



Universidad de oriente
Núcleo de sucre
Escuela de ciencias
Departamento de química

ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
DE POLIPROPILENOS MODIFICADOS POST-REACTOR VÍA PERÓXIDO Y
CON AGENTES FUNCIONALIZANTES
(Modalidad: Investigación)

JOHNNY RAFAEL RAMOS ARRIAZA

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

CUMANÁ, 2009.

**ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE POLIPROPILENOS MODIFICADOS POST-REACTOR VÍA
PERÓXIDO Y CON AGENTES FUNCIONALIZANTES**

APROBADO POR:

Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora Académica

Nicolino Bracho M.Sc.
Asesor Externo

Dr. Oscar Crescente
Jurado Principal

Rita Tenia M.Sc.
Jurado Principal

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS	viii
RESUMEN.....	ix
INTRODUCCIÓN	1
Los materiales poliméricos	1
Optimización de las propiedades de los PP	2
Funcionalización de poliolefinas.....	3
Procesamiento de los polímeros.....	4
Polipropilenos de reología controlada (PP-RC).....	6
METODOLOGÍA	9
Materiales.....	9
Caracterización de los polímeros por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF).....	10
Caracterización de los polímeros mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB).....	11
Análisis morfológico por microscopía óptica de luz polarizada (MOLP).....	12
Preparación de los polímeros para ser caracterizados por MEB y por MET	12
Preparación de los polímeros para ser caracterizados por Dispersión de Rayos X (EDX-MEB).....	14
Modificación post-reactor vía peróxido.....	14
Análisis viscosimétrico de los PP	14
Preparación y evaluación de probetas para evaluar propiedades mecánicas	15
Determinación del índice de fluidez (IF)	15

Funcionalización de los polipropilenos en solución	16
Funcionalización de los polipropilenos en la extrusora	16
Evaluación del grado de funcionalización	17
RESULTADOS Y DISCUSION	18
Caracterización de los PP puros	18
Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB)	18
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de los polímeros originales	24
Microscopia óptica de luz polarizada.....	29
Caracterización mediante EDX-MEB.....	31
Caracterización de los PP funcionalizados	33
Caracterización de los polímeros funcionalizados en solución mediante IRTF .	33
Caracterización de los polipropilenos funcionalizados mediante CDB	41
Caracterización del PP-RC.....	48
Caracterización del PP-RC sometido a reacciones de funcionalización.....	52
Caracterización mediante CDB del PP-RC sometido a procesos de funcionalización	55
Caracterización del PP puro y del PP-RC mediante propiedades mecánicas	57
Caracterización de los polímeros originales y funcionalizados mediante microscopía electrónica de transmisión (MET)	59
CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFÍA	62
APENDICE	68
.....	70

DEDICATORIA

A Dios todo poderoso, porque sin su ayuda esta meta no hubiese sido alcanzada.

A mis padres, Alida y Gregorio quienes son el pilar fundamental de mi familia.

A mis hermanos, Adriana y Daniel, por ser tan especiales en mi vida.

A mi amigo Carlo Tulio, porque fue y será ejemplo de amistad.

A mi tía y madrina Carmen, por brindarme siempre su apoyo.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios todo poderoso, por darme la fuerza en momentos que pensé no alcanzar esta meta. No quiero cerrar este capítulo de mi vida sin antes agradecer, a las personas que de una u otra forma han puesto su granito de arena para que este trabajo se vea materializado. Agradezco a mis padres y toda mi familia por estar siempre presentes, por brindarme su amor y comprensión. Mamá y papá eternamente les voy a estar agradecido.

Expreso mis agradecimientos a la Dra. Blanca Rojas de Gásque y al M.Sc. Nicolino Bracho por asesorar este trabajo de grado, muy especialmente a la Dra. Blanca, quien me dio la oportunidad de ser parte del laboratorio de polímeros, brindándome apoyo, dedicación y sobre todo mucha motivación. Extiendo mis agradecimientos al Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicada, al Departamento de Química y a todo su personal porque gracias a su valiosa colaboración este trabajo culminó con éxito. Al Grupo de Polímeros de la Universidad Simón Bolívar, en especial a la Ing. Verónica Castillo y al Ing. Miguel Córdova, por su colaboración en los análisis de microscopía óptica.

A mis compañeros del Laboratorio de Polímeros: Lic. Neudys González, T.S.U. José Luis Prin, Lic. Rosberi Lorenzo, Alexander García, José Yáñez, José Bucarito, Rafael Rodríguez, Haidetty Villarroel quienes me apoyaron en momentos importantes. A mis amigos y compañeros de estudios: Lic. Neudys González, Lic. Dailyn Guzmán, Lic. Rosberi Lorenzo, Alexander García, José Antonio Amenta, Lic. Darlys Blondell, Lic. Dilia Reyes, Lic. Arneida Tarache, Lic. Jesús Pereda, Lic. Diamela Castillo, Lic. Marglorys Marchan, Rosa Malave, Cristnel Solorzano, por su

apoyo y buenos consejos, por brindarme su valiosa colaboración cuando mas lo necesitaba, a todos gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características de los PP a ser estudiados.....	11
Tabla 2. Temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c), entalpía de fusión (ΔH_f), temperatura <i>onset</i> y grado de cristalinidad (%C) de los PP puros.	19
Tabla 3. Valores de subenfriamiento (ΔT) para los diferentes polipropilenos puros.	24
Tabla 4. Valores de los cocientes de las áreas de los PP puros.....	28
Tabla 5. Velocidades de crecimiento de los polímeros puros a diferentes T_c	31
Tabla 6. Grados de funcionalización (GF) del PPJ8 funcionalizado con diferentes iniciadores y con DEM.....	40
Tabla 7. Valores de grado de funcionalización (GF) de los diferentes PPs con acrilamida.....	41
Tabla 8. Temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c), entalpía de fusión (ΔH_f) y grado de cristalinidad (%C) de los PP funcionalizados con acrilamida.	47
Tabla 9. Temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c), entalpía de fusión (ΔH_f) y grado de cristalinidad (%C) de los PP funcionalizados con DEM empleando PB y DBPH como iniciadores.	48
Tabla 10. Viscosidad intrínseca $[\eta]$ e índice de fluidez (IF) del PP puro y del PP-RC.	50
Tabla 11. Valores de los cocientes de las áreas e intensidades de los PP sin extruir y extruido.	52
Tabla 12. Valores de grado de funcionalización del PP-RC para la cual se empleo PB y DBPH.....	54
Tabla 13. Valor del grado de funcionalización en la extrusora del PP-RC.....	55

Tabla 14. Temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c), entalpía de fusión (ΔH_f) y grado de cristalinidad (%C) de los PP funcionalizados con acrilamida en solución y en extrusora.....	57
Tabla 15. Evaluación de las propiedades mecánicas de los copolímeros.	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación de la disposición espacial de los grupos metilos en el polipropileno: (a) isotáctico, (b) sindiotáctico y (c) atáctico.	2
Figura 2. Representación del diagrama de una extrusora de plásticos.....	6
Figura 3. Reacciones involucradas en la reología controlada de PP.....	8
Figura 4. Estructuras de los reactivos usados en la funcionalización de los polipropilenos.....	10
Figura 5. Esquema del procedimiento de obtención de replica después del ataque permangánico (20).	13
Figura 6. Termograma de calentamiento del PPJ8.....	20
Figura 7. Termograma de calentamiento del PPJ9.....	21
Figura 8. Termograma de calentamiento del PPJ4.....	21
Figura 9. Termograma de enfriamiento del PPJ8.....	22
Figura 10. Termograma de enfriamiento del PPJ9.....	22
Figura 11. Termograma de enfriamiento del PPJ4.....	23
Figura 12. Espectro infrarrojo del PPJ8.....	25
Figura 13. Espectro infrarrojo del PPJ9.....	26
Figura 14. Espectro infrarrojo del PPJ4.....	26
Figura 15. Espectro infrarrojo en la región de las secuencias cristalizables entre 1300-700 cm^{-1} del PPJ4, PPJ8 y PPJ9.....	27
Figura 16. Espectro infrarrojo en la región entre 800- 480 cm^{-1} del PPJ4.....	28
Figura 17. Micrografías de las esferulitas del PPJ8 copolímero original: (a) inicio $t= 3$ min, (b) final $t= 30$ min de la cristalización a una $T_c = 150^\circ\text{C}$	29
Figura 18. Morfologías de los PPs de partida: (a) PPJ4 copolímero puro, (b) PPJ9 homopolímero puro a una $T_c = 150^\circ\text{C}$ y $t=20$ min.....	30
Figura 19. Representación esquemática de una esferulita (31).....	30

Figura 20. Análisis y micrografías de EDX-MEB del PPJ4 (sin considerar el contenido de carbono).....	33
Figura 21. Análisis y micrografías del EDX-MEB del PPJ9 (sin considerar el contenido de carbono).....	33
Figura 22. Espectro infrarrojo en la región entre 1800-1720 cm^{-1} del PPJ8: a) puro y b) funcionalizado con DEM.....	34
Figura 24. Espectro infrarrojo del PPJ8, funcionalizado con AAm y DEM.....	36
Figura 25. Mecanismo de funcionalización de los PP con dietilmaleato (36).....	37
Figura 26. Mecanismo de funcionalización de los PP con acrilamida.....	39
Figura 27. Termogramas de calentamiento del PPJ8 puro y funcionalizado con acrilamida.....	42
Figura 30. Termogramas de enfriamiento del PPJ4 puro y funcionalizado con acrilamida.....	45
Figura 31. Termogramas de calentamiento del PPJ9 puro y funcionalizado con acrilamida.....	45
Figura 32. Termogramas de enfriamiento del PPJ9 puro y funcionalizado con acrilamida.....	46
Figura 33. Mecanismo de funcionalización de los PP con poliacrilamida (38).....	46
Figura 34. Termogramas de calentamiento del PPJ8-Perox puro y extruido.....	49
Figura 35. Termogramas de enfriamiento del PPJ8-Perox puro y extruido.....	49
Figura 36. Mecanismo propuesto de reducción de la masa molar por acción del peróxido orgánico.	50
Figura 37. Espectro infrarrojo en la región de las secuencias cristalizables entre 1200-800 cm^{-1} del PPJ8-Perox: a) extruido y b) sin extruir.....	51
Figura 38. Espectro infrarrojo de PPJ8-Perox (a) puro, (b) funcionalizado con dietilmaleato y (c) funcionalizado con acrilamida.....	53
Figura 39. Espectro infrarrojo de PPJ8-Perox funcionalizado con acrilamida en solución y en extrusora (*)......	54

Figura 40. Termogramas de calentamiento del PPJ8-Perox puro y funcionalizados con acrilamida a en solución y en extrusora (*).	56
Figura 41. Termogramas de calentamiento del PPJ8-Perox puro y funcionalizados con acrilamida en solución y en extrusora (*).	56
Figura 42. Comportamiento a la tracción del PPJ8 y PPJ8-Perox.	58
Figura 43. Micrografías de replicas con defectos del los PP originales: a) PPJ8 y b) PPJ9, funcionarizados: c) PPJ8-f-AAm y d) PPJ9-f-AAm.	60

LISTA DE ABREVIATURAS

PP. Polipropileno

PPJ8. Polipropileno grado J-846

PPJ8-Perox. Polipropileno grado J-846 modificado con peróxido

PPJ4. Polipropileno grado J-410

PPJ9. Polipropileno grado J-905

PP-RC. Polipropileno de reología controlada

DEM. Dietilmaleto

CDB. Calorimetría diferencial de barrido

PB. Peróxido de benzoílo

MEB. Microscopía electrónica de barrido

MET. Microscopía electrónica de transmisión

MOLP. Microscopía óptica de luz polarizada

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

IRTF. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

AAm. Acrilamida

PP-f-AAm. Polipropileno funcionalizado con acrilamida

PP-f-DEM. Polipropileno funcionalizado con dietilmaleato

RESUMEN

Esta investigación centro sus objetivos en la caracterización y modificación química del polipropileno con diferentes monómeros polares (acrilamida y dietilmaleato) en solución y en fundido (en extrusora). Se encontró mayor grado de funcionalización (GF) de aproximadamente 10% en masa en el PPJ9 funcionalizado con acrilamida en solución. Además, para controlar la masa molar del PP se utilizó un concentrado de peróxido (1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno). Al llevar a cabo las reacciones de modificación vía peróxido para reducir la masa molar, se logró una reducción del 30% en la viscosidad intrínseca $[\eta]$, (parámetro directamente proporcional con la masa molar). Los análisis de calorimetría e IRTF evidenciaron la modificación de la estructura de los PP por las reacciones de funcionalización, generándose variaciones significativas en las temperaturas de fusión y cristalización. Se detectaron nuevas bandas de absorción alrededor de 1742 y 1665 cm^{-1} , asignadas al estiramiento de los nuevos enlaces injertados del grupo C=O en los PP estudiados. Por otra parte, los estudios por microscopía óptica de luz polarizada permitieron observar los agregados cristalinos de los polipropilenos a temperaturas de cristalización de 145, 147 y 150°C, con lo cual se pudo determinar la velocidad de crecimiento radial (G). Un análisis de dispersión de rayos X analítico (EDX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido, comprobó la presencia de elementos trazas de restos del sistema catalítico, que corresponde a catalizadores tipo Ziegler Natta de cuarta generación.

Palabras o Frases Claves: microestructura, polipropilenos, agentes funcionalizantes.

INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos

Las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los materiales poliméricos permiten utilizarlos en diversas aplicaciones que van desde materiales de empaque, construcción, artículos domésticos y juguetes, hasta los más sofisticados como son su uso en la medicina, electrónica, automóviles y aeronaves. Además, son utilizados como adhesivos y aditivos especiales en la industria de los detergentes y pinturas (1).

Los plásticos tienen un lugar privilegiado entre los nuevos materiales que se han venido desarrollando en los últimos cincuenta años (2). Aunque desde tiempos prehistóricos la naturaleza ha proporcionado al hombre materiales necesarios para el sustento, protección e incluso la constitución del hombre, como la madera (celulosa), pieles, fibras, betún, proteínas, carbohidratos, y todos ellos son materiales poliméricos (3).

Las primeras investigaciones en el campo de los polímeros fueron realizadas con la finalidad de obtener materiales sintéticos no reactivos o inertes, los cuales fueron obtenidos por polimerización de monómeros del tipo vinílico, con uno o más centros insaturados. Las características de los mismos están directamente relacionadas con las fuerzas interactuantes entre las macromoléculas con estructuras lineales, ramificadas o entrecruzadas. Si bien, en los últimos veinte años, ha continuado la producción de los plásticos con fines comerciales, en la actualidad ha crecido el interés por nuevos materiales con propiedades y aplicaciones que sean consecuencia de una estructura molecular definida (4).

Entre los polímeros sintéticos más estudiados se encuentra el polipropileno (PP), el cual fue descubierto a comienzos de la década de 1950 por Giulio Natta, quien logró la preparación de PP usando los catalizadores que Ziegler había utilizado para la obtención del polietileno de alta densidad. Natta fue capaz de obtener y caracterizar a partir de estos mismos catalizadores PP isotáctico (5). El grado o índice de isotacticidad, esta estrechamente relacionado con los métodos de síntesis de poliolefinas, las cuales permiten obtener materiales con diferentes esteroregularidad, conocido en el campo de los polímeros como tacticidad. Así, las cadenas de los polímeros formados por la sucesión regular de átomos de carbono con la misma configuración constituyen un polímero isotáctico, mientras que si existe alternabilidad en la configuración de los carbonos asimétricos, el polímero es sindiotáctico. Cuando no existe orden configuracional el polímero es atáctico (figura 1) (6).

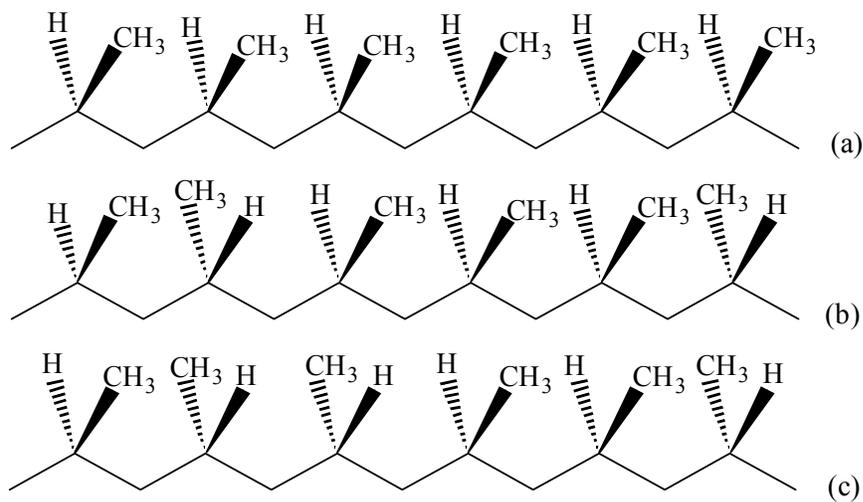


Figura 1. Representación de la disposición espacial de los grupos metilos en el polipropileno: (a) isotáctico, (b) sindiotáctico y (c) atáctico.

Optimización de las propiedades de los PP

Uno de los inconvenientes del polipropileno isotáctico es su fragilidad a bajas temperaturas, lo que se manifiesta en una baja resistencia al impacto que pueden

presentar ciertas piezas elaboradas con este material y, en particular, cuando su uso involucra temperaturas alrededor de 0°C. La transición dúctil-frágil del PP suele ocurrir a temperaturas menores a la temperatura ambiente, debido a que su temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra alrededor de 0°C, lo que puede producir serias limitaciones mecánicas en un amplio rango de aplicaciones (7).

En las últimas décadas, la investigación se ha volcado a la búsqueda de nuevos materiales mediante la combinación de otros, y en este sentido las mezclas basadas en matrices poliméricas han sido objeto de considerable interés. Los nuevos sistemas poliméricos o polimezclas han sido desarrollados con la finalidad de mejorar el comportamiento mecánico y de tenacidad del componente mayoritario. En el caso del polipropileno (PP), su tenacidad se incrementa con la incorporación de copolímeros elastoméricos (8). Su procedimiento consiste en añadir una segunda fase más dúctil, ya sea por mezclado en fundido o por copolimerización, modificando así los micromecanismos de deformación propios del PP. La mezcla con polietileno (PE) o los copolímeros etileno-propileno (EPR) o los polímeros dienos de etileno-propileno (EPDM) y la copolimerización con etileno son métodos efectivos que pueden ayudar a mejorar las propiedades mecánicas del PP. Esto se logra en las mezclas, siempre y cuando se puedan compatibilizar las fases separadas y se optimice su composición y tamaños de fase (7). Una de las mejores vías para generar un agente compatibilizante es la modificación química o funcionalización.

Funcionalización de poliolefinas

Un polímero funcionalizado se puede definir, como un compuesto con grupos funcionales específicos, que es capaz de participar en diferentes procesos químicos sin sufrir degradación. La elección del método químico y la correcta planificación de las metodologías de trabajo a seguir, aseguran el éxito de los resultados. Las ventajas ofrecidas por los materiales funcionalizados son múltiples, y sus aplicaciones se han

hecho extensivas a diversas áreas (9). Esto hace que, materiales inertes puedan ser funcionalizados adecuadamente y ser utilizados como adhesivos, agentes compatibilizantes, materiales biocompatibles, catalizadores y hasta incluso ser reciclados. Además, la introducción de grupos funcionales puede servir como punto de anclaje de diferentes moléculas orgánicas, en una variedad de aplicaciones tanto de interés biológico como en otras áreas. Otro beneficio adicional, es poder controlar la relación hidrofília/hidrofobia de estos materiales, lo cual trae como consecuencia una serie de propiedades de interés tecnológico (4).

Estudios previos de seguimiento de las reacciones de funcionalización de poliolefinas, vía radical, a través del reómetro de par de torsión, encontraron la posibilidad de realizar un seguimiento cuantitativo de reacciones químicas llevadas a cabo en sistema macromoleculares en el estado fundido, a partir de la respuesta del mismo sistema en términos de la evolución del par de torsión con el tiempo de permanencia de los materiales en el reactor de funcionalización (10).

Otros estudios realizados sobre funcionalización de polipropileno isotáctico en presencia de peróxido de benzoílo con unidades de dietiléster del ácido maléico (DEM), a temperaturas de 135, 150 y 180°C, reportaron que la mayor efectividad de la inserción del DEM en la cadena del PP fue la correspondiente a la reacción llevada a cabo a la temperatura de 150°C (11).

Procesamiento de los polímeros

Los plásticos pueden ser conformados en una amplia variedad de productos, tales como: partes moldeadas, secciones extruidas, hojas y películas, recubrimientos aislantes para alambres eléctricos y fibras textiles. La importancia tecnológica y comercial de estos conformados deriva del creciente valor de los materiales que se procesan (12). Existen varios métodos para procesar y producir formas o piezas de

polímeros. Las técnicas utilizadas para conformar estos materiales poliméricos dependen en gran medida de la naturaleza del mismo, en particular si se trata de un termoplástico o un termoestable. En el caso del PP, el cual es un polímero termoplástico, se aplica la mayoría de las técnicas conocidas para su procesamiento, entre las que se encuentran la extrusión, el moldeo por soplado, el moldeo por inyección, el termoformado, el calandrado, el hilado y el moldeo por vaciado entre otros (13). El PP isotáctico es un material semicristalino, cuyas aplicaciones son determinadas por sus propiedades reológicas y por su forma de cristalización. Ambos están condicionados, en mayor o menor medida, por la estereoregularidad, la masa molar, la distribución de las secuencias isotácticas, la presencia de aditivos, cargas y nucleantes o por su mezcla con otros polímeros (14). Los procesos de extrusión e inyección son los mas ampliamente utilizados de todas las técnicas anteriormente mencionados para la conformación de termoplásticos, por extrusión, se impulsa de modo continuo el material polimérico a lo largo de un tornillo a través de regiones de presión y temperaturas altas en las que el polímero funde y se compacta y, finalmente, es forzado a pasar a través de una boquilla conformada para dar el objeto final (figura 2). En el caso del moldeo por inyección el polímero es calentado previamente en una cámara cilíndrica, entonces es forzado a entrar en la cavidad de un molde cerrado, relativamente frío, por medio de presiones muy altas aplicadas hidráulicamente (15).

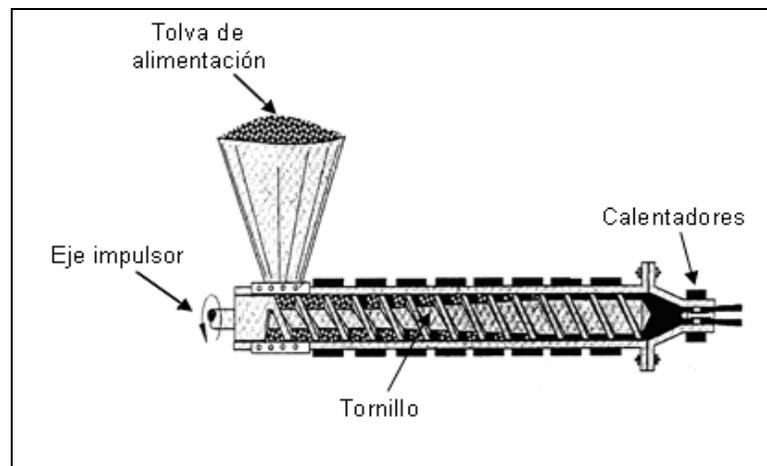


Figura 2. Representación del diagrama de una extrusora de plásticos.

Industrialmente la materia prima que proviene de la industria petroquímica utiliza la extrusora para aplicar modificaciones post-reactor a los termoplásticos que se producen, añadiéndole aditivos importantes como: lubricantes, estabilizantes y colorantes entre otros.

Polipropilenos de reología controlada (PP-RC)

En el campo de los polímeros, el diseño de su estructura y masa molar, así como el conocimiento de su comportamiento reológico y su estado sólido semicristalino constituyen la base determinante de las características de aplicación del material. Algunas fundamentales como las piezas con paredes delgadas, el recubrimiento de superficies o el hilado de fibras (16) están restringidas en el caso de los polipropilenos comerciales obtenidos con catalizadores tipo Ziegler-Natta (ZN), debido a su alta viscosidad en el estado fundido y los límites de elasticidad impuestos por masas molares altas y sus amplias distribuciones de masas molares. Por otro lado, los polipropilenos generados con catalizadores metallocénicos presentan isotacticidad constante, una distribución más estrecha, pero una concentración de defectos de cadena superior a la de los polipropilenos ZN, que le confiere un comportamiento reológico en el fundido y unas características de estado sólido diferentes y, por lo tanto, de aplicaciones también distintas (17).

La degradación controlada del polipropileno, en etapas posteriores a la síntesis del polímero en reactor, es un proceso que involucra la disminución de la masa molar y de la polidispersidad, con la consiguiente mejora de las propiedades de flujo, y que ha dado lugar a los polipropilenos conocidos como polipropilenos de reología controlada (PP-RC). Los PP-RC, han sido ampliamente utilizados en la producción de fibras, con una velocidad superior en el hilado y una mayor resistencia a la rotura en

tracción, y en el procesado de piezas por inyección, a menores temperaturas y ciclos de moldeo más cortos, con mejora en la estabilidad dimensional, menor rigidez y con una reducción considerable de la contracción, así como con una superior resistencia al impacto (18).

En estudios realizados sobre degradación del polipropileno en solución, usando peróxido orgánico, encontraron que, en condiciones de disolución, y atmósfera inerte, se asegura la homogeneidad del medio de reacción. Ellos evaluaron además de la concentración del peróxido, otras variables tales como el tiempo y la temperatura de reacción, las cuales influyeron considerablemente sobre la masa molar y la distribución de masas molares del polipropileno obtenido como producto de la reacción. Por otra parte señalan que el proceso transcurre mediante una reacción principal basada en la β -escisión de las cadenas de mayor longitud, existiendo diferentes procesos en competencia con dicha reacción principal como la recombinación de especies radicales y de macroradicales (figura 3) (18).

La reología controlada nace por la búsqueda de exigencias específicas de procesado y un conjunto de propiedades de flujo de fundido, que depende de la masa molar promedio y de la polidispersidad. Los valores altos de polidispersidad son interesantes en aplicaciones de extrusión de películas, donde el polímero fundido necesita tener cierta consistencia antes de la solidificación para evitar cortes en las líneas de producción, en tal sentido es de suma importancia su estudio (18).

El polipropileno es, sin duda, uno de los polímeros con mayor opción de futuro. Este hecho se ve justificado por el creciente aumento de sus mercados, por tal motivo, el principal interés de este trabajo de investigación es el estudio de la microestructura y propiedades fisico-químicas de polipropilenos modificados post-reactor vía peróxidos y funcionalizados con acrilamida y dietilmaleato, además de caracterizar los productos obtenidos mediante diferentes técnicas (microscopía electrónica de

transmisión (MET), microscopia electrónica de Barrido (MEB), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetría diferencial de barrido (CDB), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)), con lo que se busca ampliar el campo de aplicaciones y las propiedades químicas de los PP.

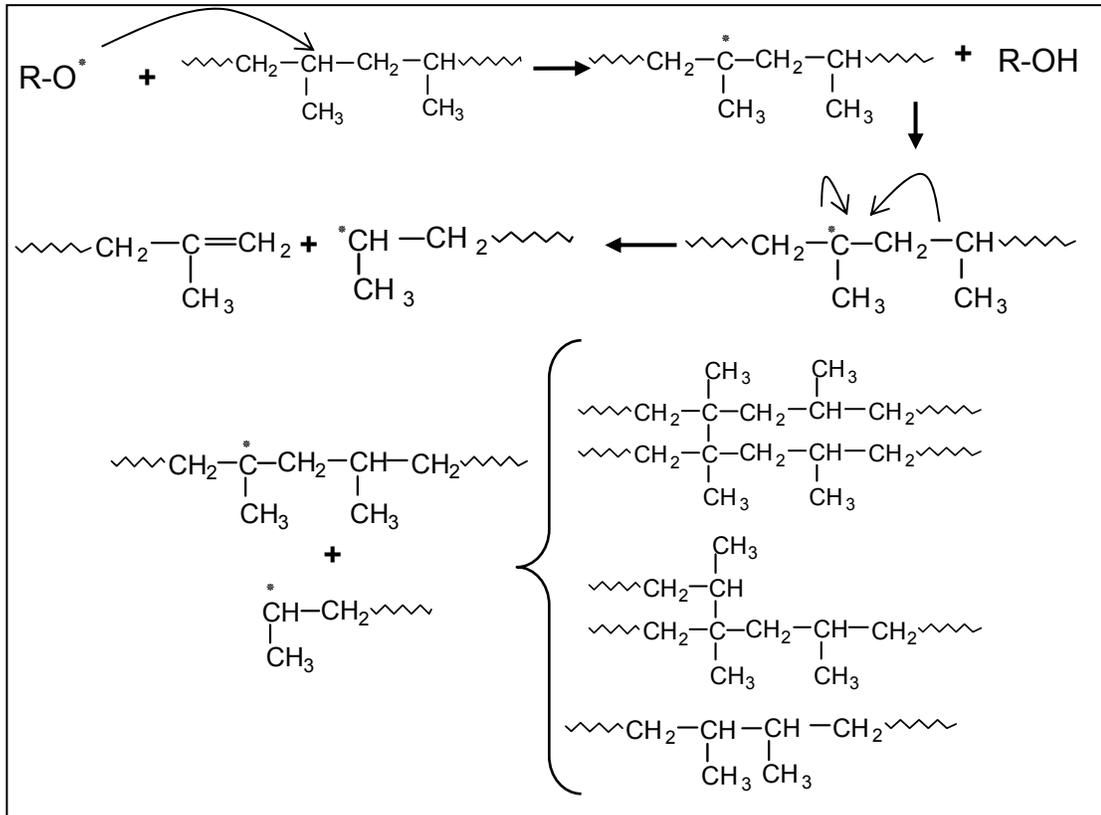


Figura 3. Reacciones involucradas en la reología controlada de PP.

METODOLOGÍA

Materiales

En la investigación, se emplearon polipropilenos, producidos por la empresa Propilven (ubicada en el Complejo Petroquímico El Tablazo). Los cuales fueron: (1) PPJ9, que corresponde al PP grado J-905 aplicado en la producción de piezas de paredes delgadas con moldes de una o varias cavidades. (2) PPJ8 que corresponde al PP grado J-846 empleado en la inyección piezas de pared delgada o con diseño intrincado. (3) PPJ8-Perox, que corresponde al grado J-846 modificado con peróxido y (4) PPJ4 que corresponde al grado J-410, el cual se emplea en el diseño de envases y piezas industriales de medio impacto. En la tabla 1, se muestran algunas características de los polipropilenos.

Para la funcionalización de los polipropilenos se escogieron dos monómeros polares: dietilmaleato (DEM) masa molar $172,18 \text{ g mol}^{-1}$ y acrilamida (AAM) de masa molar $71,08 \text{ g mol}^{-1}$. Los iniciadores de radicales libres utilizados fueron el 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano (DBPH) y el peróxido de benzoílo (PB). En la figura 4, se ilustran las estructuras de los diferentes monómeros y de los iniciadores.

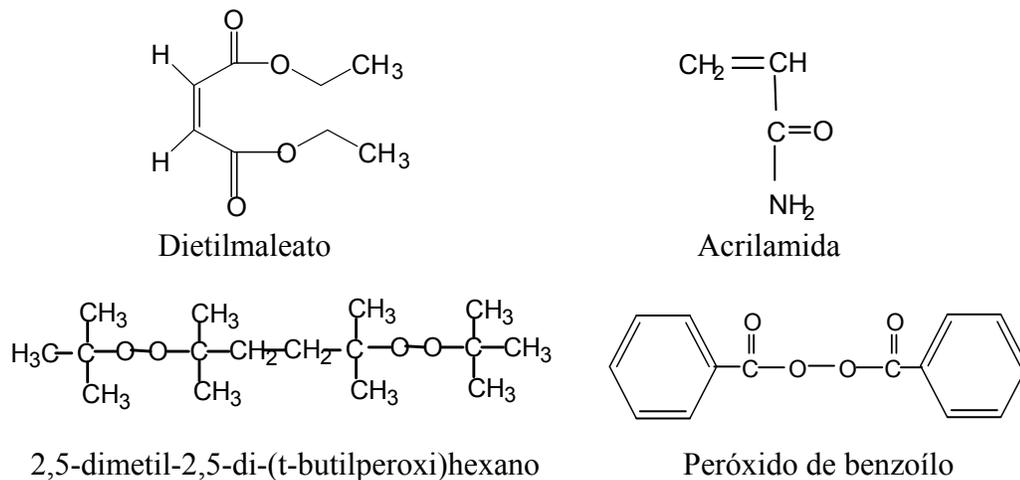


Figura 4. Estructuras de los reactivos usados en la funcionalización de los polipropilenos.

Caracterización de los polímeros por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)

Utilizando un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo 1000 PC previamente calibrado con poliestireno, se realizaron 24 barridos, y se obtuvieron espectros a una resolución de 2 cm⁻¹ en un rango de 400 a 4000 cm⁻¹. En estos espectros, se analizaron las bandas de absorción características de las flexiones y estiramientos de los grupos CH₃ y CH₂, además de los grupos carbonilos (C=O) funcionales, presentes en los polímeros, provenientes de los diferentes monómeros polares. También, se analizaron las áreas e intensidades de las bandas asociadas a la cristalinidad en el polipropileno, específicamente las bandas que se manifiestan a 1166, 998, 970 y 840 cm⁻¹.

Tabla 1. Características de los PP a ser estudiados.

Nombres	Materiales	Grado comercial	IF (g/min)	% etileno
PPJ8	Copolímero	J846	40,0	12-14
PPJ8-Perox	Copolímero	J846-Perox	-----	-----
PPJ4	Copolímero	J410	5,0	6-10
PPJ9	Homopolímero	J905	40,0	0

Caracterización de los polímeros mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Para el análisis de las propiedades térmicas se empleó un calorímetro diferencial de barrido marca Perkin Elmer, modelo DSC-7, el mismo fue calibrado previamente con Indio. Se prepararon laminas de 0,5 mm de espesor de los PP, posteriormente se troquelaron discos entre 8-10 mg, los cuales fueron colocadas en capsulas de aluminio. En el DSC-7 se realizó un primer calentamiento desde 25 a 190°C a una rapidez de 10°C/min y manteniendo el PP a la temperatura final por 3 min para borrar la historia térmica. Para registrar la temperatura de cristalización se enfrió la muestra desde 190 a 25°C a la misma rapidez y, finalmente, el polímero fue sometido a un segundo calentamiento a la misma rapidez donde se registró la temperatura y entalpía de fusión. El área bajo la curva de cada termograma (endoterma y exoterma) fueron analizadas, lo cual permitió determinar la temperatura pico de fusión, el grado de cristalinidad (%C) y la temperatura de inicio de las transiciones (T_{onset}) de los polímeros en estudio, además de su entalpía de transición.

Análisis morfológico por microscopía óptica de luz polarizada (MOLP)

Se estudió la morfología de los polímeros a través de un microscopio óptico de luz polarizada en el cual se pudieron observar los agregados esferulíticos formados a una temperatura determinada de cristalización. Para ello se utilizó un MOLP marca Zeiss, el cual estuvo acoplado a una cámara digital marca Leica y a una platina térmica marca Linkam. En la platina se fijó la temperatura de cristalización y la rapidez de enfriamiento. Los pasos seguidos fueron los siguientes: (a) En la platina térmica, se colocó el PP, (b) con la platina térmica se calentó el PP hasta 190°C, se mantuvo a esa temperatura por tres minutos para borrar la historia térmica del material (c) el polímero se dejó enfriar controladamente a una rapidez de 10°C/min hasta la temperatura de cristalización (T_c) adecuada para tomar las micrografías, finalmente (d) se tomaron las micrografías registrando el tiempo transcurrido desde el momento en que se alcanzó la T_c . Se realizaron micrografías de los materiales poliméricos para registrar la velocidad de crecimiento de los agregados cristalinos a las siguientes temperaturas de cristalización 145, 147 y 150°C.

Preparación de los polímeros para ser caracterizados por MEB y por MET

Para la optimización de los tiempos (30 min, 1 h y 2 h) de ataque químico, se realizó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los polipropilenos. Primero los materiales previamente moldeado y posteriormente atacado con la solución permangánica se llevó a un sistema de alto vacío donde se cubrió con partículas de cromo metálico para hacerla conductora, una vez observada la muestra en el microscopio y verificado que a tiempo de 2h era mas posible visualizar la morfología del polímero, se procedió a llevar a cabo el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). Para lo cual se pesaron 2 g del homopolímero PPJ9 y de los copolímeros etileno-propileno (PPJ8, PPJ8-Peróx y PPJ4), los cuales se moldearon por compresión, a una presión de 1000 psi y a la temperatura de 190°C.

Posteriormente, se sometieron las superficies de las láminas a un ataque químico permangánico dentro de una solución de 0,35 g de KMnO_4 en una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (1:1) durante 140 min. Seguidamente, se lavó con la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (2:7), luego con H_2O_2 concentrado, agua destilada y, finalmente, acetona, aproximadamente por 2 min en cada solución para eliminar el excedente de reactivo atacante. Luego, se cubrió la superficie del polímero con platino y carbón en un sistema de evaporación de alto vacío ($\sim 10^{-4}$ - 10^{-5} Pa) (figura 5 c). Seguidamente, se les aplicó poli(ácido acrílico) a las muestras de PP, el cual actuó como un adhesivo. Una vez secado el poli(ácido acrílico) sobre las muestras, se procedió a despegarlo para que éste arrastrara la replica de platino (figura 5 e). Luego, la réplica fue sumergida en agua, para diluir el poli(ácido acrílico) (figura 5 f) y, finalmente, se obtuvo la replica de la superficie del PP libre del adhesivo (figura 5 g) (20).

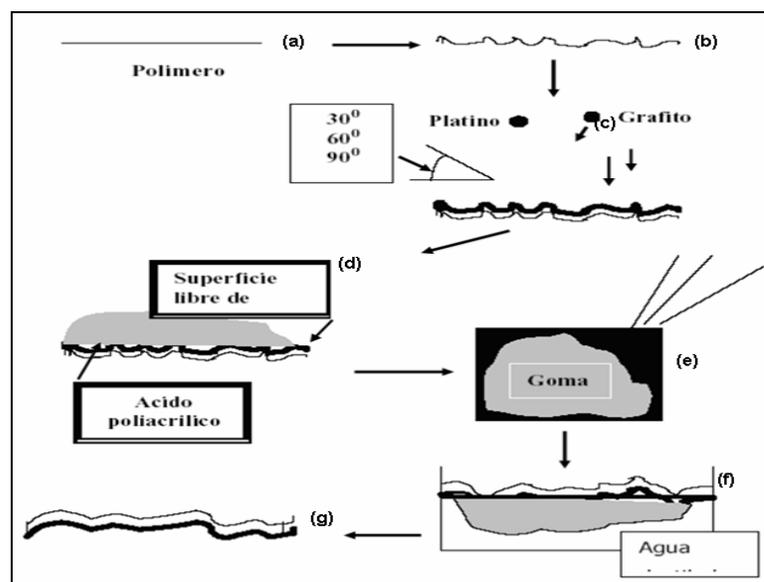


Figura 5. Esquema del procedimiento de obtención de réplica después del ataque permangánico (20).

Preparación de los polímeros para ser caracterizados por Dispersión de Rayos X (EDX-MEB)

Cada uno de los polímeros se disolvió en 50 ml de 1,2-diclorobenceno a 150°C durante 1 h, aproximadamente. Una vez disuelto el material, el contenido del balón se agregó en un beaker con acetona fría bajo agitación constante para precipitar el polímero. Luego que todo el polímero precipitó, se procedió a filtrarlo al vacío y, luego, fue lavado con varias porciones de acetona fría. Posteriormente, el producto fue purificado mediante una extracción Soxhlet durante 2 h, seguidamente, fue colocado en un horno a 60°C por 24 h para evaporar los residuos del solvente. Transcurrido este tiempo, el polímero se colocó en un porta muestra, luego, fue colocado en un evaporador al vacío para recubrirlo con carbono. El PP recubierto se analizó para el estudio de trazas metálicas, empleando un detector de Dispersión de rayos X analítico (EDX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido, marca Phillips, donde se realizaron los análisis.

Modificación post-reactor vía peróxido

La modificación vía peróxido del PP se realizó después de haberlo obtenido en el reactor, purificarlo y secarlo. En una extrusora industrial a 230°C, se procesó el PPJ8 mezclándolo con un concentrado de peróxido 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno (80/20, peróxido/PP). El tiempo de residencia del material en la cámara de la extrusora fue de 10 s. y se utilizaron 4 kg de peróxido por cada tonelada (1000 kg) de PP.

Análisis viscosimétrico de los PP

Para la caracterización de los polímeros mediante análisis viscosimétrico se utilizó un viscosímetro automático con agitación mecánica marca Lauda, modelo D15

KP, acoplado a un dosificador automático marca Metrohm, modelo Dosimat-665. Para la determinación de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ se introdujeron en el viscosímetro 35 mg del polímero para disolverlos durante 1 h a una temperatura de 135°C en decahidronaftaleno destilado (decalina). El PP fue estabilizado con 0,1% m/m de 2,6-diterbutil-4-metilfenol, para prevenir su degradación termoxidativa. El análisis final permitió calcular la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de los PP estudiados, la cual es directamente proporcional a la masa molar viscosimétrica M_v .

Preparación y evaluación de probetas para evaluar propiedades mecánicas

Las probetas que se emplearon en la evaluación de las propiedades mecánicas, fueron láminas moldeadas por compresión en una prensa hidráulica a 190°C y a una presión de $6,9 \times 10^5$ Pa y con un espesor fijo de 0,15 mm que, luego, fueron troqueladas en probetas, según las normas establecidas por la American Association for Testing Materials (ASTM) para ensayos de tracción. En cuanto a los ensayos para medir las propiedades mecánicas, los mismos se llevaron a cabo en una máquina marca J.J., modelo Lloyd. Se evaluó la capacidad que tiene cada material de deformarse antes de su ruptura cuando se le aplica una tensión de 100 N y se obtuvo la curva de esfuerzo-deformación (σ - ϵ). se utilizaron 5 probetas del PP de cada tipo. A partir de la curva esfuerzo-deformación, se determinó: el módulo de Young (E), el esfuerzo a la ruptura (σ_R) y la deformación a la ruptura (ϵ_R), además del esfuerzo a la fluencia (σ_f) y la deformación a la fluencia (ϵ_f).

Determinación del índice de fluidez (IF)

Para determinar el índice de fluidez de los materiales PPJ9, PPJ8, PPJ4 se colocaron 5 g de la muestra en un plastómetro de extrusión marca Ceast a una temperatura de 230°C, en el cual se midió la masa del polímero que fluye

transcurrido 10 min cuando se le aplica una carga de 2,16 kg. Esto se realizó según la norma ASTM 1238L.

Funcionalización de los polipropilenos en solución

Los PP fueron funcionalizados con dos (2) monómeros polares, la acrilamida y el dietilmaleato. Para cumplir con este objetivo, se montó un balón de tres bocas en un sistema de reflujo, con una atmósfera inerte suministrada por gas nitrógeno, y con una agitación magnética constante. Se pesaron 3,0 g del PP los cuales se disolvieron en 67 ml de *o*-diclorobenceno a una temperatura de 150°C, temperatura y condiciones que fueron previamente optimizadas (21). Después de que el polímero estuvo disuelto, se agregó el respectivo monómero. Posteriormente se agregó el iniciador 2,5-dimetil-2,5-di-(*t*-butilperoxi)hexano (DBPH), y a partir de ese momento se contabilizó el tiempo de la reacción que fue de 67 min. Transcurrido este tiempo, el contenido del balón fue vertido en un beaker que contenía acetona fría con agitación constante, para lograr la precipitación del producto. Luego se filtró al vacío para ser lavado con varias porciones de acetona fría. Posteriormente, el producto se sometió a una exhaustiva extracción Soxhlet durante 9 h en 150 ml de acetona. Por último, el producto fue secado en un horno al vacío por 12 h a 60°C donde se aplicó un vacío de aire. Cabe destacar que se realizó la misma experiencia pero utilizando en este caso como iniciador peróxido de benzoílo, además se emplearon para la funcionalización con la acrilamida los parámetros optimizados, siendo la proporción de alimentación del monómero acrilamida del 20% y el volumen del iniciador el 2 % con respecto a la masa del PP empleado (22).

Funcionalización de los polipropilenos en la extrusora

Se empleó una miniextrusora marca ATLAS, modelo CS-194, donde se añadió el PP impregnado previamente con el agente funcionalizante y el iniciador. Se

emplearon además dos aditivos para facilitar el proceso de extrusión (10 mg por cada aditivo). Las funciones de los aditivos son como lubricante externo e interno, el primero es la erucamida que es la amida del ácido erúcico, este aditivo emigra desde la mezcla de moldeo a la interfase entre el polímero fundido y las superficies metálicas de las máquinas evitando que la mezcla de moldeo se adhiera a la máquina; el segundo lubricante es el monoestearato de glicerilo, es un compuesto de baja masa molar que facilita el flujo entre las cadenas del polímero en la mezcla fundida (23). La temperatura del tornillo fue de 170°C y la temperatura del cabezal de 180°C. Luego, que el material fue extruido, se cortó en forma de pellets y fue sometido a purificación. Para ello, 3 g del PP se disolvieron en *o*-diclorobenceno. El producto se precipitó con acetona y se llevó a un equipo Soxhlet durante 9 h y finalmente se secó el material en un horno con vacío por 12 h.

Evaluación del grado de funcionalización

Transcurrido el tiempo de funcionalización, purificación y secado del producto polimérico, se pesó 0,02 g de los polímeros para ser moldeados por compresión, a una temperatura de 190°C, por último las películas y laminas que se obtuvieron, se caracterizaron. Para evaluar el grado de funcionalización, el producto final fue caracterizado por IRTF esto con el fin de analizar las nuevas bandas de absorción de los grupos C=O y N-H proveniente de los monómeros insertados. Por último, las medidas de absorbancia realizadas se emplearon para usar la curva de calibración del PP funcionalizado reportada en la literatura (24).

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización de los PP puros

Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Cuando se pretende evaluar las propiedades de un polímero asociadas a los cambios de temperatura, los análisis térmicos constituyen la mejor herramienta experimental, ya que brindan una visión clara de los fenómenos térmicos que puede experimentar el polímero. La calorimetría diferencial de barrido se caracteriza por la evaluación de los cambios energéticos en el polímero ya que es una técnica que se encarga de registrar la diferencia de flujo calorífico existente entre una sustancia y una muestra de referencia contra cualquier variación de tiempo o temperatura, cuando ambas son sometidas a condiciones idénticas de temperatura, calentando o enfriando, en un rango controlado (25).

El estudio calorimétrico en condiciones dinámicas de las macromoléculas poliméricas permitió determinar las endotermas de fusión donde desaparecen las zonas ordenadas o cristalinas. Además se determinaron las exotermas de cristalización de los polipropilenos de partida. En las figuras 6, 7 y 8 se observan los termogramas de calentamiento obtenidos para los materiales PPJ8, PPJ9 y PPJ4, en los cuales se aprecian las endotermas todas con una temperatura pico de fusión (T_f) entre 163,4 y 163,5°C. El área de cada endoterma representa la energía necesaria para fundir las regiones cristalizables de los polímeros, es decir, la entalpía de fusión de la muestra (ΔH_f). A partir de este valor, se pudo determinar el grado de cristalinidad en la muestra, utilizando la expresión:

$$\% \text{Cristalinidad} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (2)$$

donde, ΔH_f^0 es la entalpía de fusión de un polímero 100% cristalino. Este valor de ΔH_f^0 es de 207 J g⁻¹ reportado en la literatura para un PP 100% cristalino (7). En la tabla 2 se presentan detalladamente los valores calculados a partir de las endotermas de fusión y de las exotermas de cristalización correspondiente a los PP en estudio. Se señala también el grado de cristalinidad (%C), destacándose el copolímero PPJ4 ya que presentó el mayor grado de cristalinidad en comparación con el resto de los PP.

Tabla 2. Temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c), entalpía de fusión (ΔH_f), temperatura *onset* y grado de cristalinidad (%C) de los PP puros.

Polímeros	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	T_f <i>onset</i> (°C)	T_c <i>onset</i> (°C)	% C
PPJ8	163,4	127	87,5	155,3	130,3	42
PPJ9	163,5	121,3	95	158,3	125,3	46
PPJ4	163,5	121,8	110,6	156,6	125,8	53

Cabe destacar que en las macromoléculas, las transiciones no son una señal estrecha que genera un valor único para la transición, de manera que en la fusión de los PP se midió también la temperatura *onset* de fusión, la cual es la temperatura a la que comienza la fusión en los cristales más pequeños y que resultó ser más alta en el PPJ9 (158,31°C) estas diferencias en la T_f *onset* indican que los PP poseen diferentes poblaciones de tamaños cristalinos aunque la mayoría de ellos funden en la misma T_f (163,5°C). Por otra parte se puede señalar la aparición de un hombro tanto para el PPJ8 y PPJ4 por debajo de la temperatura de fusión lo cual puede atribuirse, de acuerdo a lo reportado en la bibliografía (7), a la presencia de pequeñas cantidades de estructuras esferulíticas de tipo β en la cual el PP cristaliza en una celda hexagonal en vez de su forma monoclinica más típica, favorecida por la presencia de las secuencias etilénicas al ser ambos copolímeros.

Por otro parte, en las figuras 9, 10 y 11 se muestran los termogramas de enfriamiento del PPJ8, PPJ9 y PPJ4 respectivamente, en los cuales se midió la temperatura pico de cristalización (T_c). Evidenciando que a partir del fundido los cristales del PPJ8 se forman a mayor temperatura ($130,3^\circ\text{C}$), lo que indica que sus cadenas se ordenan más fácilmente que la de los otros PP.

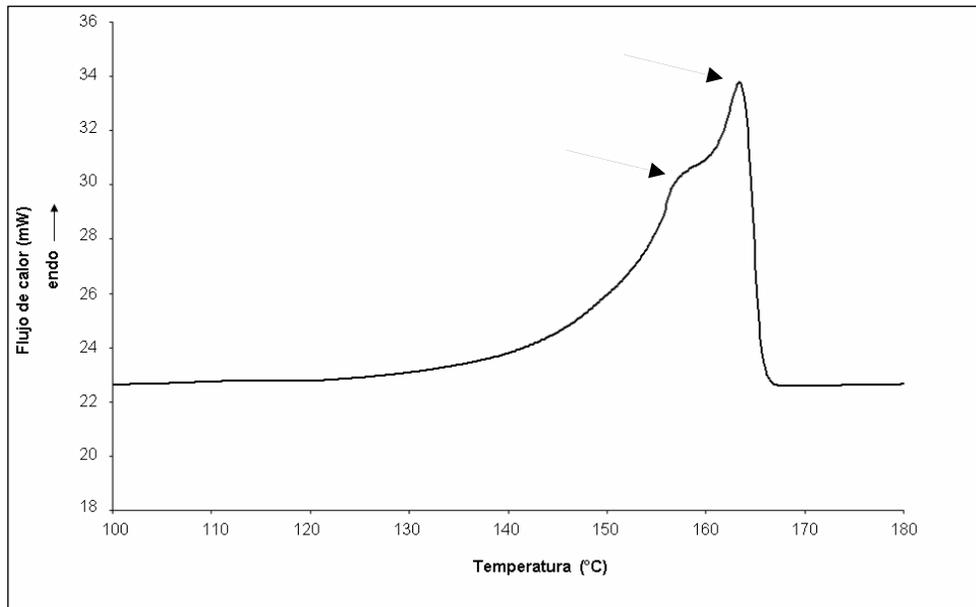


Figura 6. Termograma de calentamiento del PPJ8.

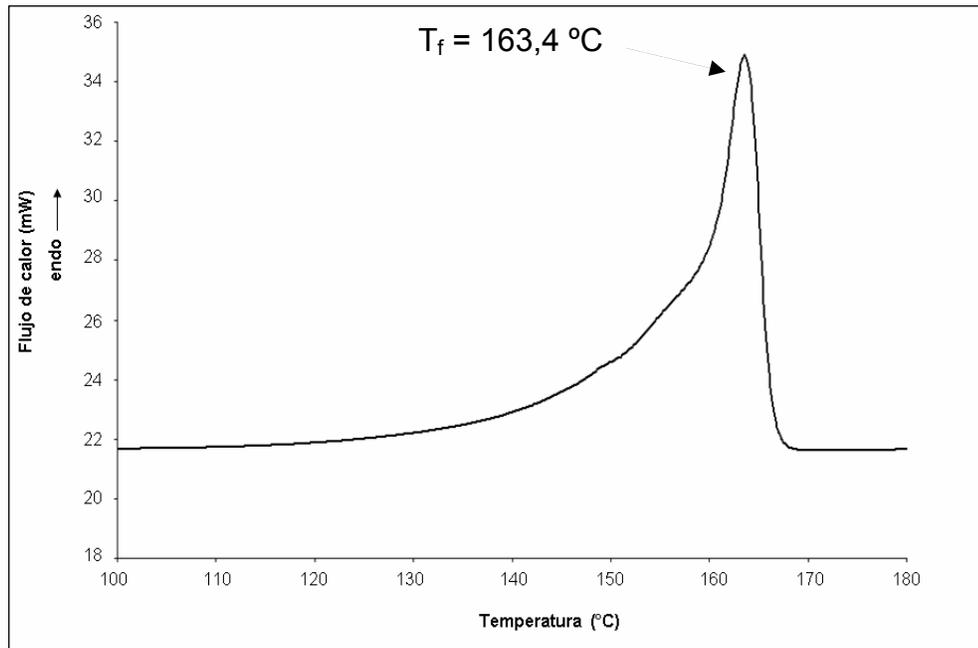


Figura 7. Termograma de calentamiento del PPJ9.

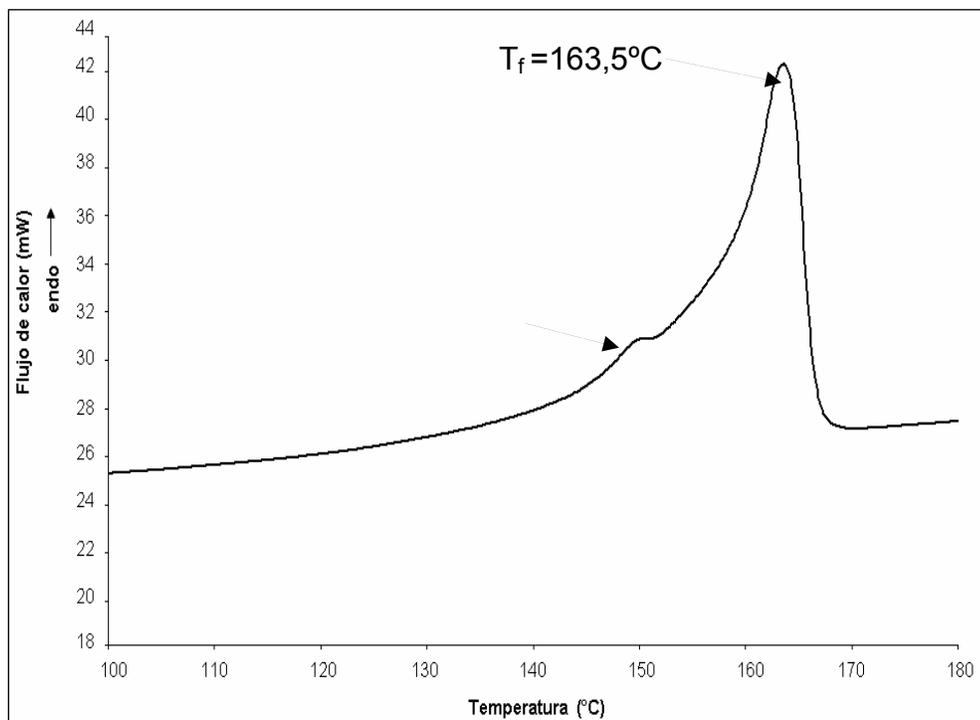


Figura 8. Termograma de calentamiento del PPJ4.

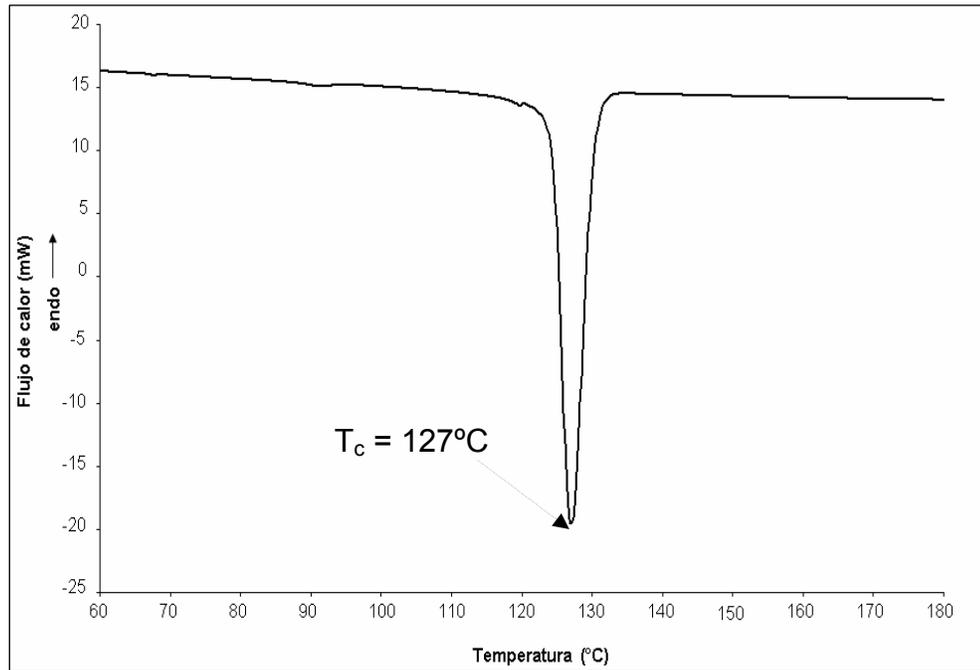


Figura 9. Termograma de enfriamiento del PPJ8.

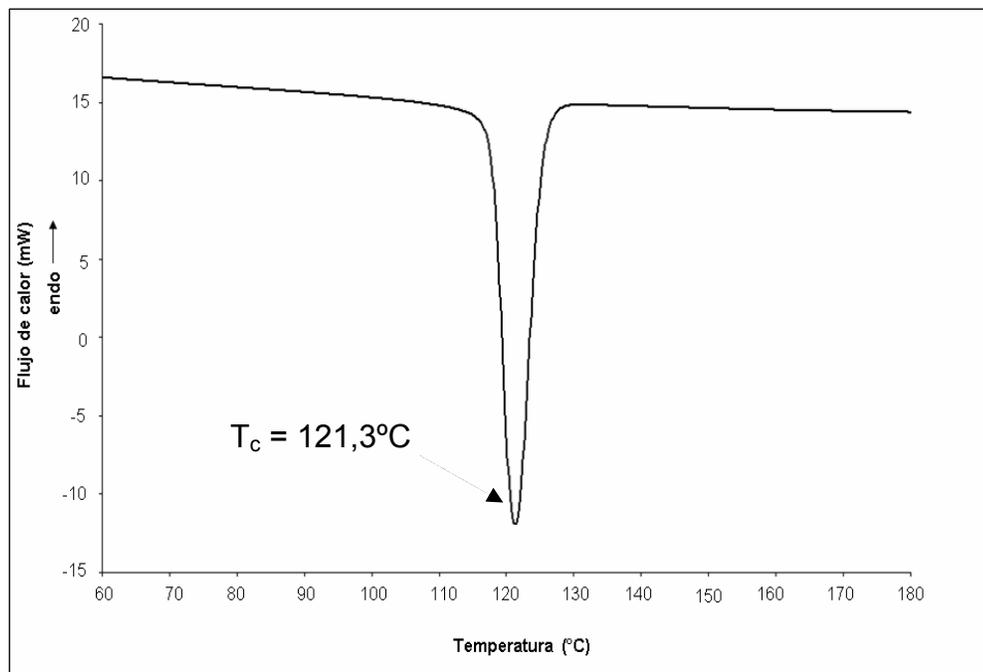


Figura 10. Termograma de enfriamiento del PPJ9.

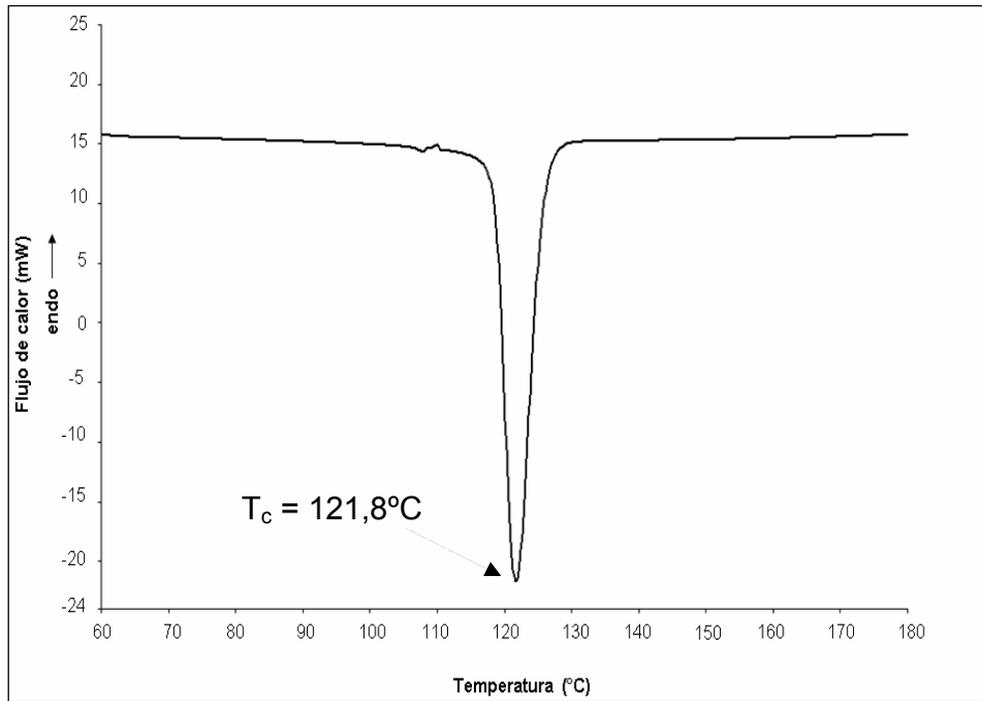


Figura 11. Termograma de enfriamiento del PPJ4.

El subenfriamiento ΔT , el cual viene dado por la diferencia entre la temperatura de fusión (T_f) y la temperatura de cristalización (T_c) (25), de estos materiales en estudio es de suma importancia a nivel industrial ya que permite predecir cual será el gasto energético necesario para su producción. A medida que esta diferencia sea mayor, más alta será la inversión de energía lo que se traduce en un aumento en los costos de producción. En la tabla 3 se puede apreciar los valores de los diferentes ΔT para cada polipropileno puro, donde se aprecia que el PPJ8 presenta el menor ΔT en comparación a los otros materiales indicando así que el proceso de fusión y enfriamiento de las piezas se realizará a menores tiempos de producción.

Tabla 3. Valores de subenfriamiento (ΔT) para los diferentes polipropilenos puros.

Materiales	ΔT (°C)
PPJ8	36,4
PPJ4	41,7
PPJ9	42,2

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de los polímeros originales.

El estudio mediante espectroscopia infrarroja es útil para realizar asignaciones de las principales bandas de absorción de los espectros (26), permitiendo así elucidar estructuras y grupos funcionales característicos de las macromoléculas (27). En las figuras 12, 13 y 14 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos de los polipropilenos: PPJ8, PPJ9 y PPJ4 en los cuales se observan bandas de absorción entre $2800-2900\text{ cm}^{-1}$, asignadas a los alargamientos asimétricos de los enlaces C-H (vas), a 1480 cm^{-1} vibraciones de flexión atribuidas a las deformaciones asimétricas (δ_{as}) del enlace C-H del grupo CH_2 y a 1380 cm^{-1} se observan vibraciones de flexión simétricos (δ_s), asignada a las interacciones de los enlaces C-H del grupo CH_3 (28). Cabe destacar que un análisis detallado de los espectros en la región entre 1300 cm^{-1} y 700 cm^{-1} (ver figura 15) permitió apreciar cambios a nivel estructural que llevó a señalar algunas diferencias en la microestructura de los polipropilenos de partida. Así como la presencia de una banda de absorción alrededor de 730 cm^{-1} en los copolímeros PPJ4 y PPJ8 correspondiente a las secuencias de etileno presente en la estructura de los mismos. No obstante esta banda no se manifestó en el PPJ9 debido a que este material es un homopolímero.

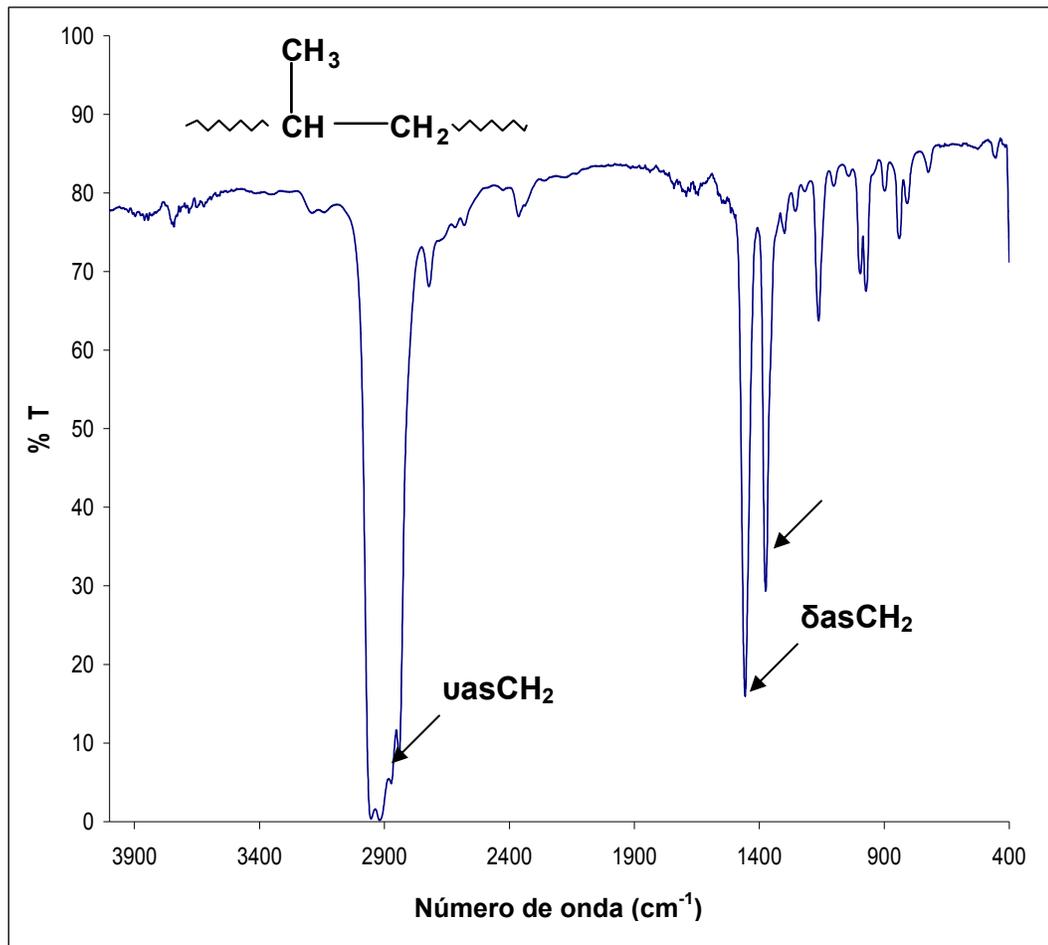


Figura 12. Espectro infrarrojo del PPJ8.

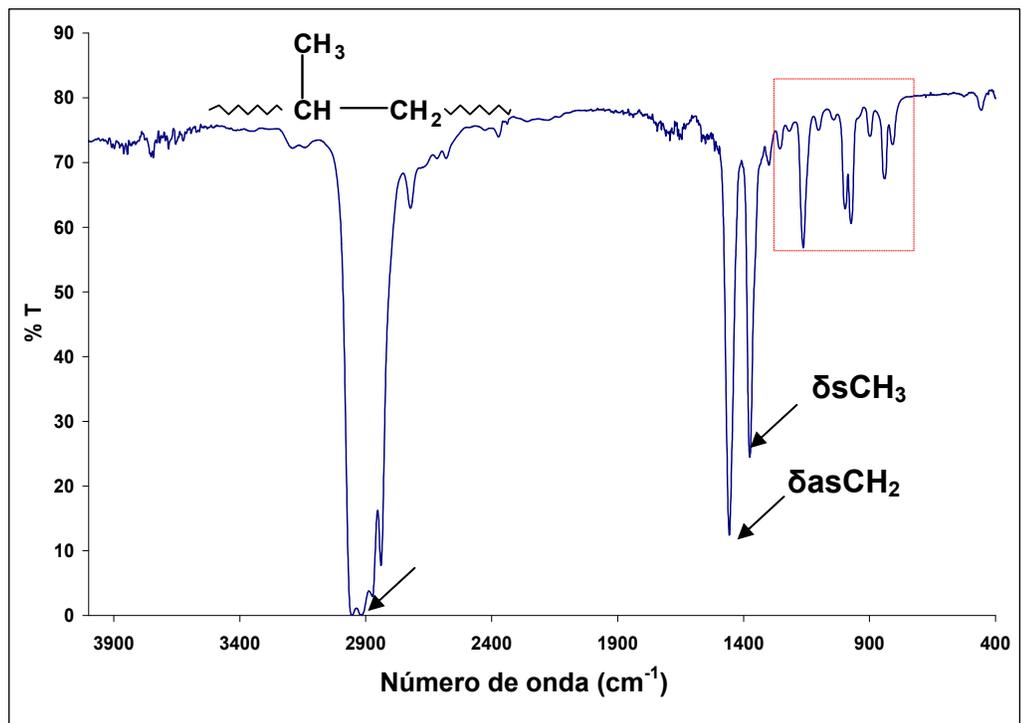


Figura 13. Espectro infrarrojo del PPJ9.

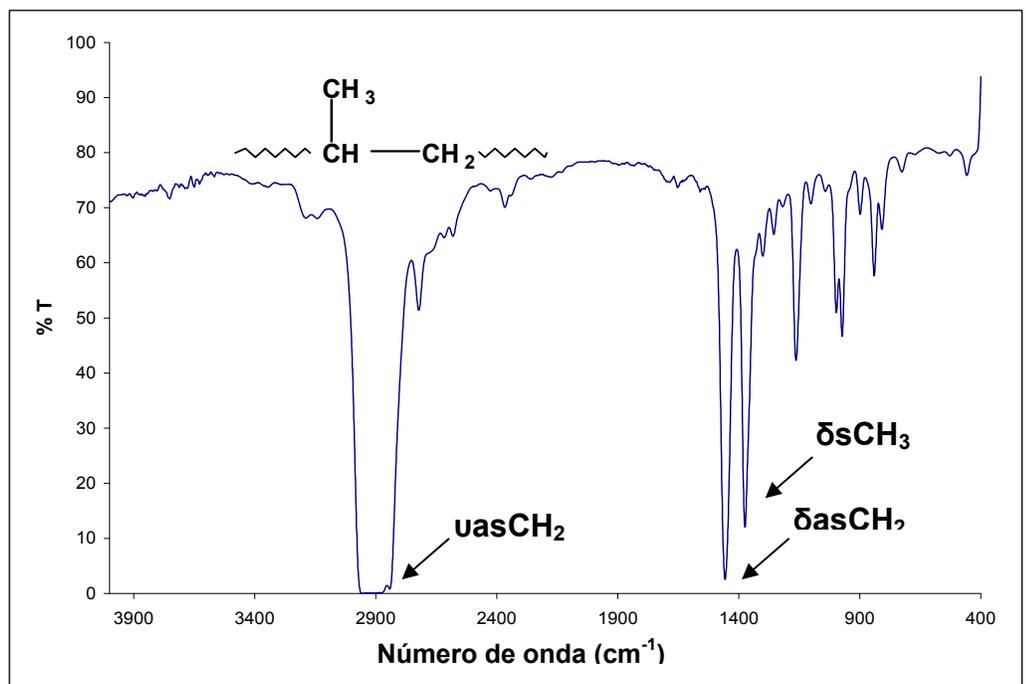


Figura 14. Espectro infrarrojo del PPJ4.

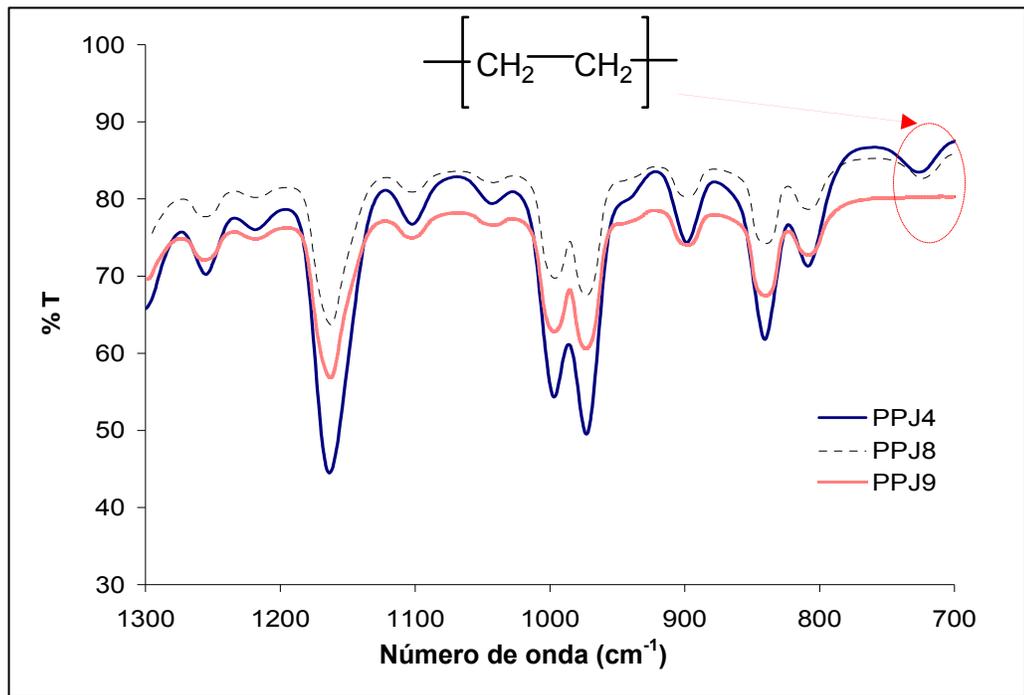


Figura 15. Espectro infrarrojo en la región de las secuencias cristalizables entre 1300-700 cm^{-1} del PPJ4, PPJ8 y PPJ9.

En la tabla 4, se muestran los promedios de los valores del cociente de las áreas correspondientes a las secuencias cristalizables isotácticas del PP, las cuales definen su cristalinidad. Las bandas atribuidas en la literatura (29) a la cristalinidad son las siguientes: 1168, 998 y 841 cm^{-1} . Se pudo observar que el PPJ9 y el PPJ4 presentaron valores de áreas relativamente mayores que el PPJ8, lo cual permite inferir diferencias existentes en las secuencias cristalizables, atribuidas principalmente al proceso de polimerización y al mayor contenido de etileno de este último.

Vale destacar que industrialmente (en Propilven) el porcentaje de etileno de cada material es controlado durante la producción mediante el cálculo del área bajo la curva de la banda de absorción ubicada alrededor de 730 cm^{-1} (ver apéndice A). Indicando que en este lote el PPJ8 contiene 13,9 % de etileno, y el PPJ4 9,1 % (figura 16).

Tabla 4. Valores de los cocientes de las áreas de los PP puros.

	X_1	X_2	X_3
PPJ4	1,6029	0,9188	0,9680
PPJ8	1,7163	0,8910	0,6602
PPJ9	1,7279	0,9874	0,7493

$$X_1 = A_{1166}/A_{970}$$

$$X_2 = A_{998}/A_{970}$$

$$X_3 = A_{840}/A_{970}$$

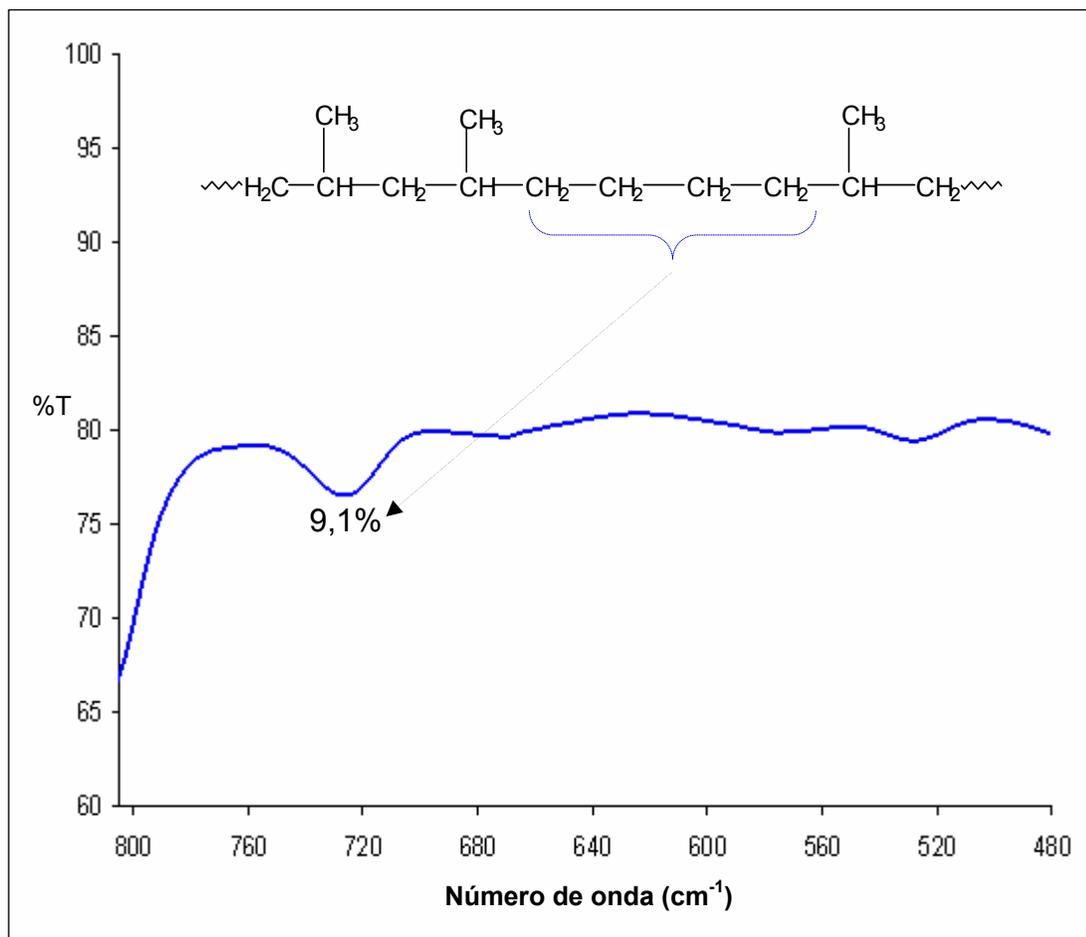


Figura 16. Espectro infrarrojo en la región entre 800- 480 cm^{-1} del PPJ4.

Microscopia óptica de luz polarizada

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. En las figuras 17 y 18, se muestran las micrografías de esferulitas de los PPs, las cuales se formaron, al enfriar el polímero fundido a una temperatura de cristalización (T_c) de 150°C . En los primeros segundos del proceso de cristalización es visible el desarrollo de estructuras en forma de varillas (figura 17a), las cuales están constituidas por laminillas trigonales. Estas estructuras corresponden a hedritas vistas de perfil, que al crecer originan estructuras en forma radial (figura 17b). En la figura 18 se observa que a tiempos mayores de cristalización es claramente visible el crecimiento de las esferulitas, demostrando así que las esferulitas crecen en forma lineal, es decir, el radio crece con una rapidez que es proporcional al tiempo, lo cual es consecuencia de un crecimiento controlado por el proceso de nucleación, estas esferulitas comienzan a formarse a partir de pequeñas subestructuras cristalinas que irradian desde un centro y se van ramificando (ver figura esquemática 19) (30,31). Sin embargo, en la figura 18a se puede observar presento agregados cristalinos de menor tamaño y regularidad en comparación con la figura 18b, esto se debe al contenido de la fase etilénica en dicha estructura que le confiere una mayor irregularidad.

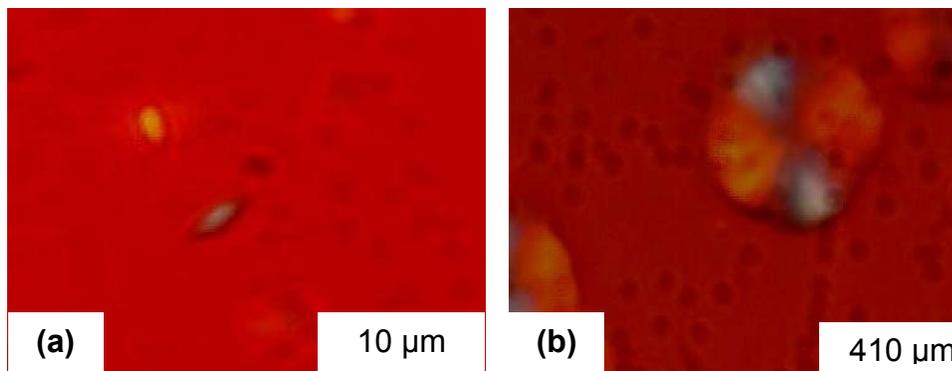


Figura 17. Micrografías de las esferulitas del PPJ8 copolímero original: (a) inicio $t=3$ min, (b) final $t=30$ min de la cristalización a una $T_c = 150^\circ\text{C}$.

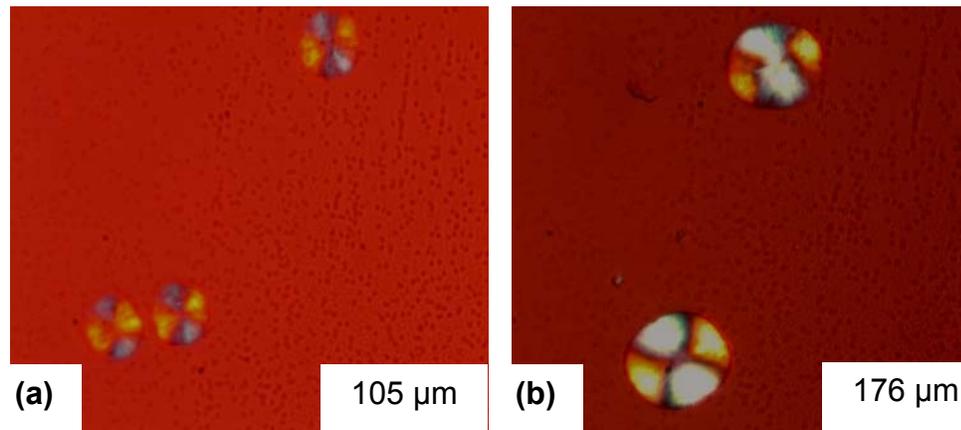


Figura 18. Morfologías de los PPs de partida: (a) PPJ4 copolímero puro, (b) PPJ9 homopolímero puro a una $T_c = 150^\circ\text{C}$ y $t=20$ min.

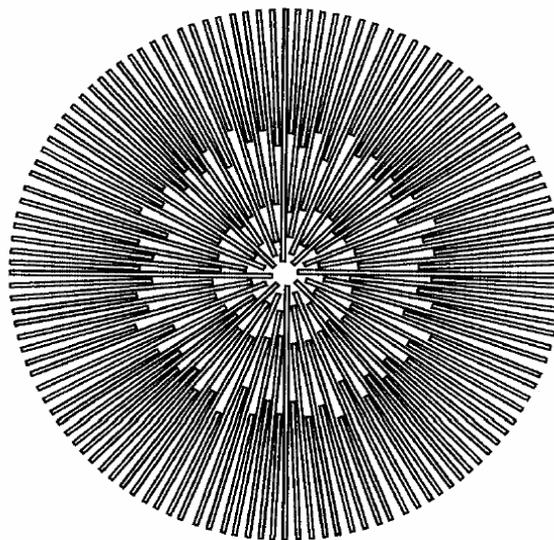


Figura 19. Representación esquemática de una esferulita (31).

Por otra parte, después de tomadas las fotografías de los agregados cristalinos, se pudo determinar la velocidad de crecimiento a diferentes temperaturas de cristalización, las cuales fueron: 145 , 147 y 150°C . En la tabla 5 se pueden apreciar las diferentes velocidades de crecimiento esferulítico, donde el PPJ9 presentó velocidades mayores que el PPJ4 y PPJ8 a 145 y a 147°C , que son una T_c lejanas a la temperatura de fusión, estas diferencias pueden atribuirse a la mayor regularidad del

homopolímero PPJ9 respecto a los copolímeros PPJ4 y PPJ8, lo cual favorece la velocidad de crecimiento de los agregados. A $T_c = 150^\circ\text{C}$ las diferencias en la velocidad de crecimiento esferulítico (G) ya no son significativas. Los resultados obtenidos en las medidas de la rapidez de crecimiento radial de las esferulitas a diferentes temperaturas, reflejaron que a medida que se aumentó la diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización, se generaron esferulitas que crecieron más rápidamente, esto se debe a que a temperaturas más alejadas de la fusión del PP la barrera energética para la formación de los núcleos decrece (31).

Tabla 5. Velocidades de crecimiento de los polímeros puros a diferentes T_c .

Velocidad de crecimiento ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Temperatura de cristalización ($^\circ\text{C}$)		
	145	147	150
G_{PPJ9}	6,276	5,472	2,229
G_{PPJ4}	3,078	2,989	1,799
G_{PPJ8}	5,178	3,985	2,375

Caracterización mediante EDX-MEB

La determinación de los elementos trazas mediante microscopía electrónica de transmisión acoplado a un dispersor de rayos X (EDX-MEB) es una de las herramientas más utilizadas en la actualidad (32). El origen de dichos elementos traza en la matriz polimérica provienen principalmente del proceso de polimerización y de los aditivos agregados en la planta petroquímica en el procesado final. Esto último está relacionado estrechamente con el grado comercial, las aplicaciones y procesamiento de piezas específicas. Estos materiales poliméricos fueron sintetizados utilizando catalizadores de coordinación más conocido como catalizadores Ziegler-Natta (Z-N), los cuales están constituidos por una combinación entre un alquilo de un metal del grupo 1 o 3 con una sal de un metal de transición o una sal del complejo del metal de transición de los grupos comprendidos del 4-8. A nivel industrial el sistema

catalítico que se utiliza para el proceso de producción de PP esta compuesto por tetracloruro de titanio (TiCl_4), soportado sobre cloruro de magnesio (MgCl_2), como co-catalizador trietilaluminio (AlEt_3) y donadores de electrones internos de ftalato, además de ciclopentildimetoxisilano como donador de electrones externo. Por estar soportado sobre MgCl_2 el tetracloruro de titanio genera un catalizador heterogéneo ya que estos compuestos no son solubles en el medio de reacción (6).

En cuanto a los análisis EDX-MEB realizados (Figura 20), se puede señalar que el PPJ4 arrojó la presencia de una significativa cantidad de Ca, que proviene de los aditivos agregados al PP, como el estearato de calcio. Este aditivo posiblemente contribuye con la menor velocidad de crecimiento esferulítico del PPJ4 respecto a los otros grados. Por otra parte, los diagramas de dispersión de energía de Rayos X de los polipropilenos presentaron trazas de Si (figura 21), en sus estructuras. Pero en el caso del PPJ4, éste presentó además trazas de Ti. Estos elementos provienen del sistema catalítico el cual corresponde a catalizadores Z-N de 4^{ta} generación.

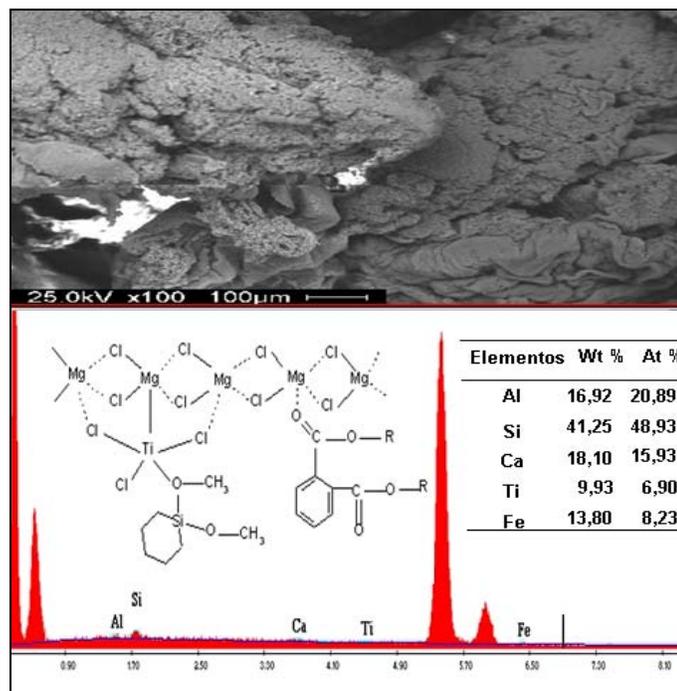


Figura 20. Análisis y micrografías de EDX-MEB del PPJ4 (sin considerar el contenido de carbono).

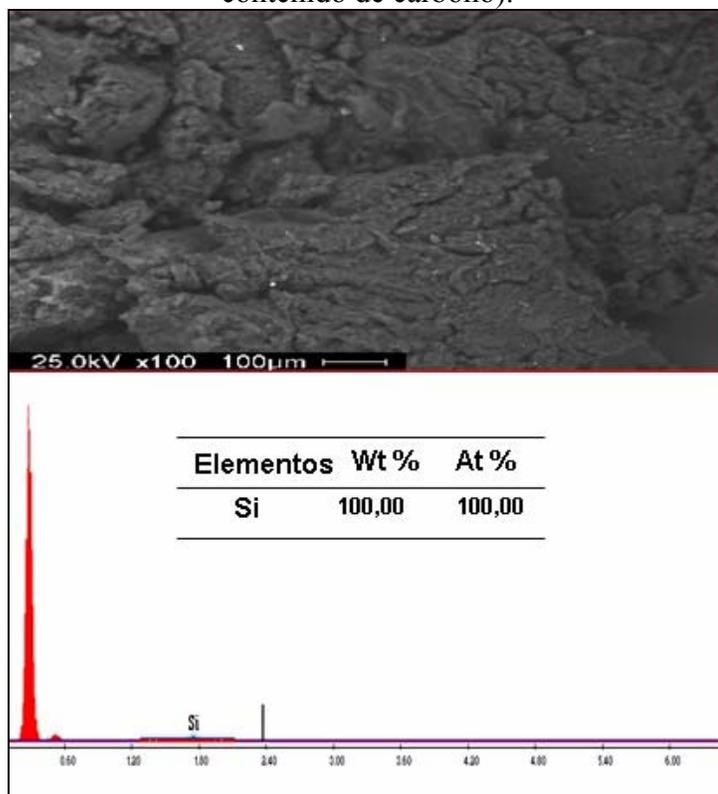


Figura 21. Análisis y micrografías del EDX-MEB del PPJ9 (sin considerar el contenido de carbono).

Caracterización de los PP funcionalizados

Caracterización de los polímeros funcionalizados en solución mediante IRTF

Una de las formas de propiciar la funcionalización es mediante uniones covalente de monómeros polares en la cadena de la macromolécula (33,34). Los polipropilenos después de haber reaccionado con los diferentes monómeros polares fueron caracterizados por IRTF para comprobar si se había producido el anclaje de los grupos polares a la cadena de la poliolefina, a través de los respectivos espectros. Cabe destacar que la implementación de dos tipos de iniciadores (peróxido de

benzoílo y DBPH) se llevó a cabo con el propósito de analizar la eficacia de dichos iniciadores (35). Por otra parte, una vez optimizada, se eligió la funcionalización que generó el mayor grado de inserción en solución y se llevó a la extrusora.

Un estudio detallado del espectro infrarrojo del PPJ8 funcionalizado con unidades de dietilmaleato y utilizando peróxido de benzoílo (figura 22), permitió comparar las diferencias estructurales de este nuevo material con la poliolefina pura, demostrando que hubo modificación de dicha estructura.

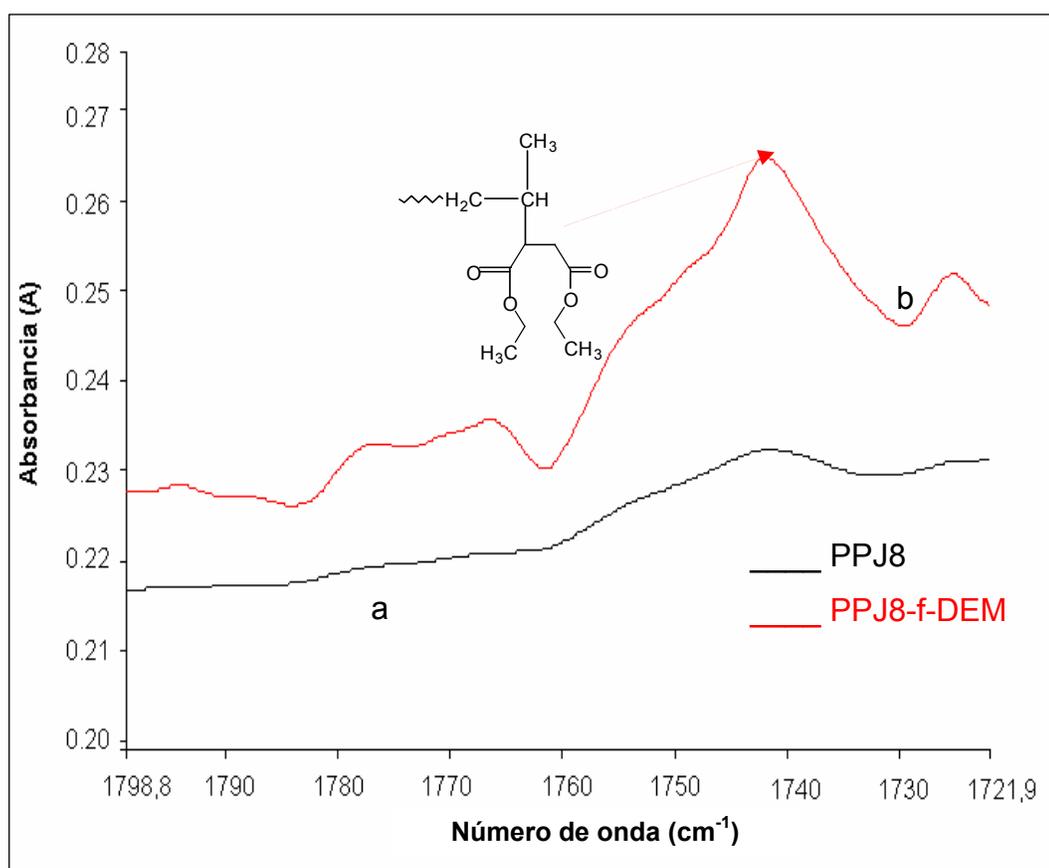


Figura 22. Espectro infrarrojo en la región entre 1800-1720 cm^{-1} del PPJ8: a) puro y b) funcionalizado con DEM.

En la figura 23 se muestran los espectros de los PPJ4 (puro y modificado con unidades de acrilamida y DBPH) donde se destacan las bandas de absorción características de los grupos funcionales de la amida injertados: alrededor de 663 cm^{-1} la banda de absorción asignada a la flexión fuera del plano del enlace N-H, a 1670 cm^{-1} alargamientos del grupo C=O, a 3350 y 3170 cm^{-1} bandas asignadas a las vibraciones de alargamiento asimétrico y simétrico acoplado del grupo N-H proveniente de la amida primaria (28). Espectros análogos fueron obtenidos para el PPJ9 y PPJ8 funcionalizados con AAm y DEM usando DBPH y PB como iniciadores (Ver apéndice B).

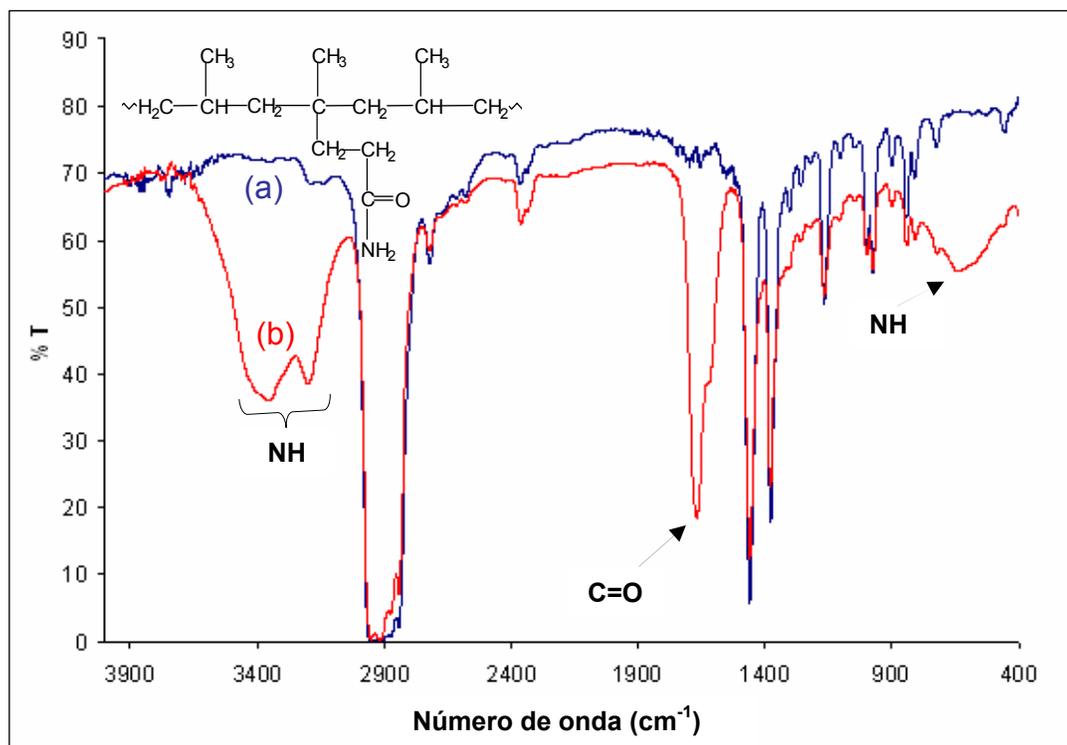


Figura 23. Espectro infrarrojo del PPJ4: (a) Puro y (b) funcionalizado con acrilamida.

Por otra parte en la figura 24 se muestra el espectro infrarrojo del PPJ8 (puro y modificado con unidades de acrilamida y dietilmaleato usando DBPH como iniciador) en la región de 1799 y 1483 cm^{-1} . En comparación al PP funcionalizado con acrilamida la banda correspondiente a los grupos ésteres dentro de la cadena del

PP se presentó con una banda de poca intensidad respecto a la gran banda del grupo C=O proveniente del monómero injertado de acrilamida. Probablemente, este hecho puede deberse a que se este originando impedimento estérico causado por los sustituyentes metilos del polipropileno isotáctico que impiden la inserción de grupos voluminosos como el monómero de dietilmaleato. A diferencia del monómero anterior la AAm es una molécula relativamente pequeña que puede injertarse con mayor facilidad. No obstante, la modificación del PP fue efectiva con los dos monómeros tal como lo reflejaron los termogramas de fusión (que se discutirá mas adelante) donde se evidenció la reducción en las medidas de las temperaturas de fusión de 4°C También se observó una disminución en la temperatura de cristalización de 5°C en el PP modificado.

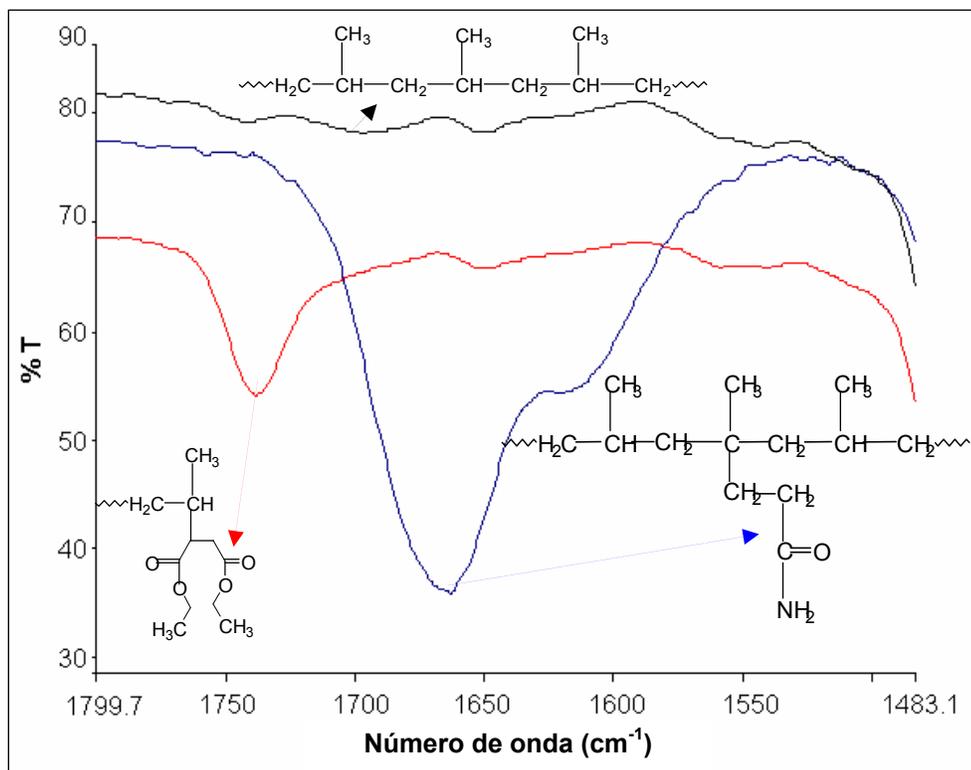


Figura 24. Espectro infrarrojo del PPJ8, funcionalizado con AAm y DEM

La figura 25 muestra el mecanismo seguido para la funcionalización de poliolefinas con unidades de DEM propuesto en la literatura (36), en el cual la reacción se inicia con la descomposición térmica del peróxido orgánico, produciendo radicales libres. Estos radicales abstraen átomos de hidrógenos terciarios de las cadenas de PP, ya que éste es termodinámicamente lábil, generando así sitios radicales en el PP (1). Luego de haberse formado el macroradical del PP, la reacción de funcionalización puede ocurrir por dos caminos diferentes. El primero consiste en una ruptura previa del macroradical de PP a través de una reacción intramolecular rápida llamada ruptura β , la cual tiene lugar antes de que ocurra el injerto del monómero en la cadena polimérica. El segundo camino es la ocurrencia de injerto del monómero en el macroradical de PP, ya generado, antes de que éste experimente una ruptura β (36).

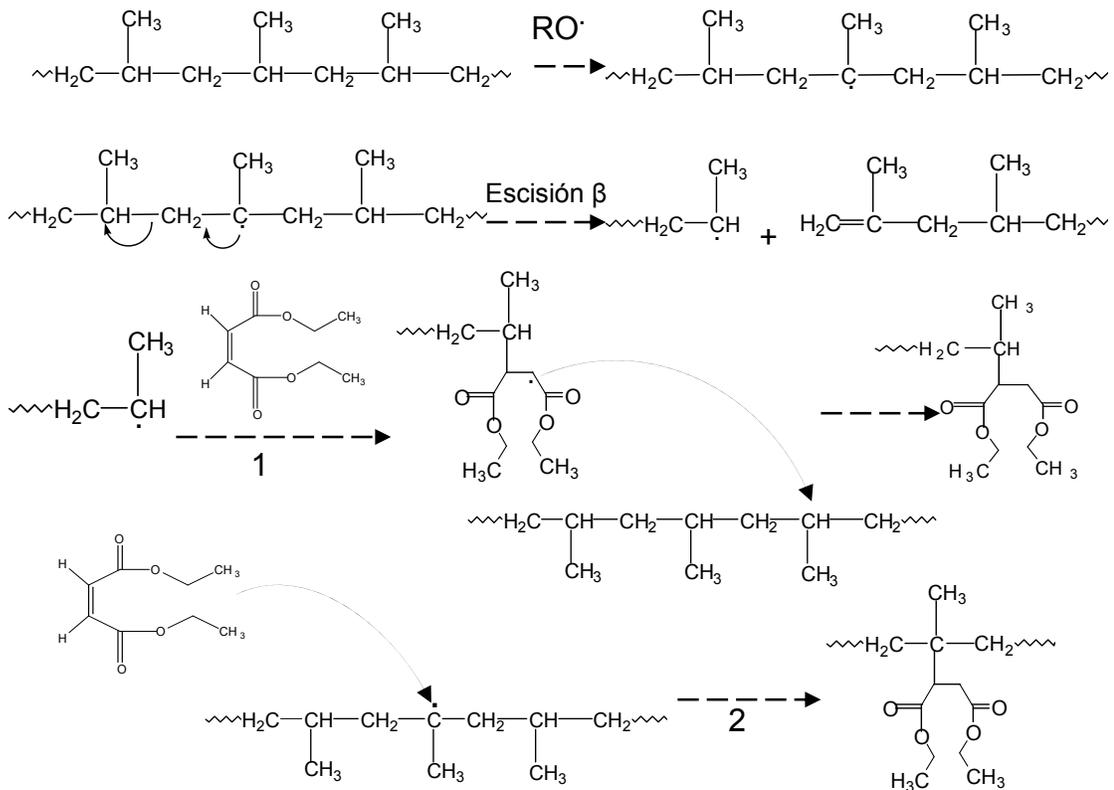


Figura 25. Mecanismo de funcionalización de los PP con dietilmaleato (36)

Análogo al mecanismo propuesto en la literatura para la funcionalización con dietilmaleato se propone el mecanismo de inserción de la acrilamida en presencia del 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano (DBPH) como iniciador, donde la descomposición del peróxido DBPH origina radicales terc-butoxi y alcoxi. El radical alcoxi evoluciona hasta otros intermedios, algunos de ellos también peróxidos, cuya vida media es del mismo orden de magnitud que la del DBPH y que se descomponen rápidamente hasta nuevos radicales terbutoxi, los cuales se descomponen hasta radicales metilo. Considerando exclusivamente la energía de disociación de los enlaces, los radicales metilo y alcoxi presentan diferente reactividad en la sustracción del hidrógeno en la cadena hidrocarbonada. Mientras que los radicales alcoxi tienen preferencia, con el aumento de la temperatura, por la sustracción del hidrógeno, los radicales metilos la tienen por la adición a los dobles enlaces y por las reacciones de recombinación (18). Posteriormente el monómero de AAm se une a la macromolécula antes de que esta sufra la escisión de la cadena o ruptura β (figura 26), donde la funcionalización de la cadena termina con la abstracción del hidrógeno del carbono terciario por parte del monómero de otra macromolécula.

Para determinar los grados de funcionalización de las poliolefinas, se analizaron las áreas de las bandas de absorción del grupo C=O y del grupo metilo del PP a 1156 cm^{-1} , las cuales permitieron calcular el grado de funcionalización (GF) del polipropileno, tomando como referencia la curva de calibración reportada en la literatura (24) para el PP funcionalizado con anhídrido maleico (MAH), la cual se ajusta a la siguiente ecuación:

$$\text{GF (\% en masa)} = 1,6898(A_{\text{C=O}}/A_{1156 \text{ cm}^{-1}}) - 0,0069, \quad (3)$$

siendo $A_{\text{C=O}}$ la absorción de la banda del grupo carbonilo a 1785 cm^{-1} y $A_{1156 \text{ cm}^{-1}}$ la absorción de la banda de 1156 cm^{-1} tomada como patrón interno.

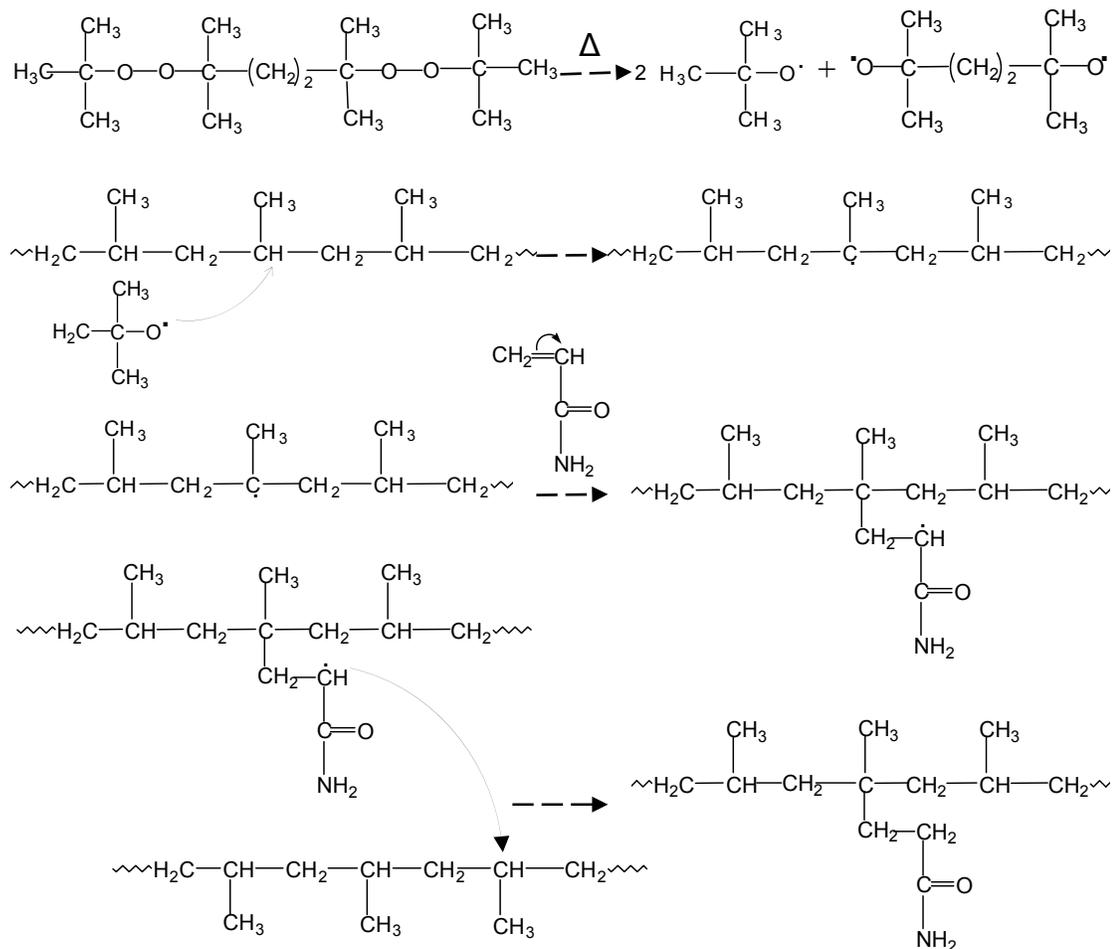


Figura 26. Mecanismo de funcionalización de los PP con acrilamida.

En la tabla 6, se muestran los valores de las relaciones $A_{\text{C=O}}/A_{1156}$, además del GF (% molar) usando dos tipos de iniciadores. Al evaluar el área bajo la curva de la banda de absorción alrededor de 1742 cm^{-1} se aprecia claramente un menor grado de funcionalización (GF) para el PPJ8 que se funcionalizó utilizando como iniciador peroxido de benzoilo (0,2121 % en masa), siendo el iniciador DBPH más efectivo generando un mayor GF (0,7998 % en masa) para las mismas condiciones. Estas diferencias pueden explicarse por el proceso de descomposición de los iniciadores, el cual está estrechamente relacionado con el tiempo de vida mitad de los mismos. Para

el caso del DBPH corresponde una $t_{1/2}=16653$ s y para el PB es de 21 s. De acuerdo a lo reportado en la literatura (37) el DBPH sufre una descomposición progresiva donde la generación de radicales libres es constante para un rango de tiempo experimental entre 0-4000 s, siendo el tiempo empleado para la experiencia evaluada de 4020 s.

Tabla 6. Grados de funcionalización (GF) del PPJ8 funcionalizado con diferentes iniciadores y con DEM.

Materiales	$A_{C=O}/A_{1156}$		GF (% en masa)	
	PB	DBPH	PB	DBPH
PPJ8-f-DEM	0,1265	0,4770	0,2121	0,7998

PB: peróxido de benzoílo DBPH: 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano

$A_{C=O}$: absorbancia de la banda del grupo C=O

$A_{1156cm^{-1}}$: absorbancia de la banda del patrón interno.

Por otra parte se puede apreciar en la tabla 7, los diferentes GF de los tres (3) PP para las mismas condiciones de reacción. Lográndose una mayor inserción de AAm en las cadenas de los PPJ4-f-AAm y PPJ9-f-AAm, en comparación al PPJ8-f-AAm, este hecho está relacionado con el porcentaje de etileno en la microestructura de cada poliolefina, ya que la introducción de una fase etilénica reduce zonas isotácticas donde se encuentran carbonos terciarios más favorecidos energéticamente que los carbonos secundarios proveniente de la fase etilénica. En trabajos anteriores se reportan experiencias de funcionalización de polietilenos con acrilamida (AAm) en presencia de peróxidos. Adicionalmente, los productos obtenidos fueron caracterizados en cuanto a su grado de funcionalización (6,5%) y sus propiedades térmicas. Recientemente se ha establecido que cuando se modifica el PE, ya sea lineal o ramificado, con este monómero la inserción ocurre en los carbonos secundarios (38). Sin embargo, la inserción del monómero polar a la cadena macromolecular del

PP sugiere que hay una mayor efectividad en la funcionalización de la cadena con la AAm respecto al monómero DEM.

Tabla 7. Valores de grado de funcionalización (GF) de los diferentes PPs con acrilamida.

Materiales	DBPH		
	$A_{C=O}/A_{1156}$	GF (% en masa)	% etileno*
PPJ8-f-AAm	5,3629	8,9915	13,9
PPJ4-f-AAm	6,0357	10,1195	9,1
PPJ9-f-AAm	6,0693	10,1758	0,0

DBPH: 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano $A_{C=O}$: absorbancia de la banda del grupo C=O $A_{1156cm^{-1}}$: Banda de absorción del patrón interno

* se refiere al contenido de co-monómero en los PP

Caracterización de los polipropilenos funcionalizados mediante CDB

Los análisis térmicos del PPJ8 modificado con unidades de acrilamida fueron comparadas con los del PPJ8 puro (figura 27 y 28), donde se reflejó una disminución de 4°C en la temperatura de fusión (T_f) del PP modificado con respecto al original. La reducción de la T_f comprueba la efectiva inserción de los grupos polares, que afectan las secuencias cristalizables de las macromoléculas, eliminando las poblaciones cristalinas de mayor temperatura de fusión y dando origen a nuevas poblaciones cristalinas. El termograma de cristalización del PPJ8 funcionalizado con acrilamida (figura 28) reflejó que la inserción de las unidades de acrilamida dificultan la cristalización dinámica a partir del fundido, retrasando la T_c cinco grado (5°C) por debajo de la T_c del PP original.

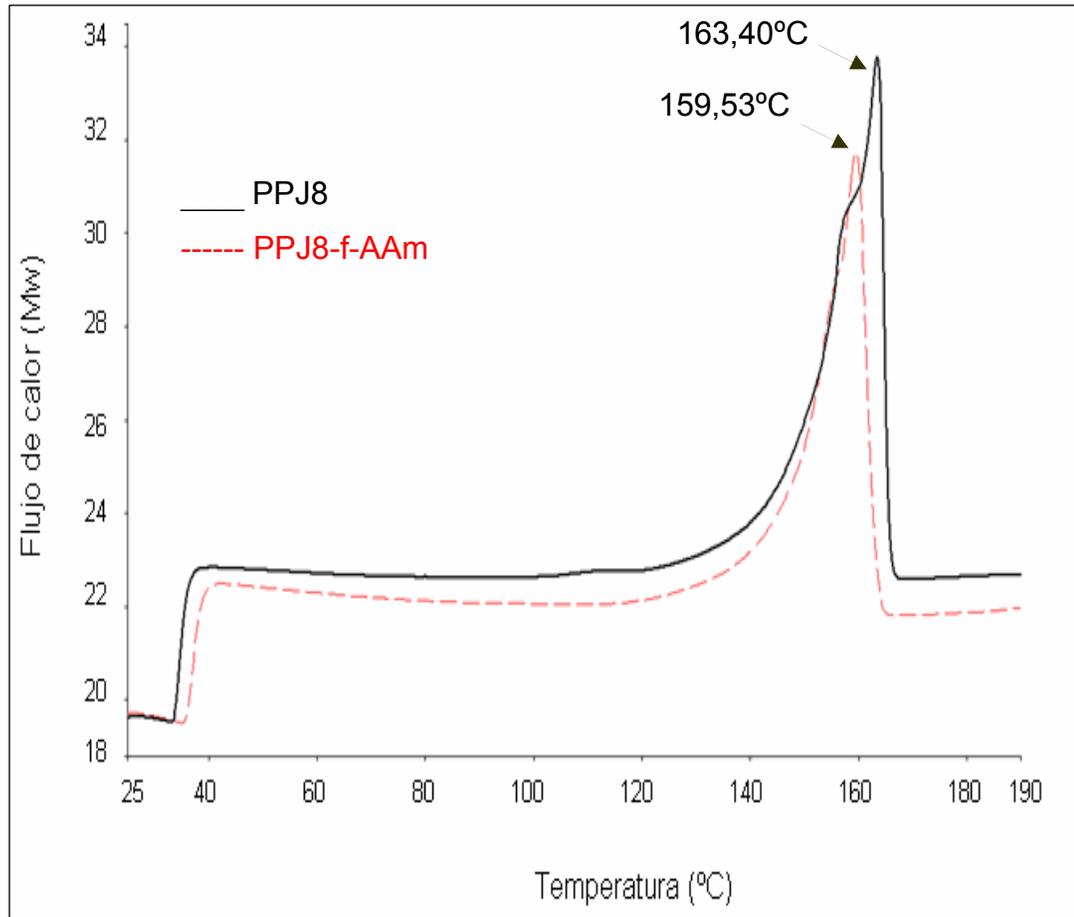


Figura 27. Termogramas de calentamiento del PPJ8 puro y funcionalizado con acrilamida.

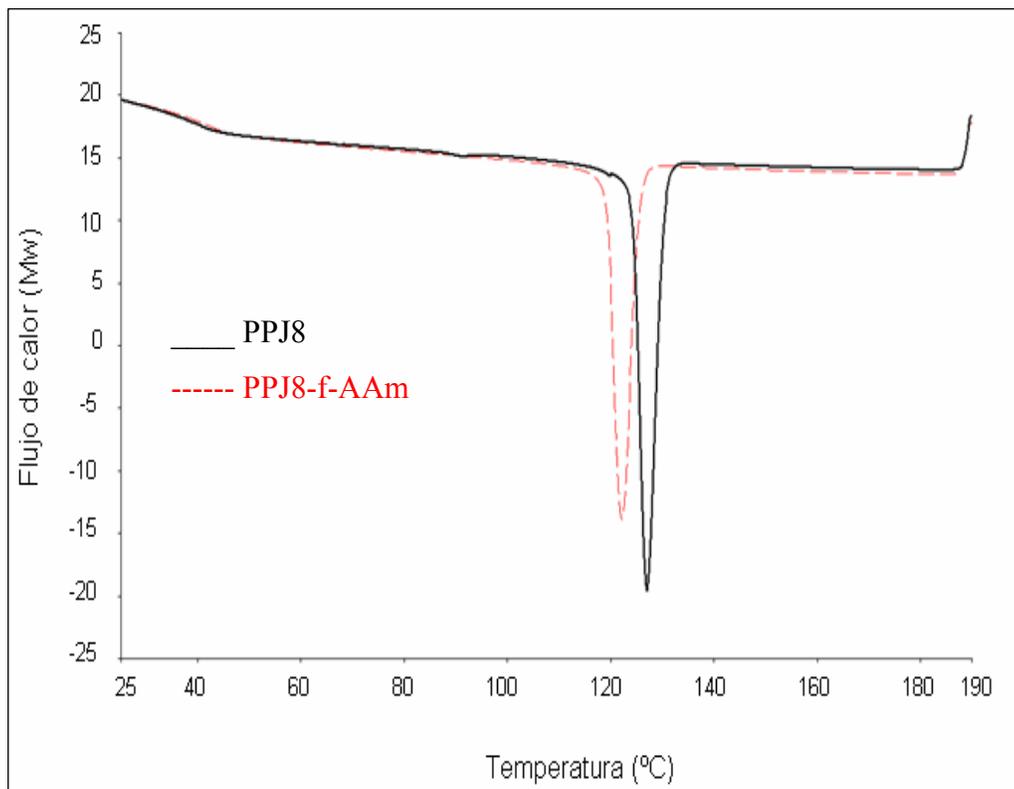


Figura 28. Termogramas de enfriamiento del PPJ8 puro y funcionalizado con acrilamida.

En el análisis de las endotermas del PPJ4 antes y después de funcionalizado con AAm (figura 29), se reflejó una disminución de la temperatura de fusión de 6°C. Pero más notable aún fue la reducción que se produjo en la entalpía de fusión (desde 110,60 J g⁻¹ a 65,61 J g⁻¹), lo cual se evidenció en la disminución del área de la endoterma. Esta variación debido a la presencia de la acrilamida injertada, indica un mayor porcentaje de zonas amorfas en el PP modificado químicamente. Las exotermas (figura 30) reflejaron, al igual que en el PPJ8, que la AAm injertada dificulta el ordenamiento de las cadenas poliméricas retrasando la T_c 7°C respecto a la T_c del PP original. Termogramas análogos se obtuvieron para la funcionalización con dietilmaleato, (ver termogramas en el apéndice C), de los cuales se presentan sus análisis en la tabla 9.

En las figuras 31 y 32 se pudo observar que a diferencia de los otros PP no existe una variación significativa en cuanto a la temperatura de fusión (T_f) del PPJ9 después de funcionalizado, solamente se apreció un leve aumento de la temperatura T_c . De acuerdo a lo reportado en la literatura (38) este hecho se le puede atribuir a que al funcionalizar con AAm en presencia de iniciadores peróxidos se pueden producir también oligómeros de poliacrilamida (figura 33), los cuales también podrían estar injertando y ser responsables de las intensas bandas en los espectros IRTF de absorción correspondiente al grupo C=O. No obstante al interrumpir las secuencias cristalizables en un solo punto no se modificaron sustancialmente la temperatura de fusión, ni la T_c . Otra posible explicación a esta tendencia es que el mecanismo que este ocurriendo sea el de la ruptura previa del macroradical de PP a través de una reacción intramolecular rápida (ruptura β), antes de que ocurra el injerto del monómero en la cadena polimérica, en lugar del segundo camino, ilustrado en la figura 25. La inserción del monómero en el extremo de la cadena, afectaría poco las propiedades térmicas del polipropileno original.

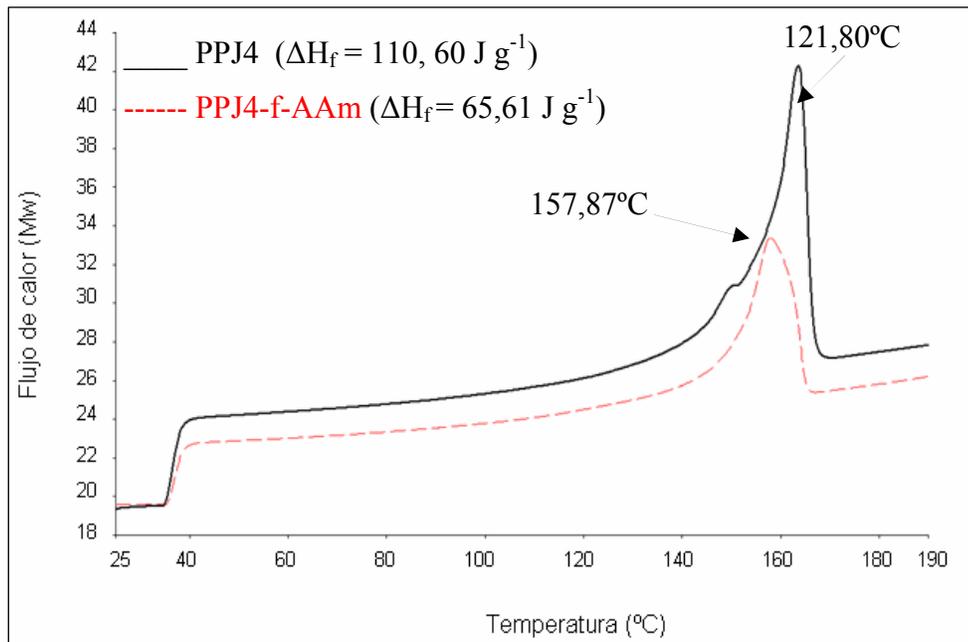


Figura 29. Termogramas de calentamiento del PPJ4 puro y funcionalizado con acrilamida.

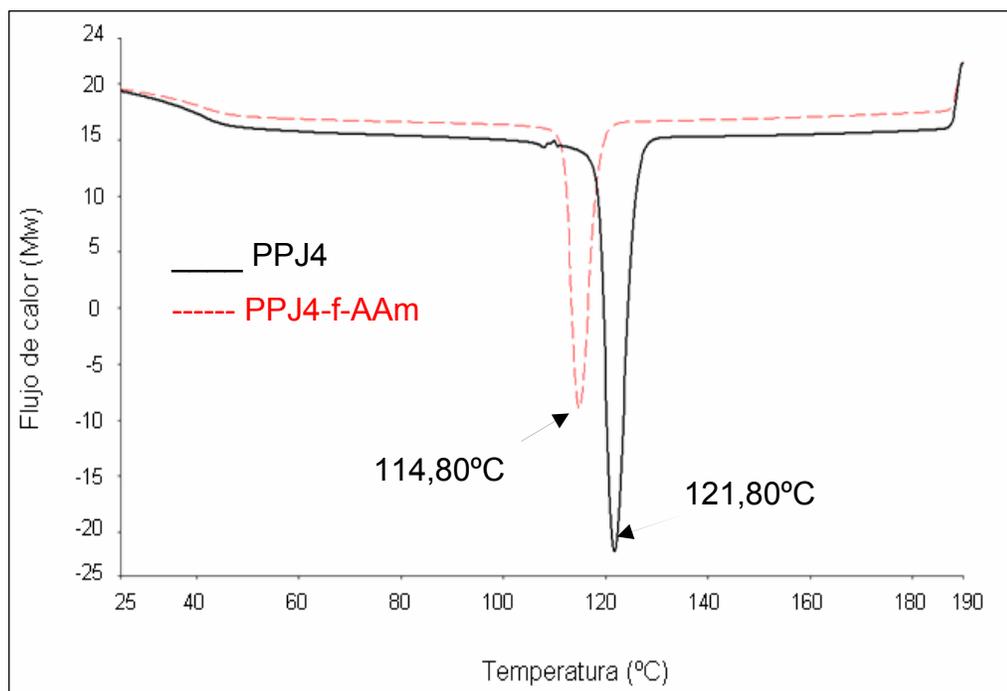


Figura 30. Termogramas de enfriamiento del PPJ4 puro y funcionalizado con acrilamida.

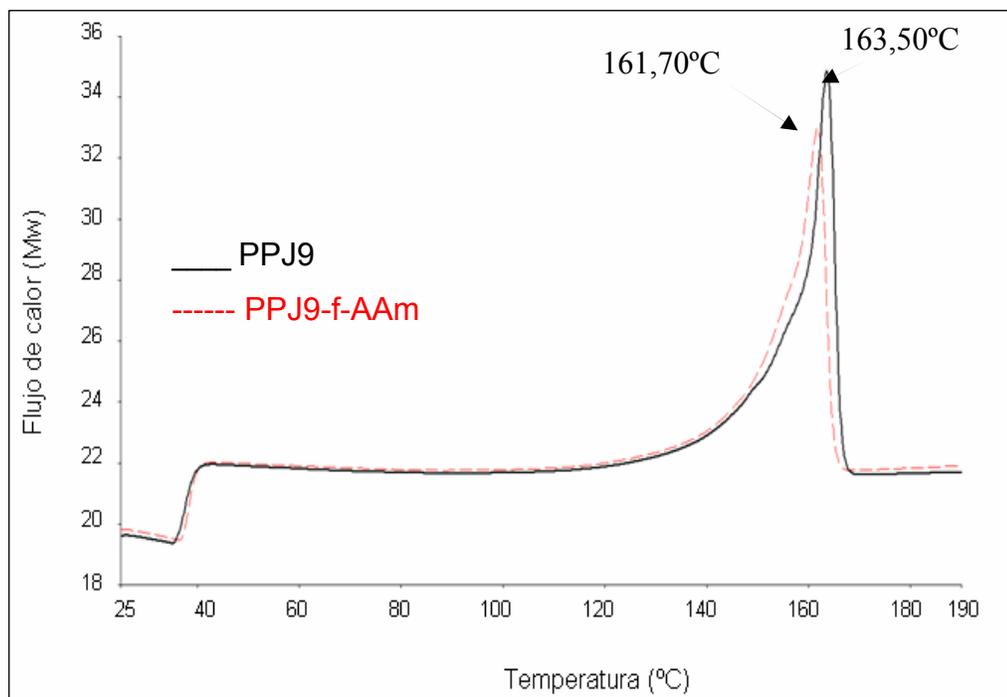


Figura 31. Termogramas de calentamiento del PPJ9 puro y funcionalizado con acrilamida.

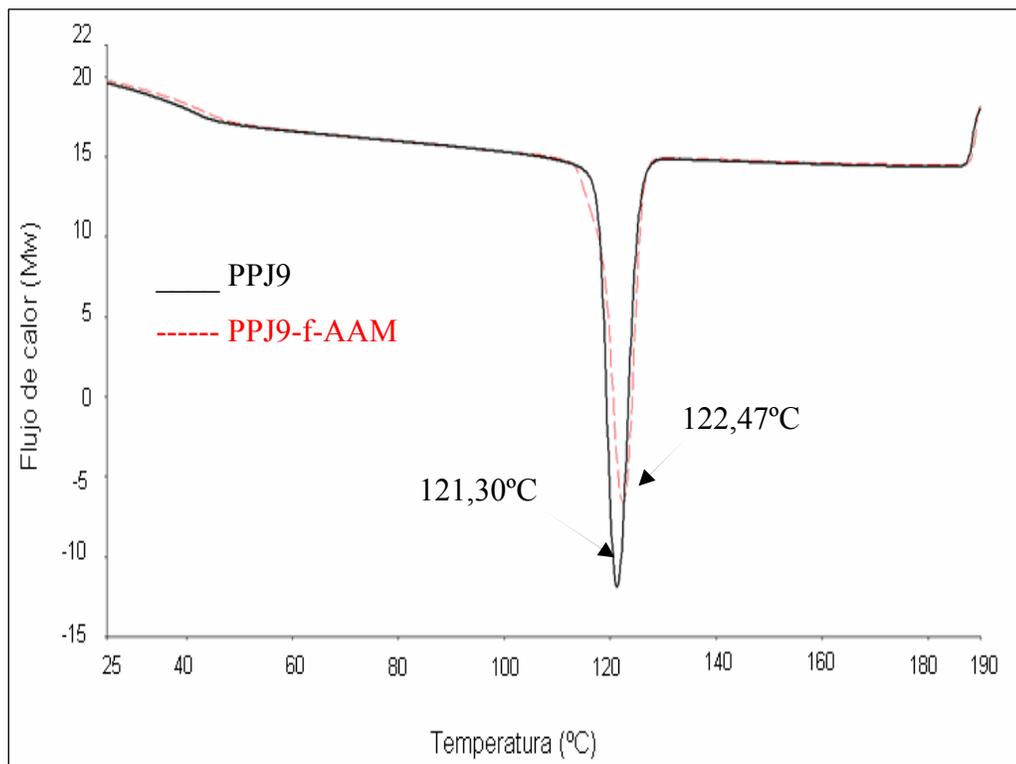


Figura 32. Termogramas de enfriamiento del PPJ9 puro y funcionalizado con acrilamida.

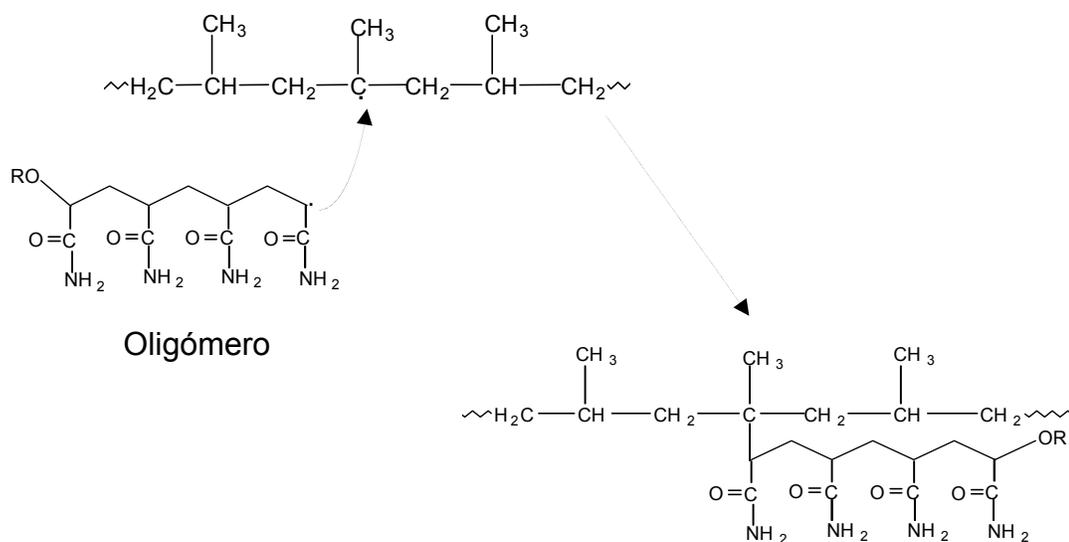


Figura 33. Mecanismo de funcionalización de los PP con poliacrilamida (38).

En la tabla 8 se presentan las propiedades térmicas obtenidas a partir del análisis de los termogramas de calentamiento y enfriamiento de los PP antes y después de ser funcionalizados. Estos resultados se ven reflejados en una disminución más apreciable de aproximadamente 6°C en la temperatura de fusión del PPJ4-f-AAm con respecto al puro. Sin embargo, se puede observar que existe una variación significativa en cuanto al grado de cristalinidad del PPJ4 (21°C), evidenciándose que se originaron nuevas zonas amorfas a partir de la AAam en la estructura del polipropileno. Es decir, las cadenas de oligómeros de poliacrilamida crean perturbaciones en el empaquetamiento cristalino del PPJ4, generando cristales que solidifican a menores T_c .

Tabla 8. Temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c), entalpía de fusión (ΔH_f) y grado de cristalinidad (%C) de los PP funcionalizados con acrilamida.

Materiales	DBPH			
	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	%C
PPJ8	163,40	127,00	87,50	42
PPJ8-f-AAm	159,53	122,13	75,23	36
PPJ4	163,50	121,80	110,60	53
PPJ4-f-AAm	157,87	114,80	65,61	32
PPJ9	163,50	121,30	95,00	46
PPJ9-f-AAm	161,70	122,47	93,27	45

En la tabla 9 se presentan las propiedades térmicas de los PPJ8 funcionalizados con dietilmaleato usando peróxido de benzoílo y DBPH como iniciadores. En la misma se puede señalar que no hubo cambios significativos en el % de cristalinidad para ambas experiencias debido a los bajos GF alcanzados con DEM. Sin embargo, el análisis de las endotermas de fusión indicó que el material funcionalizado donde se empleó DBPH como precursor de radicales libres, presentó mayor disminución en la T_f , lo que indica que las secuencias isotácticas de este material fueron efectivamente

más interrumpidas que cuando se utilizó PB como iniciador, lo cual comprueba que con DBPH se alcanzó un mayor grado de funcionalización (ver tabla 6).

Tabla 9. Temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c), entalpía de fusión (ΔH_f) y grado de cristalinidad (%C) de los PP funcionalizados con DEM empleando PB y DBPH como iniciadores.

Materiales	Propiedades térmicas			
	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	%C
PPJ8	163,40	127,00	87,50	42
PPJ8-f-DEM (I:PB)	162,70	123,30	84,15	41
PPJ8-f-DEM (I:DBPH)	159,73	122,30	81,79	40

Caracterización del PP-RC

El PPJ8 fue sometido al proceso de extrusión en Propilven con peróxidos, tal como se indicó en la metodología transformándose en un PP de reología controlada: PP-RC. El PPJ8 tratado con peróxidos (PPJ8-Perox) fue extruido y caracterizado en el calorímetro diferencial de barrido con el objetivo de verificar si este proceso originaba alguna variación en las propiedades térmicas del PP. En la figura 34, se puede apreciar que el proceso de extrusión no generó cambios significativos en la temperatura de fusión del material, así como tampoco en la temperatura de cristalización (figura 35), comprobándose de esta forma que el PP-RC no se degradaría si se comercializa para algún grado de aplicación en piezas extruidas. No obstante, si se apreció un cambio significativo en la entalpía de fusión del material extruido (77,61 J g⁻¹) con respecto al PP-RC (82,80 J g⁻¹), esto se traduce en una leve disminución del grado de cristalinidad (%C).

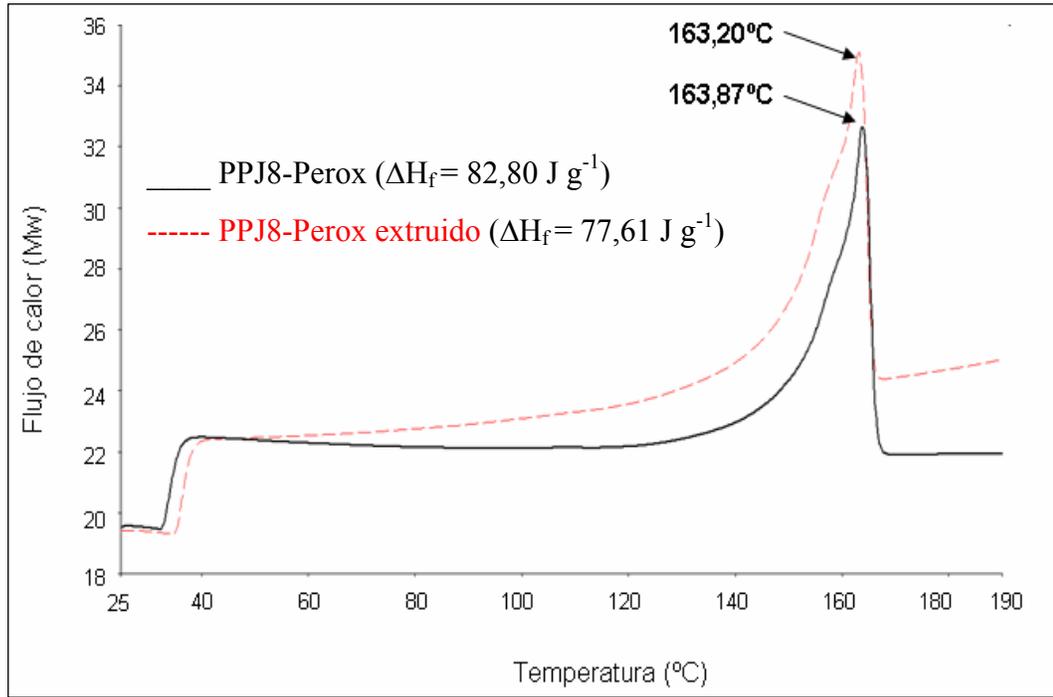


Figura 34. Termogramas de calentamiento del PPJ8-Perox puro y extruido.

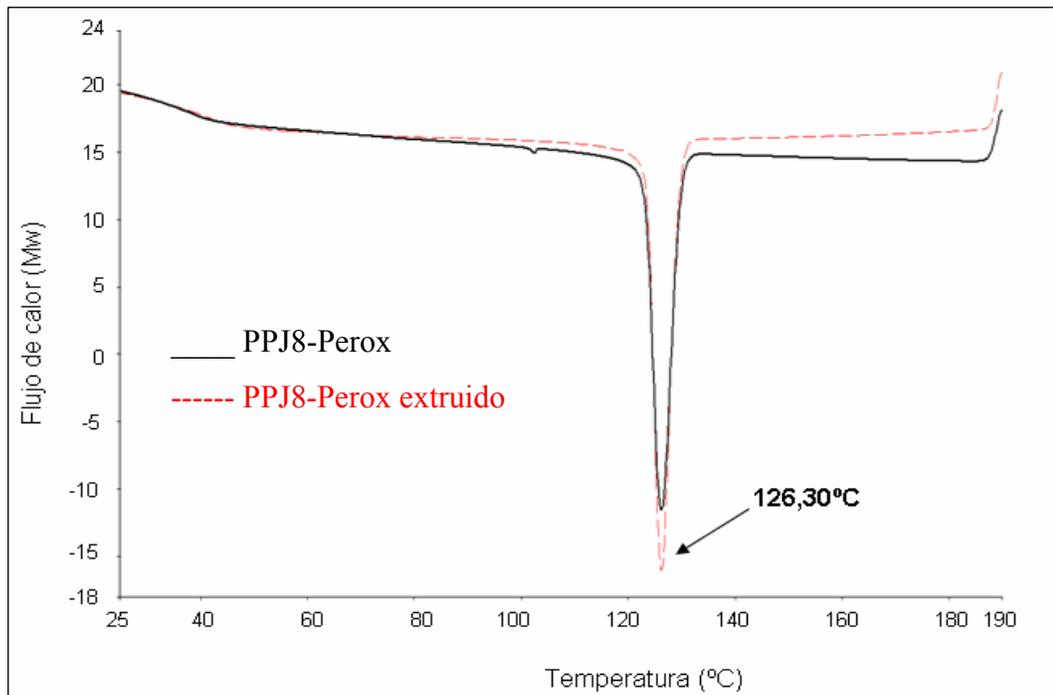


Figura 35. Termogramas de enfriamiento del PPJ8-Perox puro y extruido.

La relación entre la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y la masa molar viscosimétrica M_v viene dada por la ecuación de Mark-Houwink: $\eta = KM_v^a$. Donde a y k son constantes que dependen del sistema polímero-solvente a una temperatura determinada (40). En la tabla 10 se reflejan los valores medidos de $[\eta]$, donde se observó claramente una diferencia de aproximadamente 30% en la viscosidad intrínseca del PPJ8 controlado reológicamente con un concentrado de peróxido 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno (80/20, peróxido/PP) respecto al PPJ8 original, esta reducción indica que se produjo una escisión de las cadenas del PP tal como se presenta en las reacciones de la figura 36. En la tabla 10, también se reportan las medidas de índice de fluidez (IF), que a diferencia de la $[\eta]$ se mide sin solvente con el polímero en estado fundido, y que representa la cantidad de masa que fluye por un capilar en 10 min, lo cual está relacionado con la velocidad de fluidez de las cadenas, una respecto a otras. Se observa claramente que existe una relación directamente proporcional entre estos dos parámetros ligados a la masa molar del material.

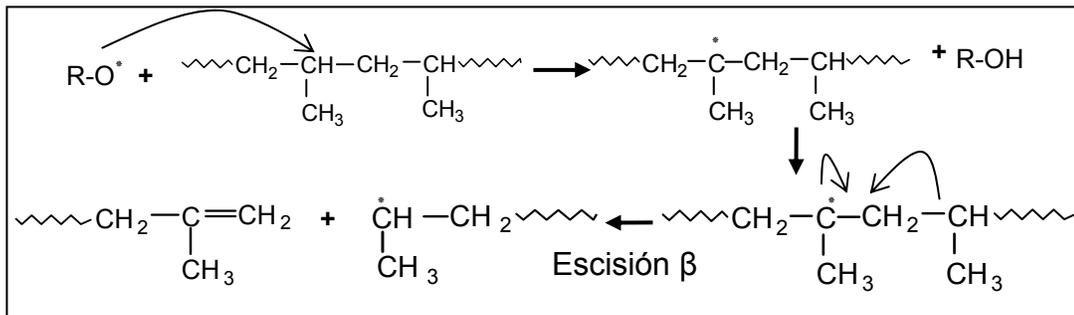


Figura 36. Mecanismo propuesto de reducción de la masa molar por acción del peróxido orgánico.

Tabla 10. Viscosidad intrínseca $[\eta]$ e índice de fluidez (IF) del PP puro y del PP-RC.

Materiales	$([\eta] \pm 0,01) \times 10^3$ ml/g	$(IF \pm 0,07)$ g/10 min
PPJ8	15,21	42,92
PPJ8-Perox	10,56	41,50

El análisis de los PP-RC por IRTF se realizó con la finalidad de detectar si se habían producido cambios significativos en las bandas de absorción correspondientes a las secuencias cristalizables del material.

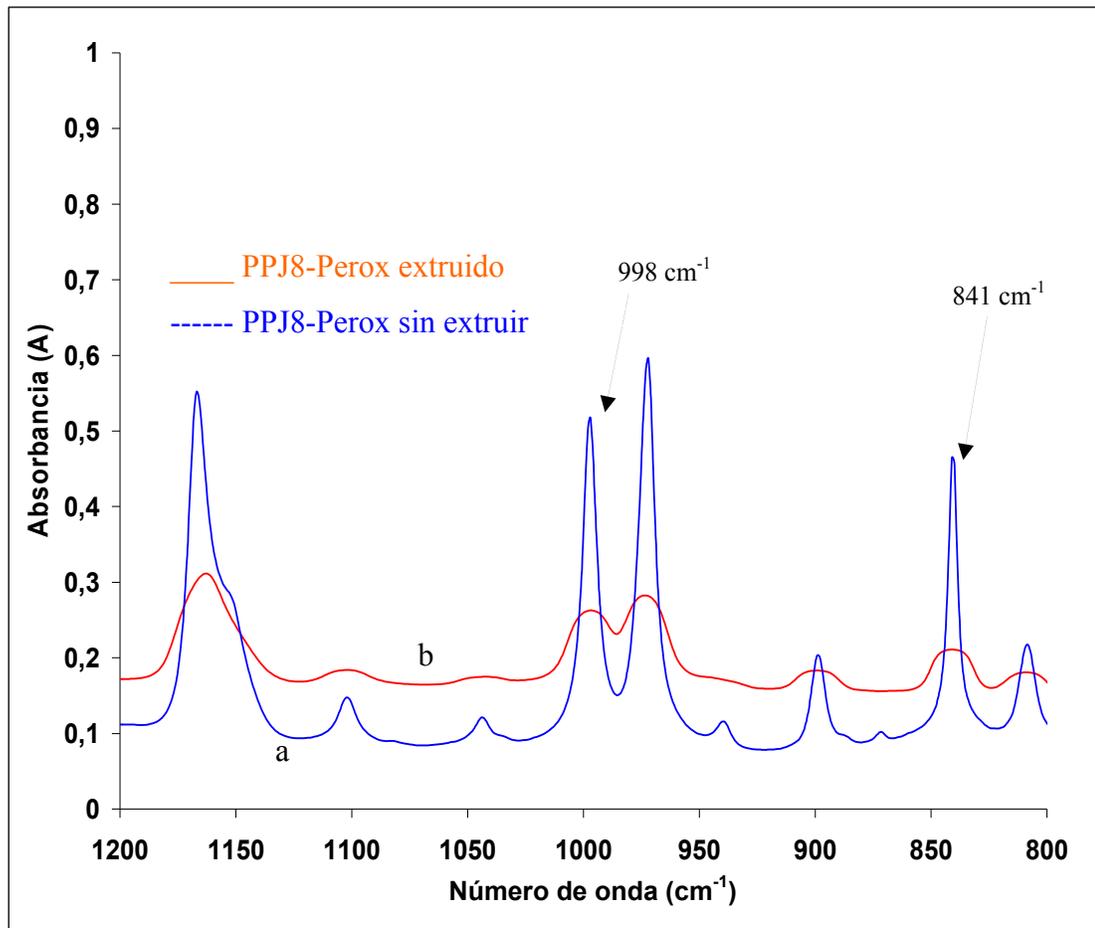


Figura 37. Espectro infrarrojo en la región de las secuencias cristalizables entre 1200-800 cm⁻¹ del PPJ8-Perox: a) extruido y b) sin extruir.

En la figura 37 se puede apreciar los cambios en las intensidades de las bandas ubicadas a 998 y 840 cm⁻¹. Las intensidades medidas para estas bandas indican que este proceso originó cambios en las bandas de absorción (tabla 11) con una disminución en las relaciones de áreas de I_{998}/I_{970} y I_{840}/I_{970} , siendo la reducción observada en I_{998}/I_{970} muy importante, debido a que está estrechamente relacionada con la aplicabilidad a la cual serán sometidos estos materiales para su acabado.

Tabla 11. Valores de los cocientes de las áreas e intensidades de los PP sin extruir y extruido.

Materiales	I₉₉₈/I₉₇₀	I₈₄₀/I₉₇₀
PPJ8-Perox	0,879	0,773
PPJ8-Perox extruido	0,719	0,736

Caracterización del PP-RC sometido a reacciones de funcionalización

A continuación se presenta un estudio comparativo de los espectros IRTF del PPJ8-Perox funcionalizado con dietilmaleato y acrilamida (figura 38) donde se aprecian las bandas de absorción producto de la interacción del grupo C=O proveniente de estos dos monómeros injertados en el PPJ8-Perox. Así también se pueden apreciar vibraciones de estiramiento del enlace N-H alrededor de 2900 y a 663 cm⁻¹ correspondientes al material funcionalizado con acrilamida (28). Cabe destacar que en la funcionalización del PPJ8-Perox con DEM donde se empleó peróxido de benzóilo como iniciador de radicales libres se obtuvo un grado de funcionalización dos veces mayor en comparación a la modificación química del PPJ8 original (ver tabla 12). Esto probablemente se debió a que durante las reacciones con peróxido las macromoléculas se fraccionaron en otras macromoléculas más pequeñas que posiblemente ejercen menor impedimento estérico facilitando la inserción del monómero. Por el contrario en el proceso experimental de funcionalización del PPJ8-Perox con el DEM y empleando DBPH como iniciador, no se observó incremento en el GF en comparación con el PPJ8. Estos resultados hay que analizarlos por dos aspectos, el impedimento estérico, ya mencionado y la cinética de descomposición de los iniciadores. El DBPH presenta tiempo de descomposición más lento al PB; sin embargo, en la experiencia con el monómero de AAm se apreció un alto nivel del GF (figura 38).

Por resultar esta experiencia, la que reflejó el mayor grado de funcionalización en solución, se llevaron estas condiciones al proceso de modificación química con monómeros polares en la extrusora. En la tabla 13 se aprecia el grado de funcionalización alcanzado.

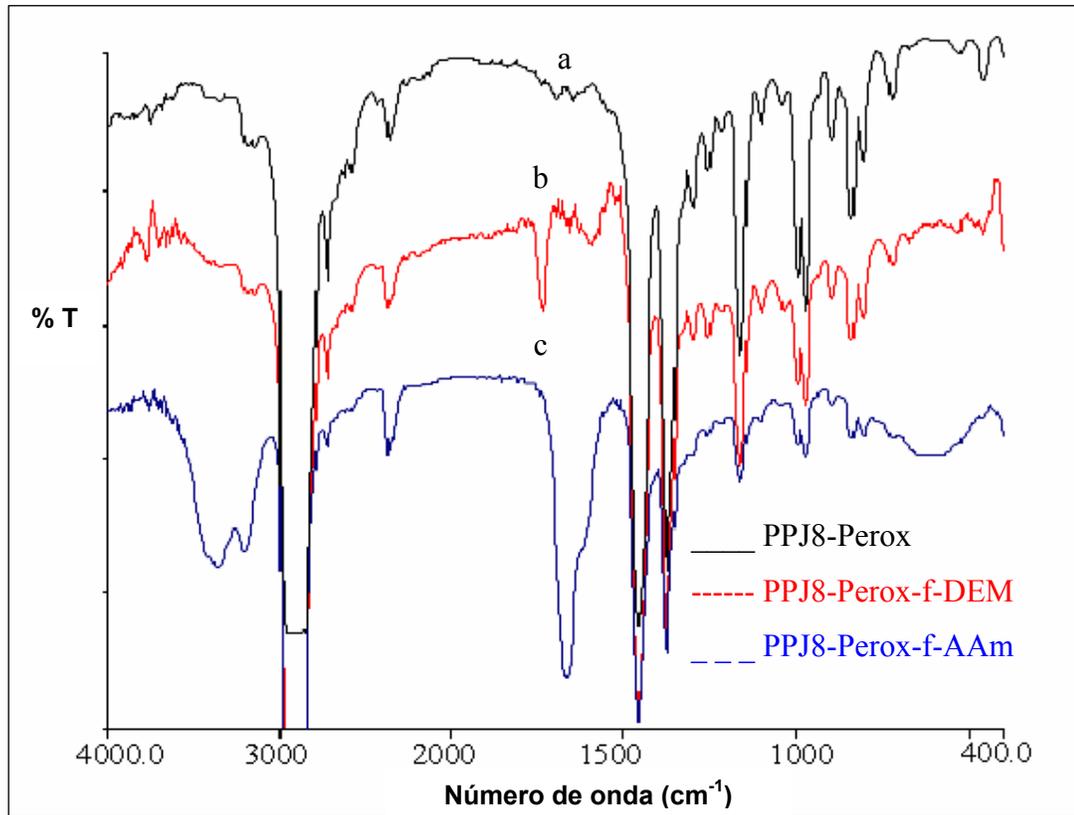


Figura 38. Espectro infrarrojo de PPJ8-Perox (a) puro, (b) funcionalizado con dietilmaleato y (c) funcionalizado con acrilamida.

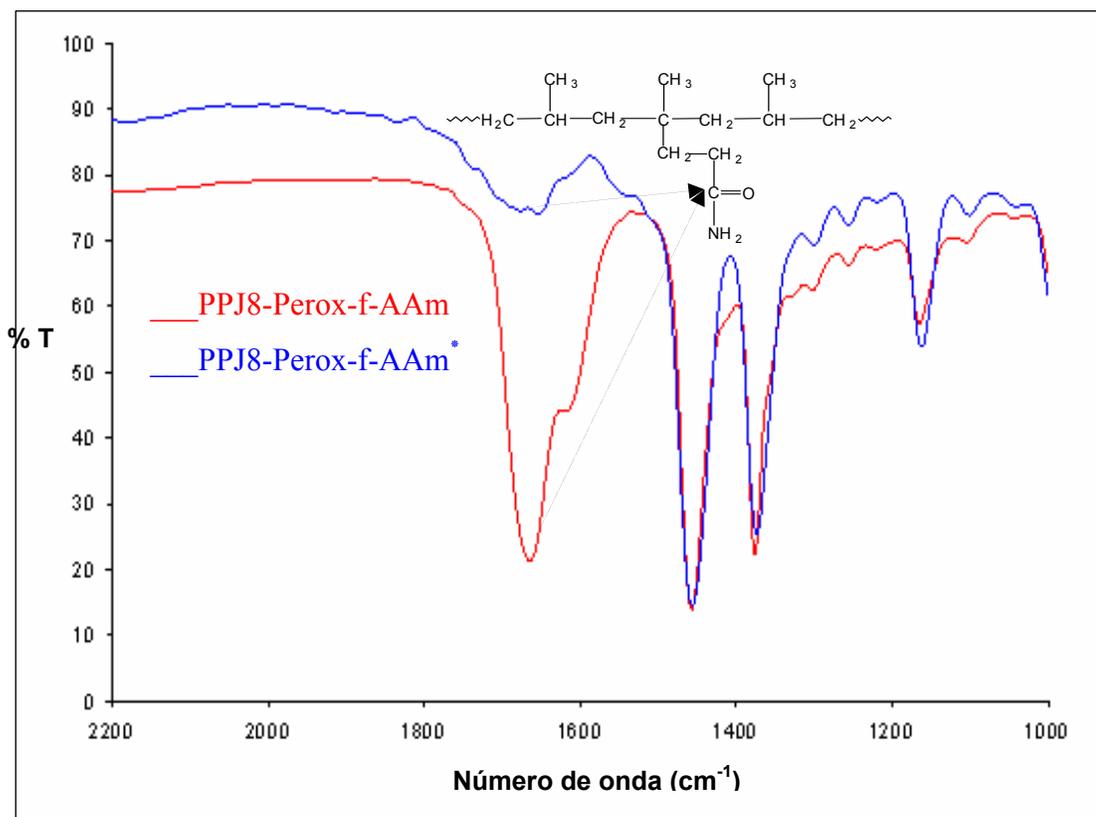


Figura 39. Espectro infrarrojo de PPJ8-Perox funcionalizado con acrilamida en solución y en extrusora (*).

Tabla 12. Valores de grado de funcionalización del PP-RC para la cual se empleo PB y DBPH.

Materiales	$A_{C=O}/A_{1156}$		GF (% en masa)	
	PB	DBPH	PB	DBPH
PPJ8-f-DEM	0,1265	0,4770	0,2121	0,7998
PPJ8-Perox-f-DEM	0,2646	0,4822	0,4437	0,8084
PPJ8-f-AAm	-----	5,3629	-----	8,9915
PPJ8-Perox-f-AAm	-----	5,8837	-----	9,8646

Se observó un menor grado de funcionalización comparado con las experiencias desarrolladas en solución (figura 39), tales resultados son determinados por los

factores que están relacionados con el tiempo de residencia del material en la extrusora, y por las propiedades químicas del monómero y del iniciador utilizado, las cuales al estar en contacto con el tornillo del equipo se evaporan reduciendo la probabilidad de inserción en la poliolefina.

Tabla 13. Valor del grado de funcionalización en la extrusora del PP-RC.

Materiales	$A_{C=O}/A_{1156}$	GF (% en masa)
	DBPH	
PPJ8-Perox-f-AAm*	1,9056	3,1950

Caracterización mediante CDB del PP-RC sometido a procesos de funcionalización

En la figura 40 se muestran las endotermas para los PP funcionalizados con AAm tanto en solución como en extrusora, así como el termograma del polímero de partida. Es evidente una disminución en la T_f de 9°C (tabla 14), este cambio significativo en la T_f se debe a que las macromoléculas se están interrumpiendo lo cual indica que parecen estarse injertando moléculas aisladas de acrilamida. A diferencia de los oligómeros de la misma, que se formaban durante la funcionalización en solución, lo cual pudiera tener su origen en el corto tiempo de la reacción en la extrusora. Por otra parte en la figura 41 se muestran las exotermas obtenidas a partir de los análisis térmicos, observándose un comportamiento similar en solución y en extrusora con una disminución de la T_c de 5°C, indicando que el proceso de funcionalización originó una disminución de las secuencias isotácticas del PP en estudio. A partir de estas endotermas se obtuvieron las propiedades térmicas (ΔH_f y %C) de los PP (tabla14), la cuales evidencian que al ser injertadas las unidades de AAm se imponen restricciones en la movilidad de las cadenas del polímero desde el estado fundido para poder formar núcleos y cristalizar (38).

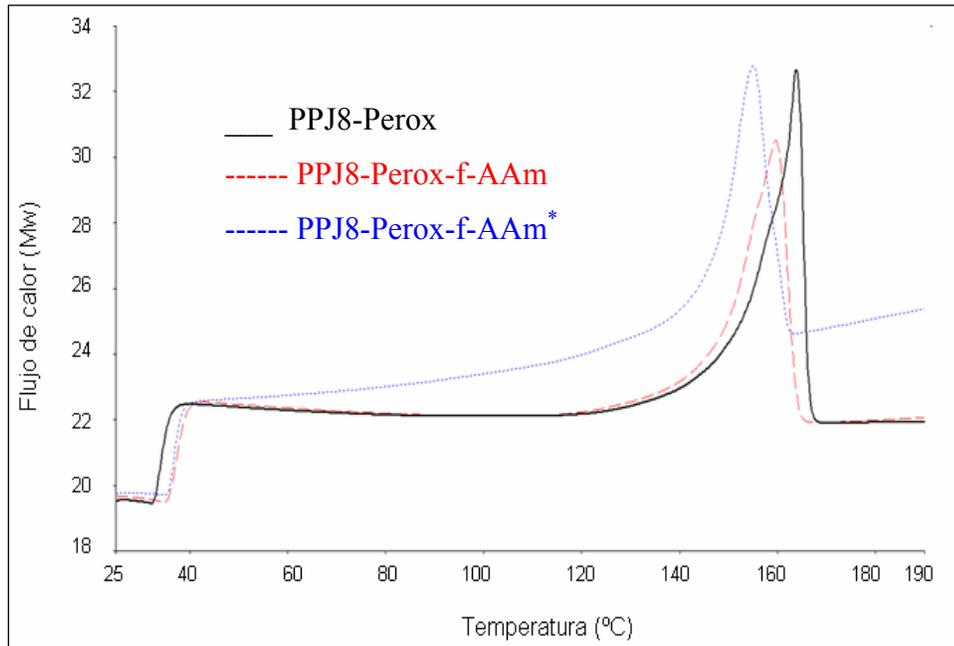


Figura 40. Termogramas de calentamiento del PPJ8-Perox puro y funcionalizados con acrilamida a en solución y en extrusora (*).

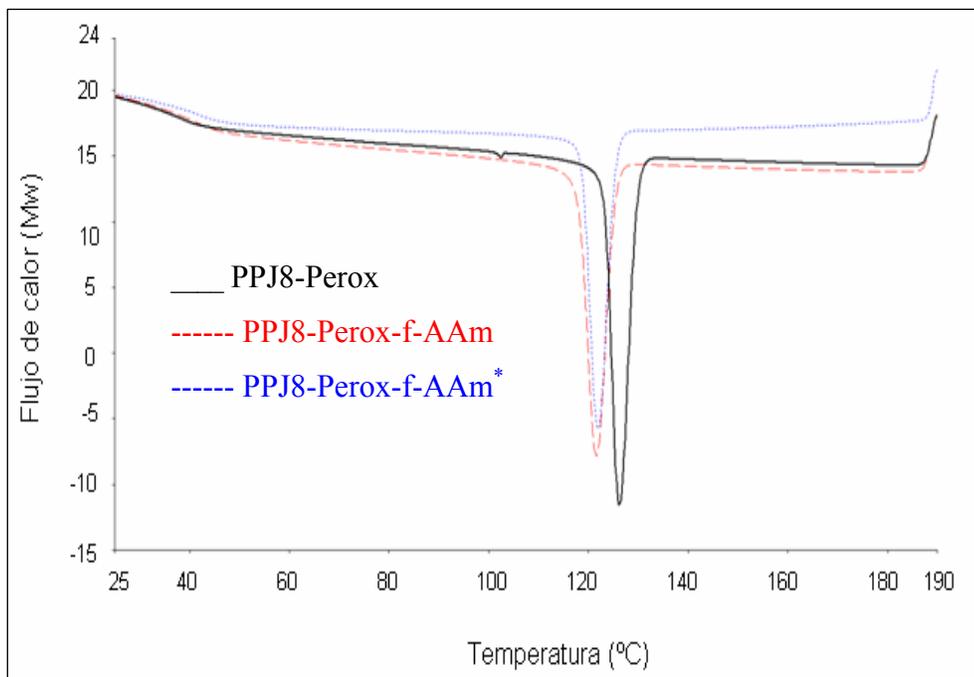


Figura 41. Termogramas de calentamiento del PPJ8-Perox puro y funcionalizados con acrilamida en solución y en extrusora (*).

Tabla 14. Temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c), entalpía de fusión (ΔH_f) y grado de cristalinidad (%C) de los PP funcionalizados con acrilamida en solución y en extrusora.

Materiales	Propiedades termicas			
	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	%C
PPJ8-Perox	163,87	126,30	82,8032	40
PPJ8-Perox-f-AAm	159,70	121,13	66,3029	32
PPJ8-Perox-f-AAm*	155,03	121,97	69,9629	34

PPJ8-Perox-f-AAm* : Funcionalización en la extrusora

Caracterización del PP puro y del PP-RC mediante propiedades mecánicas

El comportamiento de los polímeros semicristalinos viene determinado entre otros factores por las relaciones entre el esfuerzo y la deformación. Las variables más importantes de los sistemas cristalinos son el grado de cristalización, la distribución y tamaños de las laminillas cristalinas, la estructura y el contenido relativo de la región interfacial y la matriz de la región amorfa que incluye la interconexión entre las láminas cristalinas, y finalmente, la superestructura o morfología (41). Las propiedades mecánicas, generadas por estas variables van a determinar el uso y el proceso de transformación final del mismo. En la figura 42 se muestran las curvas esfuerzo-deformación correspondientes al PPJ8 antes y después de ser tratado con peróxido (PPJ8-Perox). Se puede apreciar claramente el efecto favorable que la reducción del tamaño de las macromoléculas originó en las propiedades mecánicas, referidas a la deformación que se logra alcanzar antes de la ruptura. El incremento que se generó en la deformación a la ruptura (ϵ_R) desde un 19 % aproximadamente en el copolímero puro, a 174 % en el polímero de reología controlada.

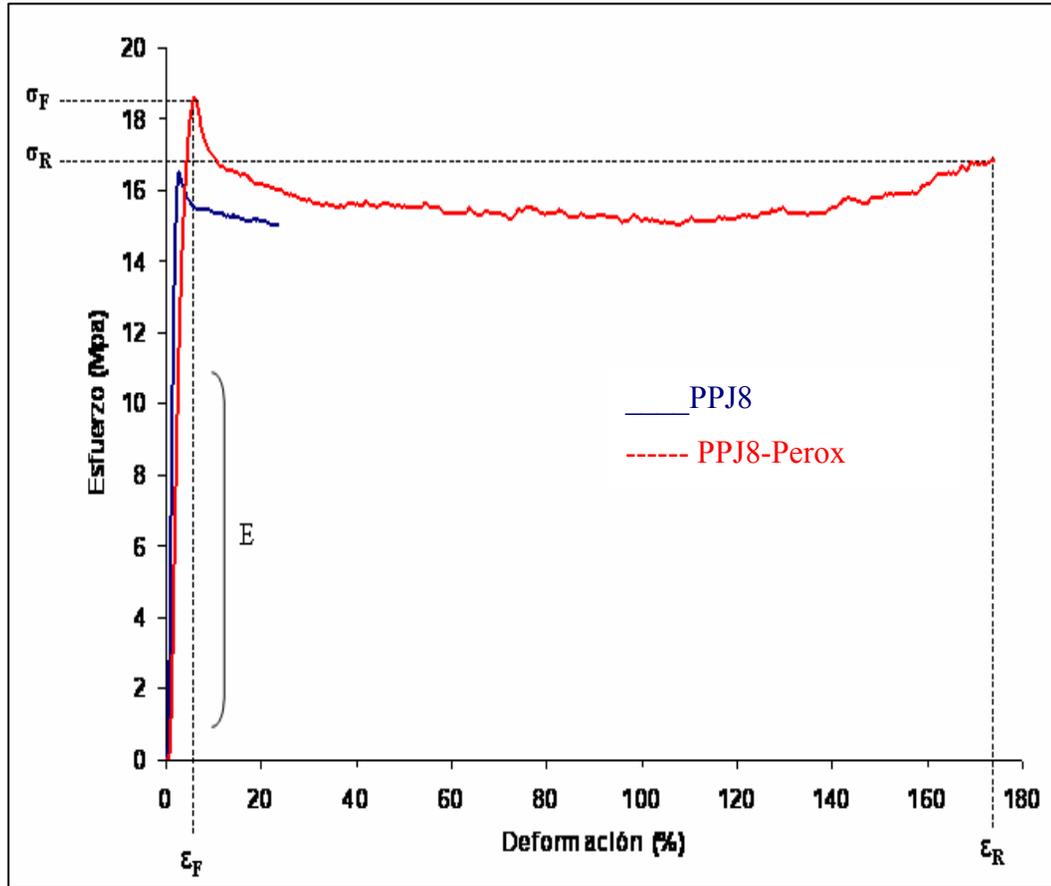


Figura 42. Comportamiento a la tracción del PPJ8 y PPJ8-Perox.

Otros parámetros determinados a partir de los gráficos esfuerzo-deformación de los PP son el módulo de Young (E), el esfuerzo a la fluencia (σ_f), el esfuerzo a la ruptura (σ_R), y la deformación a la fluencia (ϵ_f) los cuales se presentan en la tabla 15. De ellos vale la pena resaltar la reducción que se generó en el valor de E , transformando el PPJ8 en un polímero más flexible con otras potenciales aplicaciones.

Tabla 15. Evaluación de las propiedades mecánicas de los copolímeros.

Polímeros	E (Mpa)	σ_f (Mpa)	σ_R (Mpa)	ϵ_f (%)	ϵ_R (%)
PPJ8	1255,82	15,96	13,19	2,54	18,54
PPJ8-Perox	518.7	17,3	16,2	5,88	174,0

Caracterización de los polímeros originales y funcionalizados mediante microscopía electrónica de transmisión (MET)

Se sabe que la microscopía electrónica en ciencias de los materiales es una técnica de gran utilidad, especialmente porque permite observar la estructura externa e interna del material en estudio (42). Para el revelado de la morfología lamelar de las muestras originales y funcionalizadas se emplearon diferentes tiempos de ataque químico, que osciló entre 30 minutos y 2 horas, con el cual se pretendía revelar la morfología del PP. Cabe destacar que la técnica de preparación de muestras, de ataque químico y posterior replicado para polímeros es muy compleja, para la observación posterior en el MET. La solución permangánica es un reactivo muy inestable, el cual se oxida en presencia de luz y O_2 (tiempo máximo de reactividad química es de 2 horas) (43). En la figura 43, se observan cuatro micrografías tomadas en el MET en un tiempo de ataque de 2 h, donde no fue posible observar el revelado morfológico, ya que se encontró una cantidad notable de artificios, tales como: exceso de metal evaporado, daño por radiación debido a la interacción del haz de electrones con la muestra y presencia de impurezas que tiende a ser tomado como zona cristalina de la muestra. Por otro lado, el PP posee una gran proporción de zonas cristalinas por ser isotáctico lo cual dificulta enormemente el ataque y el posterior replicado de las muestras. Lamentablemente, la morfología de los PP solo pudo ser estudiada mediante el MOLP tal como se reflejó en el apartado 1.3.

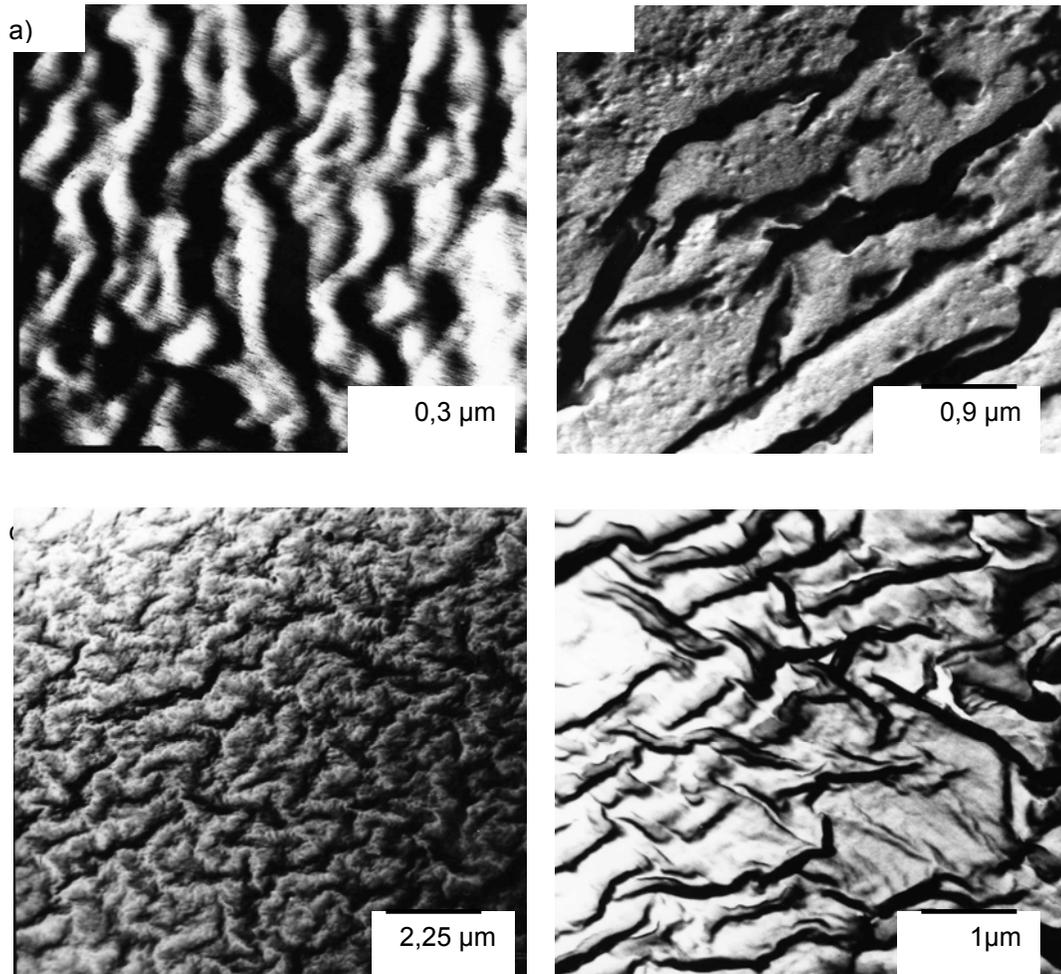


Figura 43. Micrografías de replicas con defectos de los PP originales: a) PPJ8 y b) PPJ9, funcionalizados: c) PPJ8-f-AAm y d) PPJ9-f-AAm.

CONCLUSIONES

Utilizando acrilamida (AAm) y dietilmaleato (DEM) se pudieron obtener agentes compatibilizantes de PP, siendo la acrilamida potencialmente mas eficiente.

La utilización de un concentrado de 20% de polipropileno y 80% de peróxido 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, para reducir la masa molar del copolímero en estudio fue muy efectivo, lográndose alcanzar una reducción de la viscosidad intrínseca del polímero en un 30% respecto al copolímero original.

La modificación vía peróxido del polipropileno permitió obtener un PP con un mayor rango de aplicaciones, ya que la curva esfuerzo-deformación para el PP-RC reflejó un aumento importante en el parámetro deformación a la ruptura.

Los análisis de EDX-MEB reflejaron trazas de elementos, provenientes, principalmente, del sistema catalítico y de los aditivos empleados en la obtención de los diferentes grados comerciales.

Se logró desarrollar, con eficiencia, experiencias de funcionalización en masa en un equipo de extrusión, lo cual es una opción importante para la obtención de nuevos materiales en la industria nacional

BIBLIOGRAFÍA

1. Mehrdad, Y.; Calderon, K. y Quijada, R. 2000. Funcionalización de polipropileno en solución mediante injerto de monometil itaconato. Boletín de la Sociedad Chilena Química, 45(2): 1644-1646.
2. Lárez, C; .2004. Polímeros y otros materiales: Conceptos básicos y aplicaciones. Escuela internacional de polímero. Mérida. Venezuela.
3. Katime, I. 1994. Química física macromolecular. Universidad del País Vasco.
4. Martinelli, M; Froimowicz, P; Calderon M. y Strumia, M. 2003. Materiales poliméricos funcionalizados. Parte I: síntesis y polimerización de monómeros funcionalizados. Revista Iberoamericana de Polímeros, 4(4): 30-46.
5. Burgt van der, Frank. 2002. Crystallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects. Eindhoven University Technology. Holanda.
6. Pater, J.; Meickert, G. y van Swaaij, W. 2002. Polymerization of liquid propylene with a 4th generation Ziegler-Natta catalyst-influence of temperature, hydrogen and monomer concentration and prepolymerization method on polymerization kinetics. Chemical Engineering Science, 5: 3461-3477.
7. Matos, M.; Sánchez, J. J.; Jiménez, M. C.; Salas, L.; Santana, O.; Gordillo, A.; Maspoeh, M. y Müller, A. 2005. Propiedades mecánicas y comportamiento a fractura de un Polipropileno homopolímero comparado con un copolímero de

- impacto grado comercial. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 25: 31-45.
8. Palacios, J.; Perera, R. y Rosales, C. 2007. Morfología de nanocompuestos basados en mezclas binarias de PP y fases dispersas de naturaleza elastómerica: EVA y PE metalocénico. Acta Microscopica, 16: 216-217.
 9. Akelah A. y Sherrington D. 1981. "Application of Functionalized Polymers in Organic Synthesis". Reviw Chemical, 81: 557.
 10. Martinez, J.; Aresco, S.; Laguna, O. y Collar, E. 1995. Seguimiento de las reacciones de funcionalización de poliolefinas, vía radical, a través del reometro de par de torsión. Revista de Plásticos Modernos, 464:158-164.
 11. González, N.; Rojas de Gáscue, B.; Figuera1, W.; Lorenzo, R. y Bracho, N. 2008. Copolimerización de polipropileno isotáctico con unidades de dietiléster del ácido maléico mediante reacciones de funcionalización. Revista Iberoamericana de polímero, 9(3):331-335.
 12. Groover, M. 1997. Fundamentos de manufactura moderna. Pearson Prentice - Hall.
 13. Askeland, D. y Phulé, P. 2004. Ciencia e ingeniería de los materiales. Cuarta edición. Thomson.
 14. Marco, C. y Blancas, C. 2006. Transiciones de fase en polipropileno isotáctico de reactor y reología controlada, nucleados con ácido pimélico, bajo cristalización dinámica. Revista Iberoamericana de Polímeros, 7: 43-66.

15. Billmeyer, F. 1978. Ciencias de los polímeros. Editorial Reverté. España.
16. Marco, C. y Blancas, C. 2005. Análisis comparativo de la cinética de cristalización en condiciones isotermas de polipropileno de reología controlada y reactor. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 6: 2-4.
17. Brekner, M. 1996. Proceedings of Metallocenes. International Congress on Metallocene. Dusseldorf. Germany.
18. Marco, C. y Blancas, C. 2003. Análisis de la degradación en disolución del polipropileno isotáctico en presencia de 2,5-dimetil 2,5-diterbutilperixihexano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4: 1-3.
19. Kissel, W.; Han, J. y Meyer, J. 1999. Polypropylene: structure, properties, manufacturing processes and aplicaciones. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. Editorial Marcel Dekker.
20. Prin, J.; Rojas de Gáscue, B.; Guerra, D.; Tenia, R.; Díaz-Barrio, A.; Ortega, H. y Urbina de Navaro, C. 2001. Estudio sobre el efecto del ángulo de sombreado en la elaboración de réplicas analizadas por microscopia electrónica de transmisión en polietilenos de alta densidad. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2(2): 28-39.
21. González, N. 2007. Estudio de las propiedades físico-químicas de diferentes polipropilenos obtenidos con catalizadores Ziegler-Natta y modificados químicamente con dietilmaleato. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
22. Figuera, W. 2006. Evolución de mezclas basadas en el polímero biodegradable polihidroxibutirato y polietileno funcionalizado con acrilamida y dietilmaleato.

- Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
23. Bracho, N. 2006. Producción y Aplicaciones del polipropileno. Polímeros y otros materiales: conceptos básicos y aplicaciones. Escuela Internacional de Polímeros
 24. Nachtigall, S.; Baumhardt, R. y Mauler, R. 1999. A factorial desing applied to polypropylene funtionalization with maleic anhydride. Polymer engineering and science, 39(4): 360-637.
 25. Walton, D. y Lorimer, P. 2000. Polymers. Oxford science Publications. Series sponson Astrazeneca.
 26. Cesteros, L. 2004. Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero. Revista iberoamericana de polímeros. 5(3): 111-132.
 27. Gregorí, B.; Guerra, M.; Mieres, G.; Alba, L.; Brown, A.; Rangel- Vázquez, N.; Sosa, M. y de la Hoz, Y. 2008. Caracterización estructural de poliuretanos mediante espectroscopia FTIR y RMN (1H y C13). Revista iberoamericana de polímeros. 9(4): 377-388.
 28. Silverstein, R. y Webster, F. 1978. Spectrometric identification of organic compounds. Sixth Edition.
 29. Zhu, X.; Yan, D.; Yao, H. y Zhu, P. 2000. "In situ FTIR spectroscopic study of the regularity bands and partial- order Meles of isotactic polypropylene". Macromol. Rapid. Commun. 21:354-357.
 30. Katime, I. y Cesteros, L. 2002. Química física macromolecular II: Disoluciones y estado sólidos. Universidad del País Vasco.

31. Peacock, A. 2000. Handbook of Polyethylene, Structures, Properties and Applications. Edit. Marcel Dekker. USA.
32. Naranjo, F.; Tolosa J. y Forero, N. 2002. Caracterización de partículas de residuos de disparo y de partículas críticas provenientes de procesos industriales y ocupaciones, mediante M.E.B./ D.E.X. Revista colombiana de física. 34(2): 621-624.
33. Abad, J.; Arribas, J.; Gómez, M. y Marco, C. 2005. Análisis de la cristalización dinámica de polipropileno isotáctico en presencia de ácido pimélico. Revista iberoamericana de polímeros. 6(2): 93-109.
34. Bhattacharya, A. y Misra, B. 2004. Grafting: a versatile means to modify polymers techniques, factors and applications. Progress in polymer science. 29: 767-814.
35. Gómez, J. y Rojas de Gáscue, B.1998. Estudio de la funcionalización del polietileno de alta densidad con maleato de dietilo mediante diseños experimentales. Revista de plásticos modernos. 75(503): 473-480.
36. Ciardelli, F.; Aglietto, M.; Ruggeri, G.; Bertani, R.; Benedetti, E.; D'Alessio, A. y Vergamini, P. 1991. Functionalization of polyolefins and their molecular interactions in blends with polar polymers. J. Serb. Chem. Soc, 56: 191-204.
37. Brandrup, J. e Immergut, E. 1975. Polymer Handbook. John Wiley and Sons.
38. Rojas de Gáscue, B.; López, J.; Prin, J., Hernández, G., Reyes, Y.; Marcano, L. M., López Carrasquero, F.; Puig, C. y Müller A. 2005. Síntesis y caracterización

de agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos y diferentes monómeros polares. *Interciencia*. 30(11):388.

39. Moore, W.1960. Viscosities of dilute polymer solutions. School of polymer science. University of Bradford.
40. Chung, T. y Rhubright, D. 1993. Functionalization of polypropylene by hydroboration. *Journals of polymer science*. 31(11): 2759-2763.
41. Gómez, J. 2005. Propiedades mecánicas de polímeros cristalinos. Instituto de ciencias y tecnología de polímeros. Madrid.
42. Urbina de Navarro, C.2005. Técnicas de microscopía electrónica para muestras poliméricas.
43. Prin, J.L.; Guerra, D.; Urbina, C. y Rojas de Gáscue, B. 1999. Optimización de las variables del ataque permanganico en polietilenos modificados químicamente. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 19:57-60.
44. Greco, R; Maglio, G. y Musto, P.V. 1987. Bulk funtionalization of ethylene-propylene copolimers I. Influence of temperature and processing on the reaction kinetics. *Journal of applied plymer science*. 33: 2513-2527.
45. Kildal, K; Olafsen, K. y Stori, A. 1992. Peroxide-initiated grafting of acrilamide onto polyethylene surfaces. *J. Appl. Polym. Sci.*, 41: 2285-2300.

APENDICE

APÉNDICE A

Calculo para determinar el contenido de etileno en copolímeros de polipropileno.

El porcentaje de etileno total en el copolímero Etileno-Propileno se determinó usando las alturas de las bandas de absorción en el FTIR a 4350 y 730 cm^{-1} , lo cual el equipo pudo resolver mediante la siguiente ecuación (*):

$$\text{Contenido de Etileno (\%)}: (CJ1 * CJ2) + CJ1$$

donde, CJ1 es el % de etileno en cadena y CJ2 es el % de etileno aleatorio, siendo los valores obtenidos para el PPJ8 los siguientes: CJ1=10,16 y CJ2= 0,4246. Mientras que para el PPJ4 se arrojaron los siguientes valores: CJ1= 5,19 y CJ2= 0,7391. Sustituyendo estos valores en la ecuación (*) para ambos copolímeros se obtuvo un porcentaje de etileno de 13,9 para el PPJ8 y 9,06 para el PPJ4.

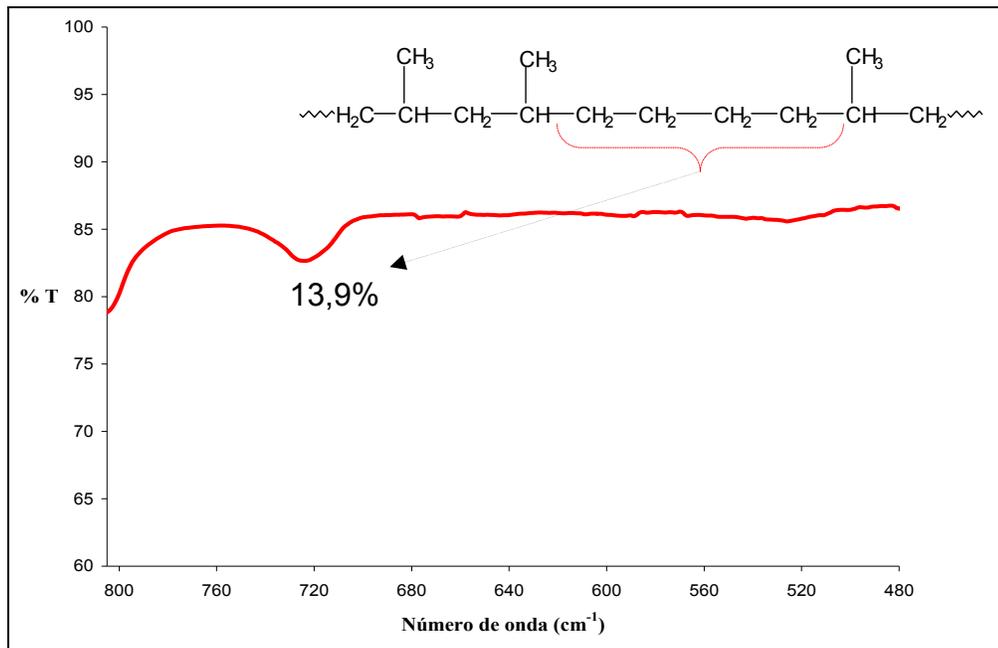


Figura 44. Espectro infrarrojo en la región entre 800- 480 cm^{-1} del PPJ8.

APÉNDICE B

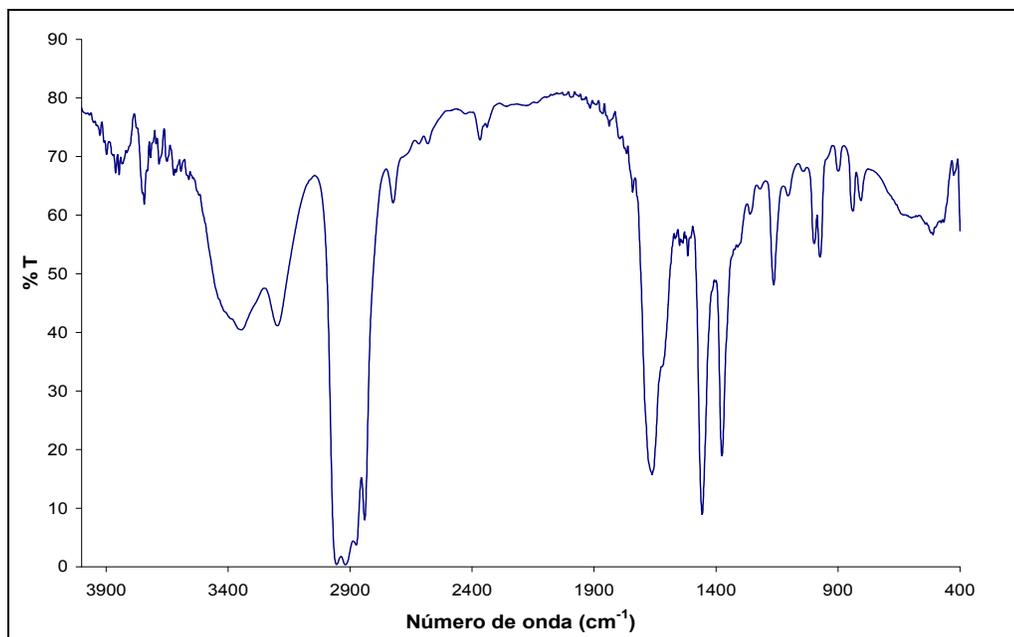


Figura 47. Espectro infrarrojo de PPJ9 funcionalizado con acrilamida.

Número de onda (cm^{-1})
 Número de onda (cm^{-1})

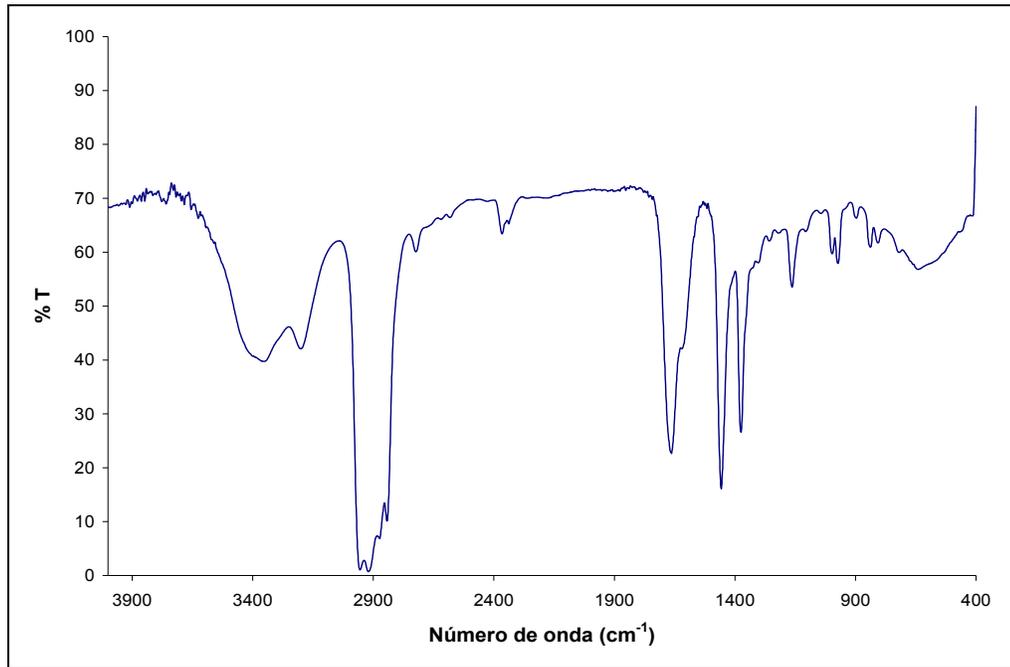


Figura 48. Espectro infrarrojo de PPJ8 funcionalizado con acrilamida.

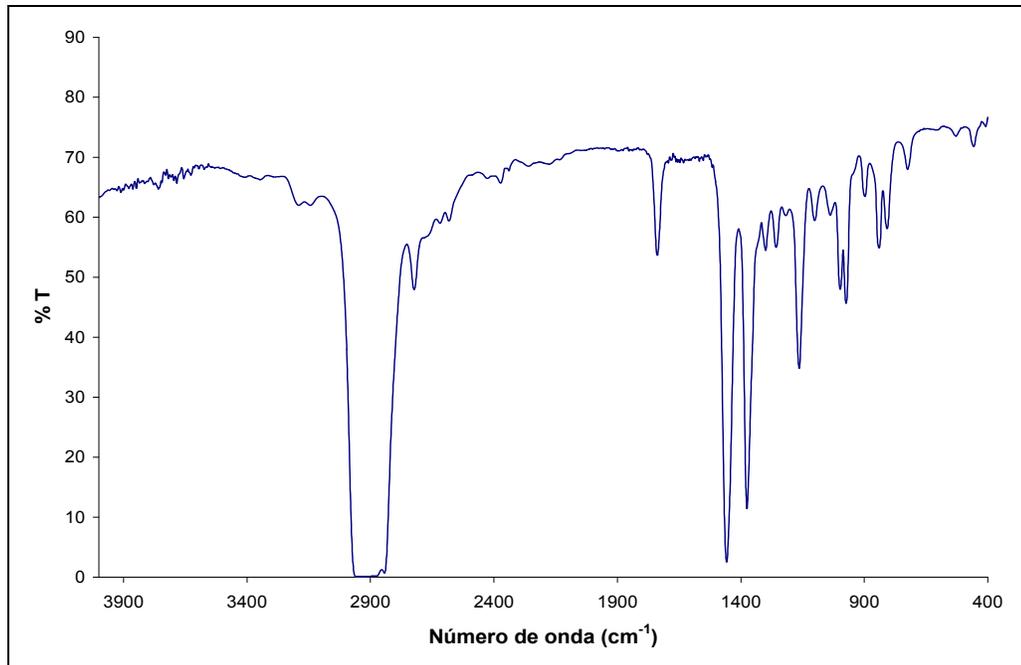


Figura 49. Espectro infrarrojo de PPJ8 funcionalizado con dietilmaleato usando DBPH.

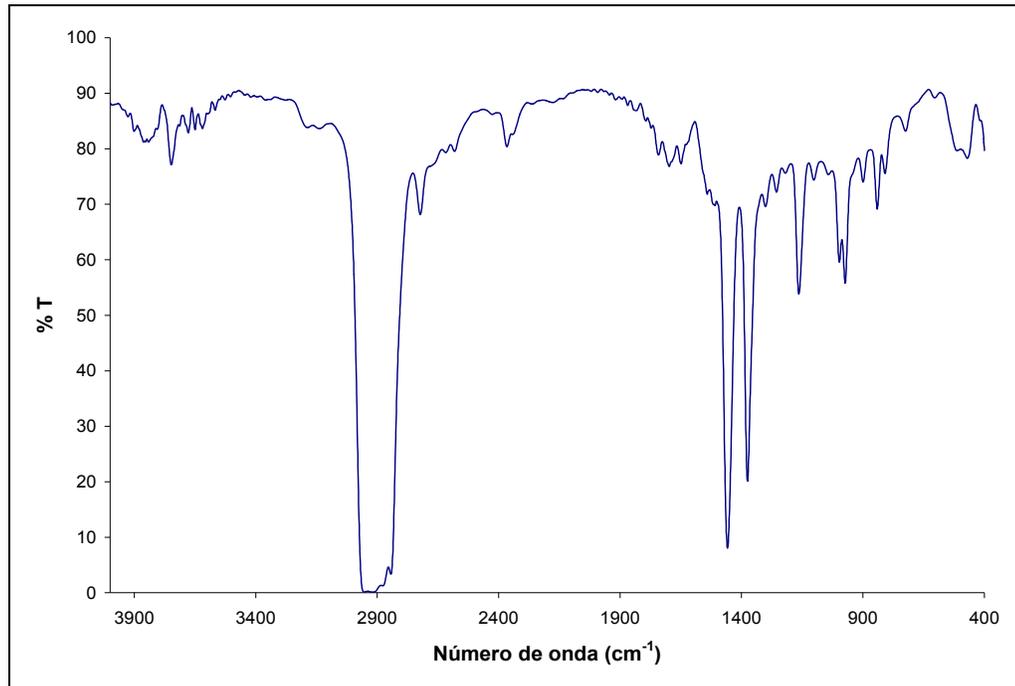


Figura 50. Espectro infrarrojo de PPJ8 funcionalizado con dietilmaleato usando PB.

APÉNDICE C

Termogramas de calentamiento y enfriamiento de polipropilenos modificados mediante reacción de funcionalización con DEM y usando como iniciador PB.

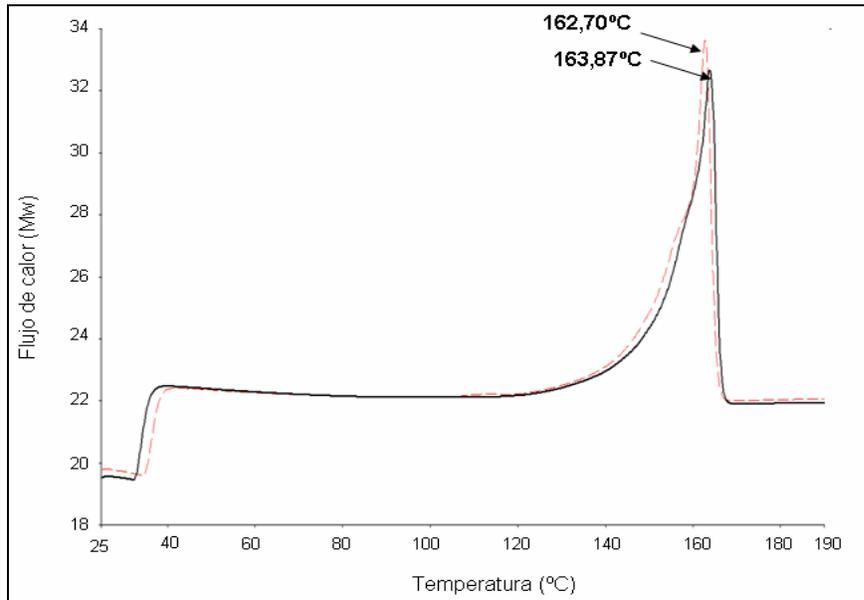


Figura 45. Termogramas de calentamiento del PPJ8 puro y funcionalizado con DEM.

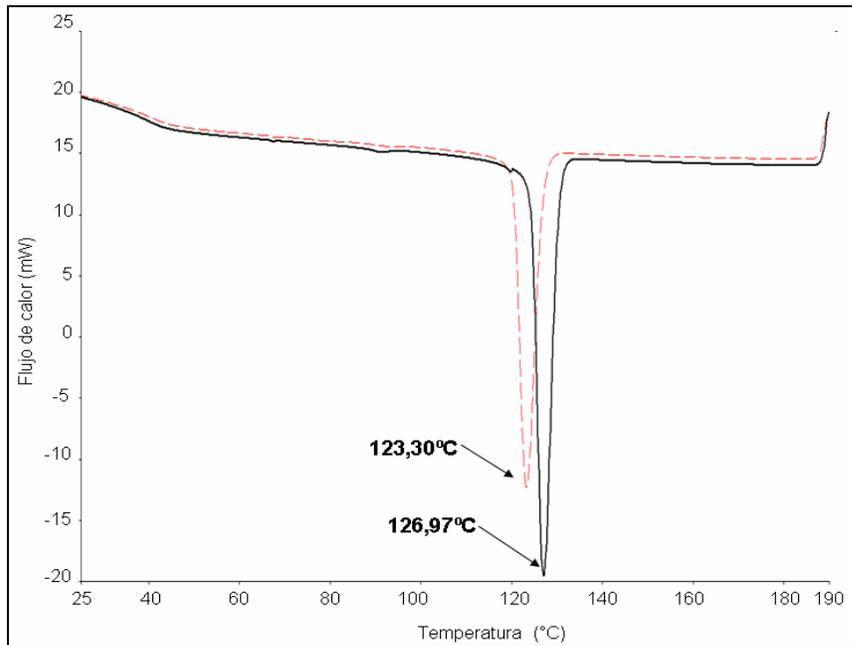


Figura 46. Termogramas de enfriamiento del PPJ8 puro y funcionalizado con DEM.

Hoja de Metadatos

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencia	Química

Resumen (abstract):

Esta investigación centro sus objetivos en la caracterización y modificación química del polipropileno con diferentes monómeros polares (acrilamida y dietilmaleato) en solución y en fundido (en extrusora). Se encontró mayor grado de funcionalización (GF) de aproximadamente 10% en masa en el PPJ9 funcionalizado con acrilamida en solución. Además, para controlar la masa molar del PP se utilizó un concentrado de peróxido (1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno). Al llevar a cabo las reacciones de modificación vía peróxido para reducir la masa molar, se logró una reducción del 30% en la viscosidad intrínseca $[\eta]$, (parámetro directamente proporcional con la masa molar). Los análisis de calorimetría e IRTF evidenciaron la modificación de la estructura de los PP por las reacciones de funcionalización, generándose variaciones significativas en las temperaturas de fusión y cristalización. Se detectaron nuevas bandas de absorción alrededor de 1742 y 1665 cm^{-1} , asignadas al estiramiento de los nuevos enlaces injertados del grupo C=O en los PP estudiados. Por otra parte, los estudios por microscopía óptica de luz polarizada permitieron observar los agregados cristalinos de los polipropilenos a temperaturas de cristalización de 145, 147 y 150°C, con lo cual se pudo determinar la velocidad de crecimiento radial (G). Un análisis de dispersión de rayos X analítico (EDX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido, comprobó la presencia de elementos trazas de restos del sistema catalítico, que corresponde a catalizadores tipo Ziegler Natta de cuarta generación.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Aguado Nieves Aguado	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	80854381
	e-mail	nievesaguado@hotmail.com
	e-mail	
Lemus, Mairín	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Armas, Julio	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2009	01	27

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_JR.doc	word

Alcance:

Espacial : Nacional (Opcional)

Temporal: Temporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Lic. Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio:

Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de oriente

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

Derechos:

Los autores garantizamos a la Universidad de Oriente el derecho de archivar y difundir para cualquier medio, el contenido de ésta tesis. Esta difusión será estrictamente con fines científicos y educativos. De igual manera nos reservamos los derechos de propiedad intelectuales.

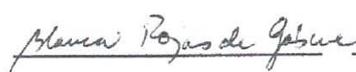


AUTOR 1

AUTOR 2

AUTOR 3

AUTOR 4



TUTOR



JURADO 1



JURADO 2

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS:

