

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

## CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA LAMELAR EN UN PEAD IRRADIADO Y FRACCIONADO TÉRMICAMENTE (SSA) UTILIZANDO MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

José Luís Prin<sup>1</sup>, Blanca Rojas de Gáscue<sup>1\*</sup>, Augusto García<sup>1</sup>, Gilma Hernández<sup>1</sup>, Williams Figuera<sup>1</sup>, Enrique M. Vallés<sup>2</sup>, Marcelo Failla<sup>2</sup> y Alejandro J. Müller<sup>3</sup>

- 1) Universidad de Oriente, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO, Cerro del Medio, Núcleo de Sucre, Cumaná, Estado Sucre. Venezuela. Correos electrónicos: [prinjose2004@yahoo.com](mailto:prinjose2004@yahoo.com); [blanca\\_gascue@yahoo.com](mailto: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, Apartado Postal. 89000. Venezuela

### 1. INTRODUCCIÓN

La interacción de los rayos gamma con los polímeros genera radicales libres, los cuales pueden combinarse para restringir la movilidad molecular de las macromoléculas formando entrecruzamientos.

Estas modificaciones químicas van a ocasionar cambios en las propiedades mecánicas del material, en el caso del polietileno (PE), este tipo de tratamiento puede usarse para mejorar sus propiedades físicas y químicas [1-3].

En este trabajo se estudiaron las diferencias morfológicas que generaron los entrecruzamientos en un PEAD irradiado utilizando la microscopía electrónica de transmisión (MET) y el fraccionamiento térmico en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) mediante la técnica de autonucleación y recocido sucesivos (SSA) [4-9].

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales.** Se utilizó un polietileno de alta densidad (PEAD), cuyas propiedades físico-químicas son:  $M_w = 54.000$  g/mol,  $M_n = 19.000$  g/mol, temperatura pico de fusión ( $T_m$ ) de 134°C y grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de 77%.

**2.2. Procedimiento.** El PEAD fue expuesto a radiación gamma generada por una fuente de  $^{60}\text{Co}$  a temperatura ambiente. Las muestras fueron acondicionadas en vacío dentro de ampollas de vidrio e irradiadas en la Comisión Nacional de Energía Atómica (Argentina) [1-2].

Después de la irradiación, fueron almacenadas al vacío a temperatura ambiente por

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

una semana, antes de abrir las ampollas para la caracterización. El PEAD caracterizado en este trabajo fue el que se sometió a irradiación con un nivel de dosis de 200 kGy.

Las muestras de PEAD original e irradiada fueron fraccionadas térmicamente en un calorímetro diferencial de barrido DSC-7 utilizando la técnica SSA, reportada por Müller et al. [4-9]. El intervalo de Ts cubierto fue desde 131 hasta 101°C.

Posteriormente, se evaluó la morfología de las muestras fraccionadas por microscopía electrónica de transmisión (MET). Para la observación en el MET se prepararon los PEAD siguiendo los pasos sugeridos por Kanig [10-11]. Los PEAD (original e irradiado) fueron observados en un microscopio electrónico de transmisión a 100 kV modelo H-600.

La estimación de los espesores lamelares de los polietilenos y su distribución se realizó mediante la elaboración de los histogramas correspondientes, en base a 200 medidas tomadas a partir de cada negativo fotográfico.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La morfología lamelar del polietileno antes (Figura 1) y después de ser irradiado (Figura 2) se evidenció en todas las micrografías MET. Se pudo apreciar que el PEAD original presentó un aspecto más homogéneo en el arreglo de las lamelas que el PEAD irradiado, observándose lamelas mucho más largas y organizadas en “stacks” o paquetes que típicamente forman parte de las esferulitas del material. Las dimensiones laterales promedio (L) de los cristales lamelares se presentan en la Tabla 1.

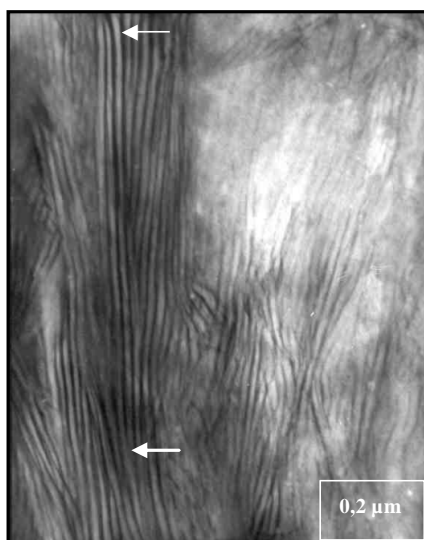


Figura 1. Micrografía MET del PEAD original donde se aprecia la morfología lamelar homogénea y la gran longitud de las lamelas.

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

Se ha reportado que las medidas de L determinan propiedades finales importantes como la resistencia a la tracción en PEAD [12]. Los nuevos enlaces covalentes en los PEAD irradiados dificultaron la cristalización de las cadenas poliméricas reduciendo las L. Por lo que es factible poder obtener una relación entre la densidad de entrecruzamientos y los L. Otro aspecto importante que se estudió en las micrografías fue la variación de los espesores lamelares en los PEAD después de haberles aplicado la irradiación y el SSA, los cuales se presentan en la Tabla 2.

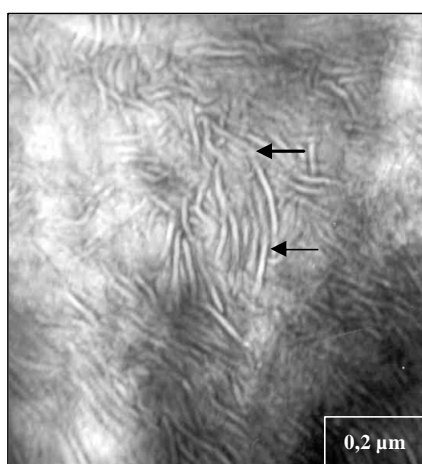


Figura 2. Micrografía MET donde se aprecia la morfología del PEAD Irradiado y la heterogeneidad en las longitudes lamelares.

El material irradiado presentó en promedio espesores lamelares menores, en vista de la limitación impuesta por los enlaces covalentes que limitan las secuencias metilénicas lineales. Otro resultado interesante es la generación de lamelas curvas y tipo “C” producto de las limitaciones topológicas introducidas por el entrecruzamiento. Este tipo de lamelas son características de materiales ramificados.

Tabla 1. Dimensiones laterales (L) medidas a partir de las micrografías MET.

| Polietileno           | $L_{\text{menor}}$<br>$\mu\text{m}$ | $L_{\text{medio}}$<br>$\mu\text{m}$ | $L_{\text{mayor}}$<br>$\mu\text{m}$ |
|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>PEAD Original</b>  | 0,13                                | 0,50                                | 1,10                                |
| <b>PEAD Irradiado</b> | 0,10                                | 0,20                                | 0,60                                |

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

Tabla 2. Espesores lamelares medidos a partir de las micrografías MET en PEAD fraccionados térmicamente.

(SSA)

| Polietileno    | Intervalo de espesores Zona I/nm (*) | Intervalo de espesores Zona II/nm | Intervalo de espesores Zona III/nm |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| PEAD Original  | 12,5-12,8                            | 12,5-16,3                         | 11,3-12,5                          |
| PEAD Irradiado | 8,8-11,3                             | 10-11,3                           | 6,3-8,8                            |

(\*) Se seleccionaron tres zonas de los PEAD donde se hicieron 4 micrografías MET para cada zona.

**Agradecimientos.** Este trabajo fue financiado por el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación, FONACIT (Venezuela) a través de los proyectos F-2005000236 y LAB-2001001442 y por la Universidad de Oriente (IIBCAUDO y Consejo de Investigación).

### BIBLIOGRAFÍA

1. Vallés E y Failla M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**,1925(2003)
2. Failla M, Vallés E, Lyons B, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1375, (1999)
3. Pérez C, Vallés E, Failla M, *Polymer*, **46**, 725 (2005)
4. Müller A.J, Arnal M.L, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 559 (2005)
5. Lorenzo AT, Arnal ML, Müller AJ, Boschetti de Fierro A y Abeto V. *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 39 (2006)
6. Müller AJ, Hernandez ZH, Arnal ML, Sánchez JJ, *Polym. Bull.*, **39**, 465 (1997)
7. Arnal ML, Balsamo V, Ronca G, Sánchez A, Müller AJ, Cañizales E, Urbina de Navarro CJ, *J. Therm. Anal.*, **59**, 451 (2000)
8. Arnal ML, Sánchez JJ, Müller AJ, *Polymer*, **42**, 6877 (2001)
9. Márquez L, Rivero I, Müller AJ, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 330 (1999)
10. G. Kanig, *Colloid & Polym. Sci.*, **255**, 1005 (1977)
11. Kanig G, *Prog. Colloid Polymer Sci.*, **57**, 176 (1975)
12. G. Voigt-Martin y L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1769 (1981)