

# ESTUDIO DE ENTRECruzAMIENTO DE PE CON DCP EN UN EXTRUSOR MONOHUSILLO

I. Estrada M., S. G. Flores G. y A. Márquez L.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120 Chihuahua, Chih, México

E-mail: [sergio.flores@cimav.edu.mx](mailto:sergio.flores@cimav.edu.mx)

## Introducción

Un procedimiento industrial común para generar macroradicales es la descomposición térmica de peróxidos, que genera radicales libres primarios ( $RO^{\bullet}$ ), y realizan la abstracción de los átomos de H de la cadena polimérica. El peróxido de dicumilo (DCP) ha sobresalido como agente de entrecruzamiento por su alta temperatura de descomposición, que permite procesar el material usando en amplio margen de temperaturas sin riesgo de un entrecruzamiento prematuro. Este entrecruzamiento puede realizarse en el moldeo por compresión en prensas con calentamiento, en cámara de mezclado interno, o en un extrusor. En este trabajo se reporta la obtención de HDPE entrecruzado con DCP en un extrusor monohusillo, así, como la dependencia del contenido de gel, sus propiedades térmicas y reológicas ante la concentración de agente entrecruzante, la temperatura de la zona de dosificación y la velocidad del extrusor.

## Metodología

Se utilizó el polietileno de alta densidad (HDPE), con un índice de fluidez de 0.69 g/ 10 min y una densidad de 0.96 g/cm<sup>3</sup>, obtenido de PADMEX. El DCP, adquirido de Aldrich Co., tiene una pureza de 99% y una densidad de 1.66 g/cm<sup>3</sup>.

El proceso de mezclado se realizó en un mezclador interno Brabender. Se utilizó álabes tipo Cam y un factor de llenado del 100 %. La velocidad fue de 30 rpm y la temperatura de mezclado de 145 °C. Esta temperatura permite la fusión del HDPE y no activa la serie de reacciones químicas de descomposición del peróxido. Fue en un extrusor Brabender, con 3/4" de diámetro, con una relación de compresión de 1:1 y una relación L/D de 25:1, donde se llevó a cabo el entrecruzamiento químico.

Se analizó la influencia de la temperatura de la zona de dosificación, la velocidad del husillo, y la concentración del iniciador sobre la calidad del extruido, el por ciento de entrecruzamiento, y las propiedades térmicas, utilizando un diseño de experimentos 2<sup>3</sup> con puntos centrales. Las condiciones de cada muestra en este experimento son mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1 Condiciones de las muestras

No. de muestra	Temp. zona de dosificación (°C)	DCP (%)	Velocidad del extrusor (rpm)
a	170	0.05	5
b	170	0.15	5
c	200	0.05	5
d	200	0.15	5
e	170	0.05	11
f	170	0.15	11
g	200	0.05	11
h	200	0.15	11

## Entrecruzamiento

En la Figura 2 se observa el efecto de los tres factores sobre el porcentaje de gel. De acuerdo con el análisis de varianzas en el entrecruzamiento, el por ciento de agente entrecruzante y la temperatura de la zona de dosificación son significativos, así como su interacción; no así la velocidad de rotación. El nivel superior del porcentaje de DCP, 1.5%, y el nivel inferior de la temperatura, 170°C, son los que más influyen en la formación de gel, red tridimensional.

El grado de entrecruzamiento obtenido depende de la cantidad de peróxido adicionado al polímero. Debido a que cuando se aumenta su cantidad, se aumenta los radicales libres generados por descomposición térmica. De esta manera, la formación de macroradicales y, por consiguiente, de enlaces entre cadenas poliméricas se favorece con su aumento. A mayor cantidad de agente, mayor grado de entrecruzamiento.

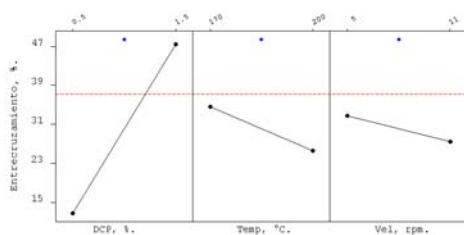


Figura 2 Efectos principales para el entrecruzamiento

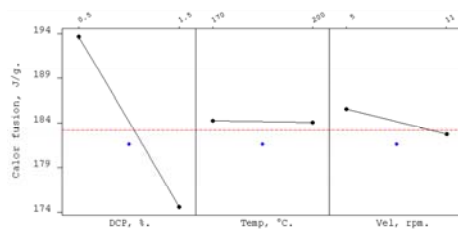


Figura 3 Efectos principales sobre el calor de fusión.

## Calor de fusión

En la Figura 3 se muestra el efecto negativo sobre el calor de fusión, i.e., en su nivel inferior de porcentaje de DCP el valor de calor de fusión es mayor. Esto se debe a que el entrecruzamiento del HDPE en estado fundido evita que las cadenas poliméricas se organicen, interfiriendo en el crecimiento de los cristales, en su grado de cristalinidad y, por consiguiente, en la energía necesaria para fundirlos. El grado de entrecruzamiento restringe esta cristalinidad. La disminución de la cristalinidad respecto a la concentración del agente entrecruzante se observa en la Figura 4, nuevamente, tanto la temperatura de la zona de dosificación como la velocidad del tornillo no tienen influencia sobre la variable.

## Temperatura de fusión

La temperatura de fusión reportada, Figura 5, es la obtenida como el pico máximo de la endoterma de fusión del diagrama DSC. Esta temperatura no se ve afectada en gran medida por las variables, la variación máxima es alrededor de 2 °C. El porcentaje de agente entrecruzante vuelve a ser el único factor significativo al restringir, por medio del entrecruzamiento, la formación de cristales en el HDPE. Al porcentaje de 0.5% de DCP, donde se logra el menor entrecruzamiento, se obtiene una temperatura mayor de fusión que se explica por la menor formación de una estructura tridimensional que obstaculice el crecimiento de los cristales. Con el aumento del DCP, y la consiguiente mayor formación del gel, se disminuye, en alrededor de 1°C, la temperatura de fusión del polímero.

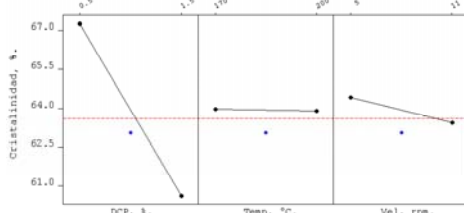


Figura 4 Efectos principales sobre la cristalinidad.

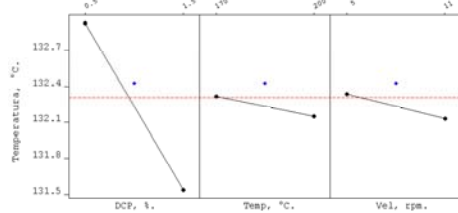


Figura 5 Efectos principales en la temp. de fusión.

## Propiedades reológicas

Se intentó medir la viscosidad a todas las muestras del diseño, pero debido al grado de entrecruzamiento de las muestras de 1.5% de DCP, no fue posible realizar ya que la viscosidad debe estar por encima del valor del equipo de medición. Pruebas de viscosidad se llevaron a cabo para conocer el intervalo de la viscosidad lineal de las muestras, este intervalo, como es observado en la figura 6 está hasta 0.01 1/s de velocidad de corte. Con este valor se realizó la prueba de viscosidad en un intervalo de temperaturas.

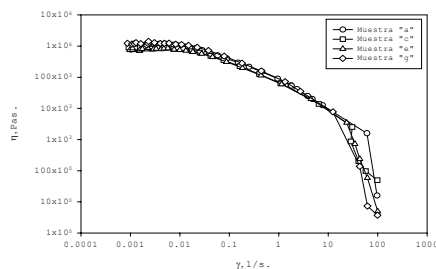


Figura 6 Curva de flujo para muestras de HDPE con 0.5% de DCP.

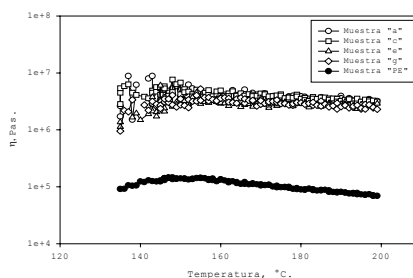


Figura 7 Curva de viscosidad en muestras de HDPE con 0.5% de DCP.

Las pruebas de temperatura, iniciaron a una temperatura superior a la temperatura de fundido del polietileno, 132°C, por sensibilidad del equipo. En la Figura 7 se observa que la viscosidad del HDPE fundido es menor en al menos 1 orden respecto a las muestras del diseño. A través de esta gama de temperaturas utilizadas, se tiene una pequeña disminución. Debido a la estructura tridimensional formada en las muestras entrecruzadas a, c, e y g presenta una viscosidad mayor que el HDPE. La consistencia del material, reflejada en su viscosidad, indica que el HDPE por arriba de su punto de fusión fluye fácilmente, pero una vez entrecruzado el HDPE, por medio de peróxido, esta se mantendría y no sería fácil de fluir, conservando su forma original.

La Figura 8 muestra las curvas de viscosidad del PE entrecruzado a dos distintas cantidades de peróxido (0.5% y 1.5%). La medición fue realizada por medio de una reometría capilar en un extrusor a 170°C y 200°C. En esta prueba, por ser comparativa entre muestras de HDPE con diferentes concentraciones de DCP, no es necesario realizar los diferentes procedimientos de corrección de velocidad y esfuerzo de corte. Las muestras presentan un comportamiento pseudo-plástico, sobretodo para una velocidad de corte superior a 200 1/s. Con el aumento del porcentaje de DCP adicionado, la viscosidad de las muestras aumenta. Este incremento de viscosidad es debido al mayor entrecruzamiento logrado con el aumento de la cantidad del peróxido. Se observa, sin embargo, que con el incremento de temperatura en la zona de dosificación la viscosidad disminuye ligeramente, esta disminución se relaciona, con un menor grado de entrecruzamiento observado de igual manera en la Figura 2.

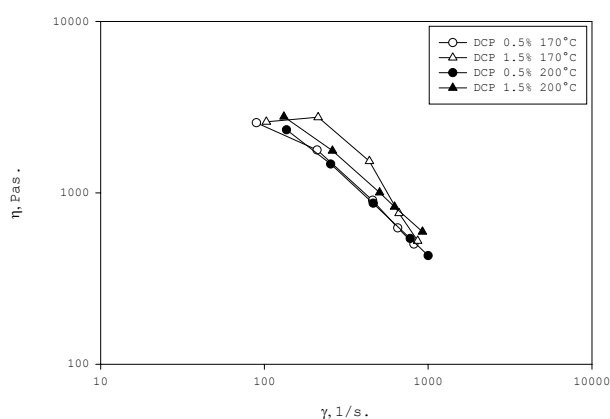


Figura 9 Curva de flujo para muestras de HPDE

## CONCLUSIONES

Para mejorar su intervalo de temperatura de trabajo (25-75°C) se entrecruzó usando peróxido de dicumilo. Evitando que llegue a fluir y pierda su forma final de procesamiento a temperaturas cercanas a su punto de fusión, que es de 133°C. Esta restricción de flujo se debe a la formación de una red tridimensional por medio del entrecruzamiento y que aumenta su viscosidad a temperaturas por arriba de su temperatura de fusión.

De las variables estudiadas en el presente trabajo, el porcentaje de peróxido tuvo una influencia significativa en todas las variables de respuesta analizadas. Esto debido a que con la cantidad de peróxido se aumenta el entrecruzamiento entre cadenas poliméricas en el polímero, impactando sobre cada una de las variables. Un incremento en la cantidad de peróxido adicionado al HDPE disminuye el calor de fusión, la temperatura de fusión y la cristalinidad de la muestra final, sólo el grado de entrecruzamiento aumentó con este incremento.

También se encontró que la temperatura de la zona de dosificación del extrusor mostró influir negativamente en el grado de entrecruzamiento, i.e., con el aumento de temperatura existe una disminución del porcentaje entrecruzamiento.

La velocidad de rotación del husillo, estudiada a bajas velocidades, no tuvo efecto sobre ninguna variable de respuesta analizada. Sin embargo, se observó que altas velocidades de

rotación, y como consecuencia altas velocidades de deformación, resultaron en inestabilidades de extruido.

Si bien, fue posible el entrecruzamiento del HDPE dentro del extrusor monohusillo, se observó que todas las muestras extraídas presentaron algún tipo de inestabilidad de extruido, obteniendo un producto con imperfecciones en su apariencia de extruido. De las muestras obtenidas, la muestra “a” es la que presenta una de la mejores apariencias y tiene un grado de entrecruzamiento del 34.8%. Las condiciones a las que fue extruida son de 0.5 % de DCP en la formulación con HDPE, 170°C en la zona de dosificación y una velocidad de husillo de 5 rpm

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Dole M. *The radiation Chemistry of macromolecules Vol I*. New York: Academic Press, 1972.
- [2] Shen F-W, Mckellop H A, Salovey R. *J Polym Sci., Part B, Polym Phys* (1996); 34: p. 1063.
- [3] Scott H G. U.S. Patent 3,646,155, 1972.
- [4] H Zweifel. *Plastic Additives Handbook*. Munteanu D. Munich: Hanser Publishers, 2001, cap 14.
- [5] Posthuma de Boer A, Pennings A J. *J Polym Sci., Part B, Polym Phys* (1976); 34: p. 187.
- [6] Hoffman J W. *IEEE Electl Insul Mag* (1991);7(2): p. 33.
- [7] Wayne K S. *Polym Eng Sci* (1994); 34(14): p. 1121.
- [8] Wunderlich B. *Macromolecular physics II*. New York: Academic Press; 1973.
- [9] Kang Tae-Kyu, Ha Chang- Sik. *Polymer Testing*. (2000); 19: p. 773.
- [10] Campus A, Matey G. PRI conference “Polymer in Cables”, Manchester; 1983.