

Ingeniería y Ciencia

Ingeniería y Ciencia

ISSN: 1794-9165

ingciencia@eafit.edu.co

Universidad EAFIT

Colombia

Ararat, Carlos A.; Murillo, Edwin A.

Polietileno de baja densidad funcionalizado con un poliéster poliol altamente ramificado
maleinizado

Ingeniería y Ciencia, vol. 12, núm. 23, enero-junio, 2016, pp. 127-144

Universidad EAFIT

Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=83544436007>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Polietileno de baja densidad funcionalizado con un poliéster poliol altamente ramificado maleinizado

Carlos A. Ararat¹ y Edwin A. Murillo²

Recepción: 15-10-2015 | Aceptación: 15-01-2016 | En línea: 01-02-2016

PACS: 83.80.Sg, 61.25.hk, 81.05.Lg, 82.35.Lr

doi:10.17230/ingciencia.12.23.7

Resumen

En este trabajo, polietileno de baja densidad (PEBD) fue modificado en estado fundido con un poliéster poliol altamente ramificado maleinizado (HBPAM), usando varias proporciones de peróxido de dicumilo (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 %). El análisis infrarrojo mostró las señales de grupos OH, C=O, -COOR y -C=C- del HBPAM en el espectro de las muestras funcionalizadas (PEBD-g-HBPAM). El grado de injerto (GI) fue entre 9.14 y 9.82 %. El índice de fluidez de las muestras PEBD-g-HBPAM fue más bajo que el del PEBD, y no exhibió una dependencia con el contenido de peróxido de dicumilo y GI. Excepto para la muestra obtenida con un 2.0 % de peróxido de dicumilo, todas las temperaturas de fusión de las muestras de PEBD-g-HBPAM fueron similares a la del PEBD. La entalpía de fusión de las muestras de PEBD-g-HBPAM disminuyó con la concentración de peróxido de dicumilo y GI. El módulo ténsil de estas muestras fue más alto que el del PEBD, pero la elongación a la ruptura fue más baja.

¹ Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Colombia, carlosararat28@gmail.com

² Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Colombia, edwinalbertomurillo@gmail.com

Palabras clave: polietileno de baja densidad; poliéster altamente ramificado; funcionalización; análisis térmico; propiedades mecánicas.

Functionalized Low Density Polyethylene with Maleinized Hyperbranched Polyester Polyol

Abstract

In this work, low density polyethylene (LDPE) was modified in the melt state with a maleinized hyperbranched polyester polyol (HBPA), using several proportions of dicumyl peroxide (0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 %). Infrared analysis showed the signals of OH, C=O, -COOR and -C=C- groups of the HBPA in the spectra of the functionalized samples (LDPE-g-HBPA). Grafting degree (GD) was between 9.14 and 9.82 %. Melt flow index of the samples LDPE-g-HBPA was lower than that of the LDPE, and it did not exhibit dependency on the dicumyl peroxide content and GI. Except for the sample obtained with a 2.0 % of dicumyl peroxide, all melting temperatures of the samples of LDPE-g-HBPA were similar to that of the LDPE. The melting enthalpy of the samples LDPE-g-HBPA decreased with the concentration of dicumyl peroxide and GD. The tensile modulus of these samples was higher than that of LDPE, but the elongation at break was lower.

Key words: low density polyethylene; hyperbranched polyester; functionalization; thermal analysis; mechanical properties.

1 Introducción

La gran demanda de nuevos materiales de ingeniería, algunas veces con propiedades específicas, ha hecho que se desarrollen diferentes métodos de funcionalización de polímeros.

El polietileno de baja densidad (PEBD) es un polímero sintético derivado del petróleo; entre sus propiedades se destacan la tenacidad, ductilidad, excelente resistencia química y baja permeabilidad al vapor de agua (naturaleza hidrofóbica) [1]. El PEBD, ha sido modificado con anhídrido maleico (AM), un gran problema que se presenta durante la funcionalización del PEBD con anhídrido maleico por radicales libre es la baja reactividad y/o homopolimerización del AM [2],[3],[4]. Algunos reportes encontrados en la literatura muestran que las cantidades de AM que se injertan en el PEBD son pequeñas (menores del 3.0%) [5],[6].

Una reacción colateral que se lleva a cabo durante la funcionalización del PEBD con AM es el entrecruzamiento entre las cadenas del PEBD, esto reduce la formación de radicales del AM y el injerto de este en el PEBD [5],[6]. Los poliésteres polioles altamente ramificado presentan alto empaquetamiento estructural, un gran número de grupos funcionales en su periferia, baja viscosidad en solución y en fundido [7],[8], bajo grado de enredamiento molecular [9]. Además por modificación de los grupos funcionales se pueden obtener materiales con propiedades y aplicaciones específicas [10].

Algunos poliésteres polioles altamente ramificados han sido modificados con diferentes compuestos. Mishra y colaboradores [11], sintetizaron un poliéster polioliol de segunda generación, y lo modificaron con diisocianato de isoforona (IPDI). Kutyreva y colaboradores [12], obtuvieron un agente quelante a partir de una parte de un poliéster polioliol Boltorn (con núcleo de pentaeritritol, de segunda generación y con 16 grupos OH terminales) y 16 partes de anhídrido succínico. Murillo y colaboradores [13], obtuvieron un poliéster polioliol altamente ramificado de cuarta generación (a partir de pentaeritritol y ácido dimetilol propiónico) y lo modificaron con ácidos grasos de tall oil (TOFA) para obtener unas resinas alquídicas altamente ramificadas. Los poliésteres polioles modificados pueden ser empleados para la funcionalización de PEBD.

Polietileno de baja densidad ha sido modificado con diferentes compuestos, para mejorar su hidrofiliidad. Saki [14], modificó PEBD en fundido (160 °C), con poliácido acrílico utilizando peróxido de benzoilo (0.20 g) como iniciador y empleando varias composiciones del poliácido acrílico (1.0–5.0 %). Mediante análisis IR se observó la absorción debida a grupos –COOH. Los materiales obtenidos presentaron un comportamientoseudoplástico y la viscosidad disminuyó con la adición de poliácido acrílico. Singh y colaboradores [15], modificaron PEBD con ácido maleico (10 %). El mayor porcentaje de injerto obtenido fue de 2.4 %. Clark y colaboradores [16] estudiaron la funcionalización de tres tipos de polietileno con AM y estireno. Observaron que usando 0.25 % de 2,5–dimetil–2,5–butilperoxi hexano como iniciador y 5.0 % de AM, obtuvieron grados de injerto hasta de 2.9 %. Guzmán y Murillo [17], funcionalizaron PEBD (90 %) con AM (10 %) en estado fundido, empleando diferentes proporciones de dicumil peróxido (0.50, 1.0, 1.5 y 2.0), los grados de injerto incrementaron con la

cantidad de dicumil peróxido y estos fueron menores del 1.4 %.

Una gran ventaja de la funcionalización de un HBP con AM (maleinización del HBP) es que por cada macromolécula de HBPAM habrá teóricamente seis grupos de AM y con uno solo de estos grupos que reaccione con el PEBD habrá muchos grupos polares en el PEBD, lo cual posiblemente permitirá que se obtengan materiales con mejores grados de injerto que los que reporta la literatura para el PEBD-g-AM. El PEBD-g-AM ha sido empleado usualmente para la compatibilización de mezclas de PEBD/Poliamida [18]. Estudios realizados por Jiang y colaboradores [18] permitieron concluir que el PEBD-g-AM exhibe miscibilidad con el PEBD y la PA, pero se presenta poca cantidad de este en la interface, donde se espera que ocurra la interacción con la PA. Por lo tanto concluyeron que el PEBD-g-AM no es tan eficiente para compatibilizar las mezclas de PEBD/PA. En este estudio se pretende hacer una contribución en el estado del arte de la funcionalización del PEBD con un poliéster poliol altamente ramificado maleinizado y evaluar el efecto del contenido de dicumil peróxido y del grado de injerto, en las propiedades estructurales, térmicas, reológicas, morfológicas y mecánicas.

2 Parte experimental

Los materiales empleados en este estudio fueron: el poliéster poliol altamente ramificado maleinizado (HBPAM), el cual fue obtenido en nuestro laboratorio por un proceso de poliesterificación empleando una mol de un poliéster poliol altamente ramificado obtenido de segunda generación y 6 moles de anhídrido maleico. La PA6 (Akulon F136 C), fue suministrada por la empresa ALICO, y presenta las siguientes propiedades: densidad 1.13 g/cm³, temperatura de fusión 443 K y rango de peso molecular entre 1.8 - 5.2 x (10⁴) Da; el PEBD 348 fue suministrado por PEDEVESA. El ácido p-toluensulfónico (p-TAS), dicumil peróxido, acetona, etanol, fenoltaleína, fueron proveídos por Sigma-Aldrich. Para la preparación de los materiales, se empleó un reómetro de torque Thermo SCIENTIFIC y en todos los casos la proporción de PEBD fue de 90 % y la de HBAM fue de 10 %; solo se varió las proporciones de DCP, las cuales fueron: 0.5 (DCP0.5), 1.0 (DCP1.0), 1.5 (DCP1.5) y 2.0 (DCP2.0) % con respecto a la cantidad total de PEBD y HBPAM. Para la preparación de estos materiales, la respectiva cantidad

de PEBD, se llevó al reómetro, el cual se encontraba a una temperatura de 160 °C y se sometió a un proceso de mezclado a 50 rpm y una vez se estabilizó el torque, se adicionó la respectiva cantidad de HBPAM y de DCP, y el sistema se dejó mezclando durante un tiempo total de 15 min. La Figura 1 muestra una representación esquemática de la reacción entre el PEBD y el HBPAM.

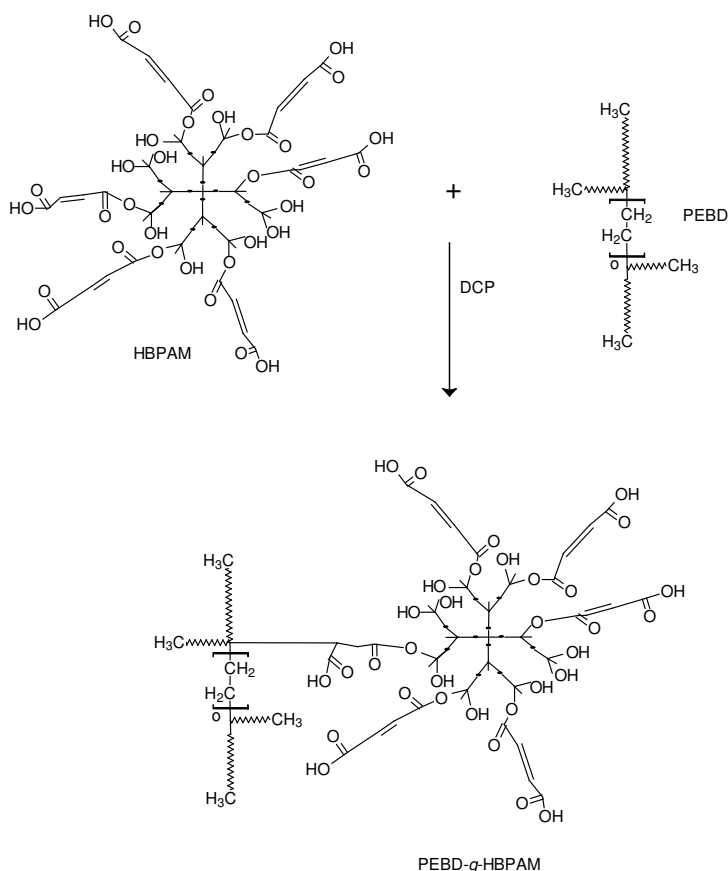


Figura 1: Representación esquemática de la síntesis del PEBD-g-HBPAM.

Para el estudio de las propiedades de los materiales, estos fueron caracterizados empleando diferentes técnicas. La determinación gravimétrica del grado de injerto del HBPAM en el PEBD. Para la determinación gravimé-

trica del grado de injerto del HBPAM en el PEBD, alrededor de 5.0 g de muestra fueron disueltos en xilol y luego precipitados en metanol (el HBPAM es soluble en metanol). Posteriormente fueron filtradas y sometidas a un proceso de extracción soxhlet durante 48 h, empleando acetona como solvente (el HBPAM es soluble en acetona, pero el PEBD no lo es), finalmente se extrajeron y se sometieron a un proceso de secado en una estufa durante 72 horas a 50 °C. La determinación del grado de injerto (GI) del HBPAM en el PEBD, se realizó empleando la siguiente ecuación (1) [19]:

$$GI = \frac{A}{B} \times 100 \quad (1)$$

Donde, A son los gramos de HBPAM injertados en el PEBD y B es el peso inicial del HBPAM, presente en la muestra inicial. Los gramos injertados fueron obtenidos empleando la diferencia entre los gramos iniciales de HBPAM presentes en la muestra y la pérdida de peso de la muestra al final del proceso de extracción soxhlet, ya que el HBPAM es el único soluble en metanol y acetona. Para el análisis infrarrojo se emplearon muestras purificadas de los materiales, las cuales fueron obtenidas después del proceso de extracción soxhlet con acetona (ver determinación gravimétrica), para ello, se prepararon películas a una temperatura de 160 °C y una presión de 3 toneladas y los análisis fueron realizados en un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One, realizando 8 barridos y empleando una resolución de 4 cm⁻¹. El análisis de índice de fluidez (MFI) de las muestras, se realizó bajo la norma ASTM D 1238. Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en un equipo TA Instruments Q-500 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C, bajo atmosfera de nitrógeno. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron en un equipo TA Instruments Q-100 a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 30 °C/min en un rango de temperaturas entre -80 y 200 °C bajo atmosfera de nitrógeno. Análisis de Ángulo de Contacto se realizaron por un método estático, utilizando un goniómetro marca Rame Hart modelo 250. La gota de agua fue puesta sobre una película del polímero y rápidamente se tomó la lectura del valor del ángulo de contacto y las micrografías. Esta determinación se llevó a cabo por triplicado para cada muestra de PEBD y las de PEBD-g-HBPAM y se tomó

un promedio de las mediciones. Para el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales, se obtuvieron probetas tipo IV, en una inyectora de cilindro-pistón a una temperatura de 160 °C para el PEBD y el PEBD-g-HBPAM. Los ensayos de tracción se realizaron en una maquina universal marca Digimess de acuerdo a la norma ASTM D 638 a una velocidad de deformación de 5.0 mm/min.

3 Resultados y Discusión

La Figura 2 presenta el comportamiento reométrico de las muestras. La Figura 2a muestra el comportamiento del torque con el tiempo de procesamiento y la Figura 2b presenta la temperatura vs tiempo de procesamiento. En la Figura 2a, se puede observar que el torque disminuyó con el tiempo y se estabilizó alrededor de 4 minutos, esta reducción se debe a que el PEBD está fundiendo por lo tanto este ejerce menor resistencia al mezclado. A los 6 minutos de mezclado ocurrió otra reducción del torque, la cual es debida a que a este tiempo de mezclado se adicionó el HBPAM y el DCP, los cuales funden y aumentan la fluidez del sistema, exhibiéndose así una disminución de la resistencia al mezclado. Finalmente entre los 6 y los 8 minutos ocurrió un aumento del torque, lo cual es atribuido a la descomposición térmica del DCP y la reacción de funcionalización entre el HBPAM y el PEBD, y la posible reacción de entrecruzamiento del PEBD.

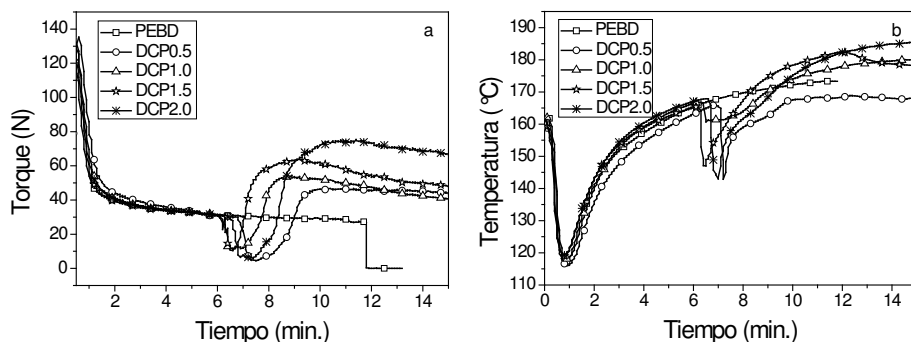


Figura 2: Reometrías a) Torque vs tiempo y b) Temperatura vs tiempo.

Para las muestras, la temperatura del sistema disminuyó hasta alrede-

dor de 115 °C, esto fue debido a que los materiales están fundiendo y a que este proceso es endotérmico. Posteriormente una vez terminó el proceso de fusión, la temperatura incrementó hasta alrededor de 160 °C y cuando se realizó la adición del HBPAM y del DCP, se presentó una reducción de la temperatura debido al proceso de fusión de estos. Finalmente entre los 6 y los 8 minutos de tiempo de mezclado, se presentó un aumento de la temperatura por encima de la temperatura de procesamiento, lo cual fue asignado a la formación de radicales, y éste es un proceso exotérmico.

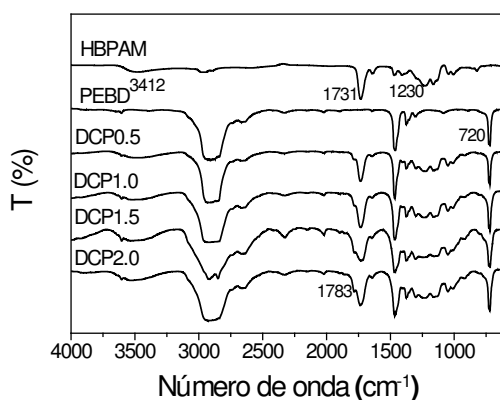


Figura 3: Espectros infrarrojo de las muestras.

La Figura 3 muestra los espectro IR del HBPAM, PEBD y los PEBD-g-HBPAM. En el espectro infrarrojo del HBPAM se observa una señal a 3412 cm^{-1} , la cual corresponde a la absorción del estiramiento de los grupos OH, a 2946 y 2870 cm^{-1} aparecen dos absorciones debidas al estiramiento del enlace C-H, la señal a 1731 cm^{-1} es atribuida a grupos carbonilo de ésteres, la señal a 1632 cm^{-1} , es atribuida a la absorción de dobles enlace carbono-carbono ($-\text{C}=\text{C}-$). La señal a 1230 cm^{-1} es asignada a vibraciones de estiramientos de enlace C-O de grupos ésteres o éteres. se observa una señal. En todos los espectros de las muestras purificadas de PEBD-g-HBPAM, se observó la absorción de grupos OH, $-\text{CH}=\text{CH}-$ y la de los grupos ésteres; estas señales están presentes en el espectro del HBPAM, pero ausentes en el espectro del PEBD, lo cual indica que en todos los casos el PEBD fue modificado con el HBPAM. En el caso de la absorción de grupos OH (3412 cm^{-1}), se puede observar que la muestra DCP1.5 presentó

una mayor intensidad. La muestra DCP0.5, presentó la menor intensidad de la absorción de grupos ésteres (1731 cm^{-1}). De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis IR, se puede concluir que en todos los casos se llevó a cabo la funcionalización del PEBD con el HBPAM.

Los GI del HBPAM en el PEBD determinados gravimétricamente fueron los siguientes: DCP0.5: 9.14 ± 0.11 , DCP1.0: 9.44 ± 0.10 , DCP1.5: 9.62 ± 0.10 y DCP2.0: $9.81 \pm 0.10\%$. El GI del HBPAM en el PEBD, incrementó con el contenido de DCP empleado en la funcionalización, esto es atribuido a la mayor cantidad de DCP en el sistema de reacción, lo cual hace que la concentración de radicales libres aumente. Por lo tanto la probabilidad de reacción entre los radicales libres derivados del DCP, el PEBD y el HBPAM se incrementa. La eficiencia del proceso de injerto fue alta, ya que en todos los casos se empleó el 10 % de HBPAM y los valores de GI, fueron muy cercanos a este valor. Los altos valores de GI obtenidos en este estudio, son debidos a que el HBP fue teóricamente modificado con 6 moles de AM. Por lo tanto una sola de las moléculas del AM injertado en el HBP que reaccione a través de sus dobles enlaces, puede injertarse en el PEBD. Otro aspecto que también influyó enormemente a la obtención de altos valores de GI, fue que el HBPAM es una molécula altamente ramificada y estos compuestos presentan pequeñas dimensiones hidrodinámicas y bajas viscosidades en estado fundido y en solución [7],[8], y ello posiblemente contribuyó a mejorar la reactividad del HBPAM en el sistema de reacción, obteniéndose así una alta eficiencia de injerto.

En un proceso de funcionalización del PEBD con AM (10 %) en estado fundido [17], se emplearon proporciones de DCP del 0.25, 0.50, 0.75 y 1.0 %. Los grados de injerto fueron entre 0.72 y 1.12 %, y éste incrementó con la proporción de DCP. El bajo grado de injerto fue atribuido a la baja reactividad del AM, la reacción de homopolimerización del AM y al entrecruzamiento de las cadenas del PEBD. Otros valores de GI que se han obtenido en funcionalizaciones de PEBD con AM fueron, 0.54 % [20] y 2.90 % [16]. Deng y colaboradores [19], obtuvieron eficiencias del 90 % en el grado de injerto del AM en el PEBD, ellos emplearon un proceso de foto inserción del AM en películas de PEBD por radiación ultravioleta. Teniendo en cuenta que los valores obtenidos en este estudio son muy superiores a los reportados en la literatura, se puede inferir que la funcionalización del PEBD con HBPAM es un proceso más efectivo que cuando se emplea

el AM.

La Figura 4, presenta el comportamiento del MFI de las muestras funcionalizadas. El valor del MFI, disminuyó con el contenido de DCP y GI. Este comportamiento es atribuido al aumento del peso molecular de las cadenas del PEBD, lo cual fue producto de la funcionalización y el grado de entrecruzamiento. Los resultados permiten concluir que la modificación del PEBD, reduce la fluidez del material.

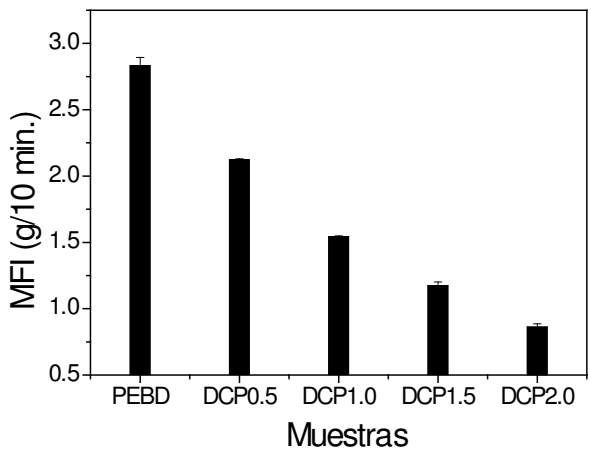


Figura 4: MFI del PEBD y de las muestras funcionalizadas.

PEBD funcionalizado con ácido acrílico, conteniendo un 6.0 % de ramificaciones de éste, presentó un valor de MFI de 2.0 g/10 min [21]. Éste valor solo es superior para la muestras DCP1.0 (1.54 g/10 min.), DCP1.5 (1.17 g/10 min.) y DCP2.0 (0.87 g/10 min.), pero es menor que el de la muestra DCP0.5, cuyo valor de MFI fue de 2.12 g/10 min. La diferencia con los resultados obtenidos en este estudio radica en que durante la funcionalización pueden ocurrir reacciones de entrecruzamiento a través del AM injertado y/o del PEBD, lo cual reduce el MFI.

Un PEBD-g-AM comercial (OPTIM E-142), cuyo contenido de AM fue entre 0.90-1.30 %, presentó un valor de MFI de 4.0 g/10 min. [22], el cual es mayor que los obtenidos en este estudio, esto se debe al menor grado de funcionalización y/o baja interacción entre las cadenas o entrecruzamiento.

La Figura 5 muestra los termogramas TGA del HBPAM, PEBD y de

las muestras funcionalizadas. El HBPAM, presentó una pérdida (14 %), la cual aparece entre 125 y 206 °C; esta pérdida es debida a la descomposición térmica de compuestos de bajo peso molecular (cadenas de HBPAM que posiblemente experimentaron reacciones de intercambio hidroxí-éster, o unidades de HBPAM que reaccionaron a través de una reacción de eterificación intermolecular), esto ya ha sido observado para poliésteres polioles altamente ramificados [23],[24]. Este compuesto presenta una segunda pérdida a 275 °C (86 %), la cual es atribuida a compuestos de mayor peso molecular (HBP con unidades de AM injertadas).

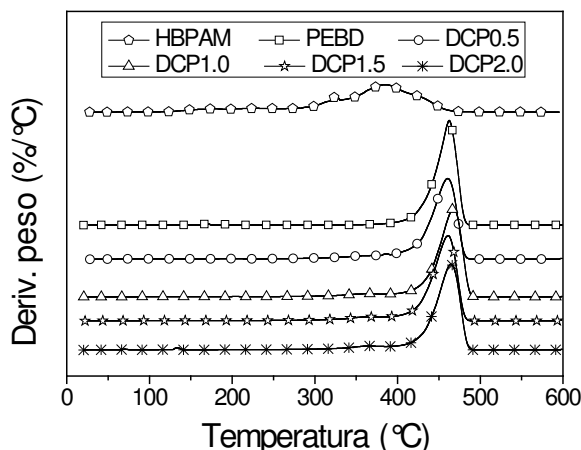


Figura 5: Termogramas TGA de las muestras.

Las muestras de PEBD funcionalizadas con AM (DCP0.5, DCP1.0, DCP1.5 y DCP2.0), presentaron mayor temperatura de descomposición (T_d) que el PEBD (Tabla 1). Además, los valores de T_d de las muestras funcionalizadas fueron muy similares y no se observó una tendencia marcada con el contenido de DCP o el grado de injerto del HBPAM, lo cual posiblemente se debe a la presencia de reacciones de entrecruzamiento entre las cadenas y al grado de entrecruzamiento de estas, las cuales pudieron ocurrir a través del HBPAM injertado o de las cadenas del PEBD.

En otros estudios se observó que la estabilidad térmica de PEBD funcionalizado con AM fue mayor que la del PEBD [17],[25]. Por lo tanto el proceso de funcionalización mejora la estabilidad térmica, pues hay un

mayor número de enlaces que requieren de energía para romperse.

La Figura 6 presenta los termogramas de DSC del, HBPAM, PEBD y las muestras funcionalizadas (Figura 6a y 6b). En la Figura 6, se puede observar que el HBPAM solo exhibió una T_g , lo cual indica que este material es amorfo.

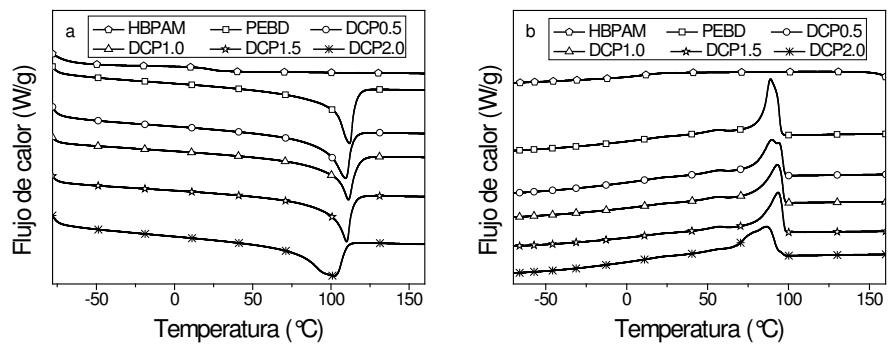


Figura 6: Termogramas DSC del PEBD y de las muestras funcionalizadas: a) procesos endotérmicos y b) procesos exotérmicos.

Tabla 1: Valores de T_d , T_f , ΔH_f , T_g , T_c y X_c de las muestras.

Muestra	T_d (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_g (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
HBP	232	106		18	62	
HPBAM	263			23		
PEBD	380	112	99	-	89	36
DCP 0.5	393	109	87	-	90	31
DCP 1.0	395	111	82	-	93	30
DCP 1.5	395	110	76	-	94	28
DCP 2.0	397	102	70	-	87	25

Excepto para la muestra DCP2.0, todas las T_f de las muestras funcionalizadas fueron similares a la del PEBD (Tabla 1 y Figura 6a) y no se observó una tendencia en esta con el contenido de DCP y/o GI. Esta muestra posiblemente presentó la menor interacción a través de grupos polares y un menor espesor lamelar [26]. La entalpia de fusión (ΔH_f) de las muestras funcionalizadas fue inferior a la del PEBD (Tabla 1 y Figura 6a).

Esto significa que el PEBD-g-HBPAM exhibió menor cristalinidad o número de cristales, ya que éste en las muestras funcionalizadas requirió menor calor para fundir. Estas muestras presentaron una reducción de ΔH_f con la concentración de DCP y con el GI, esto es asignado a diferentes procesos que ocurrieron durante la funcionalización, tales como reacciones de entrecruzamiento entre las macromoléculas funcionalizadas y sin funcionalizar, y al grado y forma de injerto del HBPAM en el PEBD. La muestra DCP2.0 fue la que menor valor de ΔH_f presentó, esto indica que fue la que mostró menor número de cristales o cristalinidad. Entre las muestras funcionalizadas, la DCP0.5 fue la que exhibió el mayor valor de ΔH_f , ésto es atribuido a que con esta concentración de DCP, posiblemente hay muchos núcleos que se formaron y a que el grado de entrecruzamiento fue bajo, debido a la menor cantidad de DCP empleada para la preparación de este material.

Las muestras funcionalizadas presentaron mayor T_c que el PEBD (Figura 6b), ello significa que forman cristales más rápidamente que éste. La muestra DCP2.0 exhibió el menor valor de T_c (Tabla 1 y Figura 6b). Por lo tanto es la que tiene mayor dificultad para cristalizar, este comportamiento puede ser asignado a que ésta muestra posiblemente presentó mayor grado de entrecruzamiento entre las cadenas, lo cual dificulta el proceso de cristalización. La muestra DCP0.5 presentó un valor de T_c muy cercano al del PEBD. Las muestras DCP1.0 y DCP1.5 presentaron valores similares y mayores de T_c , es decir que estas muestras tienen una mayor facilidad para formar cristales, lo cual posiblemente se debe a la mayor presencia de grupos polares en la estructura y menor entrecruzamiento. Con el objetivo de cuantificar y comparar el grado de cristalización (X_c) de los materiales funcionalizados, se realizó la determinación del grado de cristalinidad presentado por las muestras, para lo cual se empleó la siguiente ecuación (2) [27].

$$X_c = \frac{\Delta H_s}{\Delta H_{PEBD}} \times 100 \quad (2)$$

Donde, ΔH_s y ΔH_{PEBD} son respectivamente, las ΔH_f de la muestra funcionalizada y del PEBD 100% cristalino (277 J/g).

Los resultados del X_c (Tabla 1) permiten evidenciar una vez más que las muestras funcionalizadas presentaron menor cristalinidad que el PEBD.

De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis DSC, se puede concluir que la cristalinidad del PEBD fue modificada por la funcionalización de éste con el HBPAM y que se presentó una tendencia con el incremento en la concentración de DCP empleado.

La Tabla 2 presenta las propiedades mecánicas del PEBD y de las muestras funcionalizadas. El módulo ténsil y la fuerza ténsil última de las muestras funcionalizadas fueron mayor que el del PEBD, y éstos en las muestras funcionalizadas, incrementaron sistemáticamente con el grado de funcionalización y de DCP empleado; esto es atribuido al aumento de las interacciones a través de puentes de hidrógeno y al incremento del grado de entrecruzamiento. El comportamiento mostrado por la elongación fue opuesto al exhibido por el módulo ténsil y la fuerza ténsil, lo cual era de esperarse. Los resultados permiten confirmar una vez más que el HBPAM fue injertado en el PEBD.

Las muestras DCP1.0, DCP1.5 y DCP2.0, presentaron mayores valores de módulo de ténsil que un PEBD-g-MA comercial (GN1703) los obtenidos por Guzmán y Murillo [17] cuyos valores fueron inferiores a 100 MPa [28].

Tabla 2: Módulo ténsil, elongación a la ruptura y fuerza ténsil ultima del LDPE y las muestras funcionalizadas.

Muestras	Módulo ténsil (MPa)	Elongación a la ruptura (%)	Fuerza ténsil (MPa)
PEBD	80.65 ± 3.30	133.21 ± 2.50	11.84 ± 1.10
DCP 0.5	89.15 ± 1.00	107.38 ± 1.50	12.81 ± 2.10
DCP 1.0	110.10 ± 1.00	99.24 ± 0.80	13.54 ± 1.80
DCP 1.5	137.20 ± 2.00	87.84 ± 1.40	14.40 ± 0.20
DCP 2.0	150.00 ± 1.00	77.94 ± 0.60	17.25 ± 2.10

4 Conclusiones

Los materiales obtenidos son una buena alternativa para ser empleados en la compatibilización de mezclas de PEBD y polímeros hidrofílicos. Las reometrías de torque mostraron que el torque final de las muestras funcionalizadas fue mayor que el del PEBD. Por análisis IR se pudo evidenciar para todas las muestras, el injerto del HBPAM en el PEBD. El valor del

MFI, disminuyó con el contenido de DCP y grado de injerto. La entalpía de fusión de las muestras funcionalizadas fue inferior a la del PEBD. Además, estas muestras presentaron una reducción de la entalpía de fusión con la concentración de DCP y con el grado de injerto. La cristalinidad del PEBD fue modificada por la funcionalización de éste con el HBPAM, y se presentó una tendencia con el aumento en la concentración de DCP empleado. El módulo de ténsil y la fuerza ténsil última de las muestras funcionalizadas fueron mayor que aquellas del PEBD. Además, éstos en las muestras funcionalizadas, incrementaron sistemáticamente con el grado de funcionalización y de DCP empleado. Lo opuesto fue observado para la elongación a la ruptura.

Agradecimientos

Los autores agradecemos al Fondo de Investigaciones Universitarias de la Universidad Francisco de Paula Santander (FINU) por la financiación del proyecto titulado: “Síntesis y caracterización de polietileno de baja densidad modificado con un poliéster polioli altamente ramificado maleinizado”.

Referencias

- [1] G. Rizzo and G. Spadaro, “Mechanical properties of low density polyethylene-isotactic polypropylene blends-I. Effect of mixing time,” *European Polymer Journal*, vol. 24, pp. 303–306, 1988. [Online]. Available: [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(88\)90191-7](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(88)90191-7) 128
- [2] S. Filippi, V. Chiono, G. Polacco, M. Paci, L. Minkova, and P. Magagnini, “Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends, 1. Ethylene/acrylic acid copolymers,” *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 203, pp. 1512–1525, 2002. [Online]. Available: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00133-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00133-2) 128
- [3] S. Filippi, L. Minkova, N. Dintcheva, P. Narduccia, and P. Magagnini, “Comparative study of different maleic anhydride grafted compatibilizer precursors towards LDPE/PA6 blends: Morphology and mechanical properties,” *Polymer*, vol. 46, pp. 8054–8061, 2005. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.090> 128

- [4] Y. M. Al-Roomi and K. Hussain, "Homo-oligomerization of maleic anhydride in nonpolar solvents: a kinetic study of deviations from nonlinear behavior," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, pp. 3404–3412, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1002/app.22831> 128
- [5] E. Passaglia, S. Coiai, and S. Augier, "Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 34, pp. 911–947, 2003. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1016/j.progpolymsci.2009.04.008> 128, 129
- [6] Y. Zhang, J. Chen, and H. Li, "Functionalization of polyolefins with maleic anhydride in melt state through ultrasonic initiation," *Polymer*, vol. 47, pp. 4750–4759, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1016/j.polymer.2006.04.040> 128, 129
- [7] E. Zagar and M. Zigon, "Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid-determination of structure, solution and bulk properties," *Progress in Polymer Science*, vol. 36, pp. 53–88, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1016/j.progpolymsci.2010.08.004> 129, 135
- [8] E. A. Murillo, A. Cardona, and B. L. López, "Rheological Behavior in the Molten State and Solution of hyperbranched polyester of fourth and fifth generation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, pp. 929–935, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1002/app.32774> 129, 135
- [9] E. Jeong, T. Bae, S. Yun, S. Woo, and Y. Lee, "Surface characteristics of low-density polyethylene films modified by oxyfluorination-assisted graft polymerization," *Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 373, pp. 36–41, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1016/j.colsurfa.2010.10.008> 129
- [10] E. Zagar, M. Huskic, and M. Zigon, "Structure-to-properties relationship of aliphatic hyperbranched polyesters," *Macromolecular Chemistry Physics*, vol. 208, pp. 1379–1387, 2007. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1002/macp.200600672> 129
- [11] A. Mishra, K. Jena, and K. Raju, "Synthesis and characterization of hyperbranched polyester-urethane-urea/K10-clay hybrid coatings," *Macromolecular Chemistry Physics*, vol. 64, pp. 47–56, 2009. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1016/j.porgcoat.2008.07.012> 129
- [12] M. Kutyreva, G. S. Usmanova, N. Ulakhovich, and G. Kutyrev, "Polynuclear Cu (II) complexes with hyperbranched polyester carboxylates," *Russian J. of Gen. Chem.*, vol. 80, pp. 787–789, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1134/S1070363210040183> 129

- [13] E. Murillo, P. Vallejo, and B. López, "Effect of tall oil fatty acids content on the properties of novel hyperbranched alkyd resins," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 120, pp. 3151–3158, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/app.33502> 129
- [14] T. Saki, "Reactive melt blending of low-density polyethylene with poly (acrylic acid)," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 8, pp. 3151–3158, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.05.021> 129
- [15] S. Singh, S. Tambe, A. Samui, and V. R. Dhirendra Kumar, "Maleic acid grafted low density polyethylene for thermally sprayable anticorrosive coatings)," *Progress in Organic Coatings*, vol. 55, pp. 20–26, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.09.007> 129
- [16] D. Clark, W. Baker, and R. Whitney, "Peroxide-initiated comonomer grafting of styrene and maleic anhydride onto polyethylene: Effect of polyethylene microstructure," *Journal of applied polymer science*, vol. 79, no. 1, pp. 96–107, 2001. 129, 135
- [17] M. Guzmán and E. A. Murillo, "Funcionalización de Polietileno de Baja Densidad con Anhídrido Maleico en Estado Fundido)," *Polímeros*, vol. 24, pp. 96–107, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.034> 129, 135, 137, 140
- [18] C. Jiang, S. Filippi, and P. Magagnini, "Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polyethylenes)," *Polímeros*, vol. 44, pp. 2411–2422, 2003. [Online]. Available: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00133-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00133-2) 130
- [19] J. Deng, W. Yang, and B. Ranby, "Melt-photografting polymerization of maleic anhydride onto LDPE film)," *European Polymer Journal*, vol. 38, pp. 1449–1455, 2006. [Online]. Available: [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00004-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00004-6) 132, 135
- [20] Y. Zhang, J. Chen, and H. Li, "Functionalization of polyolefins with maleic anhydride in melt state through ultrasonic initiation)," *Polymer*, vol. 47, pp. 4750–4759, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.040> 135
- [21] Yordanov and L. Minkova, "Fractionated crystallization of compatibilized LDPE/PA6 blends," *European Polymer Journal*, vol. 41, pp. 527–534, 2005. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.034> 136
- [22] N. Dayma and B. K. Satapathy, "Microstructural correlations to micromechanical properties of polyamide-6/low density polyethylene-grafted-maleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites," *Mate-*

- rials and Design*, vol. 33, pp. 510–522, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1016/j.matdes.2011.04.057> 136
- [23] E. A. Murillo, P. P. Vallejo, and B. L. López, “Characterization of hydroxylated hyperbranched polyesters of fourth and fifth generation,” *e-Polymers*, vol. 1, pp. 1347–1358, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1515/epoly.2010.10.1.1347> 137
- [24] E. Zagar, M. Zigon, and S. Podzimek, “Characterization of commercial aliphatic hyperbranched polyesters,” *Polymer*, vol. 47, pp. 166–175, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1016/j.polymer.2005.10.142> 137
- [25] T. Motaung and A. Luyt, “Effect of maleic anhydride grafting and the presence of oxidized wax on the thermal and mechanical behaviour of LDPE/silica nanocomposites,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, pp. 761–768, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1515/epoly.2010.10.1.1347> 137
- [26] M. T. Zaky, “Influence of low-density polyethylene on the thermal characteristics and crystallinity of high melting point macro- and micro-crystalline,” *waxes Thermochimica Acta*, vol. 499, pp. 79–84, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1016/j.tca.2009.11.005> 138
- [27] A. Pedroso and D. Rosa, “Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 59, pp. 1–9, 2005. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1016/j.carbpol.2004.08.018> 139
- [28] R. Scaffaro, F. P. La Mantia, L. Canfora, G. Polacco, S. Filippi, and P. Magagnini, “Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with an ethylene-acrylic acid copolymer and a low molar mass bis-oxazoline,” *Polymers*, vol. 44, pp. 6951–6957, 2003. [Online]. Available: <http://dx.doi.10.1016/j.polymer.2003.06.001> 140