

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN AGENTE COMPATIBILIZANTE A PARTIR DE POLIETILENO FUNCIONALIZADO CON ANHÍDRIDO MALEICO Y 4-AMINOPIRIDINA

María J. Rojas^{1*}, Blanca Rojas de Gascue², Rita V. Tenía^{1,2*}

1: Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Departamento de Química. Cumaná, Venezuela

2: Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. SusanTai" IIBCAUDO. Cumaná, Venezuela

* e-mail: marijo_2289@hotmail.com, rtenia@hotmail.com

RESUMEN

La necesidad de obtener nuevos y mejores productos con propiedades finales específicas ha propiciado el desarrollo de nuevos polímeros, los cuales requieren de la adición de agentes compatibilizantes que posean suficientes grupos funcionales reactivos capaces de reducir la energía interfacial, aumentando la adhesión y dispersión durante el mezclado. En este sentido, las reacciones entre los anhídridos y las aminas cobran especial interés debido a su alta reactividad hacia diversas funcionalidades. Por tal motivo el objetivo de este trabajo fue sintetizar un agente compatibilizante mediante reacción de aminación entre un polietileno modificado estructuralmente con anhídrido maleico (PEZr-g-MAH) y 4-aminopiridina (4-Ampy).

Palabras Claves: Agentes compatibilizantes, Funcionalización, Aminación.

ABSTRACT

The need for new and better products with specific final properties has led to the development of new polymers, which require the addition of compatibilizing agents having enough reactive functional groups capable of reducing the interfacial energy, increasing the adhesion and dispersion during mixing. In this sense, the reactions between anhydrides and amines are of particular interest due to its high reactivity toward various functionalities. Therefore the aim of this work was to synthesize a compatibilizer by amination reaction between a structurally modified polyethylene maleic anhydride (PEZr-g-MAH) and 4-aminopyridine (4-Ampy).

Keywords: Compatibilizing agents, functionalization, Amination.

1. INTRODUCCIÓN

Los agentes compatibilizantes son aquellos que poseen segmentos capaces de promover interacciones moleculares tales como puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, dipolo-dipolo, iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla a lo largo de la interfase, reduciendo la tensión interfacial y convirtiendo una mezcla de polímeros multifase en un producto comercial útil. Una forma de sintetizar los agentes compatibilizantes es mediante una reacción de funcionalización, donde se introducen grupos funcionales reactivos a una cadena polimérica apolar, a través de un mecanismo de adición por radicales libres, empleando como iniciador peróxidos orgánicos [1]. Se aplican en campos donde es muy importante la adhesión y la dispersión: la estabilidad coloidal, el diseño de materiales compuestos y los materiales biocompatibles. Una compatibilización efectiva requiere que los polímeros posean suficientes grupos funcionales reactivos.

Por otra parte, mediante reacciones de condensación es posible adicionar más grupos polares a un polímero funcionalizado previamente. En este sentido, convertir un grupo ácido en un grupo amida mediante el proceso de aminación de anhídridos ha resultado de gran interés para los investigadores [3], sobre todo cuando la amina es aromática, debido a que se relaciona mediante apilamiento con la nube sp^2 de los nanotubos de carbono (NTC), favoreciendo así, en presencia del agente compatibilizante, la dispersión de los NTC dentro de la matriz polimérica y, dando origen a nanocompositos [4]. A través del uso de los nanotubos, los polímeros pueden ser más resistentes a las temperaturas, productos químicos perjudiciales, ambientes corrosivos, presiones extremas y a la abrasión. Además pueden exhibir conductividad térmica y eléctrica [5].

El objetivo de este trabajo fue sintetizar por medio de la reacción de funcionalización un polietileno con anhídrido maleico, y luego modificar químicamente el polímero, a través de una reacción de condensación con 4-aminopiridina (4-Ampy), con la finalidad de obtener un efectivo agente compatibilizante que permita dispersar NTC en mezclas donde uno de los componentes sea el polietileno, que es el polímero petroquímico de mayor consumo y producción a nivel mundial y, que pudiera tener aplicaciones en la industria automotriz y

electrónica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Primero se preparó el PEZr-g-MAH mediante la funcionalización de 3 g de un polietileno de alta densidad sintetizado con zirconoceno (PEZr) y 0,3 g del anhídrido maleico (MAH), usando como iniciador 0,07 ml de 2,5-dimetil-2,5-(di-t-butilperoxi)hexano (DBPH) y como solvente 67 ml de *o*-diclorobenceno, bajo atmósfera inerte durante 67 min. El producto se precipitó en acetona. Se purificó mediante extracción Soxhlet durante 9 h y se secó al vacío por toda una noche. En segundo lugar, se modificó el PEZr-g-MAH con la 4-Ampy a través de una reacción de condensación de los grupos carboxilos del MAH y el grupo amino de la 4-Ampy por 3 h, utilizando *o*-diclorobenceno para mantener un medio homogéneo. El nuevo agente compatibilizante se precipitó en metanol y se purificó durante 9h.

Para su caracterización, se realizaron películas delgadas en una prensa hidráulica marca Carver ajustando la presión a $17,2 \cdot 10^6$ Pa y manteniendo una temperatura constante de 170°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) durante 3 min (2 min de compresión y 1 min de descompresión). Luego se introdujeron en un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin-Elmer, modelo 1000 PC y se obtuvieron espectros después de acumular 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} .

Además, se pesaron aproximadamente entre 7 y 10 mg de cada muestra y se sellaron en cápsulas de aluminio, empleando una prensa especial de encapsulado. Las cápsulas se colocaron en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), marca Perkin-Elmer, modelo DSC 7 para determinar las propiedades térmicas a través de barridos de calentamiento y enfriamiento bajo atmósfera de nitrógeno: en una primera etapa, 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). Seguidamente, se sometieron a un enfriamiento desde 170°C hasta 25°C a una rapidez de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, para así obtener la temperatura de cristalización (T_c). Por último, se aplicó un segundo calentamiento desde 25°C hasta 170°C a la misma rapidez para obtener la temperatura de fusión (T_m) y su entalpía (ΔH_f) (figura 1). Este último parámetro se empleó para determinar el grado de cristalinidad ($1-\lambda$) mediante la siguiente ecuación:

$$(1-\lambda) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,PE100\%}} \times 100$$

donde $\Delta H_{f,PE100\%}$ es la entalpía de fusión reportada para un polietileno 100% cristalino.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 2 se muestra el espectro de infrarrojo de un polietileno sintetizado con zirconoceno (PEZr), del polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PEZr-g-MAH) y del nuevo agente compatibilizante sintetizado: el PEZr-g-MAH modificado con 4-aminopiridina (PEZr-g-MAH/4-Ampy). El primero, destaca la presencia de 4 bandas características asignadas a los polietilenos: tensión simétrica y asimétrica de C-H en CH_2 y CH_3 a 2919 y 2850 cm^{-1} respectivamente, deformación tijera de C-H en CH_2 a 1465 cm^{-1} , deformación simétrica de C-H en CH_3 a 1365 cm^{-1} y el balanceo de los grupos CH_2 a 724 cm^{-1} . Por su parte, el PEZr-g-MAH mostró, además de las bandas mencionadas, una absorción de tensión característica del grupo carbonilo de ácido a 1711 cm^{-1} y la vibración del enlace C-O-C del anhídrido a 1245 cm^{-1} , lo que significa que el polímero funcionalizado con MAH contiene unidades de anhídrido tanto de forma cíclica como hidrolizada. Cabe destacar, que durante el proceso experimental de la funcionalización de PEZr con MAH la viscosidad se mantuvo baja y no se observó la presencia de geles que pudieran sugerir la formación de entrecruzamientos. En cuanto al nuevo agente compatibilizante sintetizado, se observaron nuevas bandas respecto al PEZr, como las correspondiente al *stretching* O-H a 3600 cm^{-1} , al *stretching* agudo del grupo carbonilo a 1720 cm^{-1} correspondiente a la estructura de una lactama y/o úrea cíclica de 5 miembros, la vibración *bending* N-H a 1590 cm^{-1} y un pico intenso a 820 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del tipo *bending* C=C aromático de la aminopiridina *p*-sustituida. De acuerdo con los resultados obtenidos por FTIR, el PEZr-g-MAH se modificó exitosamente con 4-Ampy dando origen a un PE con grupos funcionales amido y carboxilato (aminoácido) y a

una lactama, producto de la ciclación. En base a lo anterior y a la información aportada por Cui y Paul [2], la figura 3 representa la reacción de síntesis propuesta para la obtención del nuevo agente compatibilizante.

En la figura 4 se encuentran los barridos de calentamiento y de enfriamiento para todos los polímeros estudiados. Se aprecia en la figura 4 un descenso significativo en la entalpía de fusión, encontrándose T_m desde 132 hasta 120°C. También, se evidencia que T_c tuvo un descenso drástico desde 113 hasta 104°C, y que, además el ΔH_f disminuyó bruscamente desde 191 hasta 98 J/g. Este declive es indicador de que el nuevo agente compatibilizante requiere menor cantidad de energía en forma de calor para que sus cristales comiencen a fundirse y sus cadenas abandonen los arreglos ordenados.

Por otra parte, el grado de cristalinidad descendió drásticamente desde 66% (PEZr) hasta 34% (PEZr-g-MAH/4-Ampy), lo cual indicó el incremento de las zonas amorfas en el PEZr. De manera que, el gran tamaño que posee el anhídrido maleico y la 4-aminopiridina usados en la síntesis, incorporaron defectos en las cadenas, e impidieron el empaquetamiento de las mismas, generando la formación de un menor número de cristales. El descenso en T_m indica que también interrumpieron las secuencias etilénicas.

En conclusión, los resultados por FTIR y DSC demostraron que ocurrió efectivamente la modificación del PE-g-MAH con la 4-aminopiridina a través de la reacción de condensación generando un producto con propiedades térmicas totalmente diferentes.

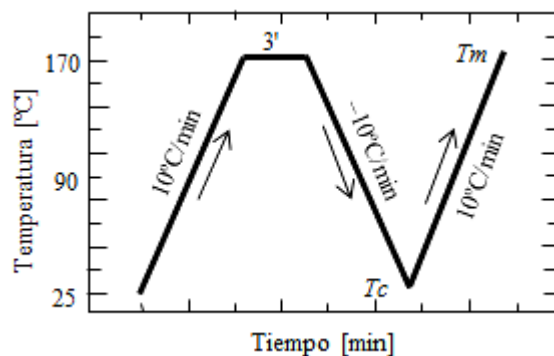


Figura 1. Representación esquemática del protocolo aplicado en el DSC.

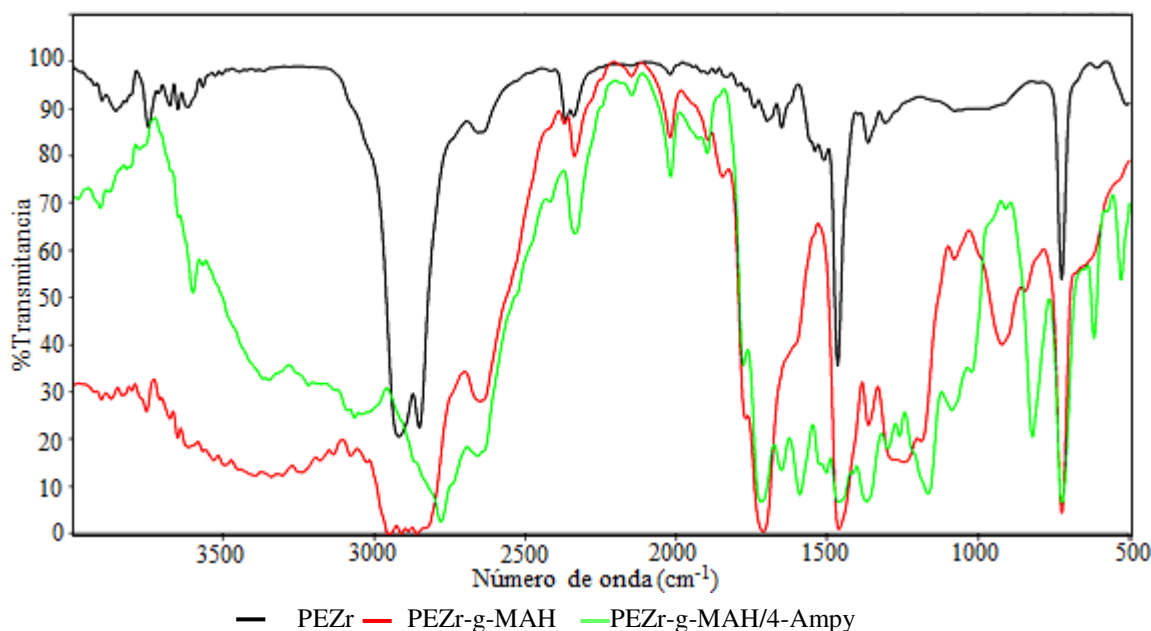


Figura 2. Espectro infrarrojo de PE original, funcionalizado y aminado

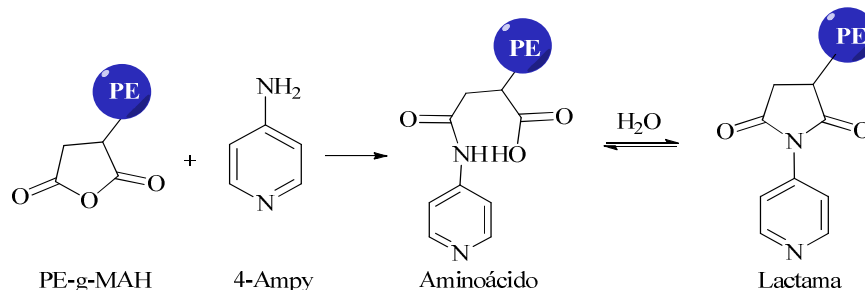


Figura 3. Reacción propuesta para la formación del nuevo agente compatibilizante

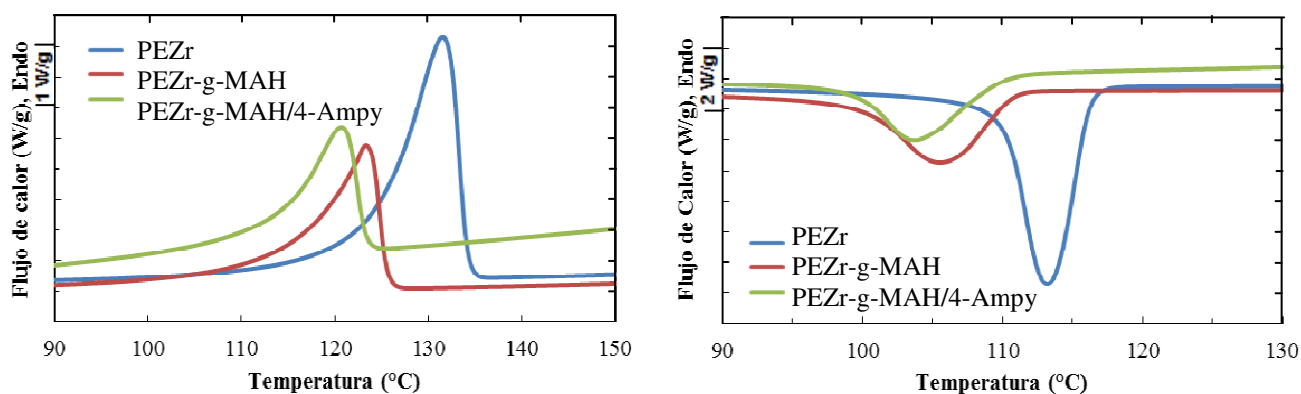


Figura 4. Barridos obtenidos para PE de partida, funcionalizado y aminado: a) Calentamiento; b) Enfriamiento.

Tabla 1. Propiedades térmicas del polietileno original y modificado con anhídrido maleico y 4-aminopiridina.

Muestra	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)	(1- λ)%
PEZr	132	113	191	66
PEZr-g-MAH	123	105	128	44
PEZr-g-MAH/4-Ampy 1:1	120	104	98	34

4. REFERENCIAS

- [1]. Rojas de Gáscue, B.; López, J.; Prin, J.; Hernández, G.; Reyes, Y.; Marcano, L.; López, F.; Puig, C.; Muller, A. 2005. *Interciencia*, 30(7):388-394.
- [2]. Cui L.; Paul, D.R. 2007. *Polymer*, 48 (1):1632-1640.
- [3]. Macosko, C. W.; Lu, Q. W. y Horrión, J. 2005. *Polymer*, 48(1):4217-4232.
- [4]. Thomassin, J.; Huynen, I.; Jerome, R. y Detrembleur, C. 2010. *Polymer*, 51:115-121.
- [5]. Chymeia. 2006. Especial de Nanociencia y Nanotecnología ISSN°0121-6074