

## **ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES TERMICAS DE POLIETILENOS RETICULADOS VIA PERÓXIDOS Y POR IRRADIACIÓN**

**José Yañez<sup>1</sup>, Blanca Rojas de Gáscue<sup>1\*</sup>, Augusto García<sup>1</sup>, Williams Figuera<sup>1</sup>, Enrique Vallés<sup>2</sup>, Alejandro J. Müller<sup>3</sup>**

1) Universidad de Oriente, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, Cerro del Medio, Núcleo de Sucre, Cumaná, Estado Sucre. Venezuela. Correos electrónicos: ygjd2005@yahoo.es; blanca\_gascue@yahoo.com

2) Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km. 7 - (8000) Bahía Blanca, Argentina.

3) Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apdo. Postal. 89000. Venezuela

### **1. INTRODUCCIÓN**

La baja resistencia a altas temperaturas y a esfuerzos elevados, ha conducido la investigación de nuevos métodos para producir otros tipos de polietileno (PE). Una vía de lograr estos resultados es mediante la reticulación del polietileno. Para ello se usa la radiación gamma, que genera una alta energía de ionización o el ataque químico con peróxidos [1-6], los cuales forman un radical polimérico el cual al unirse a otro radical produce la reticulación, generándose cambios importantes en las propiedades.

La investigación de los factores que controlan los procesos de modificación y el entendimiento de los cambios generados en la estructura molecular del polietileno es un área de estudio de gran importancia. El objetivo de este trabajo es caracterizar comparativamente las propiedades térmicas que presenta un PEAD al ser reticulado con un peróxido y al ser expuesto a radiación gamma generada por una fuente de  $^{60}\text{Co}$ .

### **2. PARTE EXPERIMENTAL**

**2.1. Materiales.** Se utilizó un polietileno de alta densidad (PEAD), cuyas características físico-químicas son: Temperatura pico de fusión ( $T_m$ ) de 127,7°C y grado de cristalinidad ( $X_C$ ) de 67,12%.

**2.2. Procedimiento.** Para la obtención de los polietilenos reticulados se utilizaron, polietilenos de alta densidad comerciales.

Para reticularlos vía peróxidos se empleó como iniciador de radicales libres, el 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano (DHBP). Se colocaron en un balón de tres bocas 2 g de

**XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007**

PEAD con 60 mL de *o*-DCB a una temperatura de 180°C bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>. Una vez disuelto el PEAD se procedió a agregar 0,1 mL de iniciador (DHPB), el cual comenzó a gelificarse antes de los 10 minutos de reacción; se agregó la solución en acetona fría para precipitar. El producto obtenido se disolvió en 50 mL de *o*-DCB durante 1 hora para separar la fracción gel de la fracción soluble, luego se precipitó en 50 mL de acetona fría la cual por decantación se separó de la fracción gel y luego se filtró en un embudo *Buchner*. Los productos se llevaron a un horno para ser secados al vacío a una temperatura de 60°C durante, aproximadamente, 9 horas.

Para obtener el PE reticulado por irradiación, el PEAD fue expuesto a radiación gamma generada por una fuente de <sup>60</sup>Co a temperatura ambiente. Las muestras fueron acondicionadas en vacío dentro de ampollas de vidrio e irradiadas en la Comisión Nacional de Energía Atómica (Argentina). Se sometieron a irradiación con un nivel de dosis de 70, 100 y 200 kGy.

Los PEAD antes y después de ser modificados fueron fraccionados térmicamente en un calorímetro diferencial de barrido DSC-7, utilizando la técnica de autonucleación y recocido sucesivos (SSA) [7-12]. El intervalo de Ts cubierto fue desde 131 hasta 101°C.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La fracción gel del PEAD reticulado vía peróxido, arrojó una reducción de 4°C en la temperatura pico de fusión, mientras que la temperatura de cristalización pico (T<sub>c</sub>) del PEAD reticulado sólo presentó una disminución de 2°C con respecto al PEAD original, tal como se observa en la Figura 1.

No obstante, las diferencias entre la T<sub>c</sub> pico y la T<sub>c</sub> onset (Ver Tabla 1), reflejaron mayores diferencias ya que la exoterma para la Fracción gel se inició por debajo de los 108°C mientras que en el PEAD original culminaba 5°C por encima (a 113°C). Estos resultados evidenciaron que secuencias cristalizables más largas disponibles en el PEAD original se habían reducido por efecto de la reticulación realizada vía peróxidos, tal como lo han propuesto previamente Smedberg et al. [2], para el PELBD (Figura 2).

Estas variaciones en la cristalización dinámica fueron estudiadas detalladamente también en los PEAD reticulados vía irradiación, encontrándose que al incrementar la dosis de irradiación de 100 a 200 kGy se comenzaba a manifestar la pequeña exoterma que se había

*XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007*

observado en la fracción gel (señalada con flecha en la Figura 1), y que es típica de la presencia de cristalización de secuencias lineales cortas intramoleculares.

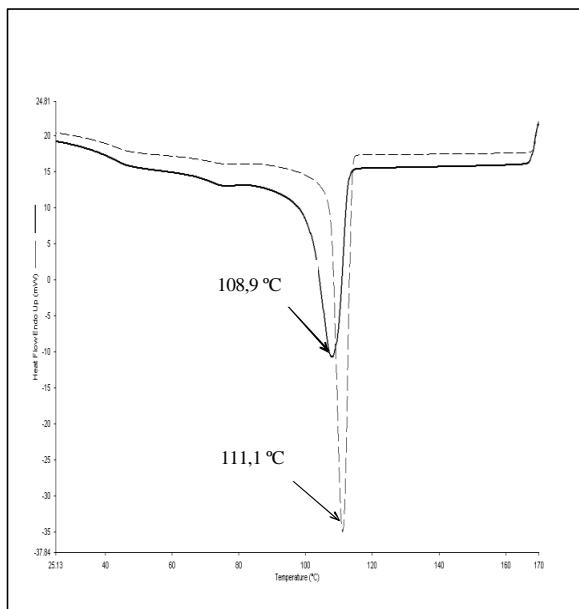


Figura 1. Termograma de cristalización (----) PEAD original y (---) PEAD reticulado (gel).

Tabla 1. Variaciones en las propiedades térmicas de los polietilenos reticulados vía peróxidos.

Muestra	T <sub>c</sub> pico °C	T <sub>c</sub> onset °C	? H <sub>f</sub> J/g	T <sub>m</sub> pico °C
A	111,1	113,8	193,9	127,7
B	108,9	113,1	144,0	123,7
C	109,6	112,2	152,9	124,6

A: Polietileno de alta densidad (original); B: Fracción gel del polietileno reticulado; C: Fracción soluble del polietileno reticulado.

El fraccionamiento SSA aplicado en las muestras irradiadas, demostró de manera efectiva la presencia de diferentes poblaciones cristalinas, ya que en los polietilenos irradiados, el fraccionamiento por SSA reveló nuevas endotermas menores vecinas sugiriendo que el fraccionamiento se había producido por el entrecruzamiento de las cadenas (Figura 3).

El número de endotermas y el área bajo cada nuevo pico creció con la dosis de irradiación.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007

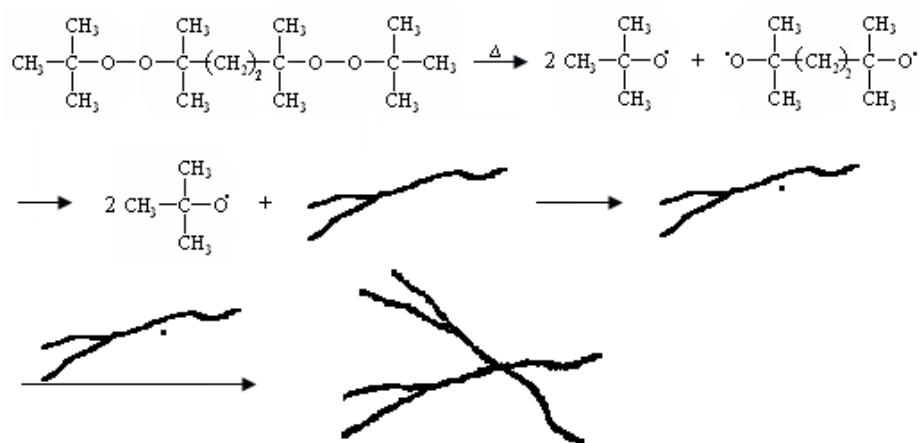


Figura 2. Esquema de las reacciones de reticulación propuestas por Smedberg et al. [2].

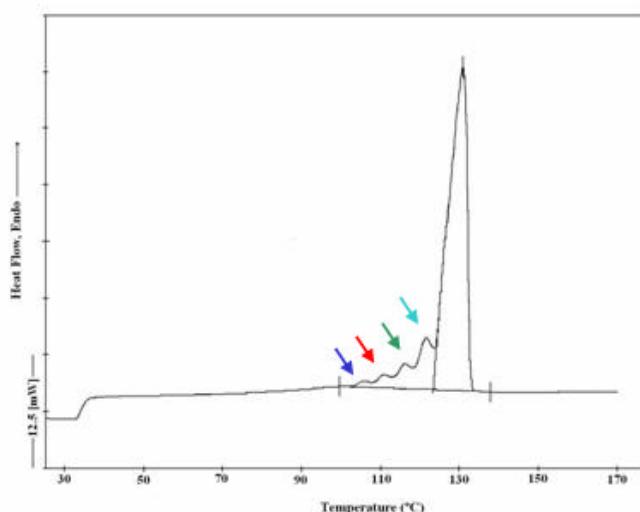


Figura 3. Termogramas de fusión después de aplicar la técnica SSA en el PEAD irradiado con 200 kGy.

La comparación de la cristalización dinámica y la aplicación del fraccionamiento SSA en los PEAD reticulados vía peróxidos y mediante irradiación reveló que las condiciones de temperatura, tipo de iniciador y concentración utilizadas, generaron un PEAD reticulado cuya fracción gel era similar a la del PEAD irradiado con una dosis de 200 kGy a temperatura ambiente.

**Agradecimientos.** Este trabajo fue financiado por el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación, FONACIT (Venezuela) a través del Proyecto F-2005000236.

*XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumaná 2007*

## BIBLIOGRAFÍA

1. Pérez C, Valles E, Failla M. *Latin. American. Applied. Research*, **33**,109 (2003)
2. Smedberg A, Hjertberg T, Gustafsson B. *Polymer*, **38**, 4127 (1997)
3. Pérez C, Cassano G, Vallés E, Quinzani L y Failla M, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1624 (2003)
4. Vallés E y Failla M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**,1925(2003)
5. Failla M, Vallés E, Lyons B, *J. Appl. Polym Sci.*, **71**, 1375 (1999)
6. Pérez C, Vallés E, Failla M, *Polymer*, **46**, 725 (2005)
7. Müller AJ, Arnal ML, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 559 (2005)
8. Lorenzo AT, Arnal ML, Müller AJ, Boschetti de Fierro A, Abeto V, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 39 (2006)
9. Müller AJ, Hernandez ZH, Arnal ML, Sánchez JJ, *Polym. Bull.*, **39**, 465 (1997)
10. Arnal ML, Balsamo V, Ronca G, Sánchez A, Müller AJ, Cañizales E, Urbina de Navarro CJ. *J. Therm. Anal.*, **59**, 451 (2000)
11. Arnal ML, Sánchez JJ, Müller AJ, *Polymer*, **42**, 6877 (2001)
12. Márquez L, Rivero I, Müller AJ, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 330 (1999)