

# CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP) Y ESPECTROSCOPIA FTIR DEL POLIETILENO NACIONAL FUNCIONALIZADO CON ANHÍDRIDO MALEICO

M. López<sup>a,b</sup>, R. Tenía<sup>a,b\*</sup>, A. Linares<sup>a,b</sup> y B. Rojas de Gáscue<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Polímeros. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai” (IIBCAUDO). Universidad de Oriente. Cumaná, Edo. Sucre. Venezuela.

<sup>b</sup>Departamento de Química. Universidad de Oriente. Cumaná, Edo. Sucre. Venezuela.

\*Autor de correspondencia, email.: rtenia@gmail.com

Recibido: Octubre 2015. Aprobado: Septiembre 2017.

Publicado: Diciembre 2017.

## RESUMEN

La cristalización del polímero que ocurre desde el estado fundido en forma de agregados cristalinos, se conoce como esferulitas. La Microscopía de luz polarizada (PLM) se puede aplicar a la caracterización de polietileno de alta densidad (PEAD) funcionalizado con anhídrido maleico (PEAD-g-MAH), monitoreando la morfología esferulítica antes y después de ser modificado químicamente. El alcance de este trabajo fue caracterizar PEAD-g-MAH por PLM, calorimetría diferencial de barrido (DSC), infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y calcular el grado de injerto. Con este objetivo, un PEAD nacional se colocó en un matraz de tres bocas con el anhídrido maleico (MAH) utilizando *o*-diclorobenceno como disolvente y DBPH como iniciador, a reflujo durante 67 minutos y a una temperatura de 150 °C. Desde el producto purificado, se obtuvieron y se analizaron películas de PEAD y PEAD-g-MAH. Los resultados muestran que MAH se incorporó en las zonas amorfas de PEAD, con unidades de ácido maleico, lo que indica que el anillo de anhídrido maleico se hidrolizó. Además, se obtuvo un grado de injerto de 2,42% molar.

**Palabras clave:** Funcionalización, anhídrido maleico, polietileno, morfología esferulítica

## ABSTRACT

The polymer crystallization of the melt state occurs in the form of crystalline aggregates, known as spherulites. Polarized Light Microscopy (PLM) can be applied to the characterization of high density polyethylene (HDPE) grafting with maleic anhydride (HDPE-g-MAH), monitoring the spherulitic morphology before and after being chemically modified. The aim of the work was to characterize HDPE-g-MAH by PLM, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared (FTIR) and calculate the grafting degree. With this purpose, national HDPE was placed in a three-necked flask with maleic anhydride (MAH) using *o*-dichlorobenzene as solvent and DBPH as initiator, at reflux for 67 minutes, at a temperature of 150 °C. From the product purified, films of HDPE and HDPE-g-MAH were obtained and analyzed. The results show that MAH was incorporated into amorphous zones of HDPE, with maleic acid units, indicating that the ring of maleic anhydride was hydrolyzed. In addition, was obtained a grafting degree of 2,42% molar.

**Keywords:** grafting, maleic anhydride, polyethylene, spherulitic morphology.

## INTRODUCCIÓN

La funcionalización de poliolefinas ha tomado un papel preponderante en los últimos años, debido a que a partir de estos materiales, se obtienen propiedades bastante mejoradas, se potencian las ya existentes y se induce reactividad sobre ciertos agentes [1-3]. Así, el anhídrido maleico se constituye como un excelente monómero a la hora de injertarse en el polietileno, ya que es polar, insaturado y estable a la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de funcionalización [4,5].

Por otro lado, el polietileno de alta densidad (PEAD) es un polímero semicristalino, el cual tiene la capacidad de formar ciertos agregados cristalinos desde el estado fundido, conocidos como esferulitas. El estado cristalino se caracteriza por tener un orden tridimensional, donde las cadenas se alinean paralelas, unas con respecto a las otras. Esta propiedad, le confiere a los polímeros buenas propiedades mecánicas, resistencia al impacto, permeabilidad y resistencia química, lo que la hace muy

importante en el campo de los materiales [6]. Así, un método bastante destacado para evaluar la cristalinidad de un polímero es la microscopía óptica de luz polarizada (MOLP), la cual es una técnica que aprovecha la capacidad de los materiales cristalinos de girar el plano de la luz polarizada. Comparada con otras técnicas de incremento del contraste, el uso de la luz polarizada es la más efectiva en el estudio de muestras ricas en materiales birrefringentes, así que la estructura de las esferulitas se estudia con la muestra entre el polarizador y el analizador cruzados [7]. Las esferulitas, como características morfológicas interesantes y representativas de los agregados cristalinos poliméricos, han estado atrayendo considerable atención durante 50 años [8]. Cuando la mayoría de los polímeros son cristalizados a partir del fundido, los cristalitas se organizan en diferentes niveles de morfologías o superestructuras cristalinas que en la mayoría de los casos, corresponden a esferulitas. Estas estructuras pueden observarse a través de un microscopio óptico de luz polarizada [9]. El origen se atribuye al giro de los cristales lamelares, que crecen en la dirección radial desde el centro de las esferulitas [10].

Una manera de aplicar la MOLP al estudio del PEAD-g-MAH es monitoreando la morfología esferulítica antes y después de la funcionalización, a fin de saber indirectamente si la reacción ocurrió de manera efectiva, mientras que la espectroscopía infrarroja y la calorimetría diferencial de barrido permiten comprobar directa (FTIR) e indirectamente (DSC) si la funcionalización se llevó a cabo de manera efectiva.

En tal sentido, el siguiente trabajo tiene como finalidad caracterizar el polietileno de alta densidad funcionalizado con anhídrido maleico (MAH) mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), titulación ácido base, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica de luz polarizada (MOLP)

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Reacción de Funcionalización*

Se utilizó un polietileno de alta densidad nacional (PEAD-7000F), con aditivos, provisto por el complejo petroquímico Ana María Campos, ubicado en El Tablazo. La reacción de funcionalización en solución para obtener los PEAD modificados con MAH, PEAD-g-MAH, fue realizada a partir de anhídrido maleico (MAH), *o*-diclorobenceno y 2,5-dimetil-2,5-(di-*t*-butilperoxi)hexano (DBPH), según lo reportado por Rojas de Gáscue, *et al.* [11]

### *Caracterización por FTIR*

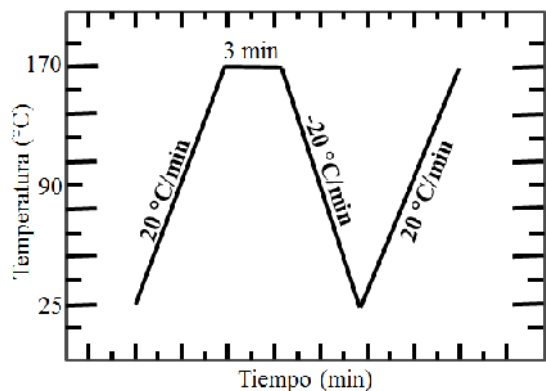
Para la caracterización por FTIR se utilizaron películas delgadas moldeadas por compresión y analizadas en un espectrofotómetro FTIR, marca Perkin-Elmer, modelo Frontier. Los espectros se obtuvieron en un rango de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  después de acumular 24 barridos con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Caracterización por DSC*

Se pesaron aproximadamente entre 8 y 9 mg de cada polímero y se sellaron en cápsulas de aluminio. Las cápsulas se colocaron en un equipo DSC Perkin Elmer, modelo DSC 7, para determinar las propiedades térmicas a través de barridos de calentamiento y enfriamiento bajo atmósfera de nitrógeno (figura 1): (1) las muestras fueron calentadas desde 25°C hasta 170°C durante 3 min con la finalidad de borrar la historia térmica del polietileno (tratamientos térmicos anteriores). (2) Se sometieron a un enfriamiento desde 170°C hasta 25°C a una rapidez de 20°C/min<sup>-1</sup>, para así obtener la temperatura de cristalización ( $T_c$ ). (3) Se aplicó un segundo calentamiento desde 25°C hasta 170°C a la misma rapidez para obtener la temperatura de fusión ( $T_f$ ) y su entalpía ( $\Delta H_f$ ). Con este último parámetro se calculó el porcentaje de cristalinidad, utilizando la ecuación siguiente:

$$(1 - \lambda) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{fPE}} \times 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde  $H_{fPE}$  es la entalpía de fusión reportada para un polietileno 100 % cristalino, cuyo valor reportado por Fatou y Rojas de Gáscue (2000), es  $289 \text{ Jg}^{-1}$ . [12]



**Fig. 1.** Esquema del tratamiento térmico aplicado a las muestras analizadas por DSC.

#### *Determinación del Grado de injerto del MAH*

- *Titulación ácido-base*

El grado de injerto del MAH en los polietilenos se define como el porcentaje en masa del MAH según lo descrito en la literatura [11,13]. La determinación se realizó mediante una titulación ácido-base de la siguiente manera: 0,2 g del polímero funcionalizado se disolvieron en xileno, el cual se llevó a reflujo por 30 min. Posteriormente, se adicionó agua para hidrolizar los grupos anhídridos, y después de 25 min, a la solución caliente se le añadió un exceso de KOH en etanol (0,08 mol/l) y se procedió a su titulación con una solución de HCl/etanol (0,06 mol/l) y unas gotas de fenoltaleína. El grado de injerto del MAH se calculó a través de:

$$MAH(\%masa) = \frac{V_{KOH}(ml) \times C_{KOH}(mol/L) \times 98}{2 \times masa_{polimero}(g) \times 1000} \times 100 \text{ Ec. (2)}$$

donde  $V_{KOH}$  y  $C_{KOH}$  son el volumen consumido y la concentración de la solución de KOH, respectivamente [13,14].

- *Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)*

En los espectros FTIR de absorbancia en función del número de onda, se integró el área bajo la curva comprendida entre  $1700$  y  $1800 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a

la vibración de tensión del grupo carbonilo ( $C=O$ ) y también la existente a  $720 \text{ cm}^{-1}$  que pertenece a la vibración de los grupos metilenos ( $CH_2$ ). La relación entre dichas áreas ( $A_{C=O}/A_{CH_2}$ ) se graficó en función del porcentaje en mol (% en mol), en trabajos reportados para sistemas análogos, en los cuales se construyó así una curva de calibración por Rojas de Gáscue *et al.*, 1996 [15], a partir de polietilenos de alta densidad funcionalizados con dietilmaleato (DEM) con diferentes grados de funcionalización determinados mediante resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN- $^{13}C$ ) Finalmente cada polímero funcionalizado fue tratado bajo las mismas condiciones de los patrones para calcular la relación  $A_{C=O}/A_{CH_2}$ , y por extrapolación conocer su grado de funcionalización.

#### *Caracterización por MOLP*

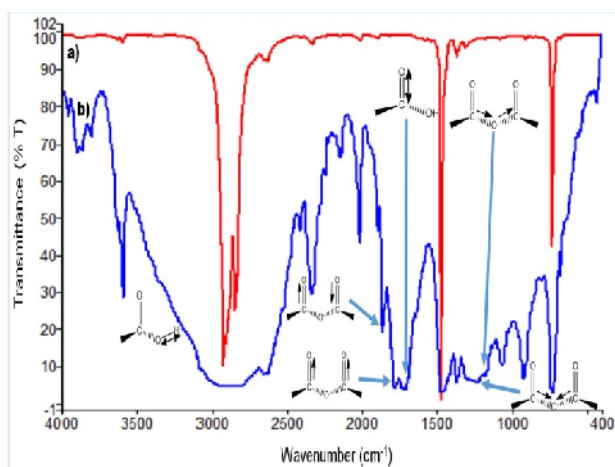
Se utilizaron películas delgadas moldeadas por compresión del PEAD y PEAD-g-MAH, y se analizaron en un microscopio óptico de luz polarizada Olympus BX50

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se pueden apreciar los espectros infrarrojo del polietileno original y del funcionalizado con anhídrido maleico. Se aprecian nuevas bandas de absorción: en la región de  $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$  aparece la tensión de los grupos O-H, a  $1860 \text{ cm}^{-1}$  y  $1786 \text{ cm}^{-1}$  las cuales corresponden a la tensión simétrica y asimétrica del enlace  $C=O$  en el anhídrido y a  $1715 \text{ cm}^{-1}$  la cual es asignada al estiramiento del enlace  $C=O$  en el ácido. También, a  $1250 \text{ cm}^{-1}$  y  $1170 \text{ cm}^{-1}$ , se encuentra el estiramiento simétrico y asimétrico del enlace  $C-O-C$  en el anhídrido (Tabla 1).

En la tabla 2 se aprecia el grado de injerto del MAH (en masa) en el PEAD determinado por la titulación ácido-base y por espectroscopia FTIR. La determinación por titulación ácido-base se basó en la apertura del anillo del MAH, mediante hidrólisis, injertándose grupos -OH y

posteriormente, debido a la adición de un exceso de KOH, formar la sal correspondiente al ácido carboxílico. El porcentaje de injerto mediante este método es bastante similar al obtenido por espectroscopia infrarroja, lográndose injertar un 2,40 % en promedio del monómero, tomando en cuenta que solamente se usó el 10 % del MAH. No obstante, ambas difieren notablemente pues una es en % molar y la otra en % masa.



**Fig. 2.** Espectro infrarrojo de: a) PEAD b) PEAD-g-MAH

**Tabla 1.** Bandas de absorción observadas para el PEAD funcionalizados

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3200-3500	O-H	Tensión (ν)
1860 y 1786	C=O en anhídrido	Tensión simétrica y asimétrica
1715	C=O en ácido	Estiramiento (δ)
1170 y 1065	C-O-C en anhídrido	Estiramiento simétrico y asimétrico

**Tabla 2.** Grado de injerto del PEAD-g-MAH

Análisis	Titulación (% masa)	FTIR (% mol)
% MAH injertado	2,55	2,42

En la tabla se observan los valores de las propiedades térmicas de los polímeros en estudio. Se aprecia un descenso significativo en todas las propiedades, encontrándose  $T_m$  desde 130 hasta 127°C,  $T_c$  desde 114 hasta 108°C, y además, el  $\Delta H_f$  disminuyó bruscamente desde 191 hasta 98 J/g. Este declive es indicador de que el PEAD-g-MAH requiere menor cantidad de energía en forma de calor para que sus cristales comiencen a fundirse y sus cadenas abandonen los arreglos ordenados. En consecuencia, el grado de cristalinidad descendió drásticamente desde 74% (PEAD) hasta 60% (PEAD-g-MAH), lo cual indicó el incremento de las zonas amorfas en el PEAD. De manera que, el gran tamaño que posee el anhídrido maleico, incorporó defectos en las cadenas, que impidieron el empaquetamiento de las mismas, generando la formación de un menor número de cristales [16]. El descenso en  $T_m$  indica que también interrumpieron las secuencias etilénicas

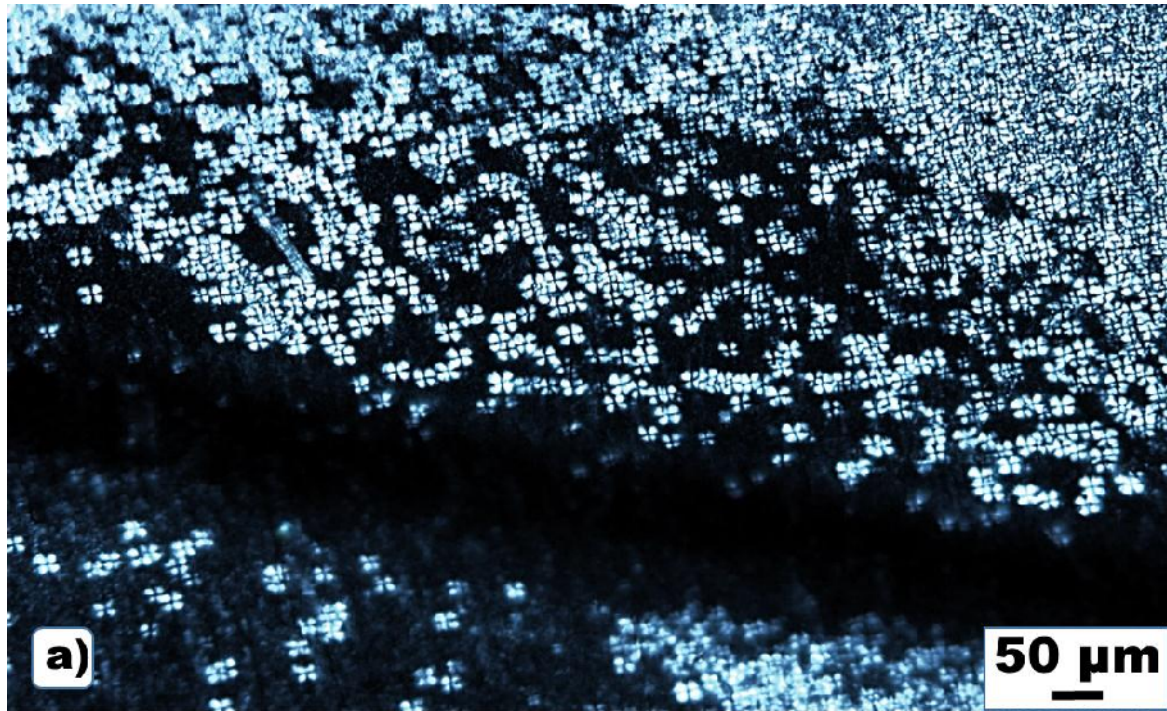
**Tabla 3.** Propiedades térmicas del polietileno original y funcionalizado con anhídrido maleico

Muestra	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	(1-λ)%
PEAD	130	214	114	74
PEAD-g-MAH	127	171	108	60

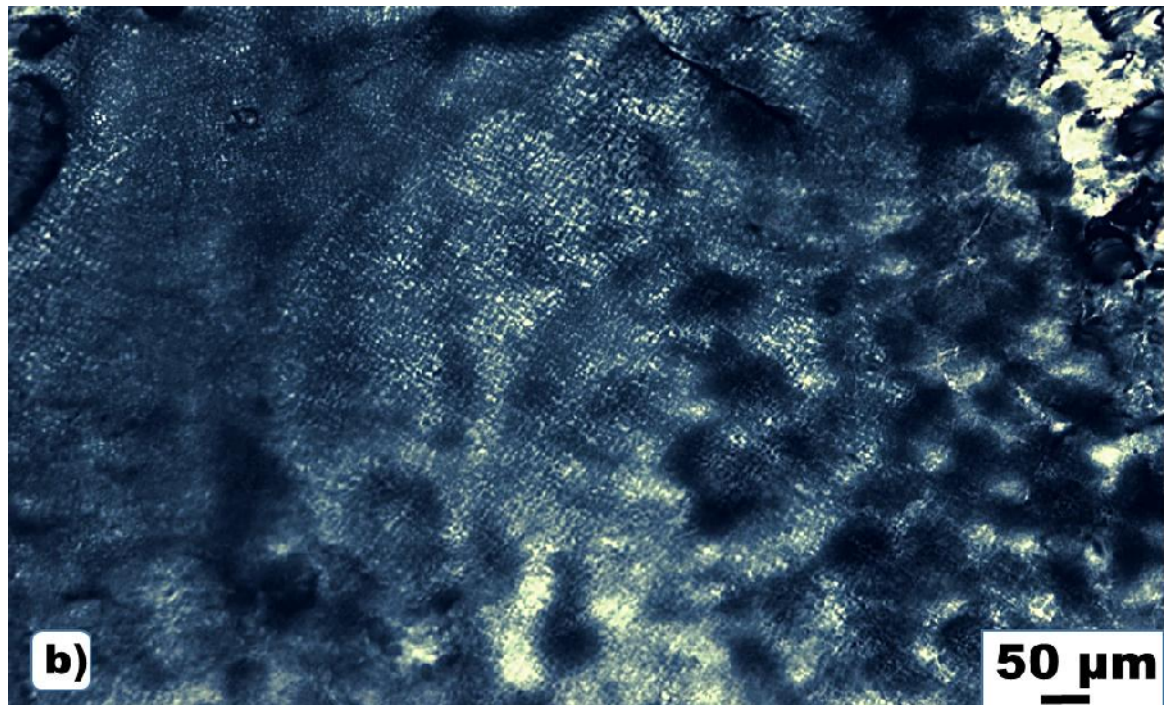
El estudio de la morfología de los polímeros es de gran importancia en el campo de la ciencia de los materiales, debido a que se puede obtener información valiosa sobre el orden de los sólidos macromoleculares. Las figuras 3 y 4 muestran las micrografías de luz polarizada del PEAD y PEAD-g-MAH. Se puede apreciar en el PEAD abundantes zonas esferulíticas, con tamaños aproximados de entre 14 y 32 μm y diferencias en el radio esferulítico (figura 5). Además, se observa la cruz de malta

característica, donde los brazos de la cruz paralela a las direcciones de polarizador y analizado, que en comparación con otros termoplásticos, la densidad de nucleación es relativamente baja debido a su origen natural [17]. Mientras que, en el caso del polietileno

funcionalizado se observa una pérdida total de la morfología esferulítica, lo que permite inferir que la funcionalización afectó directamente la cristalinidad del polietileno original.



**Fig. 3.** Micrografía de luz polarizada del PEAD-7000F



**Fig. 4.** Micrografía de luz polarizada del PEAD-g-MAH

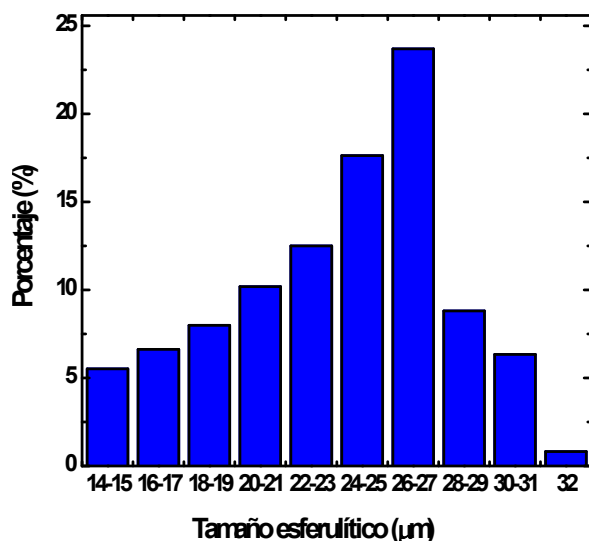


Fig. 5. Histograma del tamaño esferulítico del PEAD

De acuerdo a todas las técnicas de caracterización utilizadas, se puede afirmar que la estructura original del PEAD fue totalmente modificada debido a la inserción del MAH, según la reacción que se muestra en la figura 6, lo que afectó notablemente la cristalinidad del polímero original, evidenciándose en la pérdida de la morfología esferulítica original.

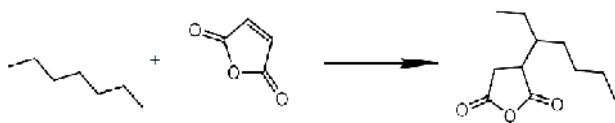


Fig. 6. Reacción de funcionalización entre el PEAD y el MAH

A pesar del gran número de estudios y el éxito comercial del PE-g-MAH, el mecanismo de funcionalización no está completamente aclarado. Se ha demostrado que, la estructura posee unidades oligoméricas de anhídrido succínico, acompañado en menor proporción de anillos terminales insaturados de MAH y, cadenas entrecruzadas [18]. Estas reacciones colaterales se producen por transferencia de protones debido a la estrecha proximidad entre sí. Se han propuesto, tres tipos de terminaciones: desproporción, abstracción de hidrógeno y combinación o entrecruzamientos, esquematizadas en la figura 6 [19].

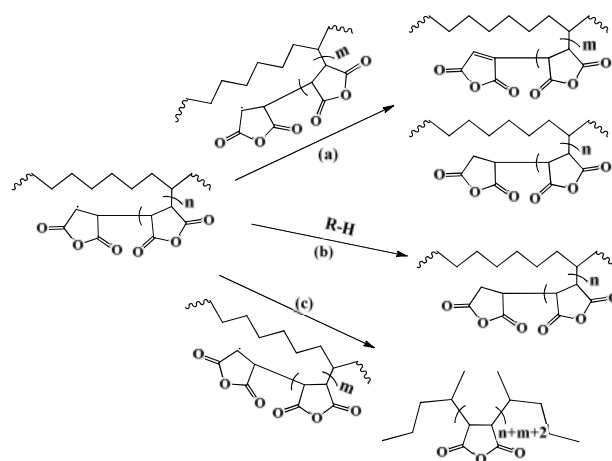


Fig. 7. Mecanismos de terminación propuestos para la reacción de funcionalización del PE con MAH: (a) desproporción, (b) abstracción de hidrógeno y (c) combinación

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados, se evidencia una pérdida de las abundantes zonas cristalinas en el PEAD, producto de la eficaz inserción del MAH. Además, los resultados espectroscópicos evidenciaron grupos anhídridos y ácidos, por lo que se afirma que el anillo del anhídrido maleico se hidrolizó.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de la Fundación Empresas Polar por la donación del equipo FTIR-ATR a través del Proyecto FP-112686/2013, el apoyo de FONACIT a través del proyecto F-2013000395 y al Consejo de investigación de la UDO por el proyecto de investigación código N° CI-010201-1776-12.

## REFERENCIAS

- [1] Fatimah, A.; Supri, A. y Firuz, Z. (2015). "The effect of polyethylene-grafted-maleic anhydride as compatibilizer on properties of recycled high density polyethylene/ethylene vinyl acetate/taro powder (*colocasia sculenta*) composites". *Journal of Advanced Research in Material Science*, 10: 26-39.

- [2] Nandi, S.; Bose, S.; Mitra, S. y Ghosh, A. (2012). "Effect of maleic anhydride grafted polyethylene on engineering properties and morphology of fumed silica filled polyethylene blown films". *Journal of Plastic Film and Sheeting* 28(3): 207-227.
- [3] Abdelaal, M.; Elmossalamy, E. y Bahaffi, S. (2012). "Enhancement of polyolefins compatibility with natural fibers through chemical modification". *American Journal Polymer and Science*, 2(5): 102-108.
- [4] Guzmán, M., y Murillo, E. (2014). "Funcionalización del polietileno de baja densidad con anhídrido maleico en estado fundido". *Polim: Cien y Tecnol*, 1:1-20.
- [5] He, S.; Zheng, S.; Huang, G. y Rong, Y. (2013). "Solution Grafting of Maleic Anhydride on Low-Density Polyethylene: Effect on Crystallization Behavior". *Journal of Macromolecular Science*, 52(9): 1265-1282.
- [6] Odian, G. Principles of Polymerization. Fourth Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2004. pp 27.
- [7] Reyna, M.; Mas, M.; Llamedo, M.; Rojas, M.; Katime, I.; Urbina, C.; Bracho, N.; Tato, J.; Sabina, M.; Müller, A.; Matos, M.; Medizábal, E.; Pinto, F.; González, J.; Millán, E. y Lárez, C. (2007). "Biomateriales, polímeros petroquímico y sus mezclas: Características y nuevos hallazgos" Mérida, VI Escuela Internacional de Polímeros, pp. 5-10.
- [8] Li, J., Li, Y., Zhou, J.; Yang, J., Jiang, Z., Chen, P., Wang, Y., Gu, Q. y Wang, Z. (2011). Increasing lamellar twisting frequency with poly(lactic acid) segments incorporation in poly(trimethylene terephthalate) ring-banded spherulites *Macromolecules*, 44: 2918-2925.
- [9] Kissel, W.; Han, J. y Meyer, J. (1999). Polypropylene: structure, properties, manufacturing processes and aplicaciones. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. Editorial Marcel Dekker.
- [10] Takayuki, I. y Toshiyuki, K. (2013). Relation between the helical twist and S-shaped cross section of the lamellar crystals of polyethylene. *Scientific Reports*: 1-4
- [11] Rojas de Gáscue, B.; López, J.; Prin, J.; Hernández, G.; Reyes, Y.; Marcano, L.; López, F.; Puig, C. y Muller, A. (2005). "Síntesis y caracterización de agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos y diferentes monómeros polares" *Interciencia*, 30(7):388-394.
- [12] Fatou, J.G. y Rojas de Gáscue, B. (2000) Melting of functionalized polyethylenes with diethylmaleate. *Polymer. Bulletin*, 44: 285-292.
- [13] Zhang, Y.; Chen, J. y Li, H. (2006). Functionalization of polyolefins with maleic anhydride in melt state through ultrasonic initiation. *Polymer*, 1: 4750-4759.
- [14] Semsarzadeh, M. y Poursorkhabi, V. (2009). Synthesis and kinetics of non-isothermal degradation of amide grafted high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94:1860-1866.
- [15] Rojas de Gáscue, B.; Fatou, J.; Martínez, M. y Laguna, O. (1996). The characterization of high-density polyethylenes functionalized with diethylmaleate: correlation between FTIR and <sup>13</sup>C NMR data. *European Polymer Journal*, 32:725-728.
- [16] López, M.; Tenía, R.; Rojas de Gáscue, B. y Prin, J. L. (2016). "Caracterización mediante espectroscopia ftir del polietileno funcionalizado con anhídrido maleico y modificado con dos diaminas". *Acta Científica Venezolana*, 67(4):44-59.
- [17] Don, T-M., Chen, P-Ch., Shang, W-W. y Chiu, H-J. (2006). Studies on spherulitic morphology and crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) blended with a medium-molecular-weight poly(ethylene oxide). *Tamkang Journal of Science and Engineering*, 9(3): 279-290.
- [18] Passaglia, E., Coiai, S., Cicogna, F., y Ciardelli, F. (2013). Some recent advances in polyolefin functionalization. *Polymer Int*, 63:12-21.

- [19] Yang, L.; Zhang, F.; Endo, T. y Hirotsu, T. 2003. Microstructure of maleic anhydride grafted by High-resolution Solution-state NMR and FTIR spectroscopy. *Macromolecules*, 36:4709-4718.