Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

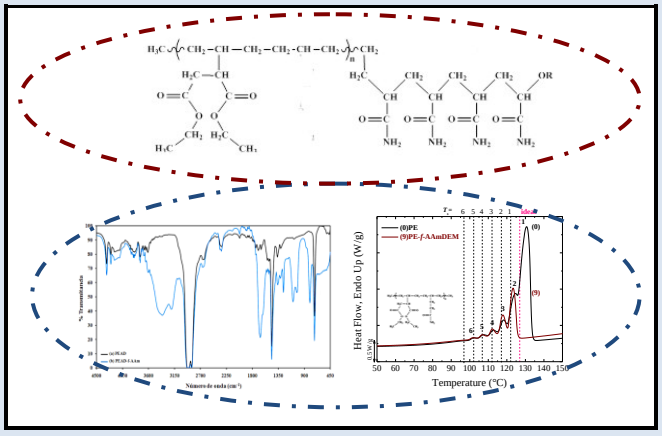
www.rlmm.org

FUNCIONALIZACIÓN EN DOS ETAPAS DE POLIETILENO: CON INJERTOS DE POLIACRILAMIDA (PEAD-co-PAAm) Y CON UNIDADES DE DIETILMALEATO (PEAD-co-PAAm-f-DEM). CARACTERIZACIÓN POR FTIR Y FRACCIONAMIENTO TÉRMICO (SSA)

Jesús Rivero[1,2], Gustavo Liendo,[3,4], Ricardo A. Pérez-Camargo[5] y Blanca Rojas de Gascue[1]*

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai", IIBCAUDO, Laboratorio de Polímeros, Departamento de Ciencia de los Materiales. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.
2: Departamento de Química Aplicada. Universidad Politécnica Territorial del Oeste del Estado Sucre "Clodosbaldo Russian"
3: Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias, Dpto. de Química, Núcleo de Sucre. Cumaná. Estado Sucre, Venezuela.
4. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Química "Dr. Gabriel Chuchani", Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica, Grupo de Síntesis Química. Altos de Pipe 1204, Estado Miranda, Venezuela.
5: Institute for Polymer Materials (POLYMAT) and Polymer Science and Technology Department, Faculty of Chemistry, University of the Basque Country (UPV-EHU), Paseo Manuel de Lardizabal 3, 20018 Donostia-San Sebastián, España.

[*]*e-mail: blancarojas@udo.edu.ve y blanca.gascue@gmail.com*



RESUMEN

Se presenta la funcionalización en solución del polietileno de alta densidad (PEAD) en una etapa con acrilamida (AAm) y en dos etapas secuenciales: con AAm (1era etapa), (PEAD-co-PAAm) y con dietilmaleato (DEM) (2da etapa), (PEAD-co-PAAm-f-DEM). Los grados de funcionalización (GF), fueron altos (hasta 10 % molar) cuando se funcionalizó el PEAD con AAm (una etapa). El estudio de las variables: relación de alimentación PEAD/monómero, tiempo de reacción, concentración de monómero y de iniciador en la funcionalización del PEAD con AAm, resultaron en todos los casos en altos GF, estimados experimentalmente por medio de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), concordando con una funcionalización oligomérica de injertos de PAAm en el PEAD. En los análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), no varió la temperatura de fusión (T_f) del PEAD con la funcionalización, sin embargo, se detectaron variaciones en los grados de cristalinidad (X_c) alcanzados en los PEAD-co-PAAm, demostrando que los injertos se unían en pocos carbonos de las cadenas del PEAD. Por FTIR se evidenció la formación de grupos vinilos finales, que se postularon como los puntos de enlace para generar PEAD-co-PAAm. El fraccionamiento mediante Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA) demostró que la variable más influyente en la funcionalización oligomérica con AAm era el tiempo de reacción, ya que fue la única condición en la que se encontró un perfil de SSA diferente al del PEAD puro, producto de los altos GF y la gelificación como reacción colateral competitiva al incrementar el tiempo de reacción de 1 a 3 h. La funcionalización usando los dos monómeros (AAm y DEM) en etapas secuenciales resultó ser efectiva, para incorporar las unidades aisladas de DEM en la 2da etapa, de acuerdo con los resultados obtenidos por DSC y SSA, generando un polietileno con grupos esteres que modificaron el largo de las secuencias etilénicas: PEAD-co-PAAm-f-DEM. En resumen, todos los análisis realizados (FTIR, DSC y SSA) indicaron que la funcionalización modificó el carácter apolar del PEAD incorporando injertos de PAAm y unidades aisladas de los ésteres del DEM, incrementando potencialmente la capacidad del PEAD para interactuar con materiales polares.

Palabras Claves: *Funcionalización oligomérica, polietileno, poliacrilamida, SSA, análisis térmico, FTIR, DEM.*

Recibido: 20-10-2024 ; **Revisado:** 17-02-2025

Aceptado: 19-05-2025 ; **Publicado:** 01-09-2025

https://doi.org/10.5281/zenodo.18250142

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2023; **43** (2): 58-79

FUNCTIONALIZATION IN TWO STAGES OF POLYETHYLENE WITH POLYACRYLAMIDE GRAFTS (HDPE-co-PAAm) AND WITH DIETHYLMALEATE UNITS (HDPE-co-PAAm-g-DEM). CHARACTERIZATION BY FTIR AND THERMAL FRACTIONATION SSA

ABSTRACT

This work presents the solution-based functionalization of high-density polyethylene (HDPE) in one stage with acrylamide (AAm) and in two sequential stages: with AAm (1st stage) (HDPE-co-PAAm) and with diethylmaleate (DEM) (2nd stage) (HDPE-co-PAAm-g-DEM). The degrees of functionalization (GF) were high (up to 10 mol %) when the HDPE was functionalized with AAm (a stage). The study of the variables: HDPE/monomer feed ratio, reaction time, monomer and initiator concentration in the functionalization of HDPE with AAm, resulted in all cases in high GF, estimated experimentally by means of by Fourier Transform Infrared spectroscopy FTIR, agreeing with a oligomeric functionalization of PAAm grafts in HDPE. The Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyzes allowed us to observe that the melting temperature (Tf) of the HDPE did not vary with the functionalization, however variations were detected in the degrees of crystallinity (Xc) reached in the HDPE-co-PAAm, demonstrating that the grafts joined at few carbons of the HDPE chains. FTIR spectroscopy showed the formation of final vinyl groups, which were postulated as the binding points to generate HDPE-co-PAAm. Fractionation by Successive Self-nucleation and Annealing (SSA) demonstrated that the most influential variable in the oligomeric functionalization with AAm was the reaction time, since it was the only condition in which an SSA profile different from that of pure HDPE was found, a product of high GF and gelation as a competitive collateral reaction by increasing the reaction time from 1 to 3 h. The functionalization using the two monomers (AAm and DEM) in sequential stages turned out to be effective, to incorporate the isolated DEM units in the 2nd stage, according to the results obtained by DSC and SSA, generating a polyethylene with ester groups that did modify the length of the ethylene sequences: PEAD-co-PAAm-g-DEM. In summary, all the analyzes carried out (FTIR, DSC and SSA) indicated that the functionalization modified the apolar character of the HDPE by incorporating PAAm grafts and units isolated from the DEM esters, potentially increasing the capacity of the HDPE to interact with polar materials.

Keywords: *Functionalization oligomeric, polyethylene, polyacrylamide, SSA, thermal analysis, FTIR, DEM.*

1. INTRODUCCIÓN

Las poliolefinas como el polietileno y el polipropileno, están aún siendo caracterizados por un continuo crecimiento de su mercado [1]. Las mejoras tecnológicas y el desarrollo de nuevos materiales son factores claves que fundamentan su éxito continuo en el mercado.

En este contexto, las poliolefinas funcionalizadas no han dejado de aumentar en cuanto a aplicaciones y comercialización, muestra de ello es su inclusión en los catálogos de productos de varias empresas importantes mundialmente (Arkema, Dow, BASF, SpecialChem, LyondellBasell). Entre los principales campos de aplicación de las poliolefinas funcionalizadas están: los agentes de acoplamiento químico con rellenos o cargas minerales de material ignífugo (incluyendo nanocargas) [2-4], adhesivos en sistemas multicapa (en películas para embalaje, tuberías, biomedicina) [5] y en compatibilizantes de materiales compuestos con fibras naturales (en madera, almidón, celulosa) [6,7].

En los trabajos se reportan diferentes grados de funcionalización, que suelen ser menores al 3 % en moles de grupos polares injertados cuando se usa como agente funcionalizante anhídrido maleico (MAH) [8-12], maleatos [13-17], monoitaconatos [13] o metacrilatos [17,18] aun cuando se alimenten relaciones molares del agente funcionalizante/ Poliolefina hasta de 1/1 [13,19,20].

No obstante, se ha reportado la modificación con acrilamida (AAm) de polietilenos [13,19, 21-23] y polipropilenos [24], con valores mucho más altos en el grado de funcionalización (GF) de lo que se obtiene con otros monómeros vinílicos. Por ejemplo, (Tabla 1) [13], se han reportado anteriormente grados de funcionalización que varían considerablemente en el polietileno en función de que sea de alta densidad (PEAD) o lineal de baja densidad (PELBD), y del tipo de agente funcionalizante. Aunque estas diferencias se han justificado en el injerto de oligómeros del agente funcionalizante AAm, es escasa la literatura reportada sobre la distribución de los defectos generados en las cadenas poliméricas durante la funcionalización (comonómero, ramificación o punto de entrecruzamiento) [25]. El entendimiento y conocimiento de dicha distribución es de vital importancia porque posee un peso importante en las propiedades finales desarrolladas en los polietilenos funcionalizados.

Los GF se determinan a partir de intensidades medidas en los espectros infrarrojos (FTIR) de las poliolefinas funcionalizadas, o desde medidas de titulación por retroceso de los grupos injertados [26], pero esos métodos no son útiles para caracterizar la distribución de las heterogeneidades generadas durante la funcionalización.

Tabla 1. Grados de Funcionalización estimados para un PEAD funcionalizado con diferentes monómeros polares: anhídrido maleico (MAH), acrilamida (AAm) y monoitaconato de decilo (M10). (Tomado de [13])

Polietilenos funcionalizados	*GF[a] (% mol)*
PEAD-f-DEM	2.08
PELBD-f-DEM	0.54
PELBD-f-MAH	2.39
PELBD-f-AAm	6.50
PELBD-f-MI/10	0.13

a: GF estimados a partir de la curva de calibrado que considera el cociente $A_{C=O}/A_{PE}$, donde $A_{C=O}$= absorbancia a 1740 cm^{-1} y A_{PE} = absorbancia a 720 cm^{-1}

De manera que en este trabajo se aplica un fraccionamiento térmico en el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) siguiendo la técnica de Autonucleación y Recocidos sucesivos (SSA) diseñada por Müller et al. [27-33], aplicado en polietilenos, antes y después de ser modificados [34,35]. La técnica de SSA ha sido reconocida, en diferentes sistemas, como una herramienta muy útil para caracterizar la distribución de comonómeros y entrecruzamientos [36], así como una amplia variedad de aplicaciones que han sido recientemente revisadas [37], incluso dentro del ámbito de mezclas poliméricas [38].

En nuestro conocimiento, la funcionalización con varios monómeros por etapas no se ha reportado antes, por ello en el presente trabajo se funcionalizó el polietileno con AAm en una primera etapa, caracterizando el efecto del tiempo de reacción y la concentración de los diferentes reactantes. Una vez optimizada la condición, se funcionalizó el PEAD en dos etapas: primero con AAm y en la segunda etapa con dietilmaleato (DEM) [39]. La aplicación de la técnica SSA en los productos permitió dilucidar la microestructura derivada con las diferentes condiciones de funcionalización empleadas.

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Funcionalización de polietileno de alta densidad con acrilamida y dietilmaleato.

Se funcionalizó un polietileno de alta densidad (PEAD) grado comercial Venelene 7000F, proveniente de PDVSA–POLINTER (Poliolefinas Internacionales), con peso molecular promedio en número, Mn= 12500 g/mol (X_n: 446) y peso molecular promedio en peso, Mw= 230000 g/mol. Para la funcionalización se utilizaron como monómeros en la solución: acrilamida (AAm) y dietil maleato (DEM). Como iniciador se usó el biperóxido 2,5-dimetil-2,5-(di-t-butilperoxi)hexano (DBPH) [40,41].

Para la funcionalización 3 g del PEAD se disolvieron con agitación magnética en o-diclorobenceno a 150 °C. Añadido el iniciador, se dejó completar la reacción en atmósfera de nitrógeno. Luego, el producto se precipitó en acetona fría se pulverizó y se sometió a una extracción Soxhlet durante 9 h. Por último, el producto se dejó secar a 60 °C por 12 h en un horno al vacío. Las condiciones empleadas, optimizadas de acuerdo a investigaciones previas [13,16,19-24], en la modificación química del PEAD con AAm se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales de la funcionalización del PEAD con AAm a 150 ºC

PEAD modificado	*Monómero (g)*	*tiempo (min)*	*Iniciador (% m/m)*
PEAD-f-AAm 1	0,30	67	1
PEAD-f-AAm 2	0,30	67	2
PEAD-f-AAm 3	0,30	67	3
PEAD-f-AAm 4	0,30	30	2
PEAD-f-AAm 5	0,30	180	2
PEAD-f-AAm 6	3,00	67	1
PEAD-f-AAm 7	3,00	67	2
PEAD-f-AAm 8	3,00	67	4

También se funcionalizó el PEAD con dos monómeros adicionados por etapas secuenciales (Tabla 3), luego de haberse completado los primeros 67 min para la funcionalización con el primer monómero (AAm), se adicionó nuevamente el iniciador y se añadió el segundo agente funcionalizante DEM y se dejó completar la reacción durante 67 min adicionales. Una vez, finalizado el tiempo de reacción, el producto se trató en la forma antes descrita: precipitación, filtrado, pulverizado, extracción Soxhlet y secado al vacío [19,39]. Así se obtuvo el PEAD funcionalizado con AAm y DEM (PEAD-co-PAAm-f-DEM).

Tabla 3. Condiciones experimentales de la funcionalización en dos etapas del PEAD con AAm y DEM realizadas a 150 ºC

PEAD modificado	*AAm (g)*	*DEM (ml)*	*t_r[a] (min)*	*Iniciador (% m/m)*
PEAD-co-PAAm-f-DEM	3,00	2,82	67x2	4

a: Cada etapa de funcionalización se realizó durante 67 minutos, de manera que el tiempo total de la reacción fue de 134 min.

2.2 Caracterización de los PEAD funcionalizados

2.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, marca Perkin-Elmer después de acumular 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} en un rango de 450 a 4500 cm^{-1}.

La estimación del grado de funcionalización (GF) se realizó a partir del uso de una curva de calibrado de PEADs funcionalizados (PEAD-g) con diferentes porcentajes de dietilmaleato, a los cuales se le determinó su grado de funcionalización mediante resonancia mágnetica nuclear RMN-^{13}C [40].

Películas obtenidas a partir de los PEAD-f-DEM se analizaron mediante FT-IR, para estimar sus índices de carbonilos (I_c). Con los datos de índice de carbonilos obtenidos por espectroscopía FTIR y los de RMN ^{13}C se construyó la curva de calibración con la ecuación:

$$Ic\left(A_{C=O\,(1800\text{-}1640\ cm^{-1})}/A_{CH_2\,(720\ cm^{-1})}\right) = 1{,}057\left(GF\,(\%\ mol)\right) + 0{,}657$$

donde $A_{C=O\ (1800\text{-}1640\ cm\text{-}1)}$ es el área de la banda de absorción del grupo carbonilo y $A_{CH2(720\ cm\text{-}1)}$ es el área de la banda de absorción de los grupos metilenos. La cantidad de monómero injertado en cada polietileno se estimó definiendo el parámetro I_c [13]. En resumen, para todos los polietilenos funcionalizados, se determinó el índice de carbonilo a partir de las áreas de las bandas en

estudio y se calculó el grado de funcionalización con la ecuación de la recta.

2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico se llevó a cabo a partir de láminas del PEAD, desde las cuales se troquelaron discos de 10 ± 1 mg y se sellaron en cápsulas de aluminio. Para los barridos de calentamiento y enfriamiento se usó un calorímetro diferencial de barrido (DSC), marca Perkin-Elmer, modelo DSC 7, calibrado previamente con Indio (patrón estándar suministrado por el fabricante con temperatura de fusión: 156,6 °C y entalpia de fusión: 28 J/g). Las propiedades térmicas se obtuvieron bajo atmósfera de nitrógeno ultrapuro (flujo 20 mL/min), empleando una velocidad de barrido de 10 °C/min. Para evaluar los procesos de cristalización y fusión se empleó el siguiente procedimiento:

A. Calentamiento de la muestra desde 25 °C hasta 170 °C (primer calentamiento) permaneciendo a esta temperatura por 3 min, con la finalidad de borrar la historia térmica del mismo.

B. Enfriamiento controlado hasta 25 °C, midiendo la temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (ΔH_c). Se permaneció durante 1 minuto a 25 °C para estabilizar o acondicionar la muestra.

C. Calentamiento controlado hasta 170 °C (segundo calentamiento), registrándose así la temperatura (T_f) y la entalpía de fusión (ΔH_f).

Así se obtuvieron T_c, T_f, y las entalpías ΔH_c y ΔH_f. Este último parámetro se empleó para determinar el grado de cristalinidad (X_c) del polietileno; dividiéndolo entre el ΔH_f del polietileno 100 % cristalino, cuyo valor es 289 J/g [40-42].

2.2.3 Experimentos de Autonucleación (AN)

Se realizaron experimentos de autonucleación de acuerdo al método propuesto por Fillon *et al*. [43] y ampliamente estudiado y revisado por Müller *et al.* [27-33,37,38], con la finalidad de determinar la temperatura de autonucleación ideal ($T_{s,ideal}$) del PEAD. Los experimentos de autonucleación constan de los siguientes pasos:

a. Calentamiento de la muestra por tres (3) min a 170 °C con la finalidad de borrar la historia térmica.
b. Enfriamiento desde 170 °C hasta 25 °C a 20 °C/min, y luego mantener a 25ºC por 1 min para acondicionar la muestra.
c. Calentamiento controlado a 20 °C/min desde 25 °C hasta la temperatura de autonucleación seleccionada (T_s),
d. Isoterma por un espacio de 5 min a la temperatura de autonucleación seleccionada (T_s).
e. Enfriamiento controlado desde la T_s elegida hasta 25 °C, esto permitió obtener la T_c originado por el paso a T_s.
f. Estabilización o condicionamiento del material a 25 °C por 1 minuto.
g. Finalmente, calentamiento desde 25 °C hasta 170 °C el cual también refleja el efecto del paso a T_s.

Se repitió el procedimiento reduciendo la T_s, con diferencia de temperatura entre 0,5 °C y 1 °C, abarcando así un rango amplio de temperaturas T_s. El análisis detallado de los pasos “e” y “f” permite identificar las transiciones entre los tres dominios de autonucleación, definidos por Fillon *et al.*, y recientemente ampliados (Dominio IIa y IIb) por Müller *et al*.:

(a) En el *Dominio I o dominio de fusión total*, se produce la fusión completa y se borra la historia cristalina del material. En este Dominio, los barridos en los pasos e y g son idénticos a un barrido estándar (cristalización desde el fundido).

(b) En el *Dominio II o dominio de autonucleación*, la T_s es capaz de autonuclear el material sin provocar recocido, la T_c (temperatura máxima de cristalización) se desplaza a temperaturas más altas, en el paso e, mientras que la fusión posterior no revela ningún recocido (paso g) y por ello es igual a la registrada en un barrido estándar.

(c) Para el *Dominio III o dominio de autonucleación y recocido*, la T_s es demasiado baja, la fusión parcial y los cristales no fundidos experimentan recocido durante los 5 min a T_s. Este dominio es identificado por la aparición característica de un pico extra o pico de recocido producto del recocido de los cristales a la T_s seleccionada.

De acuerdo a la distribución de dominios, la menor T_s de Dominio II (la que genera el mayor desplazamiento de T_c producto de los autonúcleos), corresponde con la $T_{s,ideal}$. Se determinó para el PEAD una $T_{s,ideal}$ = 127 ºC.

2.2.4 Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA)

La técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA, de las siglas en inglés *Self-nucleation and*

annealing) diseñada por Müller et al. [27-38], se basa en la acumulación de procesos de autonucleación y recocidos, que pueden ocurrir durante las diferentes etapas de calentamiento y enfriamiento en un DSC, con el fin de realizar un fraccionamiento térmico del material y así magnificar efectos que normalmente no se detectarían. Esta técnica involucra, luego de la autonucleación a la $T_{s,ideal}$ del material, el fraccionamiento térmico producto de la cristalización isotérmica y recocido a temperaturas decrecientes con pasos de calentamiento intercalados diseñados para refinar las fracciones [27, 37]. Para fines cuantitativos, la Ts, ideal de cada material es empleada, mientras que para fines cualitativos una mejor técnica comparativa es diseñar los protocolos de SSA partiendo de la mayor $T_{s,ideal}$ de los materiales a comparar.

El SSA se aplicó al PEAD puro y funcionalizado de acuerdo con el esquema de la Figura 1, que ilustra los siguientes pasos empleados en el SSA utilizando una rapidez de 20 °C/min:

a. *Borrado de la historia térmica previa*: calentamiento desde 25 °C hasta alcanzar los 170 °C, manteniéndose a esa temperatura durante 3 min.

b. *Creación de un estado inicial estándar*: enfriamiento desde los 170 °C hasta los 25 °C, permitiendo la formación de los cristales, y luego acondicionamiento por 1 min a 25 °C.

c. *Paso a T_s*: calentamiento desde 25 °C hasta la temperatura T_s seleccionada. Para fines comparativos, la primera T_s es la $T_{s,ideal}$ determinada previamente. En este caso, la mayor $T_{s,ideal}$ entre todos los materiales evaluados corresponde al PEAD ($T_{s,ideal}$ 127= ºC). La T_s es mantenida durante 5 min., con la finalidad de garantizar solamente la autonucleación del material, que funcionará como punto de referencia para todos los materiales.

d. *Enfriamiento desde T_s*: enfriamiento desde $T_{s,ideal}$ hasta 25 °C, para que la fracción de polímero fundida en $T_{s,ideal}$ cristalizara durante el enfriamiento hasta 25°C.

e. *Fraccionamiento*: En esta parte, el polímero se calienta nuevamente a la misma rapidez, pero hasta una temperatura de autonucleación con una diferencia respecto a la anterior de −5 °C (ventana de fraccionamiento), y se mantuvo a esta nueva $T_{s,1}$ durante 5 min, que es el tiempo de fraccionamiento (t_s) recomendado para muestras de PE. En este caso dicha Ts estará localizada en el Dominio III, por tanto, causará el recocido del material.

f. Los pasos *d* a *e* son repetidos sucesivamente, preferiblemente hasta cubrir todo el rango de fusión del material.

g. Calentamiento final. Después de repetir sucesivamente los pasos *d* a *e*, el material es enfriado nuevamente, y posteriormente calentado hasta fundirlo. De esta manera se registrará el efecto de los diferentes pasos a T_s en este calentamiento final, generando un perfil de fraccionamiento.

Como se mencionó anteriormente, con fines comparativos, la metodología seleccionada fue cualitativa, y por tanto la $T_{s,ideal}$ más alta fue seleccionada (en lugar de la $T_{s,ideal}$ de cada material).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización por espectroscopia FTIR

3.1.1. PEAD funcionalizado en una etapa con AAm

La funcionalización del PEAD con AAm para todas las condiciones de reacción fue efectiva, de acuerdo a los espectros FTIR obtenidos (Figuras 2, 3 y 4).

En todos los espectros se apreciaron bandas análogas a las reportadas para el monómero AAm de gran intensidad: 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.

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

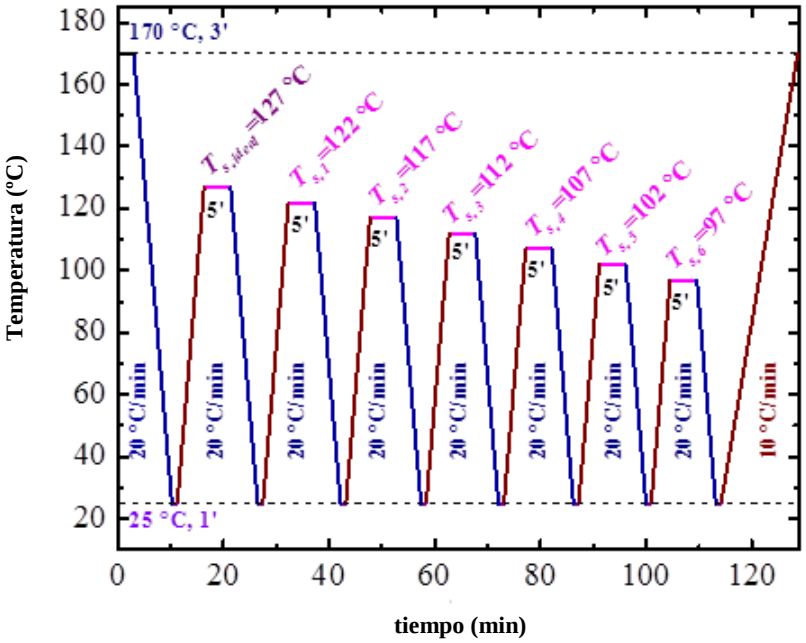


Figura 1. Esquema del fraccionamiento térmico con SSA aplicado al PEAD cuya Ts ideal es 127 ºC.

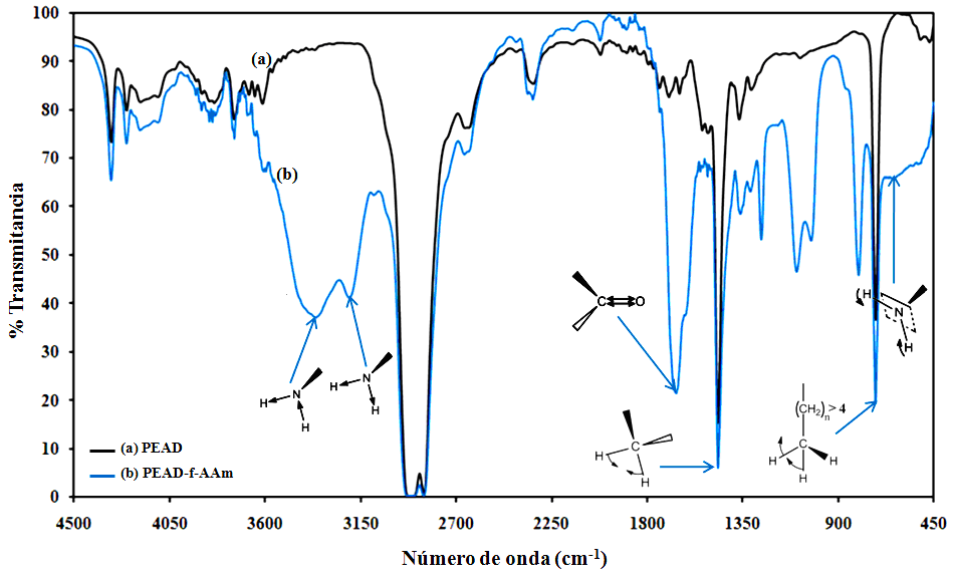
Las bandas mencionadas reflejaron un aumento en la intensidad de las mismas al incrementarse la concentración de iniciador alimentado (Figura 3); siendo en el PEAD-f-AAm funcionalizado con 3 % de iniciador (PEAD-f-AAm 3), donde se observan las bandas de mayor área. El aumento en la intensidad de estas bandas de los PEAD-f-AAm responde a un incremento en la concentración inicial del iniciador que genera un mayor número de radicales en el medio de reacción; estos pueden crear una mayor cantidad de oligómeros de PAAm que posteriormente se pueden injertar en las cadenas del PEAD. Este resultado esta en línea a resultados previos de poliolefinas funcionalizadas con AAm [8-12] (ver mecanismo propuesto en Figura 5). De acuerdo al mecanismo propuesto, un mayor número de unidades de AAm se estarían injertando en el PEAD, lo cual se refleja en el mayor GF obtenido para estos polietilenos funcionalizados como se puede observar en la Tabla 4.

La Figura 4 muestra los espectros FT-IR del PEAD puro y después de ser funcionalizado con AAm empleando tiempos de reacción de 30, 67 y 180 min. En estos espectros se apreciaron las bandas relacionadas con el injerto de AAm en el PEAD, asignadas a las vibraciones de la amida proveniente del monómero. Estas bandas aumentaron en intensidad, 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 % (Tabla 5).

Estos resultados evidencian que debido a que el tiempo de vida media del iniciador DBPH es de aproximadamente 6 min a 156 °C en cloro-benceno [44] al incrementar el tiempo de reacción hasta 3 h (180 min) se logra la descomposición total de la concentración alimentada de iniciador, generando un mayor número de radicales que pueden: 1) formar más cantidad de oligómeros de PAAm, 2) incrementar el grado de funcionalización de los oligómeros en las cadenas del PEAD [25].

Los PEAD funcionalizados obtenidos empleando concentraciones mayores de AAm (1:1 en masa con respecto al PEAD) (Figura 6), manifestaron en los espectros FTIR un incremento en las intensidades para las bandas relacionadas con las vibraciones del grupo funcional de la AAm, de una forma similar a las tendencias de los espectros en las Figuras 3 y 4.

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente



Fiigura 2. Espectros FT-IR del PEAD (a) puro y (b) después de funcionalizarlo con AAm (10 % de AAm y 2 % m/m de DBPH, PEAD-f-AAm 2 de Tabla 2).

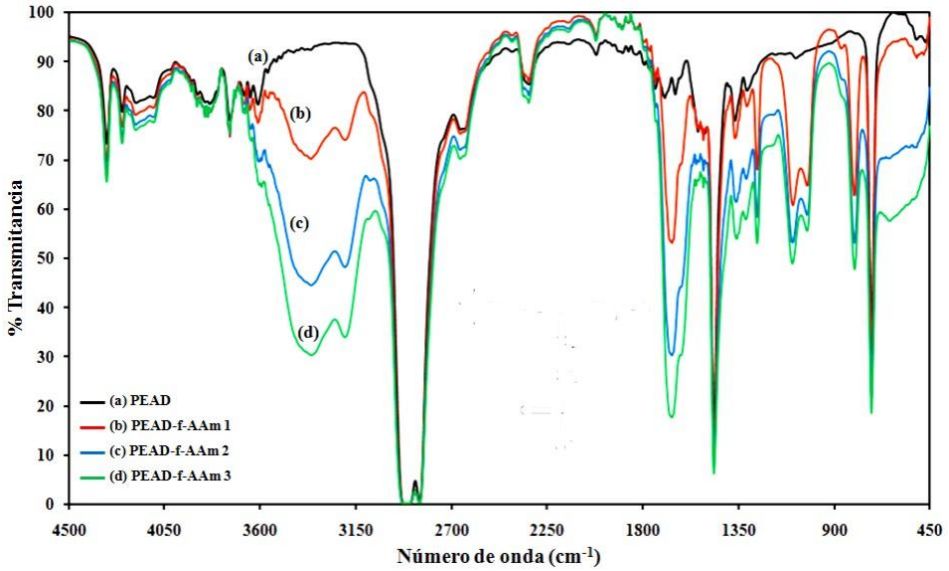


Figura 3. Espectros FT-IR del PEAD (a) puro y (b-d) después de ser funcionalizado con 10 % de AAm empleando diferentes concentraciones del iniciador DBPH: (b) 1 % (PEAD-f-AAm 1), (c) 2 % (PEAD-f-AAm 2) y (d) 3 % m/m (PEAD-f-AAm 3).

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

Tabla 4. Grado de funcionalización de los PEAD-f-AAm funcionalizados con 10 % de AAm a diferentes concentraciones de iniciador.

PEAD modificado	*DBPH (% m/m)*	*I_c* ($A_{C=O\ (1800\text{-}1640\ cm^{-1})}/A_{CH_2\ (720\ cm^{-1})}$)	*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

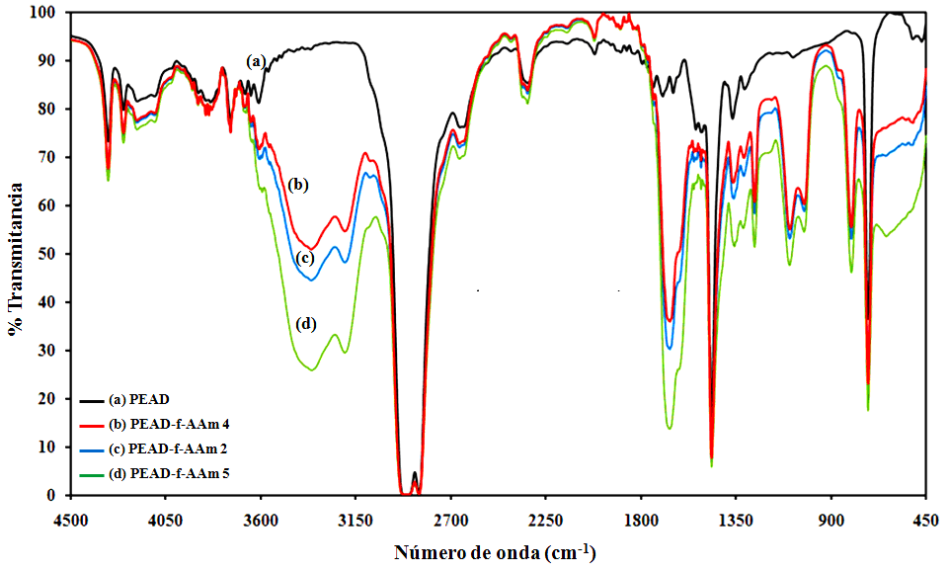


Figura 4. Espectro FT-IR del PEAD (a) puro y (b-d) después de ser funcionalizado con 10% de AAm, 2% de DBPH a 150°C durante (b) 30 min (PEAD-f-AAm 4), (c) 67 min (PEAD-f-AAm 2) y (d) 180 min (PEAD-f-AAm 5).

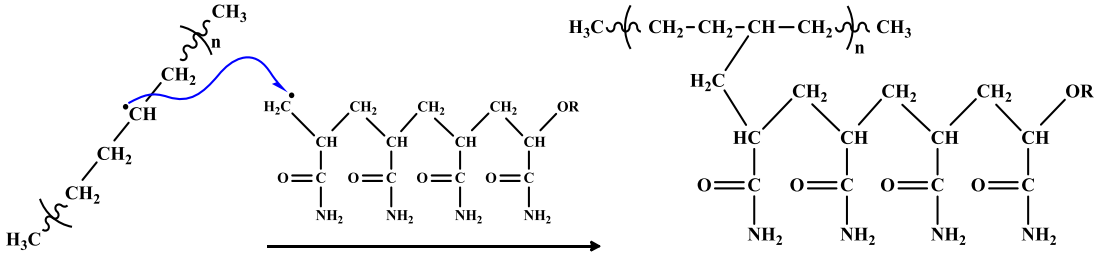


Figura 5. Esquema propuesto para la funcionalización del PEAD con oligómeros formados de PAAm ya reportados [13].

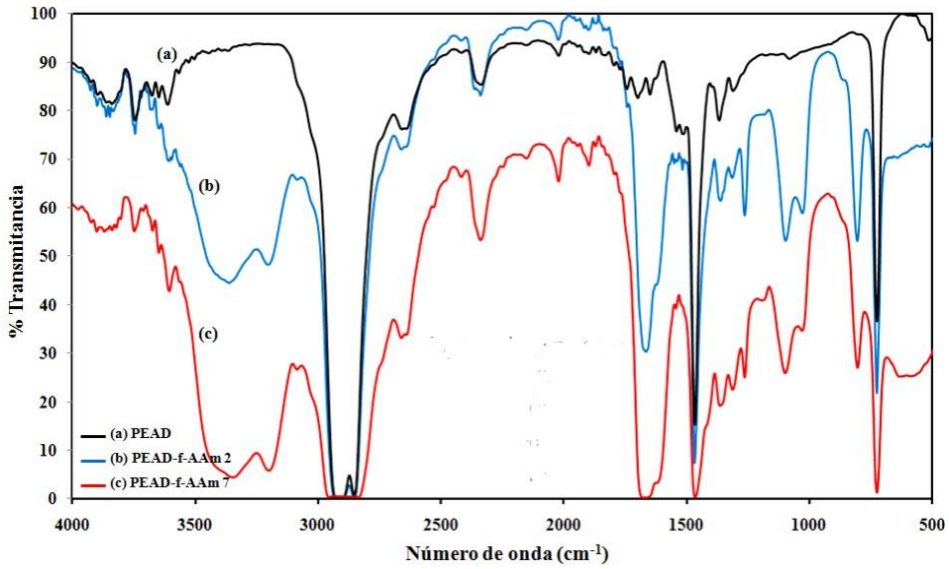


Figura 6. Espectro FT-IR del PEAD (a) puro y (b) después de funcionalizarlo con una relación de PEAD/AAm 0,9/0,1 y (c) 1:1, 2 % de DBPH a 150 °C durante 67 min.

Tabla 5. Grado de funcionalización de los PEAD-f-AAm obtenidos con 10 % de AAm a diferentes tiempos de reacción.

PEAD modificado	*t (min)*	I_c [a]	*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

a: $A_{C=O\ (1800\text{-}1640\ cm^{-1})}/A_{CH_2\ (720\ cm^{-1})}$

La funcionalización del PEAD empleando una relación 1:1 de PEAD/AAm resultó en un producto con uno de los GF más elevados (Tabla 6). Estos resultados demuestran que al incrementar la presencia en el medio de reacción de AAm, se favorece la formación de oligómeros de PAAm de mayor masa molar, explicando el valor obtenido para el GF (9,69 % mol). Este GF es elevado, respecto a lo reportado en la literatura sobre los GF de poliolefinas [1,8-12,14, 17, 18, 35]. Un valor de GF= 9,69 % mol indica que habría en promedio 43 unidades de AAm por cadena de polietileno (considerando que según su Mn el grado de polimerización promedio del PEAD (X_n) es de 446).

Tabla 6. Grado de funcionalización de los PEAD-f-AAm modificados a diferentes concentraciones de AAm con 1 % de DBPH durante 67 min.

PEAD modificado	*PE/AAm*	I_c [a]	*GF (% mol)*
PEAD-f-AAm 2	0,9/0,1	2,79	2,02
PEAD-f-AAm 7	1:1	10,90	9,69

a: $A_{C=O\ (1800\text{-}1640\ cm^{-1})}/A_{CH_2\ (720\ cm^{-1})}$

El incremento en la alimentación de iniciador hasta un 4 % no produce un incremento en el GF, lo que es atribuido a un efecto de saturación. Por tanto, existe un valor máximo, por encima del cual el incremento del número de radicales en el medio, favorece la recombinación de los radicales, disminuyendo la efectividad de las reacciones de funcionalización de la AAm en el PEAD. Resultados análogos han sido reportados en otros sistemas de funcionalización con MAH [9-11,45] y maleatos [13-17,46].

En los espectros FTIR de los PEAD-f-AAm se apreciaron también bandas entre 1262 y 803 cm^{-1} (Figura 7) relacionadas en la literatura [47,48] con reacciones colaterales a la funcionalización, tales como la formación de sitios activos para la generación de: cortes de cadena, enlaces vinílicos o entrecruzamientos en las cadenas del PEAD (Figura 9), lo cual se discutirá más adelante.

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

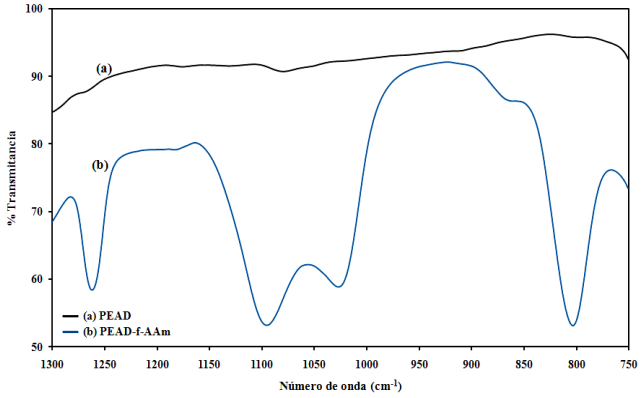


Figura 7. Espectro FT-IR del PEAD (a) puro y (b) después de ser funcionalizado con AAm (PEAD-f-AAm) entre 1300–750 cm^{-1}.

3.1.2. PEAD funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM

Como una prueba de concepto, el PEAD se funcionalizó en dos etapas con los monómeros polares acrilamida y dietilmaleato (Ver Tabla 3), manteniendo las proporciones de ambos monómeros con el PEAD 1:1.

El espectro infrarrojo del PEAD-co-PAAm-f-DEM reflejó la aparición de nuevas bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales provenientes de la AAm y del DEM: una banda a 1740 cm^{-1} asignada a los estiramientos del enlace C=O de los grupos carbonilos presentes en el DEM, una banda a 1662 cm^{-1} atribuida a los estiramientos del enlace C=O del grupo carbonilo de la amida (Figura 8).

En forma análoga a los espectros FTIR de los PEAD funcionalizados con AAm (Figuras 2,3,4 y 6), se manifestó la 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 7).

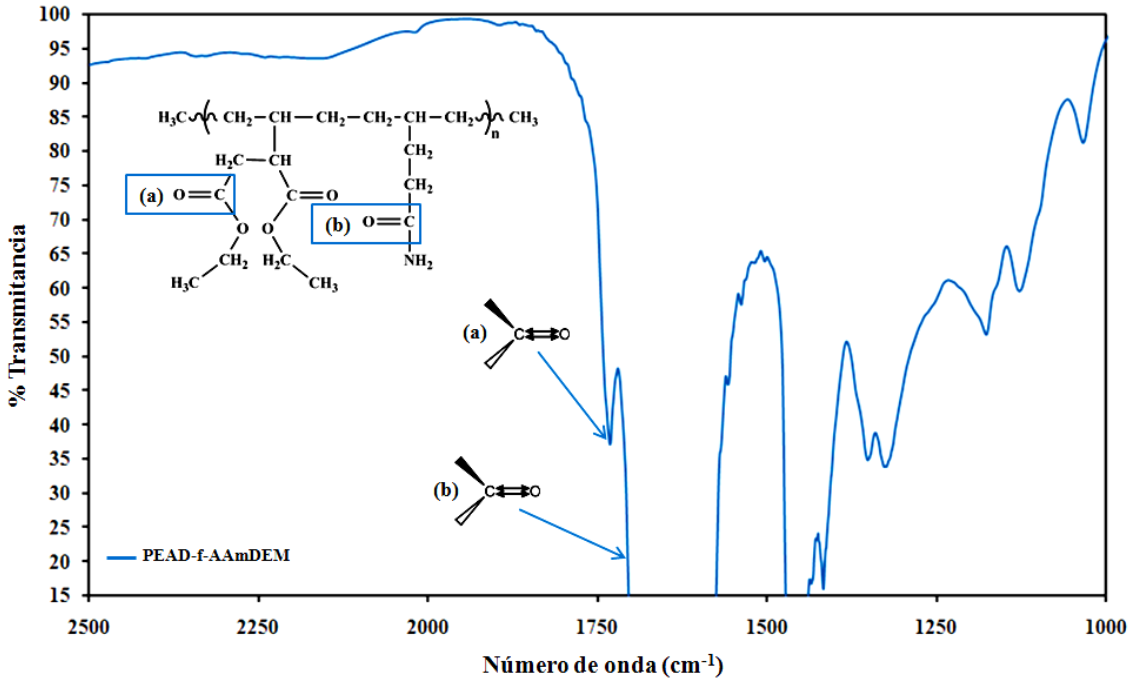


Figura 8. Espectro FT-IR del PEAD después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150 °C durante 67 min (PEAD-co-PAAm-f-DEM), entre 2500–1000 cm^{-1}.

Para estimar el GF el área de la banda centrada en 1740 cm^{-1} de los grupos carbonilos presentes en el DEM, y de la banda a 1662 cm^{-1} asignada a los grupos carbonilos de la amida injertada se sumaron y, para determinar el I_c, se tomó como patrón interno la banda a 724 cm^{-1} relacionada con los balanceos de los grupos metilos en el PEAD. Así resultó, para el PEAD-co-PAAm-f-DEM un GF de 7,10 % en mol, el cual está entre los más elevados de las metodologías seleccionadas.

Tabla 7. Bandas de absorción características del PEAD-co-PAAm-f-DEM.

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
1740 (DEM)	C=O	Estiramiento
1662 (AAm)	C=O ($RCONH_2$)	Estiramiento
1465	C−H (CH_2)	Flexión tijera
1368	C−H (CH_3)	Tensión simétrica
724	C−H (CH_3)	Balanceo en el plano
640	N−H (NH_2)	Torsión fuera del plano

3.2 Caracterización por DSC

3.2.1 PEAD funcionalizado en una etapa con AAm

El impacto de las diferentes condiciones de síntesis en las transiciones térmicas fue evaluada, y los resultados presentados en esta sección. En general se observa que la posición de la temperatura pico de cristalización y de fusión no se ven afectadas por las condiciones de síntesis (Tabla 8). Sin embargo, las entalpías relacionadas a dichos procesos térmicos, tienden a disminuir en comparación al PEAD puro, como se refleja en el grado de cristalinidad.

Las propiedades térmicas para las condiciones donde se empleó una relación 0,9/0,1 de PEAD/AAm, con 67 min de reacción reflejaron que al incrementar la alimentación del iniciador, hay una tendencia a la disminución en la entalpía de fusión, ΔH_f (Figura 10b).

Normalizando los barridos de calentamiento que corresponden a las secuencias etilenicas que quedaron sin funcionalizar (que son las que realmente funden), (Tabla 8) no se pudo establecer una relación directa entre el grado de funcionalización y el grado de cristalinidad de los PEAD, ya que, por ejemplo, el PEAD-f-AAm 2 (con GF: 5 % m/m) y el PEAD-f-AAm 3 (con GF: 10 % m/m), a pesar de diferir en el GF, tienen ambos un grado de cristalinidad similar de 49 %.

Sin embargo, la temperatura de fusión (T_f) de los PEAD-f-AAm varió poco incluso en los PE más funcionalizados y con menores grados de cristalinidad. La misma tendencia con la Temperatura de cristalización (T_c) se manifestó durante la cristalización de los PEAD funcionalizados a diferentes tiempos de reacción (Figura 10a).

La baja variación de las transiciones térmicas con las condiciones de síntesis es inesperada, indicando que no hay variaciones en el largo de las secuencias etilénicas [42,49] aun cuando los espectros FTIR evidenciaron, por las grandes bandas de absorción de los grupos amida que presentaron todos los PEAD-f-AAm [25,50], que la funcionalización fue efectiva.

Esta tendencia indica que las condiciones de funcionalización estarían favoreciendo la formación de oligómeros a partir de la AAm [13,24,25] y, posteriormente, el injerto de tales oligómeros de PAAm en muy bajas concentraciones en las cadenas del PEAD, por lo que no interrumpen frecuentemente las secuencias cristalizables.

Por otra parte, de acuerdo a los resultados de FTIR (Figura 7), los radicales generados por el iniciador también estarían generando reacciones colaterales. Pero las transiciones térmicas obtenidas, descartan una alta frecuencia de entrecruzamientos o rupturas de cadena, ya que ambas reacciones generarían una reducción en el largo de las secuencias etilénicas cristalizables.

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

A diferencia de los PEAD-f-AAm, al comparar las exotermas de cristalización y las endotermas de fusión del PEAD original y del PEAD-co-PAAm-f-DEM (Figura 11), se apreció una significativa reducción (de 6,7 °C en la T_f del

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

PEAD). Ello revela que las unidades injertadas de DEM en la 2da etapa generarán una disminución apreciable en el tamaño de las secuencias cristalizables y por tanto deprimen la T_f.

Al mismo tiempo, es registrada una reducción de la entalpía de fusión, y por tanto en la cristalinidad, de 64 % a 20 %. Este cambio significativo es asociado al crecimiento de oligómeros de AAm que posteriormente se injertan en la cadena del PEAD como ya se propuso anteriormente.

Las variaciones en las propiedades térmicas del PEAD al funcionalizar en dos etapas (Tabla 9) concuerdan con una estructura final para el PEAD-co-PAAm-f-DEM generada por la unión en la 1era etapa de los oligómeros de PAAm en los enlaces vinílicos finales de las cadenas, y, en la segunda etapa, las interrupciones de las secuencias etilenicas que generan los grupos ésteres provenientes de la adición del DEM.

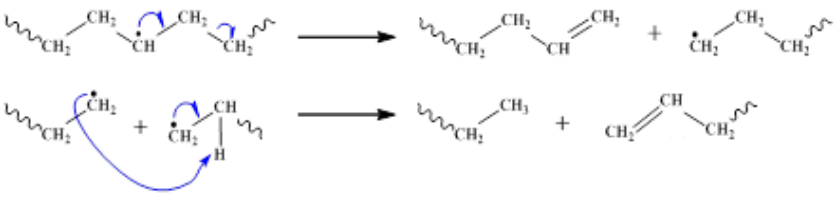


Figura 9. Mecanismos propuestos para la formación de insaturaciones vinílicas terminales como reacciones colaterales al modificar polietilenos en presencia de peróxidos [47].

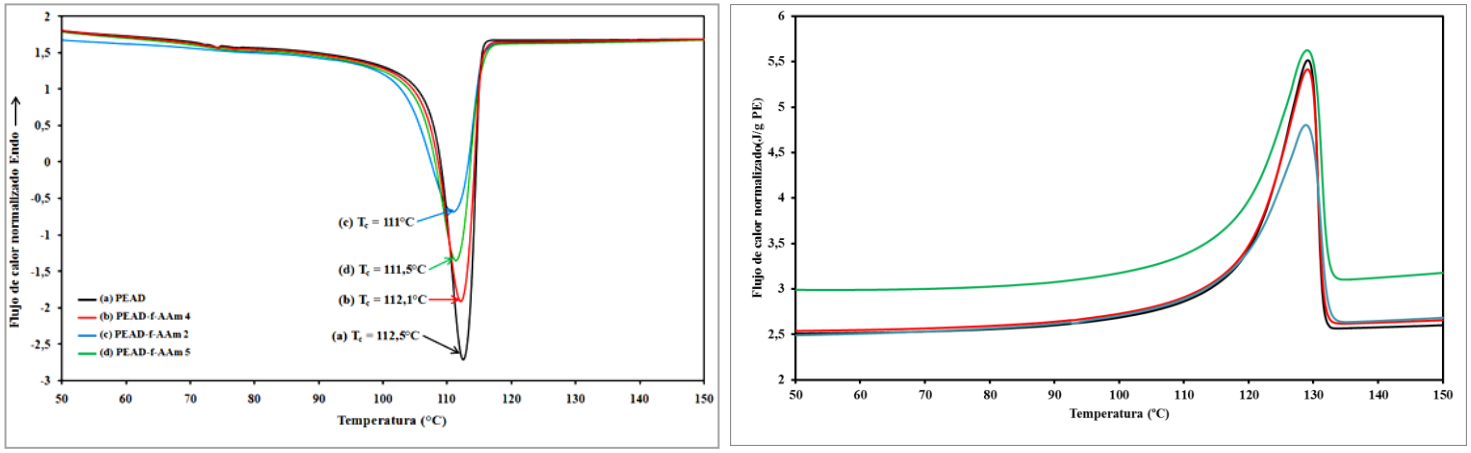


Figura 10. Barridos de (a) enfriamiento y (b) calentamiento en el DSC normalizados para el PEAD antes y después de ser funcionalizado a diferentes condiciones con AAm.

Tabla 8. Grado de cristalinidad de las secuencias etilenicas que quedaron sin funcionalizar (X_cPE_{SF}) derivado a partir de los GF de los productos funcionalizados con AAm

PEAD modificado	*GF (% mol)*[a]	*GF (% masa)*	*PE_{SF} (mg)*	*Xc total (%)*	*Xc PE_{SF} (%)*	*Tf (ºC)*
PEAD	0	0	10	64	64,0	129,2
PEAD-f-AAm 1	1,04	2,64	9,74	59	57,4	129,2
PEAD-f-AAm 2	2,02	5,13	9,49	52	49,3	128,9
PEAD-f-AAm 3	4,04	10,26	8,97	55	49,4	129,0
PEAD-f-AAm 4	1,46	3,71	9,63	54	52,0	129,0
PEAD-f-AAm 5	6,68	16,97	8,30	53	44,0	127,9
PEAD-f-AAm 6	7,98	20,27	7,97	27	21,5	127,9
PEAD-f-AAm 7	9,69	24,61	7,54	18	13,6	125,5
PEAD-f-AAm 8	6,46	16,41	8,36	24	20,1	126,9

a: GF (% molar) = número de grupos injertados / 100 unidades repetitivas de etileno

Tabla 9. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150 °C durante 67 min.

	T_c (°C)	*T_c onset (°C)*	*ΔH_c (J/g)*	*T_f (°C)*	*T_f onset (°C)*	*ΔH_f (J/g)*	*X_c (%)*
PEAD	112,5	117,5	−182	129,2	119,3	182	64
PEAD-co-PAAm-f-DEM	109,8	112,6	−58	122,5	113,6	58	20

X_c: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%}$ = 289 J/g, T_c: temperatura de cristalización; T_f: temperatura de fusión, ΔH_c: entalpía de cristalización, ΔH_f: entalpía de fusión

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

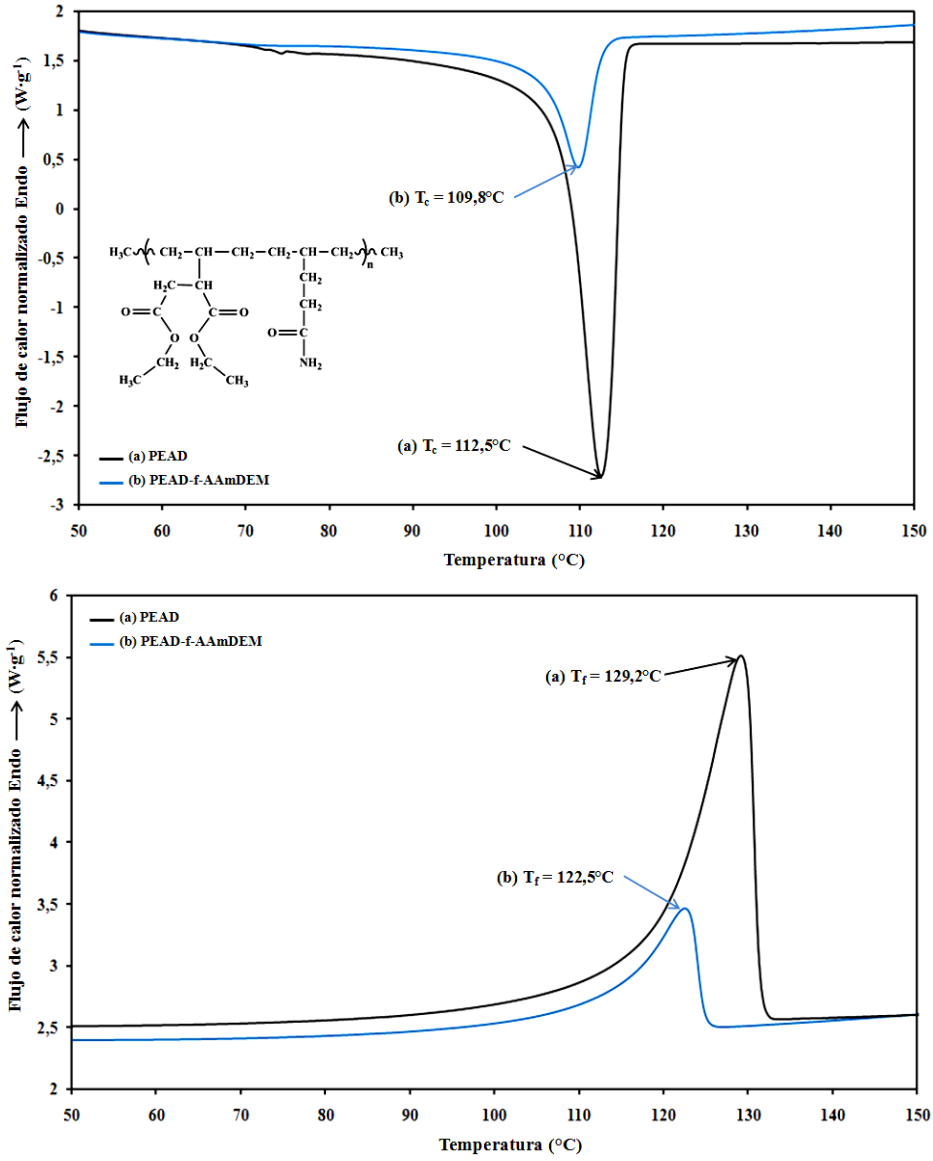


Figura 11. Barridos de (a) enfriamiento y (b) calentamiento en el DSC para el PEAD puro (-----) y después de ser funcionalizado (------) en dos etapas con AAm y DEM a 150 °C durante 67 min (PEAD-co-PAAm-f-DEM).

3.3 Caracterización por Auto-Nucleación y Recocidos Sucesivos (SSA)

3.3.1 PEAD funcionalizado en una etapa con AAm

La aplicación de la técnica SSA permitió dilucidar la microestructura derivada con las diferentes condiciones de funcionalización empleadas. Las Figuras 12 y 13 representan las endotermas de fusión que se obtuvieron después de realizar el fraccionamiento de SSA en el rango de 127 °C (T_s escogida como primera T_s del protocolo de SSA para comparaciones cualitativas) hasta 97 °C, con una ventana de fraccionamiento de 5 ºC [27,37]. En el PEAD puro se observa claramente que la T_s, ideal no genera ninguna endoterma o fracción endotérmica, mientras que la T_{s1} genera la fracción 1, como lo indica la Figura 12, la T_{s2} la fracción 2 y así sucesivamente. El fraccionamiento en este caso es producto de la distribución de peso molecular del PEAD. En los materiales funcionalizados con AAm con las condiciones de reacción indicadas en la Tabla 2, se puede observar que los perfiles de fraccionamiento generados por el SSA son similares a los del PEAD puro. Estos perfiles presentan

fracciones que funden a las mismas temperaturas (Tf_{SSA}) y cuyas endotermas presentan áreas similares. Estas similitudes parecen estar indicando que los oligómeros de PAAm formados durante la funcionalización escasamente interrumpen las secuencias cristalizables y con ello la distribución del largo de las secuencias etilénicas a lo largo de las cadenas de PE. Por lo tanto, los espesores lamelares característicos de las diferentes poblaciones cristalinas del PEAD se mantienen inalterados.

Sin embargo, al aumentar significativamente el tiempo de reacción (PEAD-f-AAm5 (Figura 12(b)), el cual corresponde a la condición de funcionalización con el tiempo más largo de reacción (180 min) (Tabla 5)), la endoterma o pico de fraccionamiento 1 se desplaza significativamente a menores temperaturas. Este peculiar cambio puede ser atribuido a que tiempos de funcionalización más largos (3 h) podrían estar favoreciendo que los oligómeros de PAAm formados se injerten al PEAD en mayor concentración, interrumpiendo las secuencias etilénicas cristalizables y por tanto alterando el perfil de fraccionamiento de SSA. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de FTIR (Figuras 7 y 9) también es posible que ocurran reacciones colaterales que conlleven a la gelificación del PEAD. Este proceso, puede favorecer la formación de entrecruzamientos entre macroradicales, lo cual también conllevaría a una modificación del perfil de fraccionamiento.

En el resto de los PEAD-f-AAm pudo apreciarse (Figura 12) que los fraccionamientos generados por el SSA presentaron reducción en las áreas de las endotermas respecto al PEAD original; indicando que la proporción de cristales de mayor espesor lamelar es menor respecto al PEAD. Dicha disminución en las áreas está en línea con los cambios de cristalinidad X_c (Tabla 8) previamente detectados.

Los PEAD-f-AAm 6, 7 y 8 (Figura 13) presentaron la mayor reducción del área de las diferentes fracciones respecto al PEAD, en sus perfiles de fraccionamiento. Ello está en línea con los resultados de X_c obtenidos por ensayos de DSC estándar (ver X_c PE_{SF} en Tabla 8).

Las reducciones en las áreas vinculadas a las diferentes fracciones, por ejemplo, fracción 1, 2, 3, etc., están vinculadas al incremento de las zonas amorfas, lo cual puede estar originado por el mayor volumen libre que ocupan los grupos funcionales de los oligómeros de PAAm injertados en las cadenas de PE (Figura 14).

Los resultados obtenidos para este set de muestras, en las que las Tf_{SSA} no se desplazan significativamente pero el área de las fracciones si que se reducen de forma drástica, indican la formación de los enlaces vinílicos finales, es decir, que los injertos de PAAm se formen en los extremos finales de las cadenas del PEAD (Figura 9), explicando porque la funcionalización con AAm afecta poco el largo de las secuencias cristalizables (manteniendo Tf_{SSA} similares). En este caso, las macromoléculas de PAAm formadas se injertarían preferencialmente en esos enlaces vinílicos finales.

En resumen, la homopolimerización de la PAAm y la funcionalización vía oligómeros en los extremos de las cadenas de PEAD explicaría la poca variación en las T_f de cada endoterma de los SSA obtenidos, ya que las secuencias cristalizables ($-CH_2-CH_2-$) del polietileno original estarían interrumpiéndose poco.

Al contrario de lo que ocurre cuando se logran injertar unidades aisladas del agente funcionalizante, como se ha reportado previamente que sucede en el caso del DEM (dietilmaleato) [13,16,34,40,41].

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

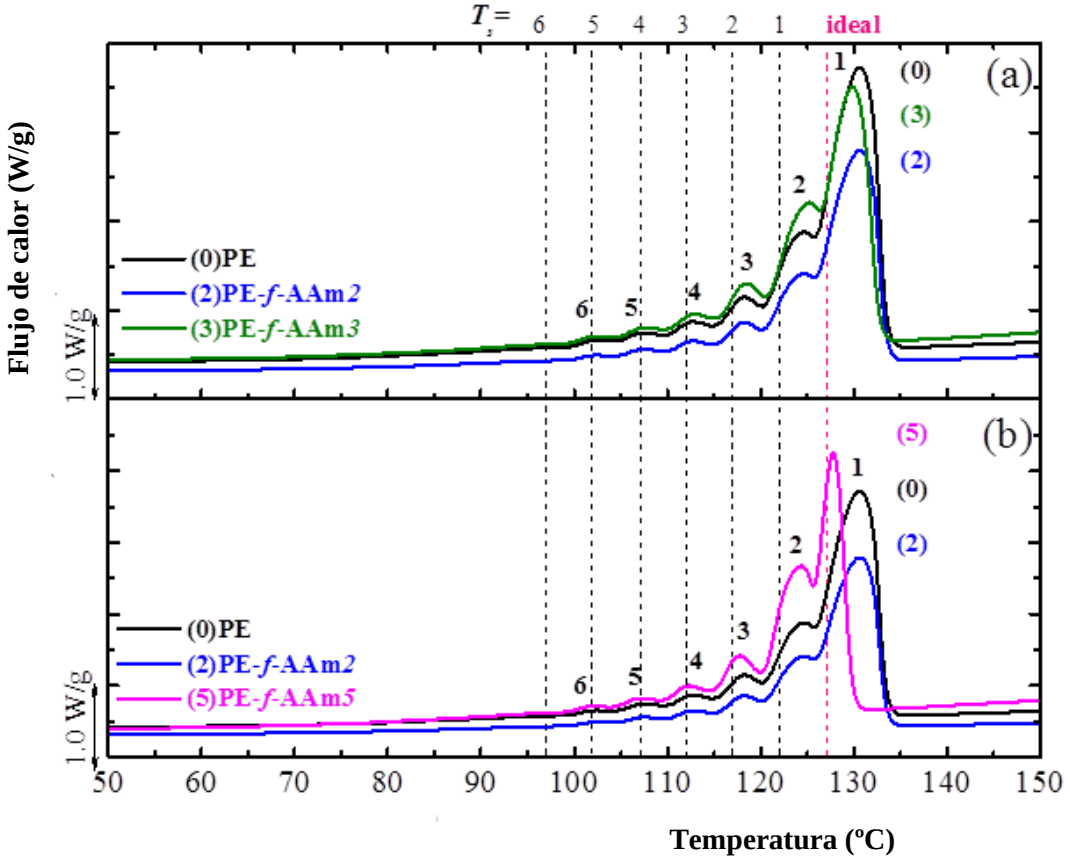


Figura 12. (a) Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar SSA en el PEAD (0) puro y después de ser funcionalizado con (2) 10 % de AAm a 150 °C durante 67 min, empleando 2 % (PEAD-f-AAm 2) y (3) 3 % m/m (PEAD-f-AAm 3) del iniciador DBPH. **(b).** Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (0) antes y después de ser funcionalizado con (2) 10 % de AAm, 2 % de DBPH a 150 °C durante 67 min (PEAD-f-AAm 2) y (5) 180 min (PEAD-f-AAm 5).

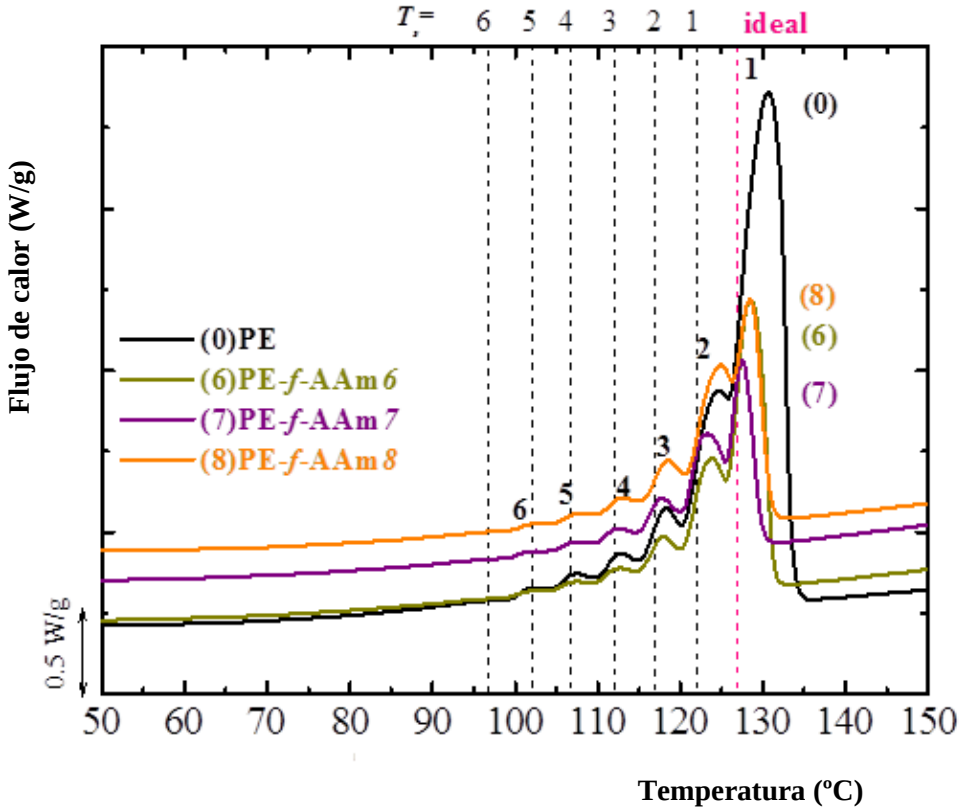


Figura 13. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (0) puro y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AAm a 150 °C durante 67 min con (6) 1 % (PEAD-f-AAm 6), (7) 2 % (PEAD-f-AAm 7) y (8) 4 % m/m (PEAD-f-AAm 8), del iniciador DBPH.

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

En la Figura 15 se comparan los perfiles de fraccionamientos del PEAD puro y del PEAD funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM bajo las mismas condiciones experimentales empleadas en la sección 3.3.1.

En este este caso, se observa para el PEAD funcionalizado en dos etapas la pérdida total de la fracción 1 que funde a mayor temperatura respecto al PEAD puro (Figura 15). A su vez se observa un incremento de las fracciones vecinas.

Estos resultados (al compararlos con el producto de la primera etapa (PEAD-f-AAm8 caracterizado por SSA en la Figura 13) indican que al añadir el DEM en la segunda etapa se crean una mayor cantidad de interrupciones en las cadenas ocasionando la pérdida de la endoterma de mayor temperatura. Ello revela que el mecanismo de funcionalización impacta de manera diferente respecto al método de una sola etapa.

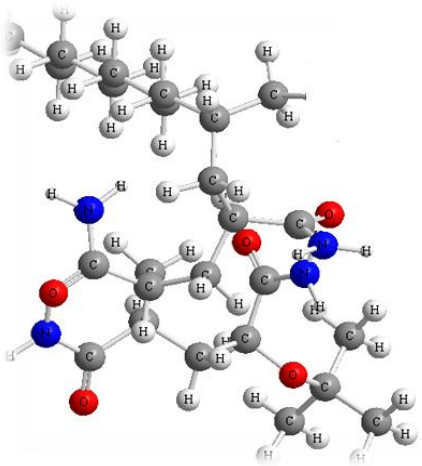


Figura 14. Modelo del oligómero de PAAm injertado en el PEAD.

A partir de estos resultados se puede proponer el siguiente conjunto de reacciones cuando se funcionaliza en dos etapas secuenciales el PEAD con AAm y DEM:

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

- En la 1era etapa los radicales t-butoxi provenientes del iniciador, mayormente forman los oligómeros de PAAm que se injertan (reduciendo la X_c del PEAD) pero en muy baja concentración en los finales de las cadenas del PEAD. Debido a ello, las secuencias etilénicas no se ven afectadas, como lo demostró la permanencia del valor de la T_f del PEAD en todos los PEAD-f-AAm (Tabla 8), y los Tf_{SSA} presentada en los calentamientos finales de las muestras fraccionadas por SSA.
- En la segunda etapa de la funcionalización, la alimentación nuevamente de iniciador genera radicales que favorecen la adición del DEM en las secuencias etilénicas del PEAD.

Los resultados SSA ratificaron que al agregar un segundo monómero en la 2da etapa modifica la estructura de las cadenas, afectando a las secuencias cristalizables más largas, las cuales desaparecen. A partir de estos resultados se esquematiza el producto de la reacción de funcionalización en dos etapas (Figura 16).

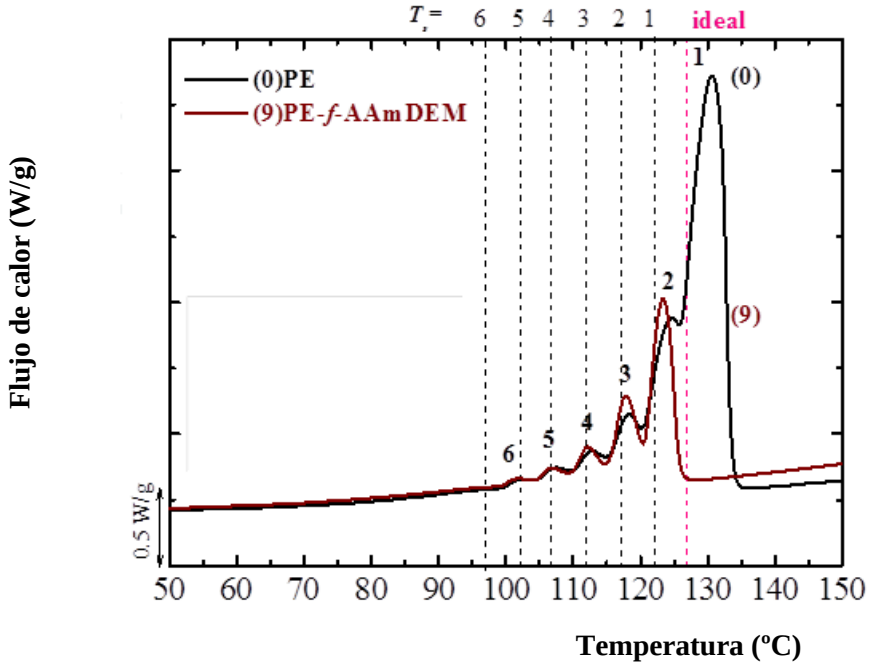


Figura 15. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (0) puro y (9) después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150 °C durante 67 min (PEAD-co-PAAm-f-DEM).

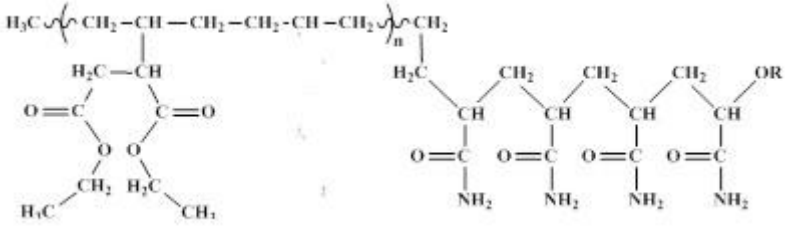


Figura 16. Microestructura final propuesta para el producto derivado de la funcionalización en dos etapas del PEAD con la AAm y el DEM.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por FTIR y SSA permitieron clarificar el conjunto de reacciones de funcionalización oligomérica del PEAD con AAm, y del PEAD con dos monómeros (AAm y DEM) en etapas secuenciales.

Cuando se funcionaliza PEAD sólo con AAm los radicales originados por la descomposición del iniciador forman oligómeros de PAAm que posteriormente se injertan en el PEAD. Debido a que sólo se redujo la X_c del PEAD-co-PAAm, y no la T_f, ni cambiaron los barridos SSA, se concluye que los oligómeros de PAAm que se forman, se injertan en muy baja concentración (en los vinilos finales) a las cadenas del PEAD, pues las secuencias etilenicas no se vieron afectadas, excepto cuando se extendió el tiempo de reacción de 1 a 3 h. Es posible que al triplicar el tiempo de la reacción se hayan favorecido reacciones colaterales de gelificación.

Cuando se adicionó a la funcionalización con AAm, la segunda etapa de funcionalización, añadiendo nuevamente iniciador se generaron radicales que favorecieron la adición del DEM interrumpiendo las secuencias etilénicas del PEAD. Los resultados SSA del PEAD-co-PAAm-f-DEM lo reflejaron por medio de la desaparición o reduccion significativa de la fraccion que funde a mayor temperatura, indicando que las secuencias cristalizables más largas son significativamente interrumpidas.

La utilidad de la técnica de autonucleación y recocido sucesivos (SSA) ha trascendido formando parte de las normas ISO recientemente [51].

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradecen los aportes del Dr. *Alejandro J. Müller* del IKERBASQUE Research Professor at POLYMAT and UPV/EHU (España) y Profesor Emeritus de la Universidad Simón Bolívar, Venezuela. Y a la *Fundación Empresas Polar* por el financiamiento 2019-UDO/172930.

6. REFERENCIAS

[1]. Passaglia E, Coiai S, Cicogna F, Ciardelli F. Polym Int. 2014; 63: 12–21.

[2]. Jaramillo L, Posada JC, García L. Revista Colombiana de Materiales. 2013; 5:228-234.

[3]. Calcagno C, Mariani C, Teixeira S, Mauler R. J Appl Polym Sci. 2009; 111: 29–36.

[4]. Trujillo M, Arnal ML, Müller AJ, Laredo E, Bredeau S, Bonduel D, Dubois Ph. Macromolecules. 2007; 40: 6268-6276.

[5]. Morales J, Osorio C, Montiel R, Vázquez H, Olayo R. Superficies y Vacío. 2008; 2: 1-4.

[6]. Pracella M, Minhaz-Ul Haque Md, Alvarez V. Polymers. 2010; 2: 554-574

[7]. Pandey JK, Lee HT, Takagi H, Ahn SH, Saini D, Misra M (eds). Dispersion of Nanocellulose (NC) in Polypropylene (PP) and Polyethylene (PE) Matrix in Handbook of Polymer Nanocomposites, Particles Processing, Performance and Application. Vol C: Polymer Nanocomposites of Cellulose . Edit. Springer-Verlag, Berlin (2015) Capitulo 11, pp 181-186.

[8]. Tenia R y Rojas de Gascue B. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2022; 42 (2): 95-113

[9]. López M, Tenía R, Linares A, Rojas de Gáscue B. Acta Microscópica. 2015; 24 (A): 367-368.

[10]. Tóth B, Varga C, Bartha L. Waste Management. 2015; 38: 65–71.

[11]. Jahani Y, Ghetmiri M, Vaseghi MR. RSC Advances. 2015; 5: 21620-21628

[12]. Rahayu I, Zainuddin A, Trianzar Malik YT, Hendrana S. Heliyon. 2020; 22;6(4):e03742.

[13]. Rojas de Gáscue B , López J, Prin JL, Hernández G, Reyes Y, Marcano LM, López Carrasquero F, Puig C, Müller A. Interciencia. 2005; 30: 388-394.

[14]. Passaglia E, Coiai S, Augier S. Prog. Polym. Sci. 2009; 34:911–947.

[15]. Prin JL, Rojas de Gáscue B, Hernández G, Reyes Y, Puig C.. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2004; 24: 3-11.

[16]. Rojas de Gáscue B ,Méndez B, Manosalva JL, López J, Ruiz Santa Quiteria V, Müller. AJ. Polymer. 2002; 43: 2151-2159.

[17]. Aglietto M, Bertani R, Ruggeri G, Cardelli F. Macromolecules Chemistry. 1992; 193: 179–186.

[18]. Xu X, Zhang L, Zhou J, Wang J, Yin J, Qiao J. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 2015; 54: 32-44.

[19]. Rojas de Gascue B, Rivero J, Prin JL, Lorenzo AT, Müller AJ. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; S6: 53-54.

[20]. González N, Rojas de Gáscue B, Figuera W, Lorenzo R, Bracho. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2008; 9: 331-335.

[21]. Jiménez J, Márquez E, Rojas de Gáscue B. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017; S7: 38-41.

[22]. Alveláez AM y Rojas de Gasce B. Universidad, Ciencia y Tecnología. 2018; 22(87):10-17

[23]. Jiménez J, Márquez E, Rojas de Gáscue B. Avances en Química 2017; 12(2-3): 31-36.

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

[24]. Rojas I, Rojas de Gascue B, Rojas L, Prin JL. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; S5: 28-31

[25]. Spencer M, Parent J, Whitney R. Polymer. 2003; 44: 2015–2023.

[26]. Tenia R. Estudios de copolímeros de etileno con α-olefinas obtenidas con sistemas catalíticos Ziegler-Natta y modificados posteriormente mediante reacciones de condensación con derivados de Aminas y Nanotubos de Carbono (NTC), Tesis Ph.D. Cumaná (Venezuela): Universidad de Oriente, 2022.

[27]. Müller AJ, Hernández ZH, Arnal ML, Sánchez JJ. Polym Bull. 1997; 39: 465–472.

[28]. Müller AJ, Arnal ML. Prog. Polym Sci. 2005; 30: 559–603.

[29]. Müller AJ, Michell RM, Pérez RA, Lorenzo AT. European Polymer Journal. 2015; 65: 132–154.

[30]. Arnal ML, Balsamo V, Ronca G, Sánchez A, Müller AJ, Cañizales E, Urbina de Navarro C. J Therm. Anal Calorim. 2000; 59: 451–470.

[31]. Lorenzo AT, Arnal ML, Müller AJ, Boschetti de Fierro A, Abetz V. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006; 207: 39-49

[32]. Lorenzo AT, Arnal ML, Müller AJ, Lin M-C, Chen H-L. Macromolecular Chemistry and Physics. 2011; 212: 2009-2016.

[33]. Müller AJ, Lorenzo AT, Arnal ML. Macromolecular Symposia. 2009; 277: 207–214.

[34]. Rojas de Gáscue B, Prin JL, Hernández G, Vallés E, Lorenzo AT, Müller AJ. J. Therm. Anal. Calorim. 2011; 10: 669–678.

[35]. Márquez L, Rivero I, Müller AJ. Macromol. Chem. Phys.1999; 200:330.

[36]. Paolini Y, Ronca G, Feijoo JL, Da Silva E, Ramírez J, Müller AJ. Macromol. Chem. Phys. 2001; 202:1539.

[37]. Pérez-Camargo RA, Cavallo D, Müller AJ. Front. Soft. Matter. 2022; 2:1003500.

[38]. Coba-Daza S, Carmeli E, Otaegi I, Aranburu N, Guerrica-Echevarria G, Kahlen S, Cavallo D, Tranchida D, Müller AJ. Polymer. 2022; 263: 125511

[39]. Rivero J. Estudio de la funcionalización de Polietileno de alta densidad con acrilamida, ácido itacónico y monoitacona monoitaconato de octilo. Tesis de Grado. Cumaná (Venezuela): Universidad de Oriente, 2011.

[40]. Rojas de Gáscue B, Fatou J, Martinez C, Laguna O. European Polymer Journal. 1997, 33:725–728

[41]. Rojas de Gáscue B, Gómez-Fatou JM. Polymer Bulletin. 2000; 44: 285-292.

[42]. Fatou JG. Melting of polyolefins. en Handbook of Polyolefins. Vasile C, Seymour RB (eds). Marcel Dekker Inc, New York (1993).

[43]. Fillon B, Wittmann J, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys. 1993; 31: 1383-1393.

[44]. Brandrup J, Immergut E, Grulke, E. The Polymer Handbook. 4ta edición. John Wiley & Sons, Inc. USA (1999).

[45]. Porejko S, Gabara W, Kulesza J. J. Polym. Sci. 1967; 5 (A.1):1563.

[46]. Ruggeri G, Aglietto M, Petragnani A, Ciardelli F. Eur. Polym. J. 1983; 19:863-866.

[47]. Bremner T, Rudin A. Plastics and Rubber Processing and Applications. 1990; 13: 61–66.

[48]. Yañez JD, Rojas de Gáscue B, Prin JL, Hernández G, Müller AJ. Acta Microscopica. 2009; 18 (C): 339-340.

[49]. Arnal M, Sánchez J, Müller AJ. Polymer. 2001; 42: 6877–6890.

[50]. Kidal K. Olafsen K, Stori A. Journal of Applied Polymer Science. 1992; 44: 1893–1898.

[51]. Norma ISO 18177:2025. Test method for estimation of the short chain branching distribution of semicrystalline ethylene 1-olefin – Differential scanning calorimetry (DSC). International Organization for Standarization , ISO 2025.

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

BLANCA ROJAS DE GASCUE. Ingeniero de Materiales Polímeros (Universidad Simón Bolívar, Venezuela). Magister Sci. en Ingeniería de Materiales (USB). Doctora en Ciencias Químicas (Universidad Complutense de Madrid). Investigadora y Profesora Titular del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela). Coordinadora del Lab. de Polímeros y del Programa de Doctorado Ciencia de los Materiales. Coordinadora del Consejo Científico de la Universidad de Oriente. Incluida recientemente dentro de las "Innovactoras referentes del siglo XXI del Norte y del Sur" FABRE –España. Líneas de Investigación: Polietilenos e Hidrogeles para sector Salud. **ORCID: 0000-0002-6053-7665.**

JESUS RIVERO. Licenciado en Química (Universidad de Oriente, Sucre-Venezuela). Realizó su Trabajo de Tesis en el Laboratorio de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela). Esp. en Ingeniería del agua (Universidad Politécnica Territorial del Oeste del Estado Sucre (UPTOS) "Clodosbaldo Russián"). Profesor en UPTOS "Clodosbaldo Russián". **ORCID: 0009-0006-4237-7991**.

RICARDO A. PÉREZ-CAMARGO. Ingeniero de Materiales Polímeros (Universidad Simón Bolívar-Venezuela). Magister Sci. en Ingeniería de Materiales (USB). Doctor en Química Aplicada y Materiales Poliméricos (Universidad del País Vasco, España). Estancia de Investigación Postdoctoral en el Instituto de la Academia de Ciencias Químicas (China) Actualmente investigador adscrito a la Universidad del País Vasco, San Sebastián, España **ORCID: 0000-0003-4500-530X** .

GUSTAVO LIENDO. Licenciado en Química (Universidad de Oriente, Sucre, Venezuela). Doctor en Ciencias, Mención Química (Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Miranda, Venezuela). Profesor Agregado, Coordinador del Laboratorio de Nuevos Materiales (UDO-Sucre), Investigador Asociado I-3 (IVIC). Líneas de Investigación: Nuevos materiales y síntesis orgánica. **ORCID: 0000-0001-5485-5141**.

©2023 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente