formar un macroradical de polietileno y mediante una serie de reacciones en cadena la abstracción de hidrógenos se repite y se propaga creando más macroradicales de PEAD. Al mismo tiempo, los radicales del iniciador pueden crear un sitio reactivo en el monoitaconato que seguidamente se une covalentemente al macroradical de PEAD y finaliza con la abstracción, desde el MI8 injertado, de un hidrógeno intermolecular ubicado en los carbonos secundarios de otra macromolécula, o incluso podría ser intramolecular de la misma cadena donde se injerta.

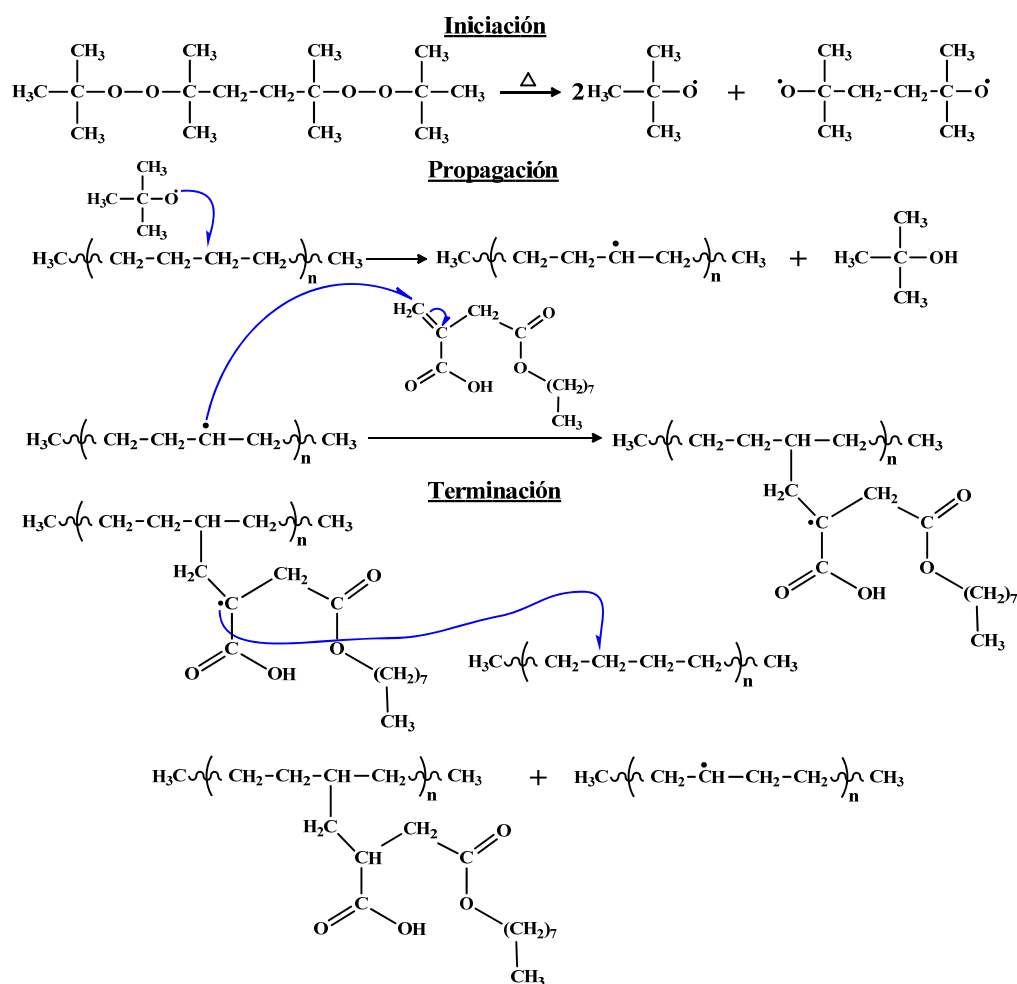


Figura 56. Mecanismo propuesto para la funcionalización del PEAD con el MI8.

De igual forma que con el AI, la funcionalización del PEAD con el MI8, se dio de forma limpia, la viscosidad se mantuvo constante en el medio de reacción durante todo el proceso, lo que evidencia que no se produjeron reacciones colaterales de entrecruzamientos. La formación de homopolímeros de monoitaconato y de anhídridos ha sido reportada en trabajos previos sobre la funcionalización de poliolefinas con monoitaconatos y diitaconatos (Yazdani-Pedram *et al.*, 1998; Yazdani-Pedram *et al.*, 2000; López-Manchado *et al.*, 2003; Yazdani-Pedram *et al.*, 2003; Vega *et al.*, 2003; Moncada *et al.*, 2006), sin embargo, no se detectó la presencia de estos mediante el análisis por espectroscopia infrarroja.

Calorimetría diferencial de barrido: en la figura 57 se muestran las exotermas de cristalización del PEAD original y del PEAD funcionalizado con MI8 bajo las condiciones experimentales ya mencionadas (tabla 2), las cuales reflejan una disminución de 3°C en la T_c del PEAD funcionalizado respecto al PEAD original, también se observa una disminución de 5°C en la temperatura de inicio de transición onset. Las endotermas de fusión del PEAD sin modificar y del PEAD-f-MI8 2 (figura 58), no reflejaron cambios significativos en el ΔH_f , por tanto el grado de cristalinidad no varió ni en la T_f del PEAD funcionalizado (tabla 25).

Tabla 25. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH a 150°C durante 67 minutos.

	T_c (°C)	T_c onset (°C)	ΔH_c (J·g ⁻¹)	T_f (°C)	T_f onset (°C)	ΔH_f (J·g ⁻¹)	%C
PEAD	112,5	117,5	-182	129,2	119,3	182	64
PEAD-f-MI8 2	109,8	113,2	-175	128,2	118	175	60

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c : temperatura de cristalización; T_f : temperatura de fusión, ΔH_c : entalpía de cristalización, ΔH_f : entalpía de fusión

Estos resultados indican que la funcionalización del PEAD con el MI8 fue efectiva, sin embargo, el MI8 injertado no fue capaz de generar suficientes interrupciones en las secuencias cristalinas más largas que pudiesen lograr un mayor

desplazamiento en la T_f del material, solo logró un retraso en la T_c del PEAD.

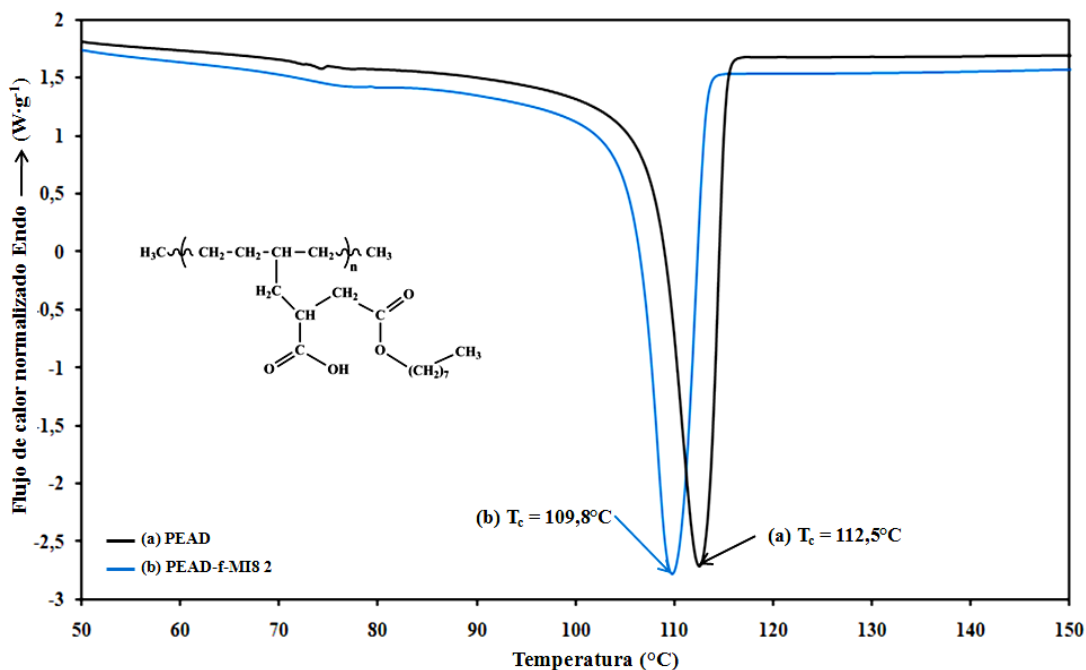


Figura 57. Barridos de enfriamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2).

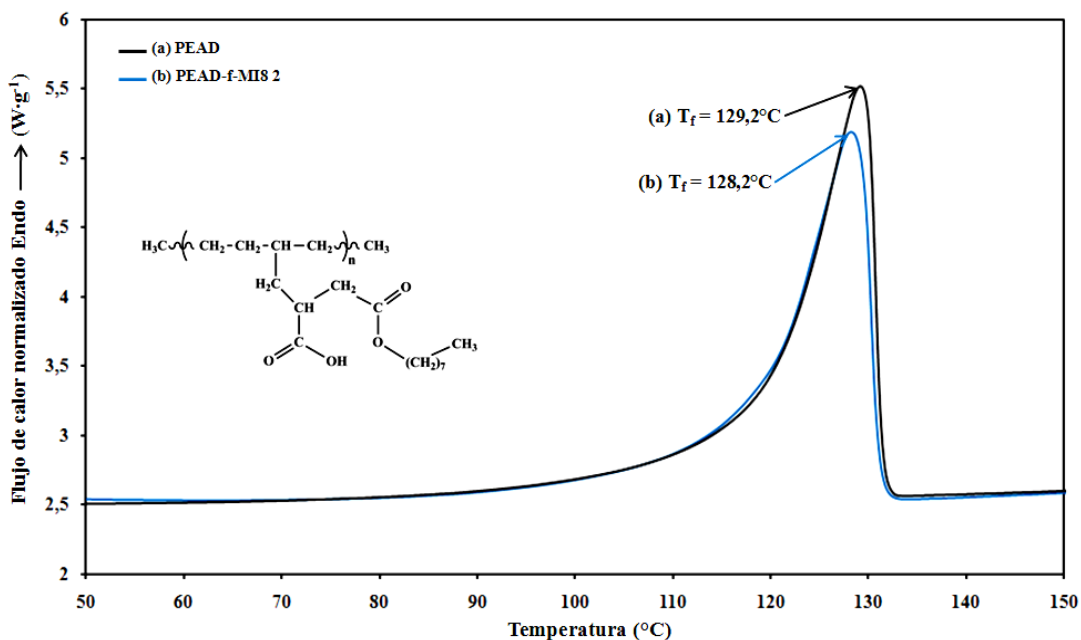


Figura 58. Barridos de calentamiento en el DSC (10°C/min) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2).

Otra explicación podría considerar el hecho de que el injerto de MI8 se esté produciendo preferencialmente en lugares cercanos o en los extremos de cadena mediante el ataque de las insaturaciones vinílicas terminales.

2.4.1. Efecto de la concentración de iniciador

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: en la figura 59 se muestran los espectros FT-IR del PEAD antes y después de ser funcionalizado con MI8 empleando diferentes concentraciones del iniciador DBPH (2% y 4% m/m) a 150°C durante 67 minutos y empleando una relación 1:1 de PEAD/MI8. La doble banda relacionada con el injerto del MI8 en el PEAD a 1709 cm^{-1} correspondiente a los estiramientos del enlace C=O del grupo carbonilo del ácido carboxílico del monómero y a 1740 cm^{-1} asignada a los estiramientos del enlace C=O del grupo carbonilo del éster, ambos presentes en la estructura del PEAD-f-MI8 (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005), mostraron diferencias significativas en las intensidades del grupo carbonilo por el efecto de la concentración de iniciador (tabla 26).

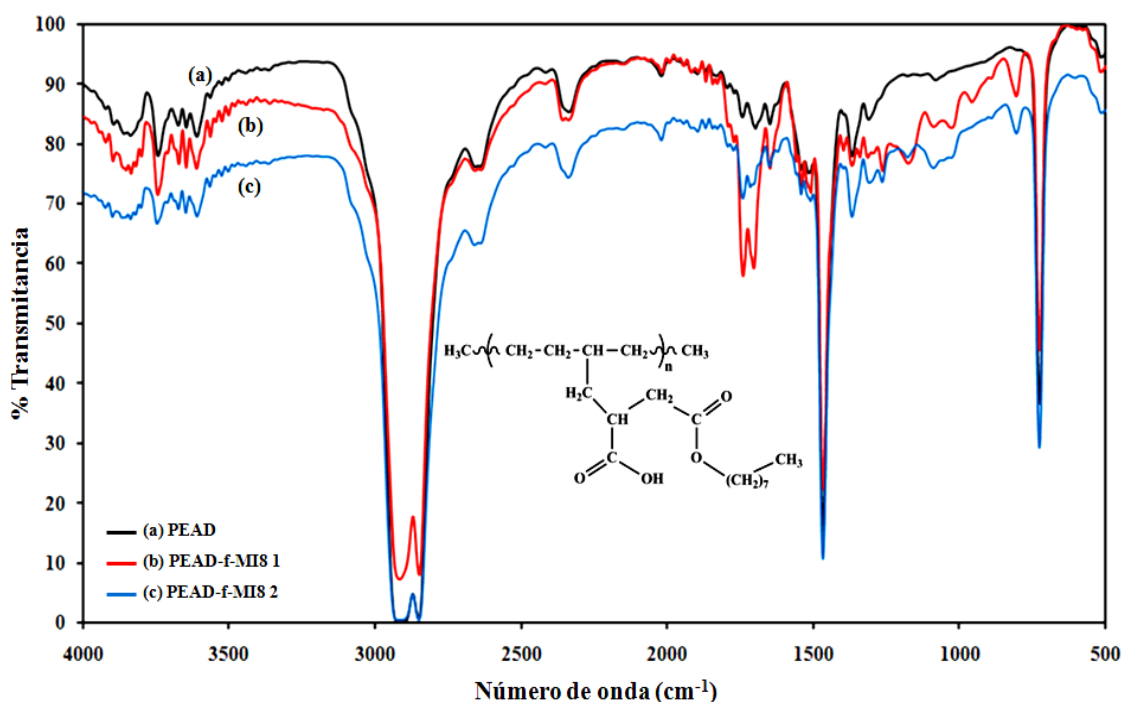


Figura 59. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8 a 150°C durante 67 minutos con 2% m/m (PEAD-f-MI8 1) y (c) 4% m/m de DBPH (PEAD-f-MI8 2).

El análisis por espectroscopia infrarroja reveló la dependencia que existe entre la concentración del iniciador DBPH y el grado de funcionalización alcanzado en estos PEAD-f-MI8 (tabla 27). Este aumento en la concentración inicial del iniciador generó un mayor número de radicales activos y por ende una mayor cantidad de macroradicales de polietileno, favoreciendo las reacciones de funcionalización.

Tabla 26. Intensidades de las bandas de absorción características de los PEAD-f-MI8 obtenidos a diferentes concentraciones de iniciador.

PEAD modificado	PEAD/MI8	DBPH (% m/m)	T (°C)	t (min)	I ₁₇₄₀	I ₁₇₁₀
PEAD-f-MI8 1	1:1	2	150	67	0,15	0,14
PEAD-f-MI8 2	1:1	4	150	67	0,24	0,23

Tabla 27. Grados de funcionalización en PEAD-f-MI8 sintetizados a diferentes concentraciones de iniciador.

PEAD modificado	DBPH (% m/m)	I _c ($A_{C=O(1800-1640\text{ cm}^{-1})} / A_{CH_2(720\text{ cm}^{-1})}$)	GF (% mol)
PEAD-f-MI8 1	2	1,18	0,49
PEAD-f-MI8 2	4	1,94	1,22

2.4.2. Efecto del tiempo de reacción

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: la figura 60 muestra los espectros FT-IR del PEAD antes y después de ser funcionalizado con MI8 a diferentes tiempos de reacción, empleando 4% m/m del iniciador DBPH a 150°C y una relación de alimentación 1:1 de PEAD/MI8. En estos espectros se observan las bandas característica relacionada con el injerto del MI8 en el PEAD ya descritas anteriormente. Mediante el análisis por espectroscopia infrarroja se apreció que el GF del PEAD funcionalizado a 320 minutos (PEAD-f-MI8 3) aumentó de 1,95% mol con respecto al GF del PEAD funcionalizado a 67 minutos (PEAD-f-MI8 2) que fue de 1,22% mol. Evidenciando que el incremento del tiempo de reacción favoreció la cantidad de MI8 injertado en el PEAD. Los GF alcanzado por los PEAD-f-MI8 se muestran tabulados en el apéndice A.

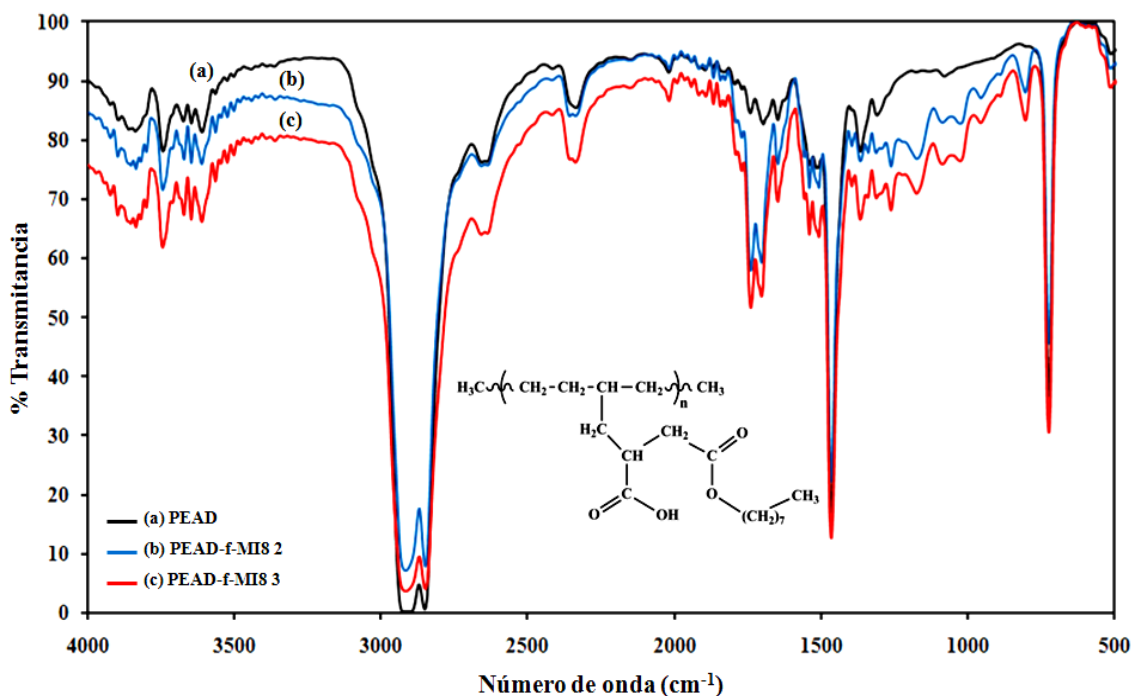


Figura 60. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8 a 150°C, 4% m/m de DBPH durante 67 minutos y (c) 320 minutos.

Estos resultados indican que bajo estas condiciones la funcionalización con este monómero fue efectiva, sin embargo, debido a su gran tamaño y al impedimento estérico que esto representa, no se alcanzó un mayor grado de inserción en el PEAD con esta variable.

Calorimetría diferencial de barrido: las exotermas de cristalización del PEAD original y de los PEAD funcionalizados con MI8 a diferentes tiempos de reacción reflejaron que el PEAD-f-MI8 3 bajo las condiciones experimentales resumidas en la tabla 2, arrojó pocas variaciones en las propiedades térmicas (figuras 61 y 62). No obstante, se apreció una disminución 4°C en la temperatura de inicio de transición de cristalización (T_c onset). Todas estas propiedades térmicas se presentan en la tabla 28.

Estos resultados indican que un tiempo de reacción de 320 minutos favoreció la funcionalización del MI8 en el PEAD, aumentando significativamente la cantidad de zonas amorfas en el material. De forma de dilucidar mejor el comportamiento térmico del PEAD funcionalizado a 320 minutos (PEAD-f-MI8 3) se realizó un análisis

mediante la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos con el fin de estudiar cambios no apreciables mediante DSC, el cual se discutirá en el próximo apartado.

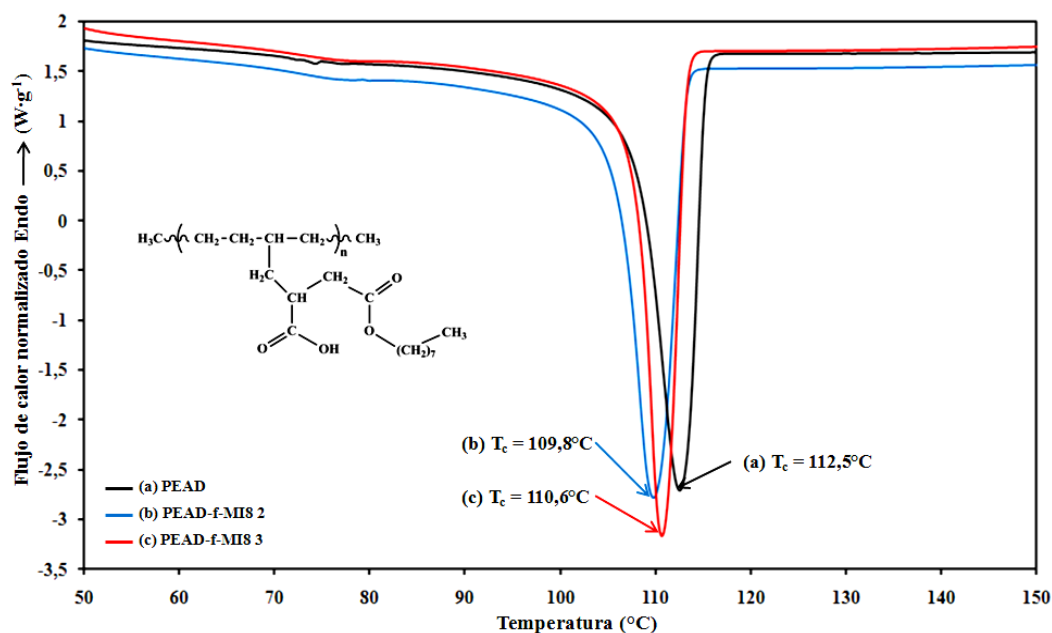


Figura 61. Barridos de enfriamiento en el DSC ($10^{\circ}C/min$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, a $150^{\circ}C$ durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2) y (c) durante 320 minutos (PEAD-f-MI8 3).

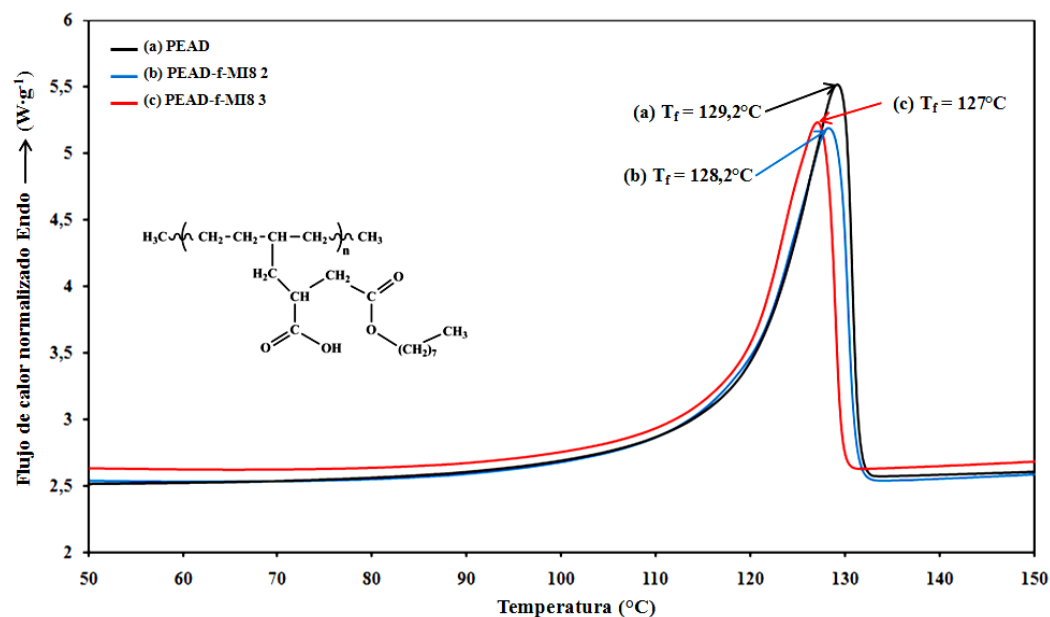


Figura 62. Barridos de calentamiento en el DSC ($10^{\circ}C/min$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH, a $150^{\circ}C$ durante 67 minutos (PEAD-f-MI8 2) y (c) durante 320 minutos (PEAD-f-MI8 3).

Tabla 28. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8, 4% m/m de DBPH a 150°C a diferentes tiempos de reacción.

	t (min)	T _c (°C)	T _{c onset} (°C)	T _f (°C)	T _{f onset} (°C)	ΔH _f (J·g ⁻¹)	%C
PEAD	0	112,5	117,5	129,2	119,3	182	64
PEAD-f-MI8 2	67	109,8	113,2	128,2	118	175	60
PEAD-f-MI8 3	320	110,6	113,3	127	117,7	156	54

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c: temperatura de cristalización; T_f: temperatura de fusión, ΔH_f: entalpía de fusión.

Autonucleación y recocidos sucesivos (SSA): en la figura 63 se muestran las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar SSA desde 127°C hasta 97°C, en el PEAD antes y después de ser funcionalizado con MI8 durante 320 minutos manteniendo fijas las demás condiciones experimentales (tabla 2), en las cuales se reflejó el fraccionamiento térmico generado en el polietileno funcionalizado.

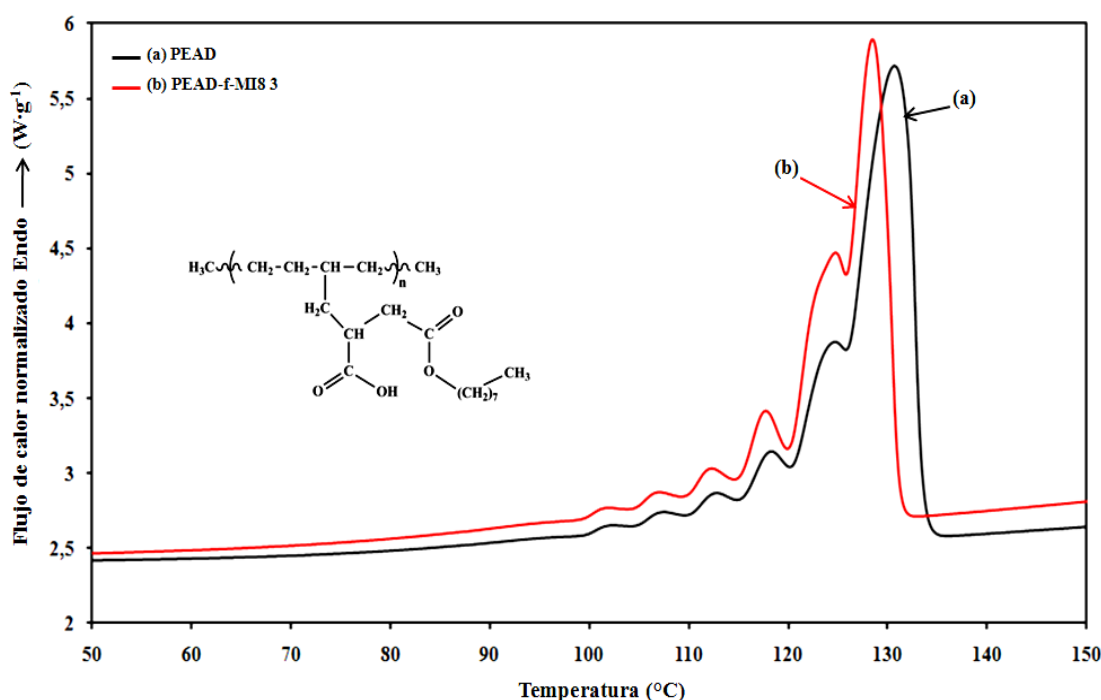


Figura 63. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8 con 4% de DBPH a 150°C durante 320 minutos (PEAD-f-MI8 3).

El calentamiento final en el DSC para el PEAD-f-MI8 3 generó una serie de endotermas que muestran un desplazamiento en la endoterma de mayor temperatura, que presenta el PEAD, hacia temperaturas más bajas y una disminución del 30% en el área de la misma. Se ha reportado (Müller y Arnal, 2005) que esta disminución en la endoterma de mayor temperatura guarda relación directa con el aumento en el área de las endotermas vecinas (las cuales representan poblaciones cristalinas de menor espesor lamelar), evidenciando una redistribución del área de la misma en las áreas de las endotermas más pequeñas, como se puede apreciar en la figura 64.

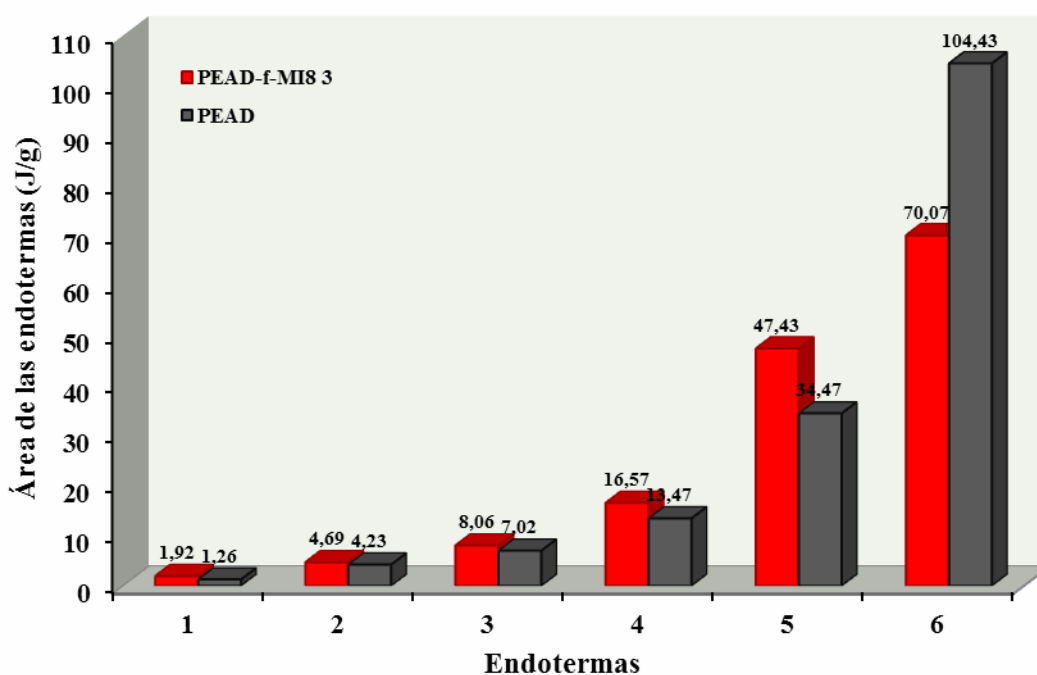


Figura 64. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar la técnica SSA en el PEAD antes y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/MI8 con 4% de DBPH a 150°C durante 320 minutos (PEAD-f-MI8 3).

De acuerdo con estos resultados, las secuencias cristalizables más largas se reducen debido a las interrupciones del injerto de MI8 incrementando el área de las poblaciones cristalizables más cortas. También es posible que la funcionalización este procediendo colateralmente también en los extremos de la cadena con una combinación de ambos mecanismos.

2.5. Polietileno de alta densidad funcionalizado en dos etapas con acrilamida y dietilmaleato

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: la figura 65 muestra el espectro FT-IR del polietileno de alta densidad antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con los monómeros polares acrilamida y dietilmaleato (PEAD-f-AAmDEM) empleando las condiciones experimentales presentadas en la tabla 3, manteniendo las proporciones de ambos monómeros con el PEAD 1:1. La aparición de nuevas bandas de absorción en el espectro FT-IR del PEAD, reflejó la presencia de los grupos funcionales provenientes de la AAm y del DEM indicando la inserción efectiva de ambos en la cadena del PEAD mediante las reacciones de funcionalización. En el espectro se apreció: una banda a 1740 cm^{-1} asignada a los estiramientos del enlace C=O de los grupos carbonilos presente en el DEM, una banda a 1662 cm^{-1} atribuida a los estiramientos del enlace C=O del grupo carbonilo de la amida, así como una doble banda a 3362 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} relacionadas con las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces N-H de la amina primaria y a 640 cm^{-1} asignada a la torsión fuera del plano de este enlace, estos últimos presentes en la AAm (tabla 29).

Tabla 29. Bandas de absorción características del PEAD-f-AAmDEM.

Frecuencia (cm^{-1})	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3362	N-H (NH_2)	Tensión asimétrica
3200	N-H (NH_2)	Tensión simétrica
2900-2800	C-H	Tensión asimétrica y simétrica
1740 (DEM)	C=O	Tensión
1662 (AAm)	C=O (RCONH_2)	Tensión
1465	C-H (CH_2 y CH_3)	Flexión tijera
1368	C-H (CH_2 y CH_3)	Flexión
724	C-H (CH_2)	Balaceo en el plano
640	N-H (NH_2)	Torsión fuera del plano

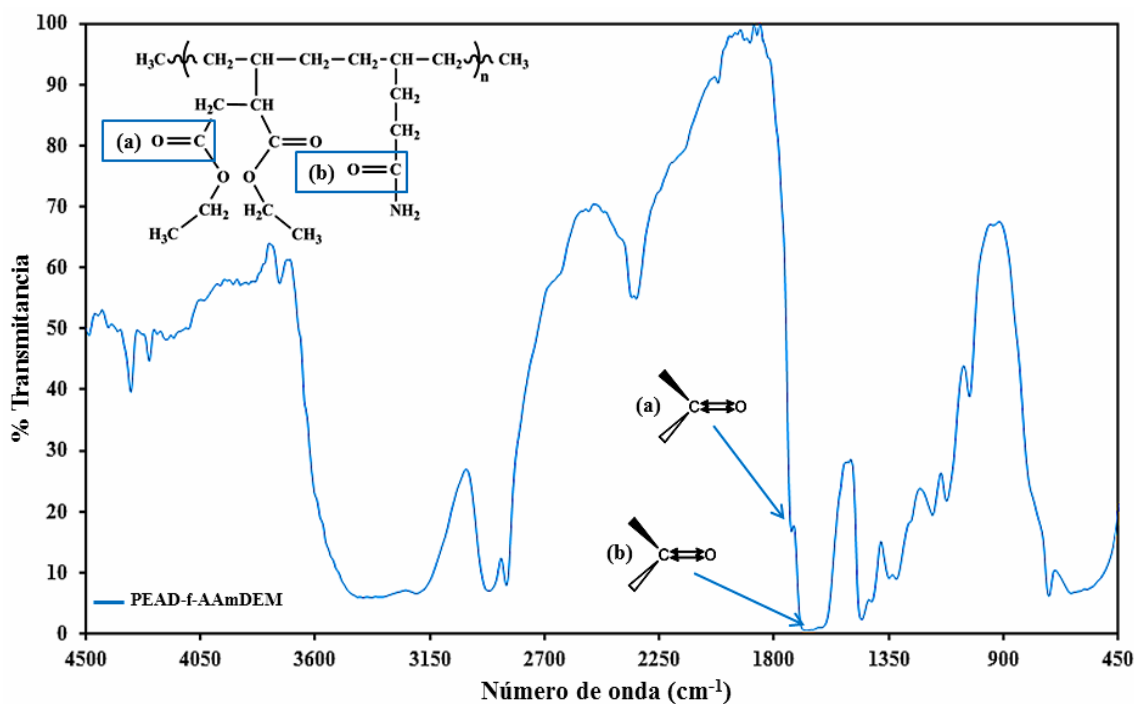


Figura 65. Espectro FT-IR del PEAD después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAmDEM).

Para la funcionalización en dos etapas del PEAD con AAm y DEM se propone el mecanismo de reacción presentado en la figura 66, el cual se inicia con la descomposición térmica del iniciador biperóxido DBPH a partir de la concentración inicial utilizada en la primera etapa, para producir radicales t-butoxi y alcoxi. Los radicales t-butoxi al ser muy reactivos promueven la abstracción de hidrógenos de los carbonos secundarios de la cadena del PEAD formando macroradicales químicamente activos capaces de crear sitios activos en el monómero. Seguidamente las unidades de AAm (o PAAm) se injertan en los sitios activos formado por el iniciador y abstraen, hidrógenos ubicados en los carbonos secundarios de otra macromolécula del polietileno (o incluso puede ser de la misma macromolécula). En esta primera etapa se considera la posibilidad de que se formen oligómeros de acrilamida y que estos se unan preferencialmente al PEAD en los extremos de las cadenas según el mecanismo de reacción de la figura 26.

En una segunda etapa, la adición de más iniciador genera nuevamente radicales que originan macroradicales de PEAD nuevos. Considerando que la mayoría de las

cadena se encontrarían funcionalizadas con unidades de AAm, la funcionalización con DEM procedería en los carbonos secundarios vecinos.

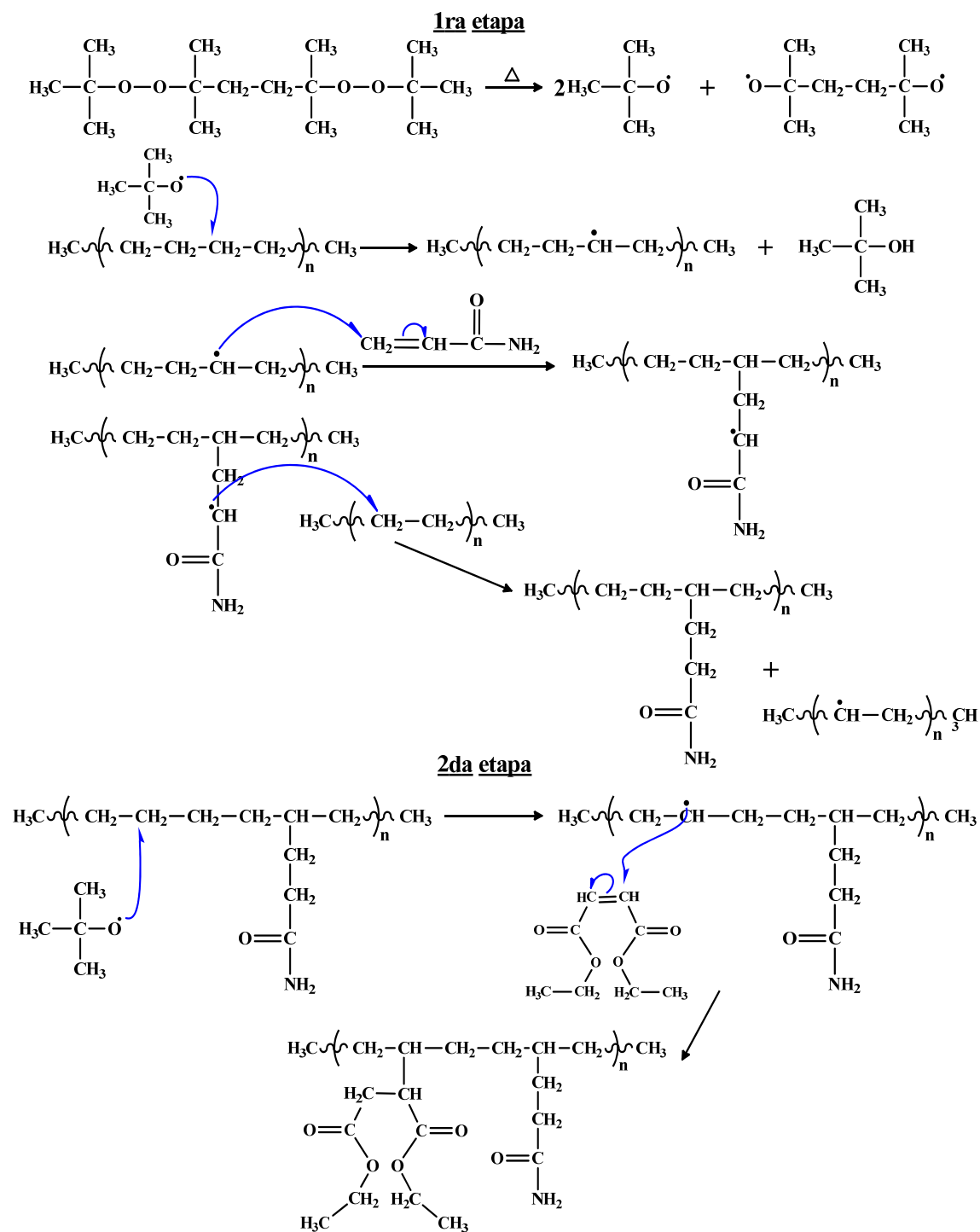


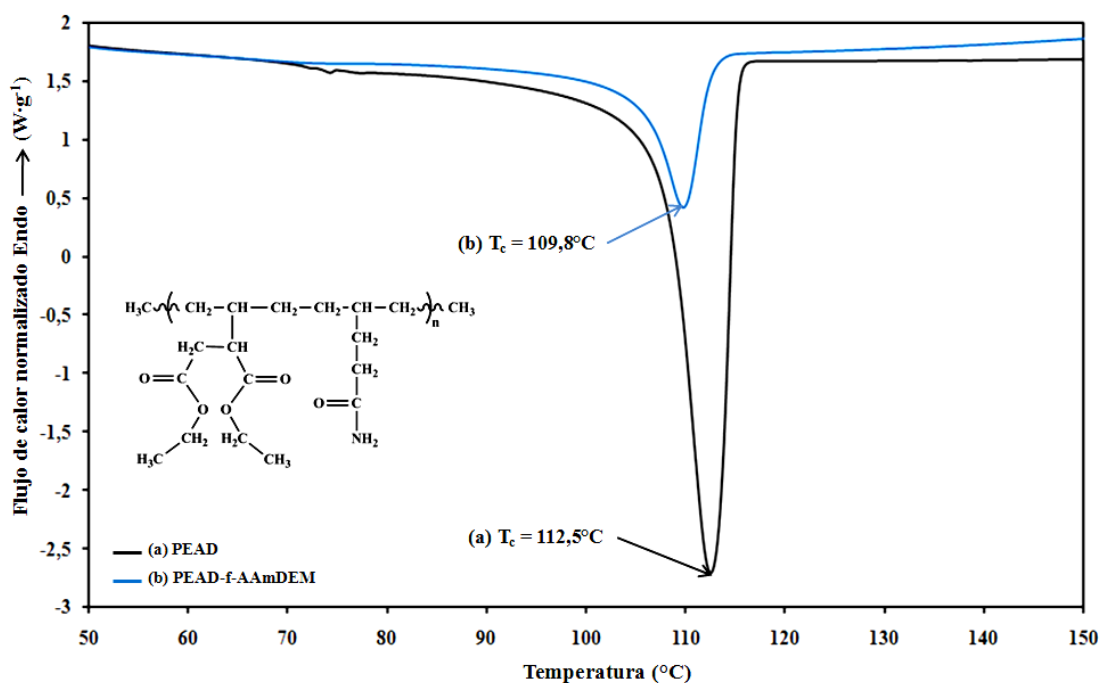
Figura 66. Mecanismo propuesto para la funcionalización en dos etapas del PEAD con la AAm y el DEM.

El análisis del área de la bandas centradas en 1740 cm^{-1} asignada a los estiramientos del enlace C=O de los grupos carbonilos presente en el DEM, 1662 cm^{-1} asignada a los estiramientos del grupo carbonilo de la amida injertada y la banda a 724 cm^{-1} tomada como patrón interno relacionada con los balanceos de los grupos metilos en el PEAD, permitió determinar, a partir de la ecuación 2 que el PEAD-f-AAmDEM tiene un grado de funcionalización de 9,81% en mol.

Como se discutió anteriormente, se ha reportado que la presencia de los oligómeros de acrilamida injertados en las cadenas del polietileno son los responsables del aumento en la intensidad de las bandas en 3362, 3200, 1662 y 640 cm^{-1} relacionadas a las vibraciones de los grupos funcionales de la amida en el espectro FT-IR (Kidal *et al.*, 1992), por lo que el GF de 9,81% mol es un estimado obtenido del I_c definido en la ecuación 2.

Calorimetría diferencial de barrido: las figuras 67 y 68 muestran las exotermas de cristalización y las endotermas de fusión del PEAD original y del PEAD-f-AAmDEM, en las cuales se aprecia una significativa reducción de 6°C en la T_f del PEAD funcionalizado con respecto al PEAD original, lo cual indicó que las unidades injertadas de DEM y de AAm generaron una disminución apreciable en el tamaño de las secuencias cristalizables que funden. Por su parte, la disminución alcanzada en la entalpía de fusión, evidenciada con la disminución del área de la endoterma indicó el aumento en la cantidad de zonas amorfas. Esta gran variación en la cristalinidad (de 64% a 20%) se asocia con el crecimiento de oligómeros de AAm que posteriormente se injertan en la cadena del PEAD como se propone en la estructura final del PEAD-f-AAmDEM (figura 66).

En las exotermas se observa una variación de 2°C por debajo de la T_c que presenta el PEAD, que indica que las interrupciones en el PEAD provocadas por los monómeros funcionalizados dificultan el ordenamiento regular de los carbonos secundarios en la cadena del PEAD, lo cual retrasa la temperatura a la cual cristalizan. Las propiedades térmicas del PEAD-f-AAmDEM se presentan en la tabla 30.



Fi

Figura 67. Barridos de enfriamiento en el DSC ($10^\circ C/min$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a $150^\circ C$ durante 67 minutos (PEAD-f-AAmDEM).

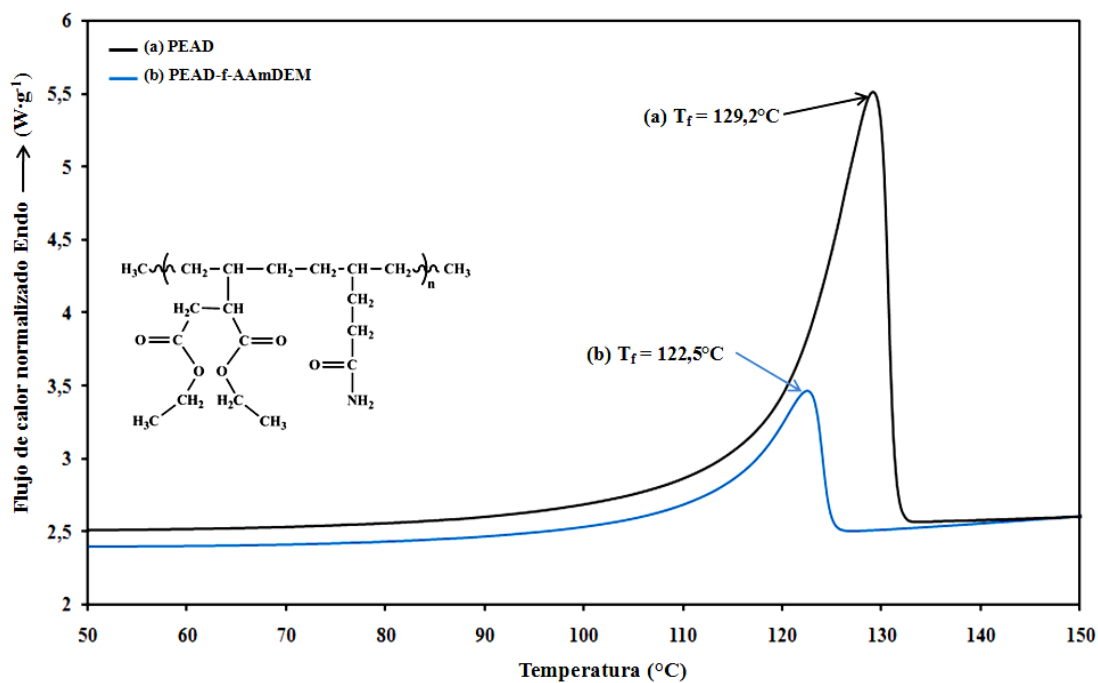


Figura 68. Barridos de calentamiento en el DSC ($10^\circ C/min$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a $150^\circ C$ durante 67 minutos (PEAD-f-AAmDEM).

Tabla 30. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 minutos.

	T_c (°C)	T_c onset (°C)	ΔH_c (J·g ⁻¹)	T_f (°C)	T_f onset (°C)	ΔH_f (J·g ⁻¹)	% C
PEAD	112,5	117,5	-182	129,2	119,3	182	64
PEAD-f-AAmDEM	109,8	112,6	-58	122,5	113,6	58	20

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c : temperatura de cristalización; T_f : temperatura de fusión, ΔH_c : entalpía de cristalización, ΔH_f : entalpía de fusión

Autonucleación y recocidos sucesivos (SSA): en la figura 69 se muestran las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar SSA desde 127°C hasta 97°C, en el PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM (tabla 3), en las cuales se reflejó el fraccionamiento térmico logrado por el efecto de 7 autonucleaciones y recocidos en el PEAD. En este calentamiento final se aprecia que después de la funcionalización con ambos monómeros, el PEAD sufre un importante cambio en la distribución lamelar y que la fracción de las secuencias cristalizables más largas se ha perdido completamente, aumentado las fracciones vecinas, las cuales representan fracciones más cortas formadas por los defectos introducidos por la AAm y el DEM.

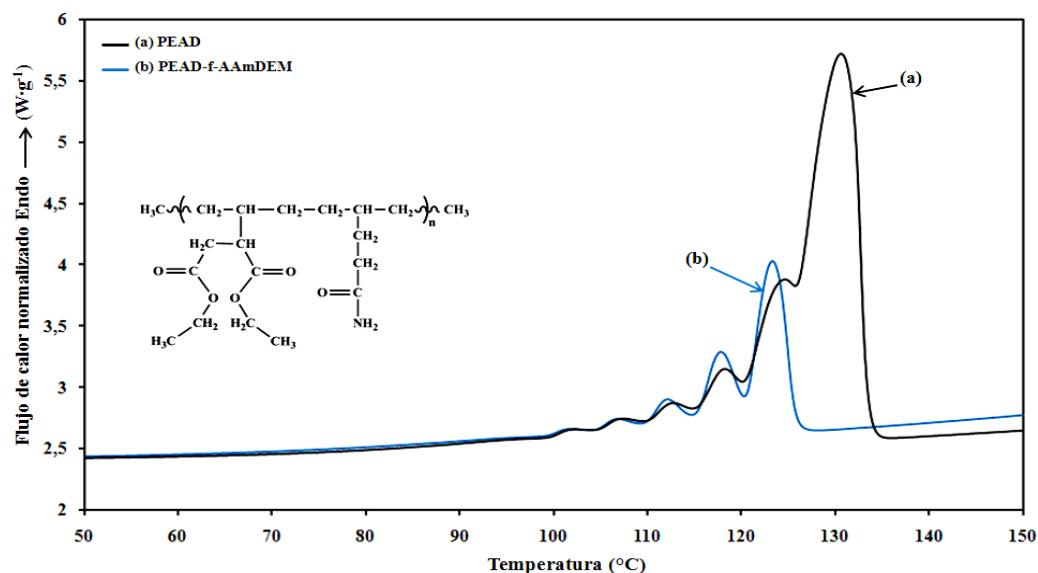


Figura 69. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAmDEM).

Resultados análogos han sido reportados en trabajos previos sobre la funcionalización del PEAD con DEM (Rojas de Gáscue *et al.*, 2002; Rojas de Gáscue *et al.*, 2005) y en otros polímeros modificados (Müller y Arnal, 2005).

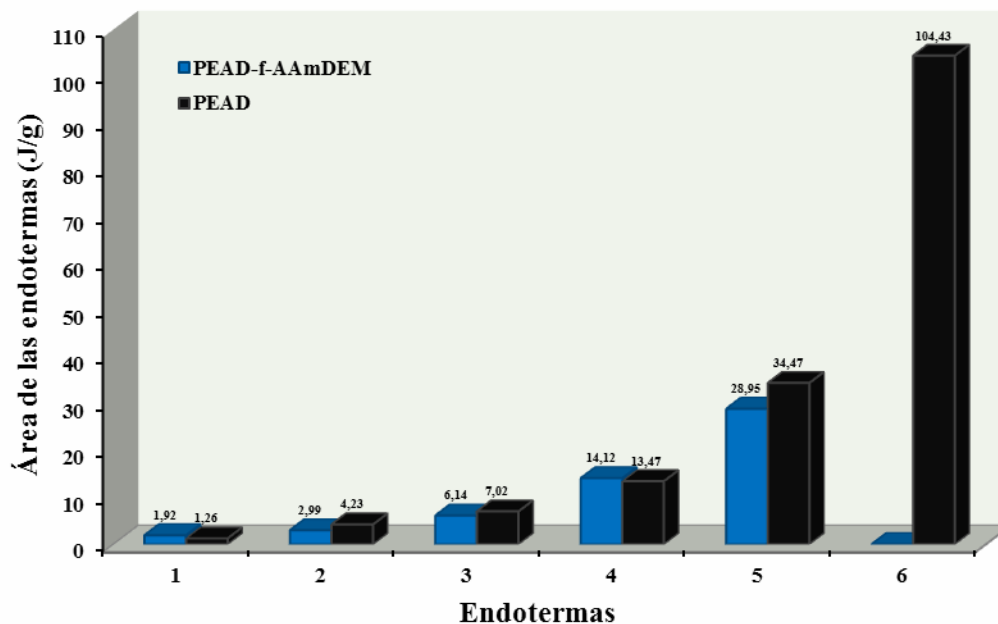


Figura 70. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar la técnica SSA en el PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AAmDEM).

Estos resultados indican que al añadir el DEM en una segunda etapa crea una mayor cantidad de interrupciones en las cadenas ocasionando la pérdida de la endoterma de mayor temperatura.

2.6. Polietileno de alta densidad funcionalizado en dos etapas con monoitaconato de octilo y dietilmaleato

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier: el espectro FT-IR del PEAD antes y después de funcionalizarlo en dos etapas con MI8 y DEM (figura 71), empleando las condiciones mostradas en la tabla 3. Se evidenció el injerto de ambos monómeros en el PEAD con la aparición de nuevas bandas de absorción con respecto al PEAD sin funcionalizar, indicando que bajo estas condiciones la funcionalización fue efectiva. Se apreciaron tres bandas en la zona de carbonilos a 1705 cm^{-1} asignada a los

estiramientos del grupo carbonilo del ácido carboxílico y a 1740 cm^{-1} relacionada con los estiramientos del grupo carbonilo del éster, grupos presentes en la estructura del MI8 (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005), también se apreció una banda a 1770 cm^{-1} correspondiente a los estiramientos del grupo carbonilo del monómero DEM. El menor grado de funcionalización obtenido para el PEAD-f-MI8DEM (2,21% mol), fue debido posiblemente a factores de impedimento estérico relacionados con el MI8 como se discutió anteriormente (figura 55). En la tabla 31 se resumen las asignaciones de las bandas de absorción de este PEAD-f-MI8DEM.

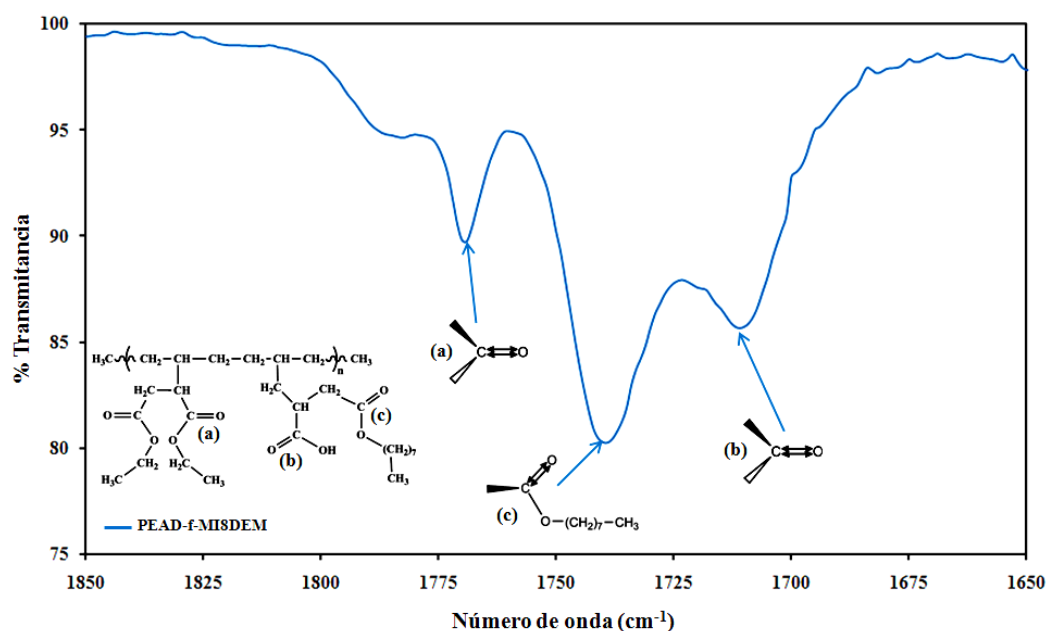


Figura 71. Detalle del espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8DEM).

Tabla 31. Bandas de absorción características del PEAD-f-MI8DEM.

Frecuencia (cm^{-1})	Tipo de enlace	Tipo de vibración
2900-2800	C-H	Tensión asimétrica y simétrica
1770 (DEM)	C=O	Tensión
1740 (éster); 1705 (ácido) (MI8)	C=O	Tensión
1368	C-H (CH_2 y CH_3)	Flexión
724	C-H (CH_2)	Balaceo en el plano

La figura 72 representa el mecanismo de la funcionalización en dos etapas del PEAD con MI8 y DEM, en el cual se proponen reacciones análogas a las anteriormente discutidas para la funcionalización en dos etapas con AAm y DEM.

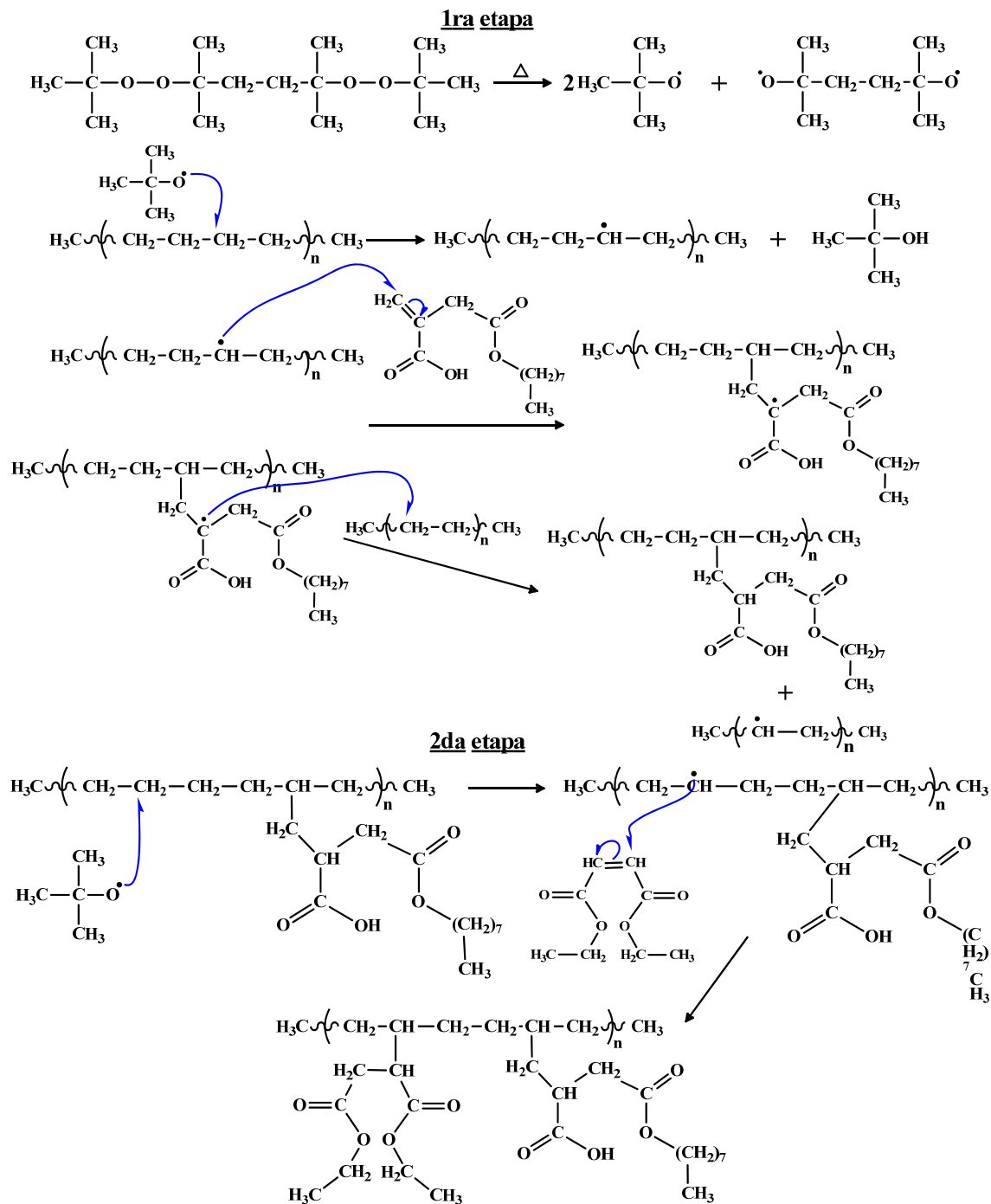


Figura 72. Mecanismo propuesto para la funcionalización en dos etapas del PEAD con el MI8 y DEM.

Calorimetría diferencial de barrido: las exoterma de cristalización del PEAD funcionalizado con MI8 y DEM (figura 73) bajo las condiciones descritas en la tabla 3, reflejaron una disminución de 3°C en T_c con respecto al PEAD original (tabla 2) y de 6°C en la temperatura de inicio de transición *onset*. Mientras que la endoterma de fusión del PEAD-f-MI8DEM (figura 74), mostró un desplazamiento de 3°C en T_f a temperaturas más bajas que las presenta el PEAD original, así como una reducción del grado de cristalinidad del 10% de acuerdo con su ΔH_f .

De acuerdo con lo discutido anteriormente en el caso del PEAD funcionalizado con MI8, en la primera etapa no se generaron suficientes interrupciones en las secuencias etilénicas más largas cuando se funcionalizó con el MI8, no obstante, cuando se agregó el DEM este logró injertarse en las cadenas del PEAD, aunque posiblemente el impedimento estérico producido por el MI8 ya injertado no permitió una mayor funcionalización con este monómero como se refleja en las propiedades térmicas del PEAD funcionalizado (tabla 32).

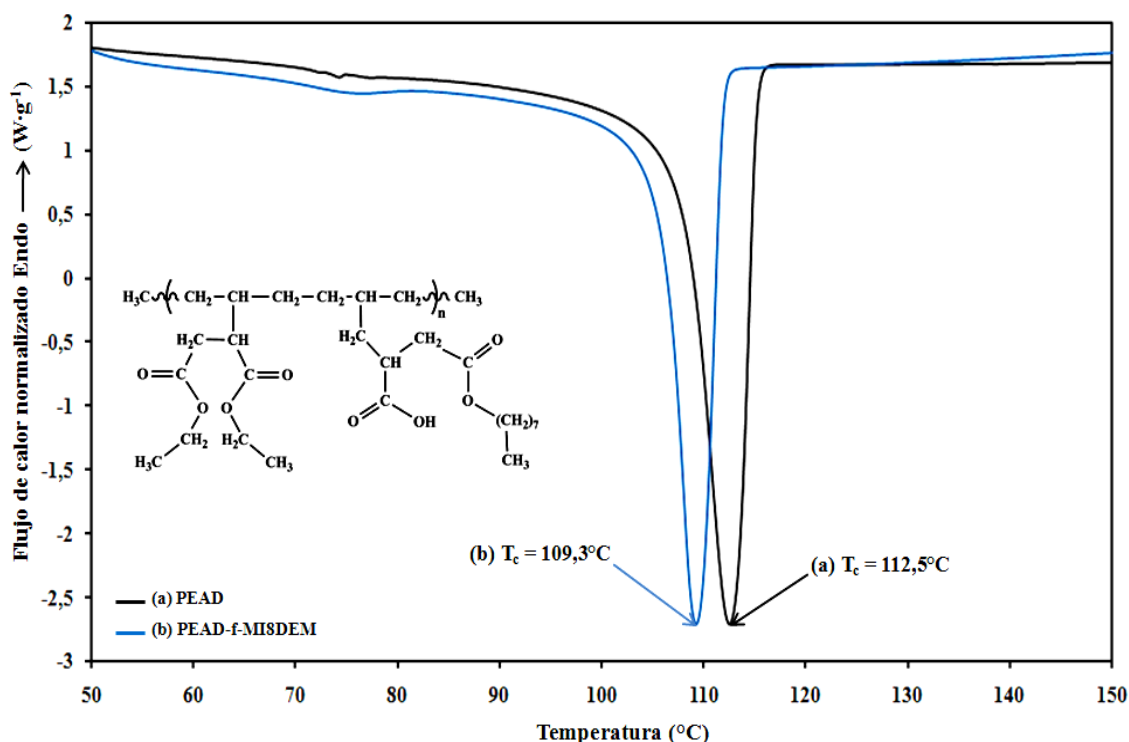


Figura 73. Barridos de enfriamiento en el DSC ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8DEM).

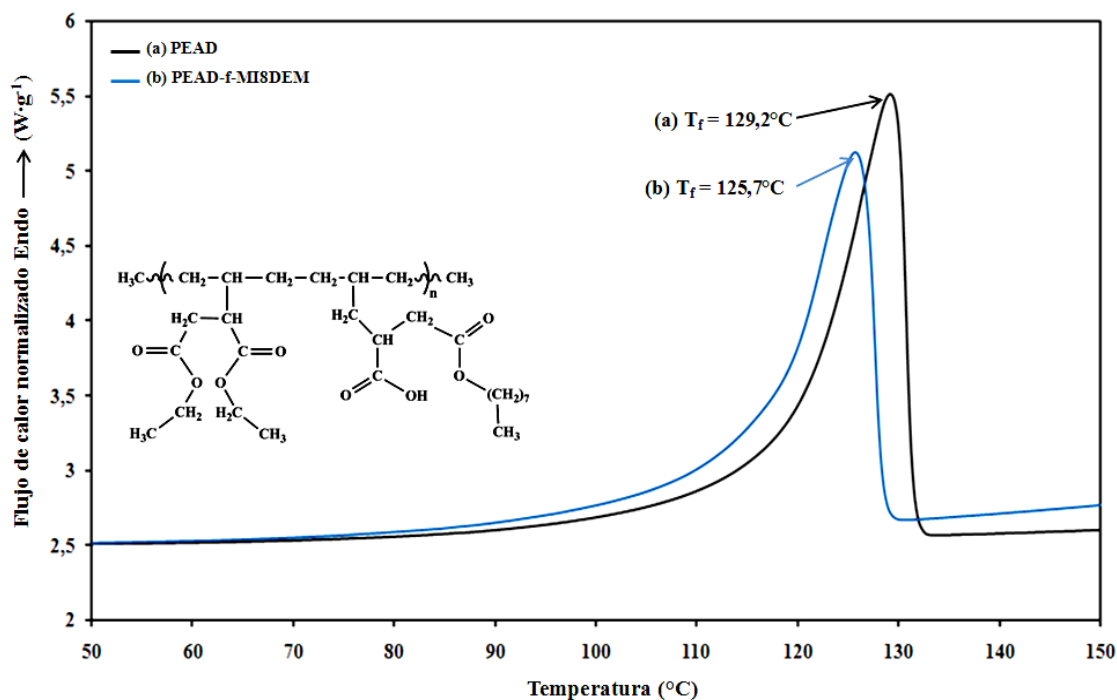


Figura 74. Barridos de calentamiento en el DSC ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8DEM).

Tabla 32. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos.

	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_c onset ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_f onset ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	% C
PEAD	112,5	117,5	-182	129,2	119,3	182	64
PEAD-f-MI8DEM	109,3	111,9	-157	125,7	116,2	157	54

%C: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, T_c : temperatura de cristalización; T_f : temperatura de fusión, ΔH_c : entalpía de cristalización, ΔH_f : entalpía de fusión

Autonucleación y recocidos sucesivos (SSA): la figura 75 muestra las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar SSA al PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM (tabla 3). El fraccionamiento térmico en el PEAD reflejó que después de la funcionalización con ambos monómeros, la fracción más lineal en el PEAD disminuyó considerablemente, mientras que el área de las fracciones vecinas aumentó como resultado de la inserción de la MI8 y el DEM. Pero a diferencia de la funcionalización en dos etapas con AAm la temperatura pico de la

endoterma más alta ($T_{f(1)}=130,7^{\circ}\text{C}$) se desplazó a menor temperatura ($T_{f(2)}=127,4^{\circ}\text{C}$) generando una nueva población.

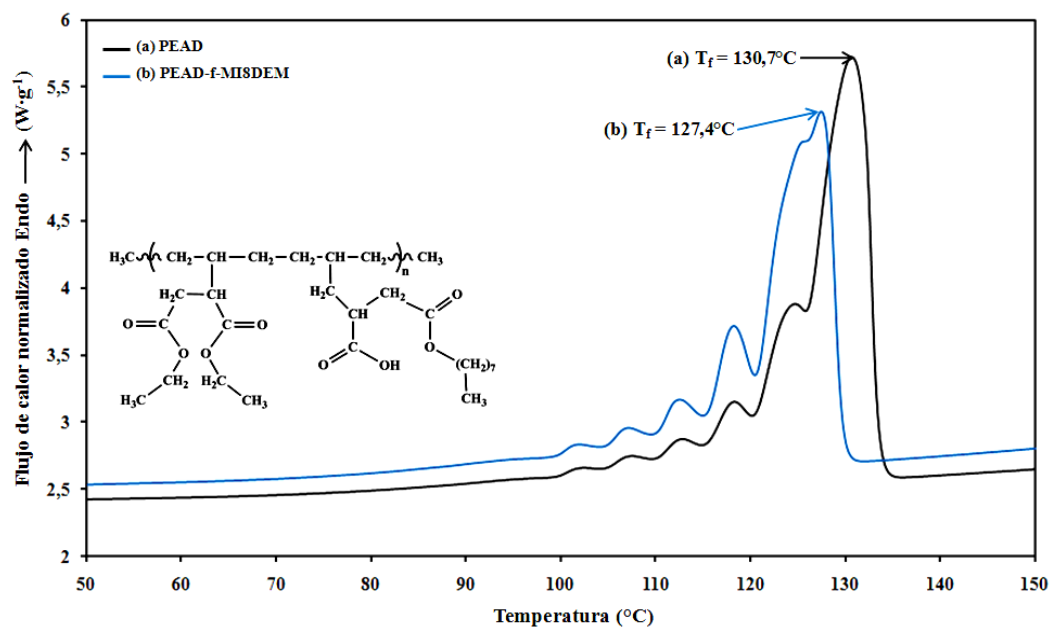


Figura 75. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8DEM).

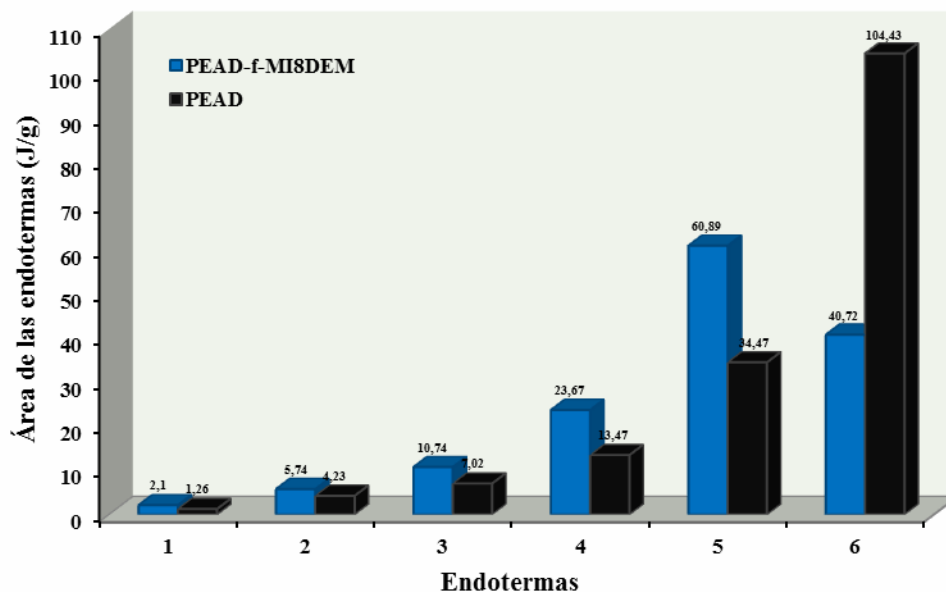


Figura 76. Áreas correspondientes a las endotermas de fusión obtenidas después de aplicar la técnica SSA en el PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con MI8 y DEM a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-MI8DEM).

Trabajos previos (Carrasquero *et al.*, 2003) han reportado la cristalización que puede ocurrir en la cadenas del monoitaconato de octilo cuando este polimeriza.

2.7. Caracterización morfológica de los polietilenos mediante microscopía electrónica de barrido

La figura 77 muestra las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido. En ellas se aprecian agregados lamelares característicos de la estructura lamelar encontrada en el PEAD. El estudio morfológico arrojó resultados que permitieron comparar la influencia de la funcionalización en las propiedades cristalinas finales de los nuevos polietilenos, no obstante los espesores lamelares obtenidos por MEB están sobreestimados respecto a lo que ha sido extensivamente reportado (~18 nm) para el PE (Bower, 2002).

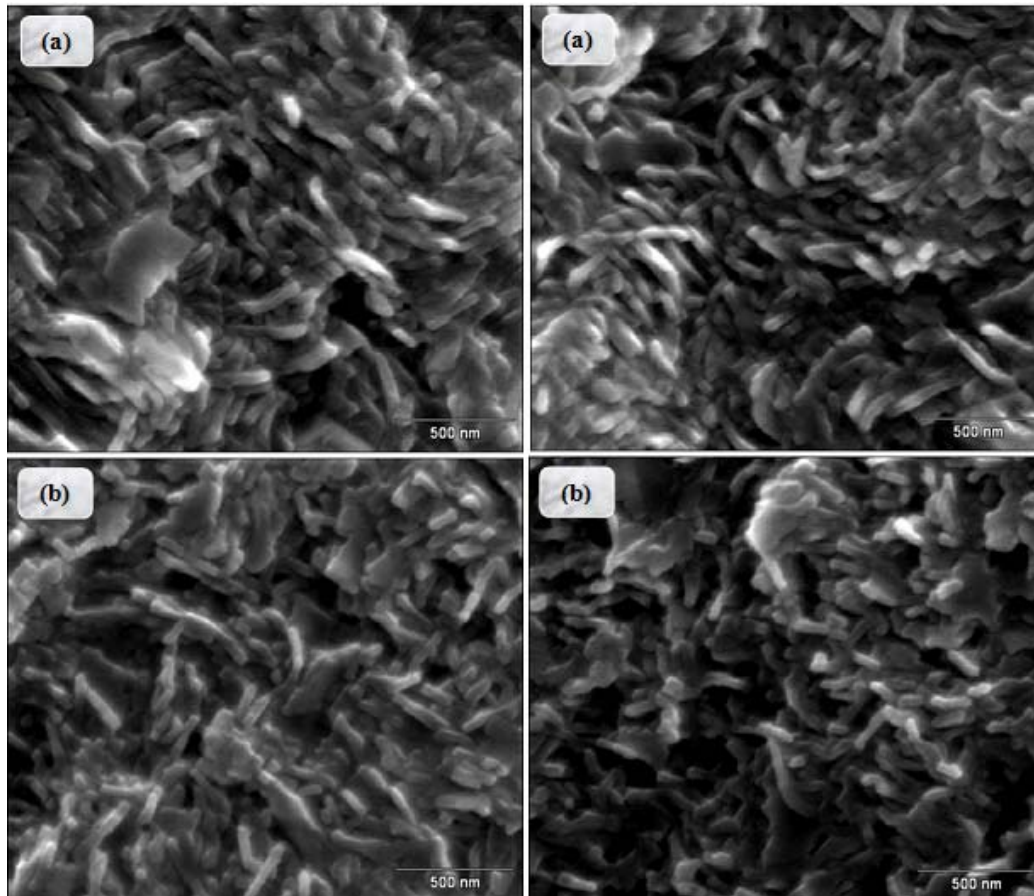


Figura 77. Micrografías MEB del PEAD (a) antes y (b) después de funcionalizarlo con AAm.

La sobreestimación viene originada por la baja resolución del MEB, que no permite observar lamelas aisladas, como en el MET (Figura 78), sino agregados lamelares (llamados “stacks”), pero donde no se diferencia una lamela de otra (figura 79).

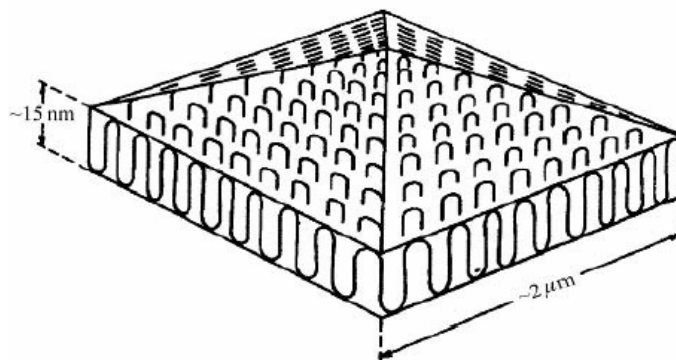


Figura 78. Representación esquemática de los espesores lamelares obtenidos por MET.

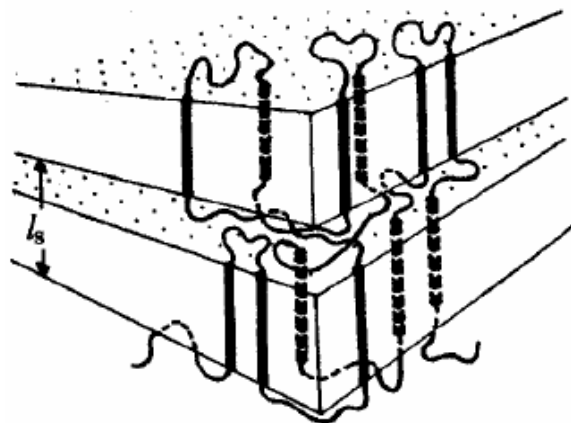


Figura 79. Representación esquemática de los agregados lamelares obtenidos por MEB.

A partir de las medidas de los negativos se obtuvo el espesor de estos agregados cristalinos (figura 78). Para el PEAD original se midieron espesores entre 35 y 75 nm. En el funcionalizado con AAm los espesores redujeron su rango hasta los 65 nm desapareciendo las poblaciones cristalinas que generaban espesores de 75 nm en el PEAD original. Además la frecuencia de las poblaciones de 55 nm se redujo de un 80% en el PEAD a un 40% en el funcionalizado. Estos resultados parecen complementar las tendencias reportadas por SSA, ya que simultáneamente aumentó la cantidad de los agregados de 45 nm en el PEAD a 60% en el funcionalizado.

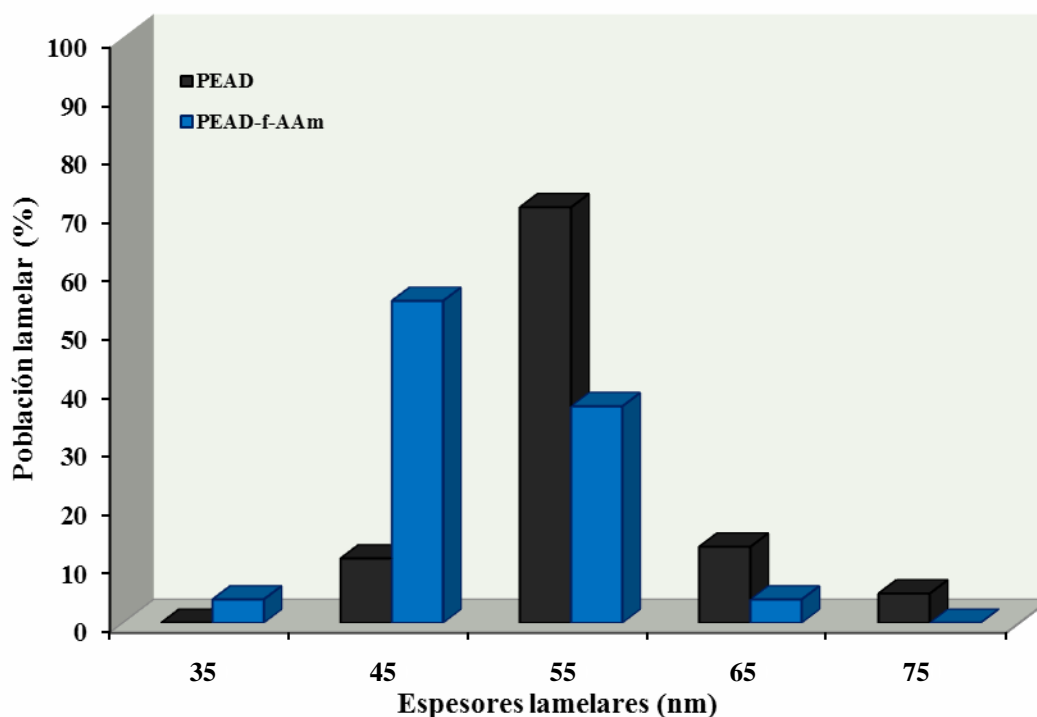


Figura 80. Espesores lamelares (nm) del PEAD (negro) antes y (azul) después de funcionalizarlo con AAm.

2.8. Evaluación de la potencial adhesión de los polietilenos funcionalizados

En las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido de la figura 81, se puede apreciar una deformación plástica localizada en forma de fibrillas que se observan en la interfase PE-Al (al añadir el PEAD funcionalizado), al ser separado del papel aluminio, las cuales no se registraron entre el PEAD original y el aluminio.

De acuerdo con esto, la potencial mejora en la adhesión del PEAD con el aluminio está relacionada con la introducción de los grupos polares provenientes del monómero (AAm), los cuales son capaces de participar en las interacciones dipolo-dipolo o por enlaces de hidrógenos con los grupos presentes en la superficie del aluminio (figura 82): el grupo carbonilo de la AAm puede formar interacciones débiles de tipo dipolo-dipolo con el Al, e interacciones de tipo puente de hidrógeno con el enlace $-Al-OH$ presente en el papel aluminio como resultado de los tratamientos químicos superficiales en su manufacturación (Hjertberg y Lakso, 1989).

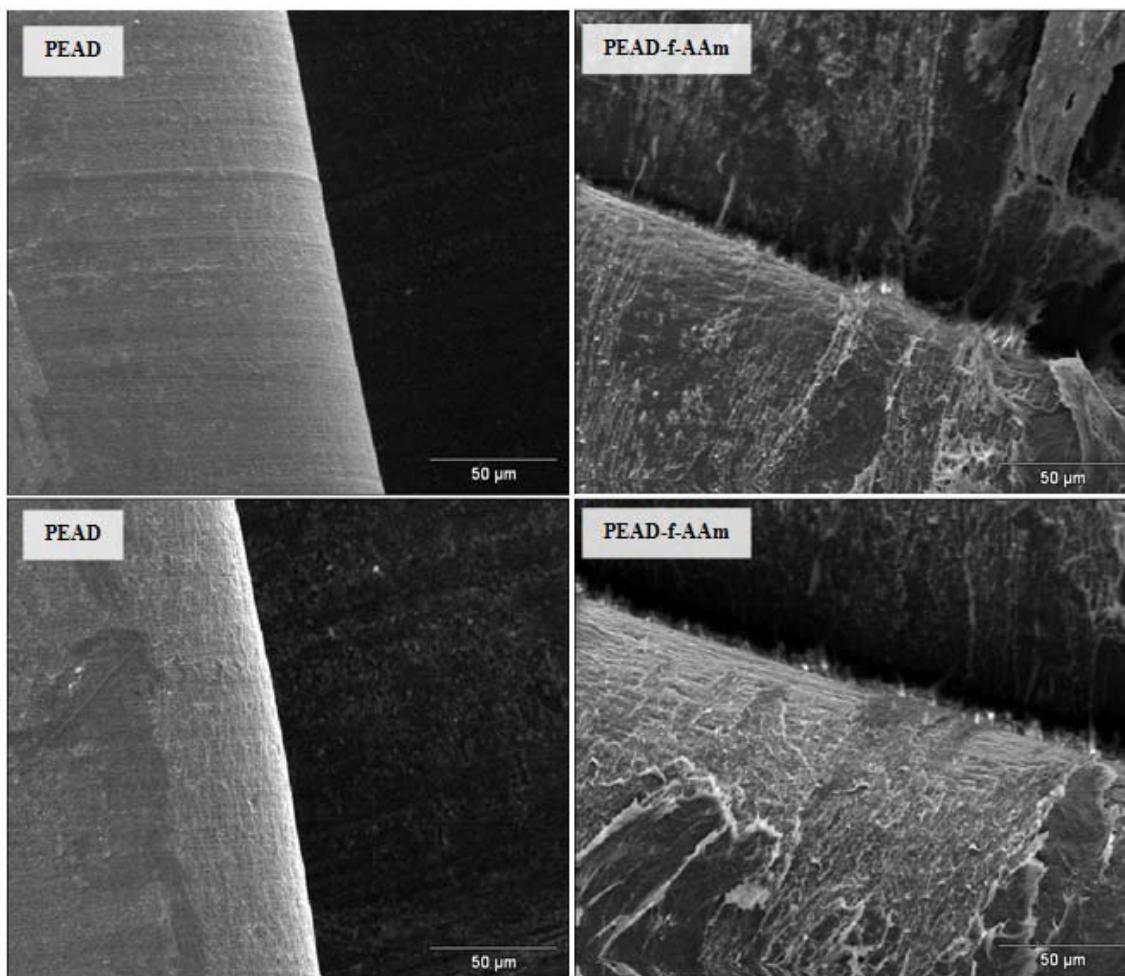


Figura 81. Micrografías MEB mostrando la deformación dúctil en el PEAD por efecto de la adhesión con aluminio.

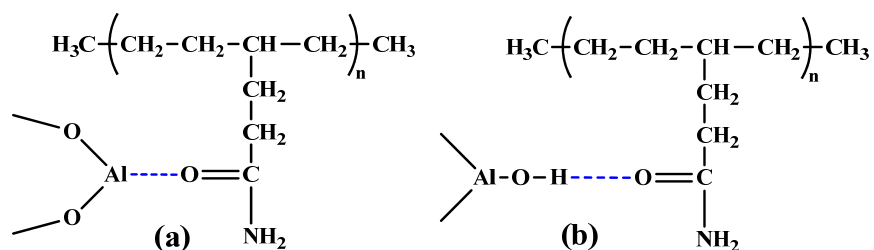


Figura 82. Posibles interacciones de tipo (a) dipolo-dipolo y (b) puente de hidrógeno entre el PEAD funcionalizado con AAm y el aluminio.

CONCLUSIONES

La funcionalización del PEAD con AAm a diferentes tiempos de reacción y concentraciones de iniciador arrojó resultados análogos. No obstante, variaciones en la concentración de monómero revelaron que esta es la variable más determinante en la funcionalización con este monómero.

La funcionalización del PEAD con el monómero AI generó productos con bajos grados de injerto, mientras que la funcionalización con su derivado monoitaconato MI8 fue potencialmente más efectiva y eficiente.

El estudio de la morfología reveló las características semicristalinas propias del PEAD, evidenciando cambios en la morfología del PEAD después de ser funcionalizado con AAm.

Las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo fueron útiles en el estudio de los PEAD funcionalizados, siendo la técnica SSA especialmente útil para dilucidar las condiciones óptimas de funcionalización.

La funcionalización en dos etapas incorporando DEM después de la AAm o el MI8 fue potencialmente la más efectiva de acuerdo con los resultados obtenidos por DSC y SSA.

En resumen los análisis realizados indican que la funcionalización mejoró la capacidad del PEAD para interactuar con materiales ligeramente polares, característica deseable en el área de implantes.

RECOMENDACIONES

El mecanismo de reacción de la funcionalización con acrilamida, ácido itacónico y monoitaconato de octilo, podría ser dilucidado mejor, mediante la implementación de otros análisis instrumentales (como RMN-¹³C, RMN-¹H, etc.), en futuras investigaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Aglietto, M.; Bertani, R.; Ruggeri, G.; Fiordiponti, P. y Segre, A. 1989. Functionalization of polyolefins; Structure of functional groups in polyethylene reacted with ethyl diazoacetate. *Macromolecules* 22: 1492–1493.
- Aglietto, M.; Bertani, R.; Ruggeri, G. y Cardelli, F. 1992. Radical bulk functionalization of polyethylenes with ester groups. *Macromolecules Chemistry* 193: 179–186.
- Amornsakchai, T. 2008. Grafting of Acrylamide and Acrylic Acid onto Polyethylene Fiber for Improved Adhesion to Epoxy Resin. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 27 (7): 671–682.
- Arnal, M.; Balsamo, V.; Ronca, G.; Sánchez, A.; Müller A.; Cañizales, E. y Urbina De Navarro, C. 2000. Applications of successive self-nucleation and annealing (SSA) to polymer characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 59: 451–470.
- Arnal, M.; Sánchez, J. y Müller, A. 2001. Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique. *Polymer* 42: 6877–6890.
- Bhattacharya, A. y Misra, B. 2004. Grafting: a versatile means to modify polymers, techniques, factors and applications. *Progress in Polymer Science* 29: 767–814.
- Brandrup, J.; Immergut, E. y Grulke, E. (1999). *The polymer handbook*. Cuarta edición. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Bremner, T. y Rudin, A. 1990. Modification of high density polyethylene by reaction with dicumyl peroxide. *Plastics and Rubber Processing and Applications* 13: 61–66.
- Bower, D. 2002. *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press. New York.
- Ciardelli, F.; Aglietto, M.; Ruggeri, G.; Bertani, R.; Benedetti, E.; D'Alessio, A. y Vergamini, P. 1991. Functionalization of polyolefins and their molecular interactions in blends with polar polymers. *Journal of the Serbian Chemical Society* 56: 191–204.
- Carrasquero, F.; Martínez de Ilarduya, A.; Cárdenas, M.; Carrillo, M.; Arnal, M.; Laredo, E.; Torres, C.; Méndez, B. y Müller, A.J. 2003. New comb-like poly(n-alkyl itaconate)s with crystalizable side chains. *Polymer* 44: 4969–4979.
- Chanda, M. 2006. *Introduction to polymer science and chemistry*. Taylor and Francis Group, LLC. New York.

- Chung, T. 2002. *Functionalization of polyolefins*. Academic Press. Pennsylvania.
- Del Grosso, M. 2006. *Efecto de la irradiación iónica en el polietileno de las prótesis articulares de cadera*. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales. Universidad Nacional de General San Martín. Argentina.
- Fatou, J. y Rojas de Gáscue, B. 2000. Melting of functionalized polyethylenes with diethylmaleate. *Polymer Bulletin* 44: 285–292.
- Fillon, B.; Wittmann, J.; Lotz, B. y Thierry, A. 1993. Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α phase) investigated by differential scanning calorimetry. *Journal of Polymer Science: B Polymer Physics* 31: 1383–1393.
- Hiemenz, P. 1984. *Polymer chemistry: the basic concepts*. Marcel Dekker. New York.
- Hjertberg, T. y Lakso, J. 1989. Functional group efficiency in adhesion between polyethylene and aluminum. *Journal of Applied Polymer Science* 37: 1287–1297.
- Kidal, K.; Olafsen, K. y Stori, A. 1992. Peroxide-initiated grafting of acrylamide onto polyethylene surfaces. *Journal of Applied Polymer Science* 44: 1893–1898.
- Krivoguz, M.; Pesetskii S. y Pleskachevskii, M. 2004. Functionalization of polyethylene by grafting with neutralized itaconic acid and the properties of its blends with polyamide-6. *Vysokomolekulârnye Soedineniâ* 46 (7): 1146–1157.
- López-Manchado, M.; Yazdani-Pedram, M.; Retuert, J. y Quijada, R. 2003. Effect of monomethyl itaconate-grafted HDPE and EPR on the compatibility and properties of HDPE–EPR blends. *Journal of Applied Polymer Science* 89 (8): 2239–2248.
- Marco, C. y Blancas, C. 2003. Análisis de la degradación en disolución del polipropileno isotáctico en presencia de 2,5-dimetil 2,5-diterbutilperixihexano. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 4: 1–3.
- Madruga, E. 1995. ¿Qué es un polímero?. *Revista de Plásticos Modernos* 466: 319–324.
- Márquez, L.; Rivero, I. y Müller, A. J. 1999. Application of the SSA calorimetric technique to characterize LLDPE grafted with diethyl maleate. *Macromolecular Chemistry and Physics* 200: 330–7.
- Martinelli, M.; Froimowicz, P.; Calderon, M. y Strumia, M. 2003. Materiales poliméricos funcionalizados. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 4 (4): 30–47.
- Moncada, E.; Quijada, R.; Lieberwirth, I. y Yazdani-Pedram, M. 2006. Use of pp grafted with itaconic acid as a new compatibilizer for PP/clay nanocomposites.

Macromolecular Chemistry and Physics 207: 1376–1386.

Müller, A. J. y Arnal, M. 2005. Thermal fractionation of polymers. *Progress in Polymer Science* 30: 559–603.

Nicholson, J. 2006. *The chemistry of polymers*. Tercera edición. RSC Publishing. Cambridge.

Paulos, J. 1998. Reemplazos articulares. *Universidad Pontificia Católica de Chile. Boletín Escuela de Medicina* 27: 131–134.

Peacock, A. 2000. *Handbook of polyethylene: structures, properties and applications*. Marcel Dekker. New York.

Pesetskii, S.; Jurkowski, B.; Krivoguz, Y. y Kelar, K. 2000. Free radical grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion: effect of initiator solubility. *Polymer* 42: 469–475.

Prin, J.; Rojas de Gáscue, B.; Hernández, G.; Reyes, Y.; López-Carrasquero, F.; López, J. y Puig, C. 2007. Caracterización por MET y DSC del polietileno funcionalizado con: dietiléster del ácido maléico y deciléster del ácido itacónico. *Acta Microscópica* 16 (1–2): 219–220.

Prin, J.; Rojas de Gáscue, B.; Hernández, G.; Reyes, Y. y Puig, C. 2004. Análisis morfológico por microscopía electrónica de transmisión del efecto de los tratamientos térmicos aplicados en el calorímetro diferencial de barrido al PEAD antes y después de ser funcionalizado. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 24 (1): 3–11.

Phunkum, J. 2005. *A study to improve adhesion between surface grafted polyethylene and Epoxy Resin*. Tesis para optar al título de maestro en ciencia y tecnología de polímeros. Facultad de estudios superiores. Universidad de Mahidol. Mahidol.

Rocha, C. 1995. Características intrínsecas de los polímeros. *Revista de Plásticos Modernos* 470: 123–131.

Rojas de Gáscue, B.; Fatou, J.; Martinez, C. y Laguna, O. 1997. The characterization of high-density polyethylenes functionalized with diethylmaleate: correlation between FT-IR and ^{13}C NMR data. *European Polymer Journal* 33 (5): 725–728.

Rojas de Gáscue, B.; Guerra, D.; López, J. y Prin, J. 2001. Influence of temperature and initiator type on the functionalization of High Density and Linear Low Density Polyethylenes. *SPE- ANTEC* 3: 3595–3599.

Rojas de Gáscue, B.; Méndez, B.; Manosalva, J.; López, J.; Ruiz Santa Quiteria, V. y Müller, A. 2002. Experimental analysis of the grafting products of diethyl maleate onto linear and branched polyethylenes. *Polymer* 43: 2151–2159

Rojas de Gáscue, B.; López, J.; Prin, J.; Hernández, G.; Reyes, Y.; Marcano, L.; Carrasquero, F.; Puig, C. y Müller, A. 2005. Síntesis y caracterización de agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos y diferentes monómeros polares. *Interciencia* 30 (7): 388–394.

Sánchez, J. 2007. *Estudio comparativo de dos tipos de cotilos troncocónicos roscados*. Tesis doctoral para optar al título de Doctor en Medicina y Cirugía. Departamento de Ciencias Clínicas. Facultad de Medicina. Universidad de Barcelona. Barcelona.

Spencer, M.; Parent, J. y Whitney, R. 2003. Composition distribution in poly(ethylene-graft-vinyltrimethoxysilane). *Polymer* 44: 2015–2023.

Tenía, R.; Rojas de Gáscue, B.; Yañez, J.; Prin, J.; Hernández, G. y Müller, A. 2009. Estudio de las propiedades térmicas utilizando SSA de una poliolefina funcionalizada con acrilamida como agente compatibilizante. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* S2 (1): 153 – 154.

Urbina de Navarro, C. 2008. Métodos químicos y físicos de preparación para observar polímeros mediante MET o MEB. XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis.

Ward, I. y Sweeney, J. 2004. *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. Segunda edición. John Wiley & Sons, Ltd. New York.

Xijun, L.; Zhaohua, J. y Wenming, Z. 2007. Study of mechanical properties and morphology of PA 6/PO blends compatibilized by PO grafted with itaconic acid. *e-Polymers* 119: 1–14.

Yañez, J. 2009. Síntesis y comparación de polietilenos entrecruzados mediante reacción con peróxidos y a través de irradiaciones gamma con ^{60}Co . Tesis de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Yañez, J.; Rojas de Gáscue, B.; García, A.; Figuera, W.; Vallés, E. y Müller, A. 2008. Estudio comparativo de las propiedades térmicas de polietilenos reticulados vía peróxidos y por irradiación. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 9 (3): 211–215.

Yazdani-Pedram, M.; Calderon, K. y Quijada, R. 2000. Funcionalización de polipropileno en solución mediante injerto de monometil itaconato. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* 45 (2): 269–282.

Yazdani-Pedram, M.; Quijada, R. y López-Manchado, M. 2003. Grafting of monomethyl itaconate onto high density polyethylene, polypropylene and ethylene-propylene copolymer and their applications as compatibilizers in polyolefin blends. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 69 (3): 115–130.

Yazdani-Pedram, M.; Vega, H. y Quijada, R. 1998. Modification of polypropylene through grafting with dimethyl itaconate in solution. *Macromolecular Chemistry and Physics* 199: 2495–2500.

Yazdani-Pedram, M.; Vega, H.; Retuert, J. y Quijada, R. 2003. Compatibilizers based on polypropylene grafted with itaconic acid derivatives: effect on polypropylene-polyethylene terephthalate blends. *Polymer Engineering and Science* 43 (4): 960–964.

Zhao, J.; Xie Z.; Guo Z.; Liang, G. y Wang, J. 2004. Enzyme-mediated radical initiation of AM graft onto the HDPE film. *Applied Surface Science* 229 (1–4): 124–131.

APÉNDICE

APÉNDICE A

Tabla 33. Intensidades de las bandas de absorción características de los PEAD-f-MI8 sintetizados a diferentes tiempos de reacción.

PEAD modificado	PEAD/MI8	DBPH (% m/m)	T (°C)	t (min)	I ₁₇₄₀	I ₁₇₁₀
PEAD-f-MI8 2	1:1	4	150	67	0,24	0,23
PEAD-f-MI8 3	1:1	4	150	320	0,29	0,27

Tabla 34. Grados de funcionalización en PEAD-f-MI8 a diferentes tiempos de reacción.

PEAD modificado	t (min)	I _c ($A_{C=O(1800-1640\text{ cm}^{-1})} / A_{CH_2(720\text{ cm}^{-1})}$)	GF (% mol)
PEAD-f-MI8 2	67	1,94	1,22
PEAD-f-MI8 3	320	2,72	1,95

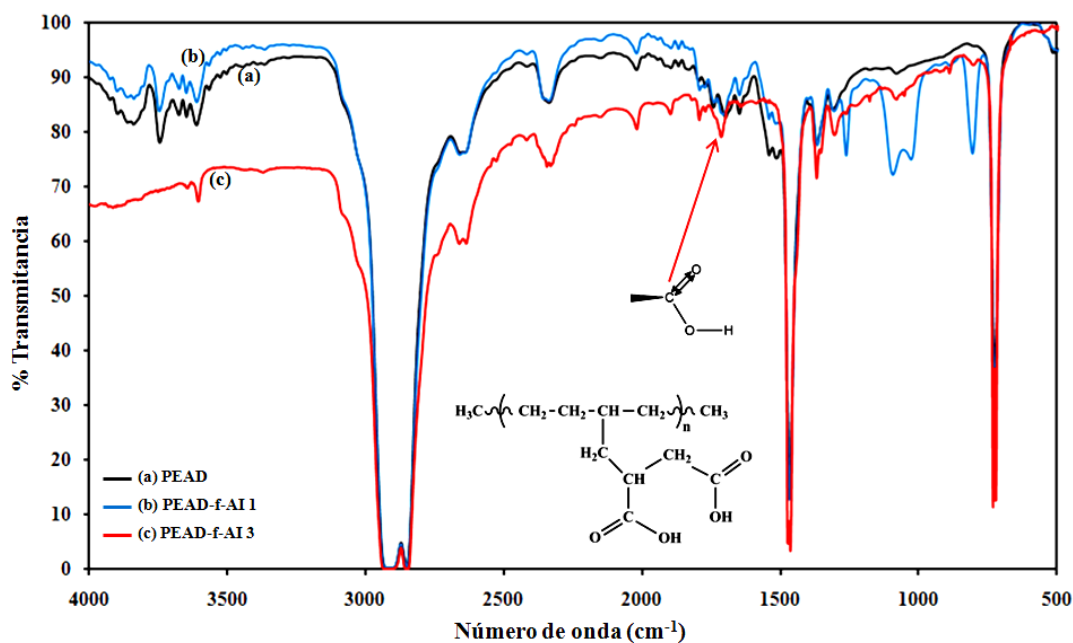


Figura 83. Espectro FT-IR del PEAD (a) antes y (b) después de ser funcionalizado empleando relaciones de PEAD/AI 0,9/0,1 y 2% m/m de DBPH, a 150°C durante 67 minutos (PEAD-f-AI 1) y (c) 1:1 con 4% m/m de DBPH, a 170°C durante 67 minutos (PEAD-f-AI 3).

APÉNDICE B

Tabla 35. Temperaturas pico de fusión y cristalización, y dominios de autonucleación registradas en el PEAD para seleccionar la temperatura de autonucleación óptima para SSA.

T_s (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	Dominio de autonucleación
131	129,2	112,8	I
130	129,2	112,8	
129	129,2	112,8	
128	129,2	113,3	II
127,5	129,4	114	
127	129,2	114,5	
126,5	128,7	115	III

APÉNDICE C

Tabla 36. Características de los reactivos empleados en la funcionalización del PEAD con los monómeros AAm, AI y MI8.

Reactivo	Fabricante	Pureza (%)	Grado
2,5-dimetil-2,5-(di-t-butilperoxi)hexano	Interox	95,0	Analítico
Acrilamida	Promega	99,5	Biológico
Ácido itacónico	Sigma-Aldrich	99,0	Analítico
Dietilmaleato	Sigma-Aldrich	97,0	Analítico
<i>o</i> -diclorobenceno	Riedel-de Haën	99,0	Analítico
<i>o</i> -xileno (<i>o</i> -dimetilbenceno)	BDH Analar	98,0	Analítico
Acetona	Riedel-de Haën (Fluka)	99,5	Analítico
Permanganato de potasio	Merck	99,0	Analítico
Ácido clorhídrico	Riedel-de Haën	37,0	Analítico
Ácido <i>o</i> -fosfórico	Riedel-de Haën	85,0	Analítico

APÉNDICE D

Cálculo del grado de funcionalización (% mol) para los PEAD funcionalizados con los diferentes monómeros, determinados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

PEAD-f-AAm 2

Área banda a 724 cm^{-1} (rocking $-\text{CH}_2$) = $14,17 \text{ A.cm}^{-1}$

Área banda a 1662 cm^{-1} (tensión $\text{C}=\text{O}$) = $39,55 \text{ A.cm}^{-1}$

$$I_c \left(A_{\text{C}=\text{O}(1662 \text{ cm}^{-1})} / A_{\text{CH}_2(724 \text{ cm}^{-1})} \right) = 1,057(\text{GF} (\% \text{ mol})) + 0,652$$

$$I_c \left(39,55 \cancel{\text{ A.cm}^{-1}} / 14,17 \cancel{\text{ A.cm}^{-1}} \right) = 1,057(\text{GF} (\% \text{ mol})) + 0,652$$

$$I_c (2,79) = 1,057(\text{GF} (\% \text{ mol})) + 0,652$$

$$\text{GF} (\% \text{ mol}) = \frac{2,79 - 0,652}{1,057}$$

$$\underline{\underline{\text{GF} (\% \text{ mol}) = 2,02 \% \text{ mol}}}$$

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	ESTUDIO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD CON ACRILAMIDA, ÁCIDO ITACÓNICO Y MONOITACONATO DE OCTILO
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
JESÚS JOSÉ RIVERO PATIÑO	CVLAC	15740562
	e-mail	Jesus_rivero_83@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Funcionalización
Polietileno de alta densidad
SSA
Adhesión

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

La presente investigación basó sus objetivos en la funcionalización del polietileno de alta densidad con diferentes monómeros polares (acrilamida, ácido itacónico y monoitaconato de octilo) en solución. Mediante el análisis por espectroscopía FT-IR se detectaron nuevas bandas de absorción alrededor de 1770 y 1660 cm^{-1} , asignadas al estiramiento del enlace C=O presente en los grupos funcionales injertados en el PEAD. Los grados de funcionalización, estimados a partir de una curva de calibración obtenida por espectroscopía FT-IR, mostraron altos porcentajes cuando se funcionalizó el PEAD con AAm variando la relación de alimentación PEAD/monómero desde 0,9/0,1 hasta 1. El estudio de las variables tiempo de reacción y concentración de iniciador en la funcionalización del PEAD con AAm y MI8 arrojó que la variable más influyente en la funcionalización del PEAD es el tiempo de reacción. Los análisis por DSC permitieron observar las variaciones en las temperaturas de fusión y cristalización alcanzadas en los PEAD modificados químicamente mediante reacciones de funcionalización. El fraccionamiento logrado con la implementación de la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) reflejó los cambios estructurales en el PEAD que no se apreciaron en los barridos de calentamiento y enfriamiento en DSC; los mismos evidenciaron reducciones significativas en el área de la endoterma de mayor temperatura de fusión relacionada con las secuencias cristalizables más largas y el incremento en el áreas de las endotermas adyacentes, evidenciando que esta técnica permite apreciar las diferencias generadas en la estructura del material. La funcionalización con dos monómeros resultó ser la más efectiva, de acuerdo con los resultados obtenidos por DSC y SSA. En resumen, todos los análisis realizados (FTIR, DSC, SSA y MEB) indicaron que la funcionalización mejoró la capacidad del PEAD para interactuar con materiales ligeramente polares, característica deseable en el área de implantes.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Blanca Rojas de Gásque	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	blanca_gascue@yahoo.com
	e-mail	
Alejandro J. Müller	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	amuller@usb.ve
	e-mail	
Gustavo Liendo	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	gliendop@ovi.com
	e-mail	
Iris de Avendaño	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	irissalazar_1967@hotmail.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2011	10	18
------	----	----

Lenguaje: Spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS JJRP LIC QUÍMICA.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: _____ Universal (Opcional)

Temporal: _____ Intemporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

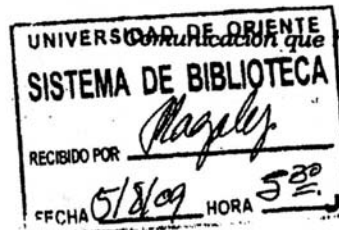
Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLAÑOS CUNTELE
Secretario

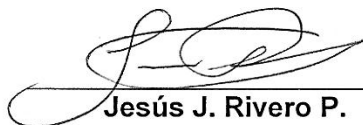


C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

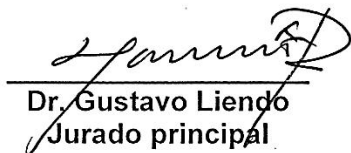
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.


Jesús J. Rivero P.


Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Tutor


Dr. Alejandro J. Müller
Co-tutor


Dr. Gustavo Liendo
Jurado principal


Dra. Iris de Avendaño
Jurado Principal


Sub Comisión de Tesis

