

## OPTIMIZACIÓN DE MATRICES DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD PARA LA INCORPORACIÓN DE NANOCARGAS.

Vanessa Hermán<sup>1\*</sup>, Iruhany Boyer<sup>1</sup>, Arquímedes Karam<sup>1</sup>, Carmen Albano<sup>1,2</sup>.

1: Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto de Investigaciones Científicas (IVIC), Miranda, Venezuela.

2: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Caracas, Venezuela.

\* E-mail: vherman@ivic.gob.ve or physicsq@gmail.com

**RESUMEN**

El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar matrices de polietileno de alta densidad (PEAD) de fácil procesabilidad, a las cuales se les incorporaran diferentes nanocargas mediante la polimerización *in situ* de etileno empleando como sistema catalítico:  $Cp_2ZrCl_2/MAO$ . Para ello se estudió el efecto de la temperatura de polimerización ( $T_p$ : 10 a 70 °C) en las propiedades térmicas y la microestructura de los diferente PEAD sintetizados. Los resultados obtenidos mostraron que un aumento en la  $T_p$  conduce a un incremento en la actividad catalítica, sin embargo, se evidenció una relación inversa entre el aumento de la temperatura y el peso molecular (PM) de los polímeros. Los PEAD sintetizados que presentaron PM < 150.000 g/mol fueron de fácil procesabilidad, siendo esta propiedad clave a la hora de procesar los polímeros.

**Palabras Claves:** Polietileno de alta densidad, temperatura de polimerización, peso molecular, propiedades térmicas.

**ABSTRACT**

The present work aim is to synthesized high density polyethylene (HDPE) of easy processability, to incorporate different nanofillers thought out *in situ* ethylene polymerization using as catalytic system:  $Cp_2ZrCl_2/MAO$ . To achieve this objective the effect of polymerization temperature ( $T_p$ : 10 a 70 °C) on the microstructure and thermal properties was studied. Results show that an increase of  $T_p$  produced an increase on catalytic activity; however, it was observed an inverse effect on HDPE molecular weight (Mw). All HDPE synthesized with an Mw lower than 150.00 g/mol presented a good processability.

**Keywords:** High density polyethylene, polymerization temperature, molecular weight, thermal properties.

**1. INTRODUCCIÓN**

El desarrollo de materiales compuestos a base de poliolefinas con nanocargas ha tenido un gran desarrollo en la última década, debido a que la incorporación de la carga mejora las propiedades del polímero. Una de las técnicas que se ha empleado es la polimerización *in situ*, ya que permite alcanzar una buena dispersión de la carga [1-3]. Lo más versátil del empleo de esta técnica es que permite diseñar una matriz polimérica con propiedades específicas, tal como lo es el PM, propiedad clave a la hora de procesar los materiales compuestos. En este sentido, el presente trabajo tiene como objetivo la optimización de la temperatura de polimerización para obtener un PEAD con un peso molecular de fácil procesabilidad.

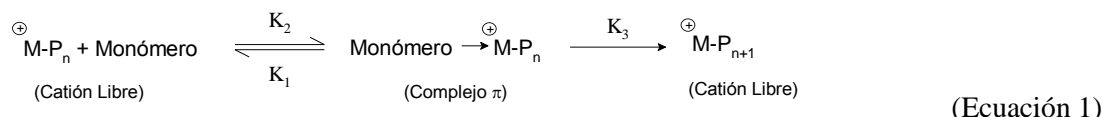
**2. PARTE EXPERIMENTAL**

La síntesis del PEAD se llevó a cabo a diferentes temperaturas (10, 25, 50 y 70 °C),  $[Al]/[Zr] = 500$ ,  $P = 3$  bar,  $t = 30$ min, 100mL tolueno. Primero se agregó la solución de MAO al reactor, luego de 10min de continua agitación se adicionó la solución de catalizador, se dejó abierto el paso de etileno por el tiempo de reacción. Transcurrido este tiempo se paró la reacción con una solución etanol-HCl (10%), el polímero se lavó 3 veces con etanol y se dejó secar para su posterior análisis. Se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), según el procedimiento descrito en la Norma ASTM D3417. Se realizaron ensayos de cromatografía de permeación de geles (GPC) para determinar los pesos moleculares. Se prepararon soluciones de PEAD en o-diclorobenceno (1,212 mg/mL). Finalmente, a las muestras se les midió el índice de fluidez (IF), siguiendo la norma ASTM D1238.

**3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

La influencia de la temperatura de polimerización ( $T_p$ ) sobre la actividad catalítica se muestran en la Tabla 1, donde se evidencia que un incremento de la temperatura conlleva a un aumento de la actividad catalítica. Cosse-Arlman [4, 5] plantearon un mecanismo para explicar el efecto de la temperatura sobre la polimerización (Ecuación 1), en el cual bajas  $T_p$  estabilizan el complejo  $\pi$ , por lo tanto la actividad catalítica es baja. Por su parte, al aumentar la  $T_p$  se promueve la disociación del complejo  $\pi$ , favoreciendo el incremento de  $K_3$  con un aumento en la actividad, debido a una mayor concentración del catión libre capaz de seguir polimerizando.

Las propiedades térmicas de los PEAD sintetizados presentaron ligeras diferencias en las  $T_c$  y  $T_f$ . Observándose una mayor diferencia en las cristalinidades ( $\chi$ ) de los polímeros al variar la  $T_p$ . Al aumentar este parámetro se produce a una disminución de los enredos moleculares de las cadenas poliméricas, mejorando así el empaquetamiento de las mismas en la celda cristalina, lo que se traduce en un aumento de cristalinidad [6]. Se observó una relación del PM con la  $T_p$ , a medida que se aumenta la temperatura el PM es menor, esto se debe a que a mayores temperaturas los procesos de transferencia de cadena son favorecidos sobre los de propagación. Vale la pena destacar, que aunque se aumente la cantidad de polímero formado al incrementar la  $T_p$ , se están sintetizando muchas cadenas poliméricas de bajos PM. Resultados contrarios fueron obtenidos al trabajar a  $T_p \leq 25$  °C, razón por la cual a estos PEAD no les fue posible determinar el IF, debido a su poca fluidez. Por su parte, los PEAD sintetizados a altas temperaturas como presentaron PM más bajos si fluyeron, obteniéndose un IF de 1,7 g/10min y 3,7 g/10min para el PEAD sintetizado a 70 y 50 °C, respectivamente.



**Tabla 1.** Actividades catalíticas (AC), Propiedades Térmicas y Peso Molecular (PM) del PEAD.

$T_p$ (°C)	AC (gPEAD/mmolZr.h.bar)	$T_c$ ( $\pm 1$ °C)	$T_f$ ( $\pm 1$ °C)	$\chi$ (%)	PM (g/mol)
10	1210	108	136	59	280.700
25	1245	108	136	55	221.330
50	2170	113	132	76	90.520
70	5250	110	134	71	63.150

#### 4. CONCLUSIONES

La temperatura de polimerización es un parámetro clave en la síntesis de PEAD, ya que modifica de manera drástica las propiedades térmicas, peso molecular e IF. Los polímeros sintetizados a 50 y 70°C por sus moderados-bajos pesos moleculares resultaron fáciles de procesar en condiciones estándares de moldeo por compresión.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] V. Hermán, C.A., A Karam, B. Rodríguez, G. Gonzalez, C. Urbina de Navarro Acta Microscópica. 2009; 18 Supp C: 313-314.
- [2] Daniel Bonduel, S.B., Michael Alexandre, Fabien Monteverde, Philippe Dubois J. Mater. Chem. 2007; 17: 2359-2366.
- [3] Vanessa Hermán, A.K., Carmen Albano, Gema Gonzalez Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2009; S2(1): 163-164.
- [4] Cossee, E.J.A.a.P. J. Catal. 1964; 3: 99-104.
- [5] Yanlong Qian, Hao Zhang, Xianmiao Qian, Bin Chen, Jiling Huang Eur.Pol.J. 2002; 38(8): 1613-1618.
- [6] J. Bandrup, E.H.I., E. A. Grulke, Polymer Handbook. New York. 1999, Vol. 1-2.