

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EFFECTO DE LOS RAYOS GAMMA (γ) SOBRE EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO, TÉRMICO Y MORFOLÓGICO DE LAS MEZCLAS DE PS/PP.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico

Por la Br. Rodríguez G., Marlene C.

Caracas, Julio 2001

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EFFECTO DE LOS RAYOS GAMMA (γ) SOBRE EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO, TÉRMICO Y MORFOLÓGICO DE LAS MEZCLAS DE PS/PP.

TUTORES:

Prof. Carmen Albano

Prof. Jacobo Reyes

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico

Por la Br. Rodríguez G., Marlene C.

Caracas, Julio 2001

© Marlene Rodríguez, 2001

Hecho el Depósito de Ley.

Depósito Legal Ift4612001620139

Rodríguez G., Marlene C.

EFFECTO DE LOS RAYOS GAMMA (γ) SOBRE EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO, TÉRMICO Y MORFOLÓGICO DE LAS MEZCLAS DE PS/PP.

Tutores : Prof. Carmen Albano y Prof. Jacobo Reyes. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2001, 117 p.

Palabras Claves: Polímero, Polipropileno, Poliestireno, Radiación, Degradación,

Resumen. En los últimos años los productos plásticos han presentado un aumento importante en su elaboración, debido a su empleo en las diversas áreas como son la medicina, la biología e industria automotriz, entre otras. Por otra parte, la utilización de la irradiación obtuvo un gran éxito, por lo que se ha desarrollado últimamente a pasos agigantados. La mayor ventaja que posee este método consiste en que es la única forma que permite introducir energía en el interior del material, la cual promueve reacciones químicas que generan radicales libres en condiciones ambientales, que pueden mejorar las propiedades si se emplean con las dosis y condiciones adecuadas, lo que implica una ventaja económica, ya que reduce el uso de aditivos en las formulaciones de estos materiales. El presente trabajo tiene como finalidad estudiar el efecto de la irradiación con rayos gamma (γ) provenientes de una fuente de Cobalto 60 (^{60}Co), a diferentes dosis integrales, sobre el comportamiento mecánico, térmico y morfológico del poliestireno cristal (PS), polipropileno (PP) y la mezcla de PS/PP a la composición en peso (80/20) sin compatibilizante y empleando Styrolux como compatibilizante a la concentración 7.5% en peso. La metodología empleada para cumplir los objetivos planteados consistió en elaborar las probetas por moldeo a compresión, las cuales se sometieron, al igual que los gránulos de la mezcla a diferentes dosis integrales (D_i) de irradiación (10,25,50,60,70,400,800,1300 KGy) en presencia de oxígeno. Se realizaron estudios mecánicos a través de ensayos de tracción e

impacto. Las propiedades térmicas se analizaron mediante un calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) y la morfología se estudio a través de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). De los resultados obtenidos se concluye que el polipropileno (PP) sufre degradación oxidativa a lo largo de todo el intervalo de radiación, mientras que el PS y las mezclas se presentan resistentes en el intervalo de 0 – 400 KGy debido a la presencia del anillo aromático, a partir de 400 KGy comienza a dominar el proceso de degradación (ruptura de cadenas) en todas las muestras.

Caracas, Julio de 2.001

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Marlene Rodríguez, titulado:

“Efecto de los rayos gamma (γ) sobre el comportamiento mecánico, térmico y morfológico de las mezclas de PS/PP”.

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Rosalba Sciamanna
Jurado

Prof. Thaís Castrillo
Jurado

Prof. Carmen Albano
Tutor

Prof. Jacobo Reyes
Tutor

DEDICATORIA

A Dios por guiarme y enseñarme lo hermoso de la vida durante el desarrollo de mi carrera.

A mi madre por acompañarme a pesar de su ausencia.

A mi padre por ser mi refugio y mi ejemplo a seguir.

A mi esposo por apoyarme y confiar en mi en todo momento.

A mis hermanos y sobrino por el estímulo y la esperanza brindada.

AGRADECIMIENTOS

A la Profesora Carmen Albano, mi tutora, por permitirme llevar a cabo este Trabajo de Grado y brindarme colaboración, paciencia, conocimiento y confianza en todo momento durante este tiempo.

Al Profesor Jacobo Reyes, mi tutor, por permitirme realizar este Trabajo, brindarme confianza y apoyo antes y después de esta investigación.

A la Profesora Rosalba Sciamanna por aportar los polímeros puros y las mezclas extruidas.

Al grupo de estudiantes (Isabel Estrella, Johanna Recio, Esperanza Perdomo, Raiza Briceño, Wilmar Cobo, Gustavo Brito, Lilfred Urbina, Víctor Aponte) que trabajó en la extrusión de los polímeros y las mezclas junto a la Prof. Sciamanna.

A la Profesora Jeannette González y al personal del Laboratorio E de Polímeros de la Universidad Simón Bolívar (USB), por permitirme utilizar sus equipos para llevar a cabo los ensayos de impacto.

Al Dr. Paolo Traverso, Sr. Jaime Jaspe y a todo el personal de Física Nuclear del Instituto de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.), por toda la colaboración prestada para irradiar las muestras.

Al Profesor Andoni Ichaso y al técnico Elio Castro, por su valiosa colaboración en la realización de los ensayos de tracción.

Al personal del Centro de Microscopía Electrónica de la Escuela de Metalurgia de la UCV, por permitirme realizar el estudio morfológico.

A Omar Aguirre y Nadezka Suniaga , por la ayuda prestada en la realización de las pruebas de DSC.

Al Señor Armando Martínez, por su especial colaboración en el corte de las probetas.

Al personal del Departamento de Física Aplicada, en especial a los profesores Demián Pereira, Luís Amorer, Cesar Noguera y Jacobo Reyes por apoyarme en todo momento.

A mi otra familia : Los Peláez Díaz y sus ramificaciones por aceptarme en su familia y hacerme sentir un miembro más de ella, quererme, apoyarme, comprenderme en todos los aspectos de mi vida.

A mis amigos Julio López, Hermelinda, Cesar, Yessika, María J, María Eugenia por brindarme una hermosa amistad y aliento durante todo este tiempo.

A Carmen, Adriana, Lucía y Kallinka, por ser mis amigas, hermanas, y compañeras, por brindarme ayuda humana, técnica, económica y moral en la elaboración de este trabajo y en mi vida.

A mis compañeros del Laboratorio de Polímeros: Maru, Rebeca, Elide, Jorge, Noemí, Maryuri, Mariale, Oswaldo y Davidson, por enseñarme lo hermoso que es trabajar en equipo cuando tenemos una meta en común.

A Francisco Padrón (Pancho) por rescatar este trabajo cuando lo creí perdido.

SUMARIO

En los últimos años la irradiación de materiales plásticos basada en aceleradores de partículas y en fuentes gamma se ha desarrollado vertiginosamente, alcanzando un rango de aplicación bastante amplio, cubriendo aspectos como la esterilización de productos médicos, producción de tuberías y láminas termoencogibles, irradiación de alimentos, conservación de obras históricas, polímeros entrecruzados para la fabricación de cables aislantes termoresistentes, etc. La ventaja principal que presenta esta técnica es que mediante ella se introduce energía en un material, induciendo reacciones químicas, sin que sean necesarias estrictas y costosas condiciones de operación.

La presente investigación tiene como objetivo estudiar el comportamiento mecánico, térmico y morfológico de la mezcla PS/PP (80/20) sometida a irradiación con rayos gamma provenientes de una fuente de Cobalto 60 (^{60}Co), a dosis de irradiación de 10, 25, 50, 60, 70, 400, 800 y 1300 KGy.

Inicialmente, las mezclas fueron extruidas, para luego en el presente trabajo a partir de dichas muestras, preparar las probetas para los ensayos de tracción e impacto. También, se realizaron estudios térmicos a través de un DSC (Calorímetro Diferencial de Barrido).

Para estudiar las propiedades morfológicas se tomaron microfotografías en un microscopio electrónico de barrido (MEB) a dosis de irradiación de 0 y 60 KGy de los homopolímeros, la mezcla con y sin compatibilizante.

El análisis de los resultados obtenidos se presentan en dos intervalos, uno comprendido por las dosis entre 0 – 70 KGy y otro por las dosis entre 70 -1300 KGy. El PP presenta degradación (ruptura e cadenas) en ambos intervalos, mientras que el PS y las mezclas se muestran resistentes en el primer intervalo. Este comportamiento se debe a que el anillo bencénico del PS, el cual se encuentra a alta concentración en la mezcla, actúa como protector y retardador del proceso de descomposición del PP en las mezclas y hace que el

homopolímero (PS) sea resistente a la radiación. Las propiedades mecánicas comienzan a descender los valores a dosis mayores de 400 KGy, a partir de esta dosis tanto en los homopolímeros como en las mezclas comienza a dominar el proceso de degradación.

Las propiedades térmicas demuestran que existe una variación poco significativa de la Tg del PS en el intervalo de 0 –70 KGy. Sin embargo, en el intervalo de 70 –400 KGy presenta un ligero aumento, lo que sugiere un proceso de entrecruzamiento en dicho intervalo.

A través de la microscopía aplicada se observa la degradación en las muestras de PP, las muestras de PS muestran una degradación en la superficie de fractura, sin embargo las pruebas mecánicas demuestran que el PS es resistente a la irradiación en el intervalo de 0 – 70 KGy, en las mezclas se observa la diferenciación de tres fases con aumento en la degradación a medida que aumenta la dosis de irradiación en cada una de ellas.

INDICE GENERAL

| CONTENIDO | PAGINA |
|--|---------------|
| Sumario..... | ix |
| Índice General..... | xi |
| Índice de Figuras..... | xiii |
| Índice de Tablas | xv |
| Lista de Abreviaturas y Símbolos..... | xvi |
| Glosario de Términos..... | xviii |
| 1. Introducción..... | 1 |
| 2. Planteamiento del Problema..... | 4 |
| 3. Objetivos..... | 6 |
| 4. Revisión | 7 |
| Bibliográfica..... | |
| 4.1 | 7 |
| Homopolímeros..... | |
| 4.1.1 Poliestireno..... | 7 |
| 4.1.2 Polipropileno..... | 8 |
| 4.2 Mezclas poliméricas..... | 10 |
| 4.3 Aspectos Generales sobre la irradiación..... | 12 |
| 4.4 Aplicaciones de la Irradiación sobre polímeros..... | 14 |
| 4.5 Efecto de la Irradiación sobre polímeros y Correlaciones | |
| Matemáticas..... | 15 |
| 4.6 Propiedades Mecánicas..... | 24 |
| 4.6.1 Ensayo de Impacto..... | 24 |
| 4.6.2 Ensayo de Tracción..... | 25 |
| 4.7 Morfología en polímeros..... | 28 |
| 4.8 Propiedades Térmicas..... | 29 |
| 5. Metodología Experimental..... | 32 |
| 5.1 Materiales..... | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 5.2 Equipos..... | 33 |
| 5.3 Descripción de los Equipos..... | 34 |
| 5.4 Procedimiento Experimental..... | 42 |
| 5.4.1 Preparación de las muestras..... | 42 |
| 5.4.2 Extrusión y Peletizado de las muestras..... | 42 |
| 5.4.3 Elaboración de las Láminas..... | 43 |
| 5.4.4 Irradiación de las Muestras..... | 44 |
| 5.4.5 Ensayo de Impacto..... | 44 |
| 5.4.6 Ensayo de Tracción..... | 45 |
| 5.4.7 Estudio Térmico..... | 46 |
| 5.4.8 Estudio Morfológico..... | 46 |
| 6. Discusión de Resultados..... | 47 |
| 6.1 Propiedades Mecánicas y Comportamiento Cinético..... | 47 |
| 6.2 Propiedades Morfológicas..... | 67 |
| 6.3 Propiedades Térmicas..... | 72 |
| 6.3.1 Temperatura de Transición Vítrea (Tg)..... | 72 |
| 6.3.2 Temperatura de Fusión Aparente (Tf)..... | 75 |
| 6.3.3 Temperatura de Cristalización (Tc)..... | 80 |
| 6.3.4 Fracción Cristalina (X_c^{PP})..... | 82 |
| 7. Conclusiones..... | 84 |
| 8. Recomendaciones..... | 86 |
| 9. Bibliografía..... | 87 |
| Apéndices..... | 94 |
| Apéndice A: Datos Experimentales..... | 95 |
| Apéndice B: Cálculos Típicos..... | 97 |
| Apéndice C: Tendencias Cinéticas..... | 102 |

INDICE DE FIGURAS

| FIGURA | PAGINA |
|---|---------------|
| Figura N° 1: Curva Generalizada de Esfuerzo – Deformación para materiales plásticos..... | 26 |
| Figura N° 2: Procesos en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)..... | 31 |
| Figura N° 3: Esquema General de una Extrusora..... | 35 |
| Figura N° 4: Esquema del mecanismo de la Prensa de Moldeo..... | 36 |
| Figura N° 5: Probeta para Ensayo de Impacto Izod..... | 37 |
| Figura N° 6: Equipo de Ensayo de Impacto tipo Izod..... | 38 |
| Figura N° 7: Probeta para Ensayo de Tracción..... | 39 |
| Figura N° 8: Máquina de Ensayos Universales..... | 39 |
| Figura N° 9: Diagrama General de un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)..... | 40 |
| Figura N° 10: Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)..... | 41 |
| Figura N° 11: Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)..... | 41 |
| Figura N° 12: Resistencia al Impacto de polímeros puros y las mezclas en el rango de 0 a 70 KGy..... | 48 |

| | |
|---|----|
| Figura N° 13: Esfuerzo a la fluencia de PPJ300 en el rango de 0 a 70 KGy... | 51 |
| Figura N° 14: Elongación a la fluencia de PPJ300 en el rango de 0 a 70 KGy. | 51 |
| Figura N° 15: Esfuerzo a la ruptura de los homopolímeros puros y la mezcla PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante en el rango de 0 a 70 KGy..... | 52 |
| Figura N° 16: Elongación a la ruptura de los homopolímeros puros y la mezcla PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante en el rango de 0 a 70 KGy..... | 53 |
| Figura N° 17: Modulo de Young de los homopolímeros puros y la mezcla PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante en el rango de 0 a 70 KGy..... | 56 |
| Figura N° 18: Resistencia al Impacto de polímeros puros y las mezclas en el rango de 70 a 13000 KGy..... | 57 |
| Figura N° 19: Esfuerzo a la ruptura de los homopolímeros puros y la mezcla PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante en el rango de 70 a 1300 KGy..... | 59 |
| Figura N° 20: Elongación a la ruptura de los homopolímeros puros y la mezcla PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante en el rango de 70 a 1300 KGy..... | 60 |
| Figura N° 21: Modulo de Young de los homopolímeros puros y la mezcla PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante en el rango de 70 a 1300 KGy..... | 61 |
| Figura N° 22: Micrografía del Homopolímero PP sin irradiar a diferentes Aumentos..... | 67 |
| Figura N° 23: Micrografía del PP irradiado a una dosis integral de 800 KGy | 68 |
| Figura N° 24: Micrografía del Homopolímero PS sin irradiar y a 800 KGy..... | 69 |
| Figura N° 25: Micrografía de la mezcla PS/PP sin compatibilizante a 0 KGy y a 800 KGy a diferentes aumentos..... | 70 |
| Figura N° 26: Micrografía de la mezcla PS/PP (80/20) con 7.5% Styrolux a 0 KGy y a 800 KGy a diferentes aumentos..... | 71 |
| Figura N° 27: Temperatura de Transición Vítreá del PS (a) en el rango de 0 a 70 KGy y (b) en el rango de 0 a 1300 KGy..... | 74 |

| | |
|---|----|
| Figura N°28: Termograma de calentamiento del PP (a) en el rango de 0 a 70 KGy y (b) en el rango de 0 a 1300 KGy..... | 76 |
| Figura N° 29: Termograma de calentamiento de la mezcla PS/PP sin compatibilizante en el rango de (a) 0 a 70 KGy y (b) en el rango de 0 a 1300 KGy | 78 |
| Figura N° 30: Termograma de calentamiento de la mezcla PS/PP 7.5 % Styrolux (a) en el rango de 0 a 70 KGy y (b) en el rango de 0 a 1300 KGy | 79 |
| Figura N°31: Termograma de enfriamiento del PP (a) en el rango de 0 a 70 KGy y (b) en el rango de 0 a 1300 KGy..... | 81 |

INDICE DE TABLAS

| TABLA | PAGINA |
|--|---------------|
| Tabla N° 1: Perfil de Temperaturas para la extrusión de las muestras..... | 42 |
| Tabla N° 2: Condiciones para el ensayo de Impacto..... | 44 |
| Tabla N° 3: Condiciones para el ensayo de Tracción..... | 45 |
| Tabla N° 4: Tendencias cinéticas del comportamiento mecánico..... | 63 |
| Tabla N° 5: Temperatura de Transición Vítrea de los Homopolímeros y mezclas..... | 73 |
| Tabla N° 6 Temperatura de Fusión Aparente de los Homopolímeros y mezclas..... | 75 |
| Tabla N° 7: Temperatura de Cristalización del PP | 80 |
| Tabla N° 8: Fracción Cristalina del PP puro y de las mezclas..... | 83 |
| Tablas de Datos Experimentales. A1....A3..... | 95 |

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS.

α : alfa.

β : beta.

γ : Rayos gamma.

χ : Rayos x.

Bq: Becquerel.

Ci: Curie.

^{60}Co : Cobalto 60.

Di: Dosis integral.

DSC: Calorímetro Diferencial de Barrido.

AN: Agente Nucleante.

EPDM: Polietileno de Densidad Media.

Erg: Ergios.

He: Helio.

LET: Energía Lineal de Transferencia.

NBR: Caucho Natural.

MEB: Microscopio Electrónico de Barrido.

MEMA: 2N morfolino etil metaenlato.

MeV: Mega electrón Voltios.

MFI: Indice de fluidez.

Mn: peso molecular numérico.

Mw: peso molecular en peso.

P: Potencia.

PB: Polibutadieno

PS: Poliestireno Cristal.

PSAI: Poliestireno de Alto Impacto.

PP: Polipropileno.

PVC: Cloruro de polivinilo.

RES: Resonancia Electrónica de Espin.

SB: Copolímero dibloque Estireno – Butadieno.

SBS: Copolímero tribloque Estireno – Butadieno – Estireno.

Tc: Temperatura de cristalización.

Tg: Temperatura de transición vítrea.

TGA: Análisis Termodegradativo.

Tf: Temperatura de fusión.

GLOSARIO DE TERMINOS

Actividad: La actividad de una sustancia radiactiva es el número de átomos de dicha sustancia que se desintegran por unidad de tiempo.

Copolímero: Es un polímero por adición producido al unir más de un tipo de monómero.

Cristalinidad: Es la cantidad relativa del polímero que forma parte de los cristalitas; también se define como el tamaño relativo de los cristalitas.

Cristalitas: Son las regiones cristalinas microscópicas que se encuentran dentro de un polímero sólido por debajo de la temperatura de fusión cristalina.

Deformación: Es el grado en el cual se deforma un material por unidad de longitud o área en un ensayo de tracción.

Deformación Elástica: Es la deformación del material que desaparece cuando se anula o se retira la carga.

Deformación Plástica: Es la alteración permanente de la longitud del material cuando se aplica una carga y después se retira.

Dosis absorbida: Es la energía media absorbida por unidad de masa de materia a partir de cualquier radiación ionizante. $D = d\epsilon / dm$ (Joules/Kg).

Dosis absorbida por unidad de tiempo: Es el cociente $\Delta D / \Delta t$, donde ΔD es el incremento de dosis absorbida durante el tiempo Δt .

Dosis Integral (Di): Es la sumatoria del rango de dosis de absorción en un intervalo dado.

Elastómeros: Son polímeros que poseen una estructura de cadenas altamente enrolladas y parcialmente ligadas en forma cruzada, permitiendo al polímero tener una deformación elástica excepcional.

Elongación (%) : Es el alargamiento total, expresado en porcentaje de una probeta durante una prueba o ensayo de tracción, generalmente hasta la ruptura.

Energía de Impacto: Es la energía requerida para fracturar una probeta o muestra tipo cuando la carga se aplica repentinamente.

Energía lineal de Transferencia (LET): Es una expresión de la velocidad a la cual la energía se transfiere al material irradiado por unidad de distancia penetrada.

Esfuerzo: Es la carga o fuerza aplicada, dividida entre el área transversal original del material.

Esfuerzo a la fluencia: Es el esfuerzo aplicado a un material que provoca una deformación plástica permanente. Cuando corresponde a un punto bien marcado en la gráfica se denomina punto de fluencia.

Homopolímero: Polímero constituido por unidades idénticas de monómero.

Mega electrón Voltios (MeV): Es la forma de expresar la energía ó calidad de la radiación ionizante.

Pirolisis: Es la descomposición química obtenida por calentamiento sin catalizador.

Polímero: Es una molécula de gran tamaño elaborada por la repetición de pequeñas unidades químicas simples usualmente equivalente o casi equivalente al monómero. La repetición puede ser lineal, de forma parecida a una cadena formada por sus eslabones. La

cadena también puede ser ramificada ó interconectadas formando retículos tridimensionales.

Polímero amorfo: Polímero de cadena larga con baja cristalinidad.

Polímero atáctico: Polímero con los grupos laterales orientados al azar hacia los lados del esqueleto del polímero.

Polímero Isotáctico: Polímero en el que los grupos laterales quedan del mismo lado del esqueleto del polímero.

Polímero Sindiotáctico: Polímero en el que los grupos laterales están en lados alternantes del esqueleto del polímero.

Potencia (P): Es la transferencia de energía por unidad de tiempo.

Rad: Es la cantidad de radiación que deposita 10^{-2} J de energía en un (1) Kg de material absorbente.

Roentgen: Es la cantidad de rayos x ó rayos gamma, tal que la emisión corpuscular asociada para $12,93 \times 10^{-4}$ gr de aire, produce en el aire iones que transportan una unidad electrostática de carga. Equivalentemente, el Roentgen es la cantidad de radiación que deposita una energía de $8,76 \times 10^{-3}$ J en un (1) Kg de aire.

Temperatura de cristalización (Tc): Es la temperatura en la cual se solidifica la región amorfa, promoviendo un ordenamiento espontáneo de la región cristalina dentro del polímero.

Temperatura de degradación: Es la temperatura por encima de la cual se descompone un polímero.

Temperatura de fusión (Tf): Es la temperatura a la cual se presenta la fusión de los cristales y las moléculas individuales se deslizan entre sí, por encima de esta temperatura, el polímero es un líquido viscoso.

Temperatura Onset : Es la temperatura a la cual comienza la cristalización y la fusión.

Temperatura Pico : Es la temperatura aparente de la cristalización y la fusión.

Temperatura de transición vítrea (Tg): Es la temperatura por debajo de la cual el polímero amorfo adopta una estructura vítrea rígida. También se define como la temperatura a la cual un polímero cristalino se hace flexible y moldeable.

Tenacidad de un material: Es la capacidad que posee para absorber energía hasta el punto de ruptura, y se determina midiendo el área que queda bajo la curva Esfuerzo – Deformación. Se expresa en unidades de energía por unidad de volumen.

Valor G (producción de radiación): Es el número de grupos moleculares producidos o consumidos por 100 eV de la energía de radiación absorbida.

Vida Media: La vida media de una sustancia radiactiva es el tiempo que tarda en decaer la mitad de un número dado de núcleos radiactivos.

1. INTRODUCCION

Los polímeros ó “plásticos” son materiales que se emplean en todas las áreas de consumo, como la construcción, transporte, uso doméstico, agricultura entre otros, por lo que han adquirido gran importancia a nivel comercial, industrial y científico.

Debido a la gran versatilidad que presentan las propiedades de los polímeros, durante el transcurso de los últimos años, se ha creado la necesidad de obtener nuevos materiales poliméricos. El proceso de elaboración de un nuevo producto es un proceso costoso y requiere un amplio proceso de investigación con el fin de sintetizarlo para luego someterlo a una caracterización fisico-química, con el propósito de conocer sus propiedades y determinar las condiciones de operación, así como sus aplicaciones, por lo que se han buscado alternativas diferentes para crear un nuevo plástico.

Las mezclas poliméricas ó polimezclas de polímeros conocidos constituyen una alternativa menos costosa para satisfacer esta necesidad. Estas polimezclas se definen como la combinación de dos ó más polímeros químicamente diferentes para obtener un producto con propiedades definidas. Las polimezclas se crean con la finalidad de obtener mejoras considerables en comparación con las propiedades de los homopolímeros que la conforman.

La mayoría de los polímeros son inmiscibles, lo que implica que la unión de los polímeros no es completa a través de la fusión de éstos. Este fenómeno de incompatibilidad se debe a la poca adhesión interfacial en la mezcla, lo que origina fases bien diferenciadas, que se manifiestan en la pérdida de propiedades de la mezcla.

Con la finalidad de mejorar la compatibilidad en las mezclas inmiscibles se agregan compatibilizantes para favorecer la interacción entre las fases de la mezcla, incrementando las propiedades mecánicas y generando una mezcla con las propiedades adecuadas para la aplicación requerida.

Por otra parte, la irradiación sobre los polímeros le produce efectos, que permiten utilizarlos en áreas fundamentales como la medicina, la química, la biología entre otras. Entre estos efectos se encuentran reacciones de entrecruzamiento, ruptura de cadenas, cambios de coloración y la aparición de radicales con alta reactividad.

La irradiación sobre polímeros se ha desarrollado vertiginosamente en los últimos años, debido a que es la única técnica que permite introducir energía dentro de un material provocando reacciones químicas que generan radicales libres en condiciones ambientales. Empleando las condiciones y dosis adecuadas se pueden generar cambios favorables, con lo que se podría disminuir el empleo de aditivos.

El presente trabajo tiene como objetivo analizar el efecto de la irradiación con rayos gamma (γ), provenientes de una fuente de Cobalto 60 (^{60}Co) sobre el comportamiento térmico y mecánico de los polímeros puros y la mezcla PS/PP a la composición de 80/20 sin compatibilizante y empleando Styrolux (7,5%) como compatibilizante.

Para llevar a cabo este trabajo se mezclaron los polímeros con antioxidante en una extrusora, se elaboraron las láminas a partir de las cuales se obtuvieron las probetas por moldeo a compresión, se sometieron estas probetas a diferentes dosis integrales (D_i) de irradiación (10; 25; 50; 60; 70, 400, 800 y 1300 KGy) en presencia de oxígeno y se efectuaron a dichas probetas los ensayos de tracción e impacto.

Las propiedades térmicas de los polímeros puros y de las mezclas se estudiaron mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) y la morfología se analizó a través de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

El análisis de las propiedades mecánicas se complementó con el uso del programa Sigma Plot, mediante el cual se le realizó el ajuste matemático al comportamiento de los valores experimentales a modelos teóricos.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Con la finalidad de crear un producto plástico cuyas propiedades mecánicas y térmicas le permitan su empleo en el área industrial, los investigadores han determinado que una forma económica de obtenerlo es la combinación de polímeros con diferentes propiedades, dando origen a las polimezclas. Siendo una de las más estudiadas las polimezclas de poliestireno (PS) con poliolefinas, debido a que las poliolefinas son resistentes y dúctiles y el poliestireno es rígido.

De estos dos grandes grupos de polímeros (poliestireno/poliolefinas) una de las más estudiadas es la mezcla de un polímero amorfo (PS) y otro semicristalino (PP), dando como resultado una mezcla inmiscible. Esta característica reduce la aplicación industrial de esta polimezcla, por lo que algunos investigadores han tratado de superar esta dificultad a través de la incorporación de copolímeros a la mezcla, destacándose la labor de Hlavatá D y colaboradores (1.996) quienes concluyeron en su trabajo que los copolímeros tribloques (SBS) en las mezclas (PS/PP) conducen a la dispersión de las partículas mejorando las propiedades mecánicas tales como la resistencia al impacto y la elongación a la ruptura.

Continuando esta línea de investigación, Gil N. & Lozano D. (1.998) analizaron el comportamiento de las mezclas PS/PP a diferentes composiciones sin compatibilizante y con diferentes compatibilizantes. Concluyendo que la composición que presentó mejor comportamiento mecánico fue la composición 80/20 de PS/PP, luego compatibilizaron esta mezcla con tres copolímeros tribloques comerciales: Styrolux 684 D, Stereon 840 A y Kraton D4270, obteniendo como resultado que el mayor aporte en las propiedades mecánicas se logró con el uso de Styrolux con una composición de 7,5% en peso.

Motivado a que las diversas fuentes de irradiación producen una variedad de efectos sobre los polímeros, esta técnica se ha convertido en un campo con muchas aplicaciones a nivel industrial y de investigación. Debido principalmente a que las condiciones de operación no son muy costosas, ya que, la irradiación ionizante se lleva a cabo bajo condiciones ambientales de presión y temperatura,

penetrando energía en el material originando reacciones químicas.

En las últimas décadas se ha despertado el interés de los científicos, en cuanto a la aplicación de esta técnica a mezclas ya estudiadas, ejemplo de esto es la investigación realizada por Zamotaev y col. (1.995), los cuales concluyeron que con el incremento en la dosis de irradiación UV sobre la mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) y polipropileno (PP) se mejoraban las propiedades mecánicas.

Debido a esto se plantean las siguientes interrogantes: ¿Qué efectos producen diferentes dosis de irradiación sobre los polímeros puros a estudiar (PS y PP) y la mezcla de estos? ¿Cómo afectan estas dosis las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de los polímeros puros y de las mezclas?. El desarrollo de esta investigación pretende resolver estas interrogantes al analizar el efecto de la irradiación con rayos gamma (γ), provenientes de una fuente de Cobalto 60 (^{60}Co) sobre el comportamiento mecánico, térmico y morfológico de la mezcla PS/PP a la composición 80/20 sin compatibilizante y empleando Styrolux (7,5%) como compatibilizante.

3. OBJETIVOS

El desarrollo del presente trabajo tiene como finalidad alcanzar los siguientes objetivos.

3.1 Objetivo General

Estudiar el efecto de la irradiación con rayos gamma (γ), a diferentes dosis integrales, sobre el comportamiento del poliestireno cristal puro (PS), polipropileno puro (PP) y la mezcla de PS/PP a la composición 80/20 sin compatibilizante y empleando Styrolux a la composición de 7,5 % como compatibilizante.

3.2 Objetivos específicos:

- Estudiar las propiedades mecánicas a través de los ensayos de tracción e impacto de los polímeros puros y la mezcla PS/PP, con y sin compatibilizante sometidos a diferentes dosis de irradiación y compararlas con la muestra sin irradiar.
- Analizar las propiedades térmicas mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) y correlacionarlo con el comportamiento mecánico.
- Estudiar el comportamiento morfológico de los polímeros puros y las mezclas mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y correlacionarlo con las propiedades mecánicas.
- Analizar las tendencias cinéticas a través de las propiedades mecánicas de los polímeros puros y sus mezclas, al estar sometidos a irradiación.

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Los plásticos son productos que presentan una serie de ventajas, entre ellas se pueden mencionar que son fáciles de transportar debido a su bajo peso, son materiales no conductores de electricidad, agradables al tacto, fáciles para colorearlos y metalizarlos, resistentes al agua y agentes químicos, fácil adaptación a otros usos, fáciles de producir en masa, higiénicos y no alérgicos, resistentes a la corrosión, duraderos y seguros, fáciles de manejar, de bajo costo de manufactura y pueden ser reciclados. Todas éstas características hacen a los plásticos competitivos frente a otros materiales. [AVIPLA, (1990)].

La revisión bibliográfica que se presenta a continuación pretende hacer referencia a los antecedentes sobre investigaciones realizadas en polímeros, las cuales constituyen el basamento del presente trabajo, por lo que abarca los siguientes tópicos: Homopolímeros, mezclas poliméricas, irradiación, aplicaciones de esta técnica sobre polímeros, y sus efectos, propiedades mecánicas, morfología en polímeros y propiedades térmicas.

4.1 HOMOPOLÍMEROS

En la presente sección se detallan las características principales de los homopolímeros que conforman la mezcla bajo estudio.

4.1.1. POLIESTIRENO

El poliestireno pertenece a la familia de los polímeros del estireno. Es un polímero lineal, siendo el producto comercial atáctico y por lo tanto amorfo.[Billmeyer (1975)]

El poliestireno es un polímero que ha estado en el mercado durante más de 60 años. Los primeros materiales comerciales de este polímero se desarrollaron justo antes de desencadenarse la Segunda Guerra Mundial, y crearon mucho interés debido a sus excelentes propiedades de aislamiento eléctrico. Los desarrollos en la tecnología de materiales continuaron a lo largo de los años de posguerra, creando una amplia variedad de este material las cuales tienen muchas aplicaciones hoy día. Actualmente el poliestireno es

el cuarto plástico de uso más importante en el mundo, en términos de producción, después del polietileno, PVC y polipropileno. [Hudson (1997)]

El poliestireno presenta las siguientes propiedades: [Billmeyer (1975)]

- Es transparente, fácilmente procesable y coloreable.
- Posee propiedades mecánicas y térmicas razonablemente buenas, pero es ligeramente frágil y reblandece a menos de 100°C.
- Es relativamente inerte químicamente. Es bastante resistente a los álcalis, haluros de ácidos, a los agentes oxidantes. Es fácilmente atacado por una gran variedad de disolventes.
- Al ser expuesto al medio ambiente se vuelve amarillo y se cuartea. Se degrada a temperaturas elevadas.

El poliestireno cristal se emplea principalmente en la fabricación de envases y empaques rígidos, como vasos de gelatina y lácteos. Además se utiliza en la elaboración de estuches transparentes para diferentes usos como cosméticos y joyería. También se emplea en la elaboración de productos desechables como vasos, platos, cubiertos; y en la fabricación de cassettes y diversas aplicaciones decorativas para el hogar.

4.1.2. POLIPROPILENO

El polipropileno comercialmente más importante es el isotáctico, pues es el que presenta el mayor grado de cristalinidad y el empaquetamiento molecular más denso, junto con las propiedades mecánicas más favorables. Tiene la ventaja de poseer una temperatura de reblandecimiento alta (160 – 165 °C) y buenas características mecánicas, siendo además la materia plástica de menor densidad (0.90 g/cc). En su comportamiento mecánico y térmico el polipropileno isotáctico constituye el extremo más resistente de la serie etilénica. El polipropileno puede trabajarse por extrusión, compresión, moldeo por inyección, y las piezas elaboradas se pueden cortar, perforar, moldear al calor y soldar. Este polímero se comercializa en forma de gránulos blancos translúcidos y con apariencia cerosa.

El polipropileno presenta características importantes, como las que se indican a continuación: [Billmeyer (1975) y Hudson (1997)].

- Su alta cristalinidad le proporciona una elevada resistencia a la tracción, rigidez y dureza.
- Los artículos acabados tienen usualmente un brillo nuevo y una alta resistencia al deterioro.
- El elevado punto de fusión del polipropileno permite que las piezas bien moldeadas sean esterilizables y el polímero conserva una alta resistencia a la tracción a temperaturas elevadas.
- Posee excelentes propiedades eléctricas.
- Es resistente a la humedad.
- Inerte químicamente: a temperatura ambiente no es atacado por ningún disolvente
- Representa una materia prima de bajo costo con una excelente relación costo/rendimiento.
- Facilidad de proceso y posee propiedades inherentes deseables.

El polipropileno tiene muchas aplicaciones, entre ellas se encuentran la elaboración de películas utilizadas para empaquetar alimentos y productos secos, rafia para la confección de costales y para uso industrial. Elaboración de ventiladores, conectores, cajas para acumuladores y partes interiores, en la industria automotriz y en la fabricación de recipientes para alimentos, jeringas y en algunos aparatos electrodomésticos.

4.2 MEZCLAS POLIMÉRICAS.

Las mezclas poliméricas ó polimezclas se definen como la combinación de dos ó más polímeros químicamente diferentes para obtener un producto con propiedades definidas [Angulo J. (1994)]. Estas podrían ser capaces de proporcionar una mejora considerable en comparación con las propiedades de los homopolímeros puros que forman la mezcla.

Las polimezclas se pueden clasificar en dos grandes grupos: las mezclas químicas y las mezclas físicas. Las mezclas químicas son aquellas en las cuales los homopolímeros se unen mediante enlaces primarios (iónicos o covalentes) formados como consecuencia de una reacción química, y las mezclas físicas se definen como aquellas en las que los polímeros estructuralmente diferentes se adhieren a través de la acción de fuerzas de enlaces secundarios, es decir, de enlaces no covalentes.

Por lo general, las polimezclas son más rentables económicamente, ya que en la mezcla de polímeros se pueden combinar polímeros de diferentes costos obteniéndose una reducción significativa del precio al consumidor [Albano C. (1994)], y es, además, más económico el uso de polimezclas para requerimientos específicos o aplicaciones, que diseñar un nuevo material [Robeson (1984)].

La mezcla resultante de los polímeros no es homogénea, por lo que se evidencian las dos fases a nivel morfológico. Existen tres posibilidades en cuanto a su continuidad: ambas fases continuas, una fase continua y otra discontinua, y ambas fases discontinuas [Jasso y Laguna, (1994)].

Las propiedades de las polimezclas están relacionadas a las propiedades de los polímeros que la componen, a la compatibilidad e interacción de la fase sólida, a la dispersión de las fases minoritarias y al proceso de enfriamiento. Además, dependen a su vez, de los componentes que la conforman, si son todos o no cristalinos y de la temperatura de fusión y cristalización de los que sí lo son. Todos estos factores influyen directamente sobre la morfología y las propiedades mecánicas y térmicas del producto acabado. [Albano, C (1994)].

Las polimezclas ó mezclas poliméricas se clasifican en miscibles e inmiscibles. Las polimezclas miscibles se caracterizan por la formación de una sola fase y son estables termodinámicamente, mientras que en las polimezclas inmiscibles se forman dos fases y son inestables termodinámicamente. La polimezcla en estudio pertenece al grupo de

polimezclas inmiscibles formada por la combinación de un polímero semicristalino, el polipropileno (PP) y otro amorfo, el poliestireno cristal (PS). En estas mezclas pueden mejorar sus propiedades, aumentando la adhesión interfacial.

Navrátilová y Fortelny (1.996) en sus estudios sobre mezclas de PS/PP observaron que a medida que aumentaba la concentración de PS, las partículas dispersas sufrían deformación y elongación formándose finalmente filamentos de PS en la matriz de PP y en las mezclas con más de 50 % de PS estos filamentos se integraban en forma de una fase continua. También observaron que al agregarle un compatibilizante la fase en menor concentración se dispersaba mejor (en forma de gotas) y la región interfacial se reducía considerablemente.

Estudios realizados por Hlavata y Folt. (1996) sobre los copolímeros tribloque (SBS) y dibloque (SB), indican que estos modifican las propiedades mecánicas y la morfología en las mezclas (PS/PP) y (PSAI/PP). Por otra parte, concluyeron que en ambas mezclas, estos copolímeros promueven la dispersión de las partículas, además determinaron que la resistencia al impacto y la elongación a la ruptura mejoraban en mayor proporción con la adición del copolímero tribloque en comparación con la adición del copolímero dibloque, de lo cual infirieron que la influencia del copolímero tribloque (SBS) era más pronunciada que el efecto del copolímero dibloque (SBS).

Shibryaeva y col. (1999), estudiaron la oxidación térmica de mezclas de polipropileno y copolímero etileno-propileno, concluyendo de las observaciones que en la mezcla se forma una capa de interfase de transición con composición variable. Determinaron que la autooxidación de la mezcla comienza con la oxidación del copolímero en la capa de interfase de transición. Además infirieron que los efectos de estabilización dependen de la composición química y la estructura de la capa de interfase y los componentes de la mezcla.

Por último, en la Escuela de Ingeniería Química de la U.C.V., el grupo de polímeros realizó investigaciones relacionadas a esta mezcla de polímeros (PS/PP) con diferentes compatibilizantes (Gil., N y Lozano D (1.998), Horie E. Y Soto B (1.999), Estrella I y

Recio J (1.999), Briceño R y Perdomo E (2.000), Brito G y Cobo W (2.000), Aponte V y Urbina L (2.000))

4.3 ASPECTOS GENERALES SOBRE LA IRRADIACIÓN.

Henry Becquerel en 1.896 observó que unas placas fotográficas que estaban cubiertas para evitar la luz fueron veladas por cristales de sulfato de potasio de uranilo, luego de haber realizado una serie de experimentos concluyó que esta irradiación emitida por los cristales era de un nuevo tipo, la cual no requería estimulación externa y que era tan penetrante que podía velar placas fotográficas protegidas e ionizar gases. A este proceso de emisión espontánea de irradiación por uranio se le denomina radiactividad.

La radiactividad es el resultado del decaimiento, o desintegración, de núcleos inestables. Hay tres tipos de irradiación que pueden ser emitidas por una sustancia radiactiva: decaimiento alfa (α), en el cual las partículas emitidas son núcleos de Helio (He), decaimiento beta (β), donde las partículas emitidas son electrones y decaimiento gamma (γ), cuyos rayos emitidos son fotones de alta energía. Estos tres tipos de irradiación tienen potencias de penetración diferentes. [Serway, 1996]. Las partículas alfa (α) son radiaciones de poco poder penetrante, basta una fracción de milímetro de cualquier material para absorberlas completamente como por ejemplo una hoja de papel, mientras que las partículas (β) pueden ser totalmente absorbidas por pantallas construidas de elementos de bajo número atómico (plexiglás, aluminio) y con los rayos X o gamma (γ) las características de la pantalla a utilizar dependerán fundamentalmente de la energía y la actividad de la fuente. A fin de reducir la superposición de protecciones, se deben utilizar pantallas construidas por materiales de número atómico elevado (plomo).

Aquellos núcleos que contienen mayor ó menor número de neutrones de los que existen en la naturaleza para dicho núcleo, son denominados radioisótopo ó isótopo radiactivo. Estos núcleos son inestables por lo que presentan “decaimiento radiactivo”, que consiste en la pérdida de energía, según distintos procesos, los cuales incluyen diferentes radiaciones,

además de la irradiación gamma; constituyendo el tipo de irradiación emitida y la velocidad del decaimiento sus características principales.

Los rayos gamma se originan por la excitación del núcleo atómico de los radioisótopos. Ellos presentan propiedades que los hacen interesantes, entre éstas se tienen: alta energía (en el intervalo de 1 MeV a 1 GeV) con relación a la energía de la luz visible (alrededor de 1 eV), su propagación en línea recta evita que sean desviadas por campos eléctricos ó magnéticos, estos rayos ionizan los gases, excitan irradiación fluorescente en ciertos compuestos químicos, sensibilizan las emulsiones fotográficas, dañan los tejidos vivos y no son detectadas por los sentidos.

4.4 APLICACIONES DE LA IRRADIACION SOBRE POLÍMEROS.

A lo largo de la historia se fue incrementando el interés por las aplicaciones de las radiaciones ionizantes sobre polímeros, ejemplo de ello fueron las cintas de polietileno irradiadas que aparecieron en 1.954 y el Bromuro de etilo que produjo Dow Chemical con radiaciones en 1.963. [Del Mastro, N. (1.985)].

Las principales aplicaciones de la irradiación sobre polímeros a nivel comercial son las siguientes:

- Esterilización de productos médicos y farmacéuticos.
- Producción de polímeros entrecruzados.
- Producción de tuberías y láminas termoencogibles.
- Conservación de obras históricas.
- Procesamiento de alimentos: inhibición de crecimiento de raíces, descontaminación de granos.
- Síntesis de productos químicos.
- Tratamiento de aguas residuales.
- Vulcanización.

Los productos médicos y farmacéuticos que se emplean en la actualidad están hechos de polímeros de bajo costo, los cuales se ven afectados sí son sometidos a altas temperaturas, por lo que no es aconsejable esterilizarlos por calor. Mientras que la esterilización por irradiación permite una penetración uniforme en el producto, mayor control y no produce residuos tóxicos.

La irradiación de materiales también se realiza mediante aceleradores de electrones. Estos electrones cargados de energía penetran el material y le transfieren su energía.

Entre los equipos empleados para esterilizar los productos farmacéuticos y médicos, se encuentran los aceleradores de electrones y las fuentes de Cobalto 60 (^{60}Co).

4.5 EFECTO DE LA IRRADIACION SOBRE POLÍMEROS Y CORRELACIONES MATEMÁTICAS.

La irradiación produce modificación en los polímeros, estos efectos son ocasionados por reacciones que generan entrecruzamiento, el cual aumenta el peso molecular y mejora las propiedades del material, incrementa el rango de temperatura de utilización, disminuye la solubilidad a solventes y aumenta la resistencia a la intemperie y a la oxidación. Otro efecto importante de la irradiación sobre polímeros es que ésta produce ruptura de cadena principal (degradación), formación de dobles enlaces e injertos. La irradiación ionizante posee suficiente energía para desprender los electrones de valencia de las moléculas del material absorbente, seguidamente se recombinan los electrones e iones, los cuales permiten la formación de moléculas excitadas que pueden inducir la ruptura de enlaces, que llevan a la formación de radicales libres. [Del Mastro, N. (1.985)]

En los polímeros 1,1- disustituidos, como el poliisobutileno, el polimetacrilato de metilo y sus derivados, y en los polímeros que contienen halógenos, como el policloruro de vinilideno y el policloruro de vinilo, la degradación por escisión de cadena es el principal efecto de la irradiación sobre ellos.

En presencia de oxígeno, el efecto de la irradiación depende de la velocidad de dosis, porque éste reacciona rápidamente, en primer lugar con los radicales carbono, formando

radicales peróxidos, impidiendo el entrecruzamiento. Los polímeros que sufren entrecruzamiento en la irradiación muestran ruptura de cadena. El dióxido y monóxido de carbono, agua, hidropéroxido (C-O-OH), alcoholes, cetonas y ácidos carboxílicos son productos de oxidación. Con una velocidad de dosis alta, se agota el oxígeno, por lo que los radicales formados reaccionan en condiciones prácticamente inertes. Con una velocidad de dosis baja, la concentración de oxígeno es lo suficientemente alta como para reaccionar con los radicales libres. A una determinada velocidad de dosis, la absorción de oxígeno es constante, para diferentes presiones. [Del Mastro, N. (1.985)]

Es importante indicar que el polipropileno sí se irradia en vacío origina reacciones de entrecruzamiento, si por el contrario, el proceso de irradiación se lleva a cabo en presencia de oxígeno, ocurre una rápida degradación. [Del Mastro, N. (1.985)]. Así mismo, el polietileno se puede transformar en un material insoluble y en un polímero entrecruzado cuando es sometido a irradiación. Durante la degradación del poliestireno los radicales activos se producen casi exclusivamente al final de la cadena. Cuando ocurre el rompimiento al final de la cadena, el más pequeño de los dos radicales se difunde lejos de ella, saliendo su pareja a despropagarse, mientras que cuando una cadena interna o un enlace débil se rompe, los radicales se desactivan inmediatamente. Las reacciones de recombinación pueden ocurrir mediante procesos de primer y segundo orden, sin embargo domina el proceso de primer orden.

Ge D. y Malia T (1.971) en sus estudios sobre polietileno irradiado concluyeron, que ésta conduce a un entrecruzamiento molecular y un ordenamiento en la fase sólida. Una reacción de entrecruzamiento predominaba cuando el polietileno era irradiado bajo vacío, mientras que la degradación oxidativa prevalece en el aire, y sus cinéticas dependen de la difusión del oxígeno atmosférico.

Bernas A Chambaadet.(1975), relacionaron estudios sobre diferentes polímeros irradiados y concluyeron que a temperatura ambiente la generación de radicales libres producidos por el bombardeo de haz de iones se lleva a cabo por pirólisis.

A continuación se presentan algunos estudios en los cuales los homopolímeros en estudio se sometieron a irradiación. En el área de radiación del Polipropileno se tienen las siguientes investigaciones:

Zahrah, A y col. (1989)] demostraron que el polipropileno continuaba presentando degradación post-irradiación, la cual es además oxidativa en forma natural, indicando que los radicales residuales continuaban reaccionando con el oxígeno en la atmósfera. Las muestras de polipropileno (PP) con alto peso molecular fueron más estables frente a la irradiación debido a que su cristalinidad es más baja comparada con muestras de más bajo peso molecular. También observaron que la concentración de radicales peróxidos, los cuales causan la degradación del PP, fue más baja en el PP de menor cristalinidad. Encontraron que la degradación del PP de alto peso molecular con cristalinidad más baja fue menor que en el PP de bajo peso molecular, la formación de radicales peroxi también fue más pequeña. Concluyeron que el control de la cristalinidad del PP juega un papel importante en el mejoramiento de la estabilidad ante la irradiación. También concluyeron que el PP con agente nucleante (AN) era más estable ante la irradiación que el PP sin AN. Sin embargo, de los estudios sobre elongación a la ruptura, encontraron que la estabilidad ante la irradiación del PP con AN era mucho más baja que el PP sin AN. En todas las temperaturas estudiadas el PP con AN tenía una cristalinidad mucho más alta que el PP sin AN.

Masahiko Imai (1.989), llevó a cabo investigaciones basadas en los efectos de la irradiación con rayos gamma obtenidos de una fuente de ^{60}Co , sobre el PP con dosis en un rango de 0 a 20 MRad en el vacío a 10^{-4} torr, en el aire y almacenados inmediatamente después de la irradiación. También realizó, tratamientos térmicos de recocidos a algunas probetas. El autor determinó mecanismos de degradación, utilizando espectroscopía de infrarrojo, propiedades mecánicas y porcentaje de fracción en gel, concluyendo que las condiciones de vacío disminuían la tasa de oxidación y por otra parte los tratamientos térmicos mejoraban la estabilidad del PP frente a la irradiación

Kushal S y Praveen K (1.995), analizaron la influencia de la irradiación gamma sobre las propiedades estructurales y mecánicas de fibras de polipropileno, estas muestras fueron irradiadas con rayos gamma (γ) provenientes de una fuente de cobalto 60 (^{60}Co), a una razón de dosis de 0.12 MRad/h, por rangos de períodos de 5 a 200 horas a temperatura ambiente. Concluyeron que a pesar de que bajo irradiación las propiedades mecánicas del filamento del polipropileno se deterioraban, la densidad no disminuía sino que mostraba un aumento poco significativo. El calor de fusión aumentaba con la dosis de irradiación, aunque el punto de ablandamiento decaía. Sobre los estudios térmicos, demostraron que las exotermas de cristalización indicaban la división molecular y posible entrecruzamiento.

Con respecto a la irradiación del Poliestireno, se tienen trabajos realizados por Jellinek (1.948) realizó estudios sobre poliestireno irradiado concluyendo que la velocidad de evolución de los productos volátiles y cambios en el peso molecular en los residuos de poliestireno se debían al rompimiento en un número de puntos débiles distribuidos aleatoriamente a lo largo de las cadenas de poliestireno.

Chipara M. I y col (1.992), estudiaron la degradación térmica del poliestireno, concluyeron de sus investigaciones que durante la degradación térmica del poliestireno se generaban radicales fenilos. Esta hipótesis se confirmó a través de la gran estabilidad de los radicales a temperatura ambiente y también mediante la posición y estructura de la línea de resonancia. La información experimental obtenida en un ESR sobre la degradación térmica del poliestireno sugiere tres estados de degradación. El estado inicial dominado por cinética de primer orden, el estado intermedio puede ser descrito por una cinética compleja de primer y segundo orden (auto catalítico así como dependencia de la concentración de radicales libres sobre el tiempo de degradación) y el estado final puede ser caracterizado por una concentración cuasiestacionaria de radicales libres. Los parámetros de la línea de resonancia (ancho de la línea, factor de forma de la línea) sugieren un fuerte intercambio de interacciones entre los radicales libres a largo tiempo de degradación y/o altas temperaturas de degradación.

Sobre la mezcla en estudio PS/PP, no se encontraron estudios realizados, sin embargo, se encontraron investigaciones sobre otras mezclas que podrían contribuir al desarrollo del presente trabajo. A continuación, se presentan estas investigaciones.

Stephen H y col (1.995) realizaron una investigación sobre mezclas que contenían 3% de polibutadieno (PB) de bajo peso molecular en una matriz de poliestireno (PS) preparadas mediante una técnica de precipitación la cual produjo polos esféricos microscópicos de PB. Las muestras hechas a base de esta mezcla fueron irradiadas con electrones de alta energía en aire a velocidades de dosis de 0 a 70 MRads. Las muestras que previamente mostraban altos niveles de dureza cercanos a los de poliestireno de alto impacto (PSAI) todas perdieron esta dureza cuando se irradiaban por encima de 10 MRads. Las muestras de PS puro irradiados sobre el rango de dosis de 0 a 45 MRads mostraron una dependencia no apreciable sobre el comportamiento mecánico del nivel de dosis. Los estudios del peso molecular del polibutadieno demostraron solamente un ligero aumento del peso molecular en el rango de dosis estudiado, por lo tanto, la reducción de la movilidad del PB en las mezclas no fue razón de la drástica caída de la dureza con la dosis de radiación. Concluyeron que la escisión inducida por la radiación del PS cerca de la superficie de la mezcla resultó en una significativa reducción local en el peso molecular. Esta capa degradada induce a un prematuro deterioro aleatorio y por lo tanto un bajo nivel de dureza. Demostraron que la ausencia de oxígeno durante el proceso de irradiación ó la remoción de la superficie de la capa donde ocurrió la escisión vía abrasión mecánica resulta en la recuperación de la dureza. Estos autores irradiaron en aire PS y PB a 10 MRads, llamándolos PSr y PBr respectivamente y se mezclaron con su contraparte sin irradiar en un intento de aislar el componente que causa la disminución de la dureza. Prepararon dos mezclas, una conteniendo 3% PBr en PS sin irradiar y otra conteniendo PB sin irradiar en PSr. La mezcla PB/PSr presentó aproximadamente la misma fractura que la muestra sin irradiar y mostró un aumento significativo en la tensión.

Zamotaev y col. (1.995) en su investigación sobre la mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) y polipropileno (PP) concluyeron que con el incremento en la dosis de irradiación (UV) se mejoraban las propiedades mecánicas como la elongación a la ruptura y resistencia a la ruptura; y se originaban además, cambios importantes en la morfología, por lo que se puede concluir que la irradiación produce cambios significativos sobre las polimezclas.

Gawish, S. M y col (1.995), realizaron un estudio de la irradiación gamma e injerto de 2N morfolino etil metaenlato (MEMA) sobre estructuras de polipropileno. Ellos determinaron que la irradiación induce el injerto de la MEMA en soluciones acuosas de estructuras de polipropileno. La irradiación la llevaron a cabo sobre una velocidad de dosis de 0.5, 0.75 y 1MRad en la presencia de aire (razón de dosis 0.55 MRad/h) en una fuente de rayos gamma (⁶⁰Co). Algunos de los factores más importantes que afectan la producción de injerto son la concentración de monómero, dosis de irradiación, temperatura de reacción y el tiempo. Encontraron que la producción de injerto aumentaba con el aumento de la concentración de monómero, temperatura y la dosis de irradiación. Los estudios cinéticos demostraron que la dependencia de la velocidad de injerto sobre la concentración del monómero es del orden 1:1. El injerto de las fibras de PP mostraron un aumento en la humedad con el incremento de la producción de injerto. También observaron que la coloración con ácido incrementó significativamente debido al injerto con MEMA.

Gallo R y col. (1.997), estudiaron el tiempo de inducción y posterior degradación de películas de polipropileno (PP) expuestas al aire libre a través de un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). Concluyeron que la relación entre la entalpía y la temperatura no es lineal, este comportamiento se lo atribuyeron a la organización del sistema de una matriz predominante de PP y la presencia de fragmentos oxigenados. Después de 800 h de exposición observaron que predominaba el fenómeno de oxidación y que probablemente el proceso oxidativo estaba precedido por cambios morfológicos en el sistema favoreciendo el incremento del oxígeno disuelto en el polímero, para que se alcance el valor requerido para iniciar la formación del ciclo de hidroperóxido.

Fumio Y y col (1.998) en sus estudios sobre polipropileno irradiado (PP), concluyeron que la adición de un compatibilizante a base de estireno hidrogenado (10% mol)/ caucho butadieno (CPB-2) y etileno / caucho propileno injertado con anhídrido maleico, retardaba considerablemente la degradación del polipropileno durante y después de la irradiación. Las muestras fueron irradiadas con rayos gamma (γ) usando una dosis de irradiación de 10 kGy/h. Por otra parte, observaron que este compatibilizante disminuía la cristalinidad, con lo que retardaba la cristalización.

Chipara M. I y col (1.998), estudiaron la modificación de la elongación a la ruptura para cauchos NBR-EPDM (caucho natural – polietileno de densidad media) sometidos a irradiación gamma a varios rangos de dosis integral de 10 a 200 KGy a diferentes velocidades de dosis (0,14; 0,47; 1;3 y 4,7 KGy/h) y concluyeron que la modificación de la elongación a la ruptura para las muestras de NBR-EPDM, bajo irradiación gamma en aire, a temperatura ambiente, son consistentes con un proceso dominante de escisión de cadena. El análisis matemático que realizaron sugiere un simple decaimiento monomolecular de la elongación a la ruptura.

Schnabel y col. (1999), estudiaron la degradación térmica de poliestireno (PS), poli(1,4-butadieno) copolímeros de estireno y 1,4-butadieno irradiados a una dosis integral de 2,4 kGy/h en presencia de aire y argón con rayos gamma provenientes de una fuente de ^{60}Co ., luego se sometieron a un análisis termodegradativo (TGA), en la presencia y ausencia de oxígeno O_2 . Concluyeron que en el caso de los polímeros que contenían butadieno (BD) la irradiación causó una disminución en la temperatura de cristalización. El mejoramiento de la estabilidad térmica del poliestireno lo atribuyeron a las insaturaciones generadas por la irradiación actuando como un retardante de despolimerización y/o agente en el entrecruzamiento térmico.

La producción así como la evolución de los radicales en los polímeros irradiados es un proceso complejo que implica tanto modificaciones físicas como químicas. La complejidad

de estas alteraciones dificulta el modelado de los procesos de generación de los radicales, así como la representación de la cinética de estos en el tiempo. El proceso es altamente complejo si en el sistema se cuenta con la presencia de antioxidantes, estabilizantes, rellenos o cargas; lo que podría conducir a la aparición de procesos no lineales: sinergismo y antagonismo. A pesar de la complejidad de los procesos descritos anteriormente para casos particulares, modelos relativamente simples conducen a resultados aceptables.

En los últimos años este campo de estudio ha sido del interés de un grupo de investigadores que han orientado sus trabajos hacia las correlaciones matemáticas del comportamiento mecánico de polímeros irradiados. Chipara y col. (1.999) realizaron un estudio sobre la degradación inducida por la radiación gamma en la mezcla NBR-EPDM. Ellos determinan que en general cuando se tienen macromoléculas irradiadas (polímeros, compuestos) se considera que la energía total depositada en la muestra por parte de la irradiación incidente es la responsable de las modificaciones inducidas en el material. Como consecuencia, la evolución de las propiedades físico-químicas de estos sistemas va a estar controlada por la dosis integral de irradiación (D_i) y no depende de la velocidad de irradiación (D_r). Si el criterio de degradación viene representado por la modificación de una propiedad física P , entonces en esta aproximación la ley de modificación de la propiedad puede estar representada como $P = \alpha P_0 * g(D_i)$, siendo P_0 el valor de la propiedad sin irradiar, α un factor de ajuste y g una función de la dosis integral. Según Chipara y colaboradores (1.997), puede observarse un comportamiento diferente entre estos polímeros, como degradación y entrecruzamiento durante la irradiación que puede representarse por medio de los siguientes procesos:

- (A) Proceso de primer orden (unimolecular) que es equivalente a una dependencia exponencial ó lineal de la propiedad (Y) en (D_i)

$$Y = P_0 \exp(-KD_i) = \alpha Y_0 \exp(-KD_i) \quad \text{ó} \quad Y = Y_0 + \beta KD_i \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde Y_0 es la propiedad de la muestra sin irradiar, α y β un factor pre-exponencial y K la constante de la proporción asociada al decaimiento unimolecular de la propiedad. La desviación de α y β desde la unidad es una medida de la contribución no lineal al proceso de degradación.

Debido a la composición química de las muestras, la dependencia de Y sobre D_i puede ser descrita como una superposición de dos procesos:

$$Y = Y_{01} \exp(-K_1 D_i) + Y_{02} \exp(-K_2 D_i) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde K_1 , K_2 representan las constantes de la proporción, $\alpha_1 \alpha_2$ son los factores preexponenciales, $P_{01} = \alpha_1 Y_{01}$ y $P_{02} = \alpha_2 Y_{02}$. Esta expresión (2) también puede describir degradación inhomogénea.

(B) Un proceso de segundo orden (bimolecular) dependencia de la propiedad sobre la dosis integral

$$Y = Y_0 + A D_i^2 \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde A es una constante para una velocidad de dosis dada.

Se debe considerar la posibilidad de dos procesos de degradación compitiendo:

$$Y = Y_0 + A_1 D_i^2 + A_2 D_i^2 \quad \text{o} \quad Y = Y_0 + A_1 D_i^2 + A_2 D_i^3 \quad (\text{Ec.4})$$

Estas expresiones relativamente simples son capaces del describir o indicar el tipo de proceso que tiene lugar cuando el material es sometido a efectos de la irradiación.

4.6 PROPIEDADES MECÁNICAS

Los materiales se seleccionan para diversas aplicaciones y componentes adecuando las propiedades del material a las condiciones de funcionamiento necesarias requeridas por el producto.

Las polimezclas son sometidas a ensayos de impacto y tracción ya que dichos ensayos proporcionan información de flexibilidad, resistencia, tenacidad y rigidez de la polimezcla,

que son las propiedades que se estudian con mayor énfasis para determinar sus aplicaciones y usos industriales.

4.6.1 ENSAYO DE IMPACTO

Para poder seleccionar un material que resista un choque o golpe intenso y repentino, debe medirse su resistencia a la ruptura mediante una prueba de impacto.

Este ensayo consiste en comunicarle a una probeta del material a estudiar una importante cantidad de energía mecánica en forma puntual e instantánea, con el fin de provocar su fractura, determinándose la energía necesaria para ello. [Collar E. (1996)]. Se han diseñado muchos procedimientos de ensayo, como por ejemplo los ensayos Charpy e Izod.

La energía absorbida y la temperatura de transición son muy sensibles a las condiciones de carga. Una mayor rapidez de aplicación de la energía de impacto a la muestra, reducirá la energía absorbida e incrementará la temperatura de transición. La configuración de la entalladura puede afectar el comportamiento, una grieta superficial permite absorber menor energía que una muesca en forma de V.

El efecto de la entalladura es concentrar esfuerzos en su raíz e introducir patrones de esfuerzos triaxiales que restrinjan el flujo plástico y aumente el límite elástico del material. Cuando se produce una hendidura en la raíz de la entalladura, el esfuerzo se intensifica enormemente y la hendidura progresa con rapidez, a través de la sección transversal. Sin la entalladura, las muestras de muchos materiales sencillamente se doblarían, sin tener fractura, y no podría detectarse su capacidad total para absorber energía. La respuesta de los materiales a la presencia de cambios abruptos en su sección transversal, es muy variada. La prueba de impacto con probetas entalladas constituye una forma apropiada de estudiar esta respuesta, que se conoce como sensibilidad de entalladura de los materiales. [Keyser, (1972)].

4.6.2. ENSAYO DE TRACCIÓN

La prueba de tracción es uno de los medios más útiles que se emplean para determinar las propiedades mecánicas importantes de materiales de ingeniería.

Una de las experiencias mecánicas que suministra más información para cualquier tipo de material es la determinación de la curva esfuerzo- deformación. Esta curva se realiza generalmente por medida continua de la fuerza que se desarrolla mientras que la muestra es alargada a velocidad de extensión constante.

La curva generalizada esfuerzo – deformación para plásticos, se muestra en la figura N° 1 , y sirve para definir magnitudes útiles, tales como: Módulo ó rigidez, tensión límite, resistencia y alargamiento en la ruptura.

Cuando se aplica una fuerza a una probeta, los enlaces entre los átomos se estiran y el material se alarga. Cuando se retira la fuerza, los enlaces regresan a su longitud original y la probeta vuelve a su tamaño original. La deformación del material en esta porción elástica de la curva esfuerzo - deformación no es permanente. Cuando se incrementa el esfuerzo, las dislocaciones empiezan a producirse, ocurre el deslizamiento y el material empieza a deformarse plásticamente. A diferencia de la deformación elástica, la deformación ocasionada por el deslizamiento es permanente.

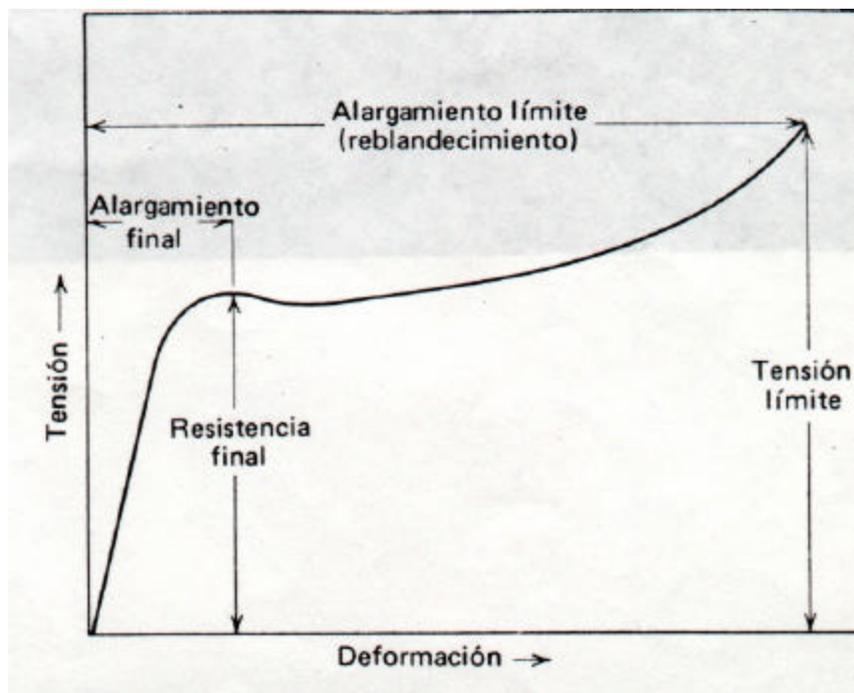


Figura N° 1: Curva Generalizada de Esfuerzo – Deformación para plásticos.[Billmeyer,F (1975)]

Al fabricar piezas ó componentes mediante cierto proceso de deformación, el esfuerzo aplicado debe exceder el punto de fluencia para producir un cambio permanente en la forma del material.

La resistencia a la tracción es el esfuerzo resultante de la mayor fuerza aplicada, y por ello es el esfuerzo máximo que ocurre en la curva esfuerzo – deformación. Es la capacidad que presentan los plásticos a oponerse a un estiramiento. La fuerza nominal al esfuerzo, está definida por la fuerza de tensión por unidad de área.

El esfuerzo de fluencia determina sí el material se deformará ó no, y por ello es importante. El módulo de elasticidad (ó módulo de Young) es la pendiente de la curva Esfuerzo - deformación en la región elástica. Esta relación está regida por la Ley de Hooke.

El módulo está estrechamente relacionado con las fuerzas que unen los átomos en el material. Una pendiente muy acentuada en la gráfica de las fuerzas y el espaciamiento

interatómico en la zona de equilibrio indica que se requieren grandes fuerzas para separar los átomos y producir la deformación elástica del material, lo que implica que éste tiene un alto módulo de elasticidad.

El módulo de elasticidad recibe también el nombre de rigidez del material. Este módulo en tensión se conoce como módulo de Young, y es la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación a esfuerzos inferiores al límite proporcional:

$$S = Ee$$

Ec. 5

En donde S es el esfuerzo, e la deformación y E el módulo de elasticidad. E se encuentra midiendo la pendiente de la porción recta de la curva de esfuerzo-deformación:

$$E = (S_1 - S_2) / (e_1 - e_2)$$

Ec. 6

Si la curva del esfuerzo en función de la deformación pasa por 0,0, en el origen y si su porción inicial es una línea perfectamente recta, entonces se puede determinar el módulo de elasticidad a partir de cualquier esfuerzo inferior al límite proporcional, y la deformación correspondiente, dividiendo sencillamente el esfuerzo entre la deformación.

El módulo de Young es una medida de la rigidez del material. Un material rígido con un módulo de elasticidad alto, mantiene su tamaño y forma al ser sometido a una carga elástica.

Las propiedades mecánicas de una polimezcla, resistencia a la tracción, deformación, módulo elástico y el tipo de fractura dúctil ó frágil, están estrechamente relacionadas con el grado de interacción existente entre los componentes de éstas. A medida que disminuya la magnitud de interacciones entre los componentes de la mezcla, irán disminuyendo las propiedades. [Acosta. J, (1985)].

4.7 MORFOLOGÍA EN POLÍMEROS.

La morfología de las mezclas poliméricas consiste en la descripción de la estructura espacial de los componentes que la conforman. En general, en las polimezclas se pueden distinguir tres tipos de morfología: la dispersa, la de fases continuas y la estratificada.

Otra aplicación de la morfología consiste en la determinación de la compatibilidad entre los polímeros y aditivos que conforman la mezcla, manifestándose por el espesor de la región interfacial y la disminución del tamaño de las partículas. Este arreglo es reconocido utilizando la técnica de microscopía electrónica.

La morfología que presenta una mezcla está influenciada por la termodinámica del sistema, las propiedades reológicas de los componentes, la composición de la mezcla, las condiciones de mezclado y la tensión interfacial del sistema. En el caso de mezclas inmiscibles, la morfología más común es aquella donde uno de los componentes forma una matriz continua, generalmente constituida por el componente en mayor proporción y dentro de la cual se encuentra disperso el otro componente, pudiendo presentarse este último como partículas en forma esférica o fibrilar. El microscopio electrónico se ha convertido, a lo largo de las últimas décadas en la herramienta estándar para caracterizar los rasgos a nivel micro estructural de los materiales.

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es útil para realizar reconocimientos muy convenientes de estructuras de grano. La profundidad del campo del MEB permite que esta superficie irregular pueda ser sometida a inspección. Además la superficie irregular de la fractura puede revelar información acerca del mecanismo de fractura, constituyendo una característica adicional del MEB, el permitir monitorear variaciones químicas a escala microestructural. [Schackelford (1992)].

Con el microscopio electrónico de barrido (MEB) se puede observar la distribución la fase dispersa en la matriz de la mezcla polimérica, el tamaño de las partículas y la adhesión entre las fases, todas estas características son muy importantes, para analizar las

propiedades mecánicas; es por ello que se hace uso de este instrumento para observar la conformación de los componentes de la polimezcla en estudio.

4.8 PROPIEDADES TÉRMICAS.

Un parámetro muy importante que se debe tomar en cuenta para establecer criterios de miscibilidad de polímeros, es el estudio de las propiedades térmicas de la mezcla. Este estudio se realiza mediante métodos de análisis térmicos cuya operación se basa en los cambios de propiedades que sufre una muestra al variar la temperatura.

El polímero se degrada térmicamente a altas temperaturas, debido a que se destruyen los enlaces covalentes entre los átomos en la cadena. Esta temperatura de degradación, limita la utilidad del polímero y representa la temperatura superior a la cual el polímero puede ser conformado en una forma útil. [Askeland D. (1987)].

Los polímeros sufren cambios en función de la temperatura. Estos cambios dependen de la historia térmica del polímero. Cuando se estudia una mezcla polimérica, la historia térmica es muy importante cuando la temperatura a la cual se lleva a cabo el estudio es muy cercana a la temperatura de transición vítrea de los componentes de la mezcla.

Existen cambios químicos, y entre ellos se encuentra el proceso de termoxidación y reacciones de entrecruzamiento ó polimerización, iniciados por diferentes agentes físicos ó químicos.

Para caracterizar el comportamiento térmico de los polímeros, tan importante en los procesos de elaboración y en el uso posterior del material se emplean varios métodos, entre ellos el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).

La determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg) de una mezcla como criterio de su miscibilidad radica en que, al mismo tiempo puede utilizarse como determinación cuantitativa de la composición del sistema.

Sí el material en estudio presenta estructura semicristalino, se puede obtener por encima de los valores de transición vítrea un pico endotérmico ó exotérmico según se esté calentando o enfriando la muestra. Cuando el material es amorfo en un calentamiento se puede observar únicamente la transición vítrea del polímero.

En el Calorímetro Diferencial de Barrido se determinan propiedades térmicas de los polímeros, como lo son el grado de cristalinidad, la entalpía de cristalización, temperatura de fusión y la entalpía de fusión.

El método utilizado para obtener los termogramas es el del DSC está basado en las reacciones térmicas ó de transición, donde el comportamiento del material se registra en un diagrama, el cual da diferentes picos, los que indican la temperatura de transición vítrea, de cristalización, de fusión, de oxidación y de descomposición del plástico, determinando además el comportamiento de la reacción química, ya sea endotérmica cuando absorbe calor ó exotérmica cuando libera calor. Los resultados obtenidos son graficados para obtener los termogramas. (Figura N° 2)

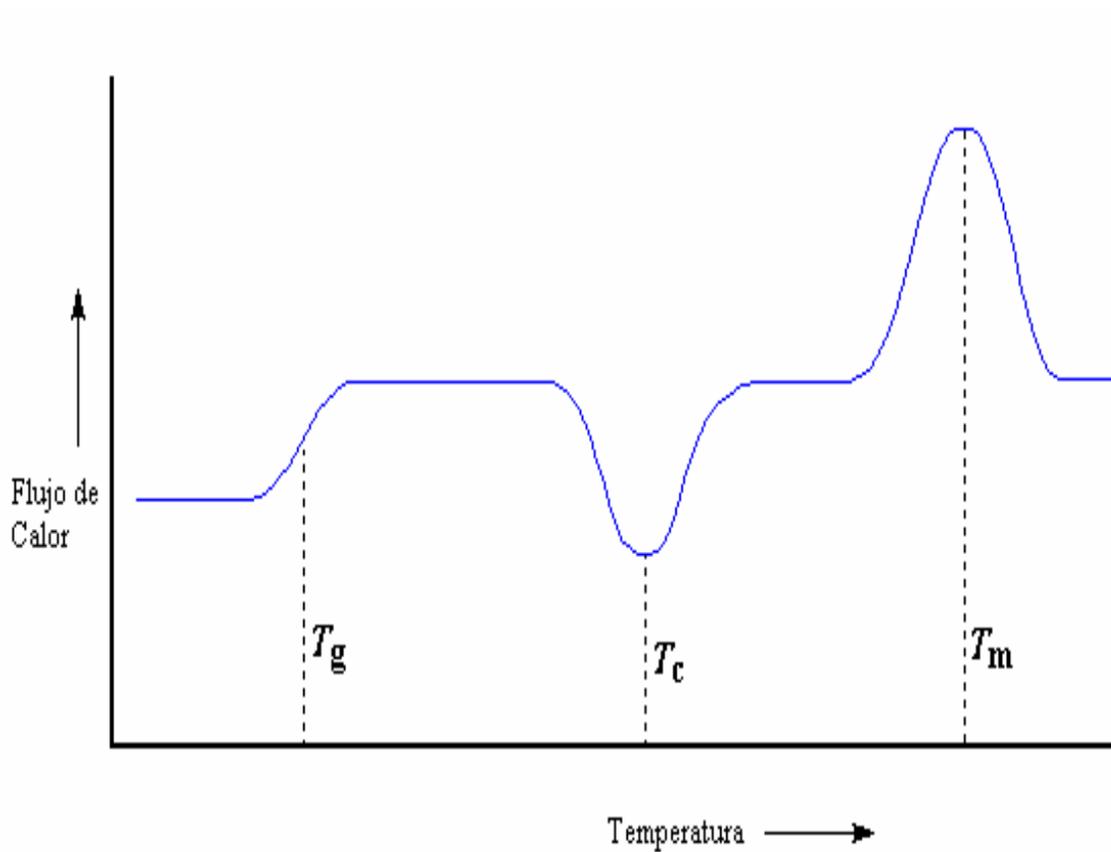


Figura N° 2: Procesos observados en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).
[Angulo S. J. (1.994)]

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe en forma detallada el procedimiento experimental a seguir para cumplir los objetivos de este trabajo. Este método experimental consiste en el estudio de propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de los polímeros puros y de la polimezcla en estudio con el fin de caracterizarlos. Las propiedades mecánicas se determinaron a través de ensayos de tracción e impacto, las propiedades térmicas, a través de un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), y las propiedades morfológicas con el uso de un microscopio electrónico de barrido (MEB).

5.1 MATERIALES

Los materiales así como las características que se nombran a continuación fueron suministrados por el grupo de estudiantes que habían trabajado anteriormente con la mezcla PS/PP (Gil., N y Lozano D (1.998), Horie E. Y Soto B (1.999), Estrella I y Recio J (1.999), Briceño R y Perdomo E (2.000), Brito G y Cobo W (2.000), Aponte V y Urbina L (2.000))

Se empleo poliestireno cristal comercial (PS), grado 1500, producido por la empresa ESTIZULIA. Este polímero según especificaciones del fabricante posee un índice de fluidez (MFI) a 200°C aplicándole una carga de 5 Kg de 2,3 g/10 mín. Presenta un peso molecular numérico (Mn) de aproximadamente 100.000 y un peso molecular en peso (Mw) entre 280.000 y 300.000 Mw, su densidad es de 1,04 g/cc.

Se utilizó polipropileno comercial J 300 (PP J300), de la empresa PROPILVEN. Este polímero según especificaciones del fabricante presenta un índice de fluidez (MFI) a 200 °C aplicándole una carga de 5 Kg de 1,4 g/10 mín. y una densidad de 0,91 g/cc.

El copolímero empleado fue un copolímero tribloque, tipo SBS conformado por estireno y butadieno, cuyo nombre comercial es STYROLUX, con una densidad de $1,183 \times 10^{11}$ mg/m³, este material es producido por la empresa BASF.

Como aditivos se emplearon:

- Recyclostab 811: elaborado por CIBA. Este compuesto es un antioxidante, el cual se le agrega a la polimezcla con el fin de retardar la degradación durante el proceso de elaboración y del medio exterior una vez elaborado el producto.
- Sandozin grado D-100, fabricado por ESTIZULIA. Este material es un agente tensoactivo que tiene por finalidad asegurar la fijación del antioxidante y así lograr una mejor dispersión de las partículas del antioxidante.

5.2 EQUIPOS.

Los equipos empleados en el presente trabajo experimental fueron:

- Balanza analítica, marca Sartorius, modelo 2254. Universidad Central de Venezuela (U.C.V.). Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Laboratorio de Polímeros
- Extrusora de doble tornillo contrarrotante y cinco etapas de calentamiento, marca Warner & Pfleiderer, modelo ZSK-3D. Universidad Simón Bolívar U.S.B. Laboratorio E de Polímeros
- Máquina de Ensayos de Impacto, marca Ceast, para ensayos tipo IZOD. Universidad Simón Bolívar U.S.B. Laboratorio E de Polímeros
- Máquina de Corte de entalle, marca Notching Cutter, modelo TMI 43-15. Universidad Simón Bolívar U.S.B. Laboratorio E de Polímeros
- Máquina de Ensayos Universales, marca Instron modelo 1131-C6. Universidad Central de Venezuela (U.C.V.) Facultad de Ingeniería. Escuela de Metalurgia. (Laboratorio de Ensayos Mecánicos.
- Mezclador mecánico. Universidad Simón Bolívar U.S.B. Laboratorio E de Polímeros
- Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Hitachi, modelo S-500. Universidad Central de Venezuela (U.C.V.). Facultad de Ingeniería. Escuela de Metalurgia. Centro de Microscopía Electrónica.
- Peletizadora, marca Haate Inc. Universidad Simón Bolívar U.S. B. Laboratorio E de Polímeros

- Prensa de moldeo con placas de calentamiento, marca Fred. Corver Inc. De 20 toneladas. Universidad Central de Venezuela (U.C.V.). Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Laboratorio de Polímeros.
- Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), marca Mettler Toledo, modelo 821e. Universidad Central de Venezuela (U.C.V.). Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Laboratorio de Polímeros.
- Fuente de Cobalto 60. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. (I.V.I.C). Laboratorio de Física Nuclear.

5.3 DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS.

Seguidamente se presenta una descripción detallada de cada uno de los equipos utilizados en la preparación de las muestras.

A pesar de ser suministrados los homopolímeros y las mezclas extruidos, fue necesario extruir polipropileno y poliestireno nuevamente, por lo que a continuación se realiza la descripción de la extrusora y de la peletizadora.

▪ EXTRUSORA

Con el fin de preparar las muestras en fundido con sus aditivos se usó una extrusora, la cual está conformada por una tolva de alimentación, dos tornillos contrarrotantes un sistema de calentamiento y un molde para hilado.

Esta extrusora contiene dos tornillos contrarrotante con el fin de permitir que la turbulencia o la difusión contribuyan de manera apreciable en la mezcla, debido a que la velocidad de la mezcla fundida es muy alta.

En la tolva de alimentación se agrega la mezcla dosificada de los polímeros finamente divididos, esta tolva vibratoria lo empuja a la primera parte de la extrusora luego pasa a una sección en la cual la mezcla se compacta, se funde y se convierte en un flujo continuo de plástico fundido, seguidamente pasa al sector en el cual la velocidad se hace uniforme con la finalidad de propiciar la presión necesaria en el flujo de plástico fundido para impulsarlo

por el resto de la extrusora y salir por el troquel conformado por tres orificios que lo hace salir en forma de hilo. Estos filamentos son pasados por un baño de agua, que los enfría hasta llevarlos a temperatura ambiente. En la figura N°3 se indica un diagrama de una extrusora.

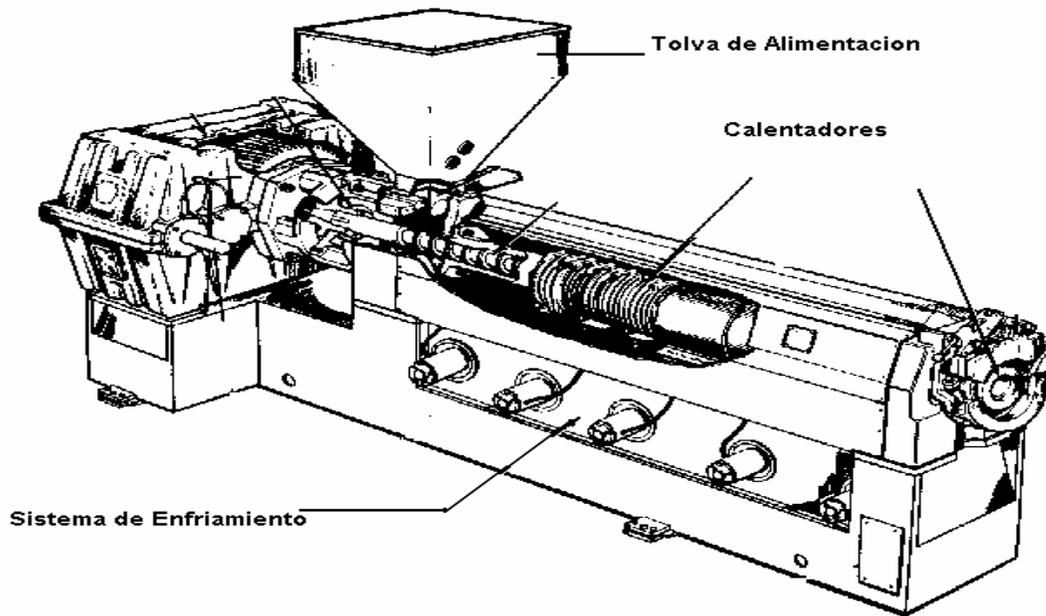


Figura N° 3: Esquema General de una extrusora. [Hudson (1997)].

▪ PELETIZADORA

Una vez obtenidos los filamentos de la extrusora estos fueron llevados a la peletizadora, la cual está formada por un rodillo de goma por el cual se introducen dichos hilos, los cuales pasan a otro rodillo que contiene cuchillas suficientes en su entorno como para cortarlos en partes pequeñas llamados “gránulos”, estos son desalojados por el canal de salida.

▪ PRENSA DE MOLDEO

Las láminas de las cuales se obtuvieron las probetas para los diferentes ensayos se elaboraron en este equipo denominado prensa de moldeo.

Dicho equipo está conformado por una prensa que contiene dos láminas de acero inoxidable cubiertas con una capa de teflón para evitar que la mezcla se adhiera a la pared. Estas placas tienen un área de $15 \times 15 \text{ cm}^2$, están separadas por un marco de acero inoxidable de 3 mm para las probetas de tracción y de 5 mm para las probetas de impacto.

La prensa también cuenta con un sistema formado por resistencias para el calentamiento que permite la fundición del polímero logrando que se borre la antigua historia térmica del mismo. Cada una de las planchas posee una termocupla, un termostato y un sistema de enfriamiento por agua conectados a un computador el cual posee un software que controla el proceso de elaboración de las planchas. Además, este equipo consta de un manómetro y un sistema de presurización que alcanza un máximo de 24.000 psi, lo que permite controlar la presión aplicada a las planchas. (Figura N° 4)

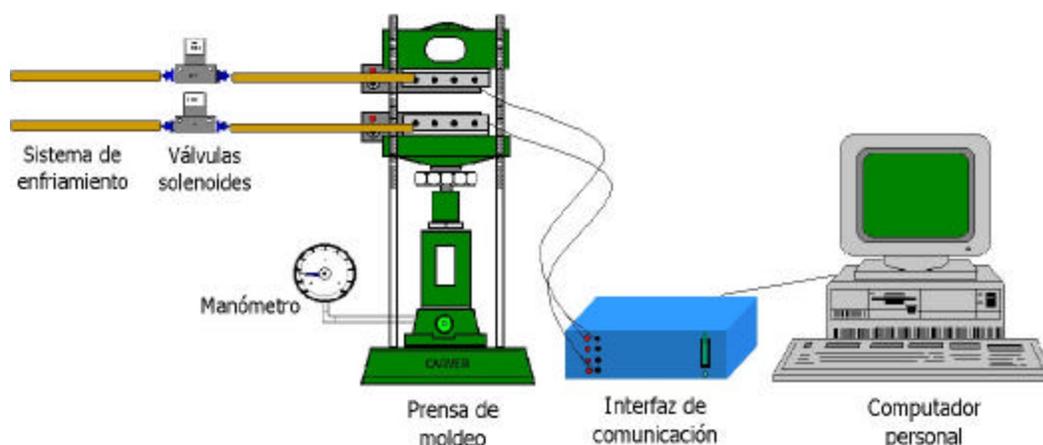


Figura N° 4: Esquema del mecanismo de la Prensa de Moldeo. [González y Navarro (1.998)]

▪ MAQUINA DE ENSAYO DE IMPACTO.

La resistencia al impacto de los plásticos se mide comúnmente mediante ensayos en los que se deja que un péndulo con un borde de impacto macizo golpee la muestra. Por la trayectoria del péndulo tras romper la muestra se mide directamente la energía necesaria para producir la ruptura

El ensayo de Impacto realizado en este trabajo es del tipo Izod, según la norma ASTM - D256, este consiste en sujetar la probeta con muesca por un extremo y golpearla con un péndulo en el lado donde se ha hecho la ranura, determinando así, la fuerza necesaria para romper la probeta en el dispositivo en forma de reloj, donde se encuentra la escala de la energía absorbida. En las figuras N° 5 y N° 6, se muestra el tipo de probeta empleada y un esquema del equipo empleado para llevar a cabo el ensayo.

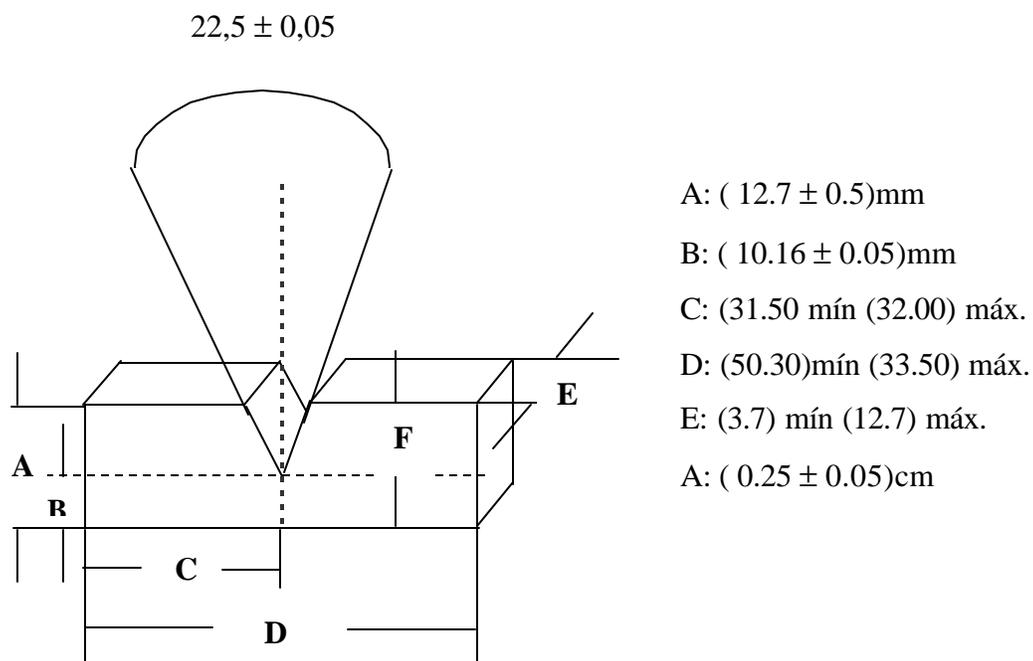


Figura N° 5: Probeta para Ensayo de Impacto IZOD, [Norma ASTM D-256].



Figura N° 6: Equipo de Ensayo de Impacto tipo IZOD.

▪ MAQUINA DE ENSAYO DE TRACCIÓN.

El ensayo de tracción mide la resistencia de un material a la aplicación gradual de una fuerza tensora. La probeta se fija en la máquina de ensayo de materiales y se aplica una fuerza F llamada carga. Un extensómetro se usa para medir el alargamiento de la probeta entre las marcas de calibración cuando se aplica la fuerza.

La probeta se fija por medio de mordazas en la máquina de ensayo y se aplica una fuerza F , llamada carga. Este esfuerzo se supervisa con diferentes controles de velocidad y a través de un registrador se obtiene el gráfico esfuerzo - deformación, a partir del cual se calculan el módulo de Young, resistencia a la ruptura, elongación a la ruptura, resistencia a la fluencia y elongación a la fluencia. En la figura N° 7, se muestran las dimensiones de las probetas a ensayar. El ensayo de tracción se realiza en una máquina de ensayos universales. Un esquema de dicho equipo se muestra en la figura N° 8.

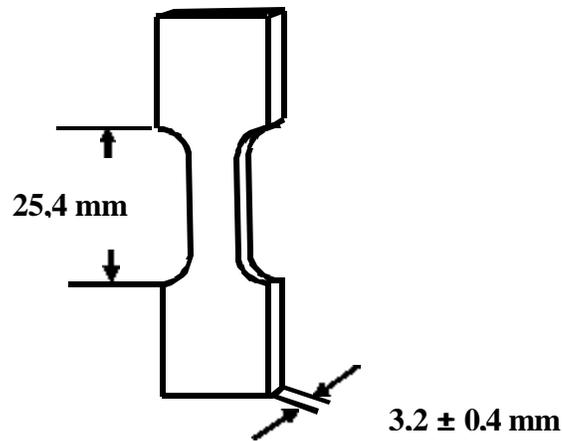


Figura N° 7: Probeta para Ensayo de Tracción según Norma ASTM D -638.

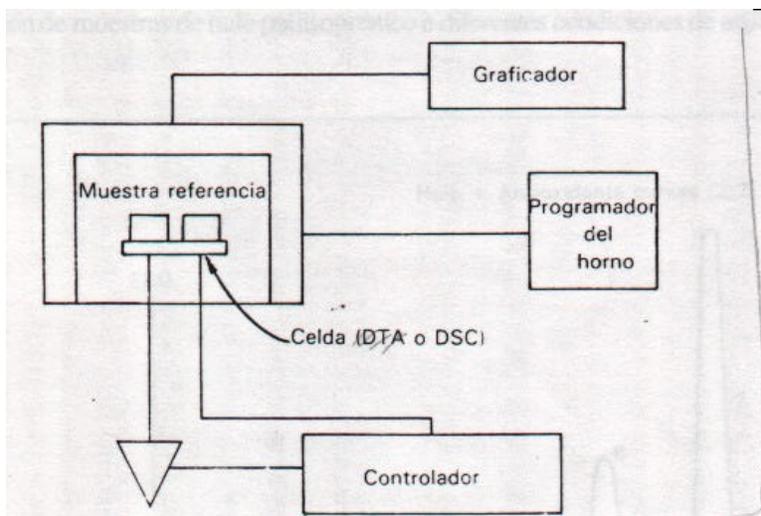


Figura N° 8: Máquina de Ensayos Universales.

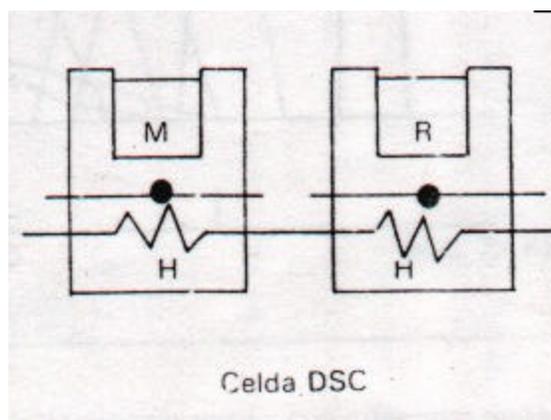
▪ CALORIMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO.

En la Calorimetría Diferencial de Barrido DSC, se suministra calor a la muestra para mantener la misma temperatura que el bloque de referencia. Se monitorea la cantidad de calor, necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo ó de la temperatura. La muestra y la referencia tienen sistemas de calentamiento que trabajan individualmente y el consumo de energía en el lado de la muestra es proporcional a las características intrínsecas de la misma (como la capacidad calorífica), y a los cambios que ocurran en ellas durante la variación de la temperatura. La diferencia entre este consumo de

energía y el de la referencia es lo que se monitorea. Debido a la forma en que se suministra y mide la cantidad de calor a la muestra y/o a la referencia se obtienen resultados cuantitativos en el DSC. La energía requerida por la muestra está directamente relacionada con la condición de isothermicidad. [Angulo, J (1994)]. En la figura N° 9 se muestra el diagrama del equipo para el análisis térmico.



(a)



(b)

Figura N° 9: Diagrama general de un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) (a), y de las celdas (b). [Angulo, J (1994)].



Figura N° 10: Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).

▪ MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) obtiene imágenes estructurales a través de la superficie de la muestra, ésta es explorada repetidamente con un haz de electrones con un diámetro de aproximadamente $1\mu\text{m}$. Las ligeras variaciones en la topografía de la superficie producen marcadas variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios expulsados de la superficie de la muestra. La señal de haz de electrones secundarios se despliega en una pantalla cuyo patrón de barrido está sincronizado con la exploración de la superficie de la muestra por el haz de electrones.



Figura N° 11: Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

5.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

A continuación se muestran detalladamente los pasos experimentales a seguir en la investigación

5.4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

El grupo de personas que suministraron los polímeros puros y las mezclas extruidas siguieron el siguiente procedimiento para llevar a cabo la extrusión.

Se preparó una cantidad de 1.000 gr de cada uno de los polímeros puros. También se prepararon 1000 gr. de mezcla de los polímeros PS/PPJ300 (80/20), a una concentración de 7,5%, de STYROLUX como compatibilizante y otra mezcla sin compatibilizante.

Estas mezclas fueron introducidas por separado, en el mezclador mecánico agregándole 1 gr de antioxidante y aproximadamente 5 ml de agente tensoactivo (el cual se añadió con un atomizador para garantizar que cubra la mayor proporción de polimezcla), cada mezcla dura 2 minutos en el mezclador, para así obtener una mejor distribución de los componentes (este procedimiento también se llevó a cabo en la presente investigación para extruir los homopolímeros).

5.4.2 EXTRUSIÓN Y PELETIZADO DE LAS MUESTRAS.

Para realizar la extrusión de las mezclas y los homopolímeros, se emplearon los parámetros de operación establecidos por Gil y Lozano (1.998). Estos parámetros se muestran en la tabla N°1.

Tabla N°1: Perfil de Temperaturas para la Extrusión de las muestras.

| Velocidad del rodillo (RPM) | 100 | | | | |
|-----------------------------|---------------------|-----|-----|-----|---------------|
| Zonas de la Extrusora | 1 (alimentación) | 2 | 3 | 4 | 5 (salida) |
| Temperatura (°C) | 150 | 190 | 210 | 215 | 210 |

Ya finalizado el mezclado físico de las mezclas de los homopolímeros se procedió a fundir la mezcla en la extrusora bajo el perfil indicado anteriormente, luego el producto de la extrusión se enfrió a temperatura ambiente en un baño térmico de agua, después fueron cortados en pequeños fragmentos llamados “gránulos” en la peletizadora.

5.4.3 ELABORACIÓN DE LAS LÁMINAS

Con el fin de obtener las probetas para los ensayos mecánicos se elaboraron láminas por moldeo de las mezclas en estudio, para ello se siguió el siguiente procedimiento experimental:

- Se agregó la mezcla correspondiente entre las dos planchas de acero inoxidable cubiertas con teflón de longitud 15 cm de cada lado separadas por un marco que determina el espesor de las láminas: 3 mm de espesor para el ensayo de tracción y 5 mm para el ensayo de impacto.
- Este sistema se introdujo en la prensa colocando una termocupla en la plancha superior y otra en la lámina inferior con el fin de medir la temperatura de cada plancha.
- Luego se le aplicó a la muestra una presión aproximada de 5000 psi, esta se calentó mediante resistencias hasta alcanzar en cada termocupla una temperatura de 210°C.
- Con el fin de eliminar el aire que puede haber entre las planchas y así evitar que se formen burbujas se presurizó por lo menos 2 veces mientras se alcanzaba la temperatura determinada.
- Al alcanzar 210°C en cada plancha, la mezcla se mantuvo durante 10 minutos en esta temperatura para así desaparecer la historia térmica de la mezcla.
- La máxima velocidad de enfriamiento alcanzada por el equipo es 15°C/min, ésta se mantuvo regulando el flujo de agua hasta que las laminas alcanzaron la temperatura ambiente.
- Seguidamente se retiró la lámina elaborada del molde.

5.4.4 IRRADIACION DE LAS MUESTRAS.

Las probetas de polímeros puros, así como la mezcla con compatibilizante y sin compatibilizante y los gránulos fueron sometidas a irradiación con rayos gamma (γ),

provenientes de una fuente de Cobalto 60 (^{60}Co). Las dosis integrales de exposición serán de 10; 25; 50; 60; 70; 400; 800 y 1300 KGy en presencia de oxígeno bajo una tasa de 4.8 KGy/h respectivamente.

5.4.5 ENSAYO DE IMPACTO

Los pasos seguidos para realizar dicho ensayo fueron:

- Las láminas de 5 mm de espesor obtenidos en el punto se cortaron en forma rectangular.
- En el equipo de entalle se le hizo un entalle en forma de V a cada probeta según la norma ASTM D-256.
- Se midió la resistencia del aire, la temperatura y la humedad relativa.
- Cada una de las probetas se colocó en el impactómetro y se le practicó el ensayo.

En la tabla N° 2 se muestran las condiciones bajo las cuales se realizó el ensayo de impacto.

Tabla N°2: Condiciones para el ensayo de Impacto.

| Condición | Valor |
|----------------------|------------|
| Temperatura | 28°C |
| Resistencia del aire | 0,03 Joule |
| Humedad Relativa | 56% |

5.4.6 ENSAYO DE TRACCIÓN

La evaluación de las propiedades ténsiles ó de tracción de las probetas se realizó, siguiendo las normas ASTM D- 638. El procedimiento experimental seguido fue el siguiente:

- Se cortaron en forma rectangular las láminas de 3 mm de espesor. Siguiendo la norma ASTM D- 638.
- Se moldeó cada probeta, según la norma ASTM D- 638.
- Se tomó nota del ancho y espesor de la zona más angosta de la probeta.

- Se encendió el equipo.
- Se colocó cada probeta sujetándola con las asas por los extremos y ajustándola.
- Se sometió cada probeta al ensayo.
- Una vez rota la probeta se interrumpió la velocidad del papel y se soltaron las asas.
- Para analizar los resultados de esta prueba fue necesario tomar nota de la velocidad de la máquina, velocidad del registrador, escala gráfica, longitud inicial de la probeta y la temperatura del ambiente.

Tabla N° 3: Condiciones para el ensayo de tracción.

| Parámetro | Valor |
|--------------------------------|-----------------|
| Velocidad de la máquina | 2.5 (cm/min) |
| Velocidad del registrador | 100 (cm/min) |
| Carga | 0-200 (Kg) |
| Longitud inicial de la probeta | 2.54 (cm) |
| Temperatura | ambiente (29°C) |

5.4.7 ESTUDIO TÉRMICO.

El Calorímetro Diferencial de Barrido es un instrumento conformado por una cámara en la cual se colocan las dos cápsulas que por lo general son de aluminio, en una de ellas se coloca la muestra y la otra se queda vacía, constituyendo la referencia.

Cada una de las cápsulas fue introducida en un horno, donde ocurrieron la variación de calor y los cambios de temperatura. Estos cambios fueron registrados en forma cuantitativa por el equipo.

En este equipo la muestra se calentó bruscamente hasta 210°C y se mantuvo durante 10 minutos a esta temperatura con la finalidad de borrar la historia térmica del material, luego se enfrió hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 10 °C/min. Por último se llevó a cabo un segundo calentamiento hasta 210 °C/mín a la misma velocidad de 10°C/min, en

este barrido es donde se obtiene el termograma donde se suministra la entalpía y temperatura de fusión.

5.4.8 ESTUDIO MORFOLÓGICO.

Para realizar el estudio morfológico se utilizaron las probetas de impacto, éstas se fracturaron con nitrógeno líquido con el fin de no deformar su estructura.

Además para convertir la muestra en un material conductor, se colocan en una base de metal, se emplea pintura de plata para lograr la conexión entre la base y el material, seguidamente se le realiza un cubrimiento superficial con una aleación platino/paladio con la ayuda de un cubridor iónico. Por último, la muestra es introducida en el equipo y se selecciona la zona y el aumento al cual se quiere observar la microscopia.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos y el análisis de los mismos. Inicialmente se discutirán las propiedades mecánicas, conformadas por los ensayos de tracción e impacto, seguidamente se muestran los resultados de las propiedades morfológicas y por último las propiedades térmicas.

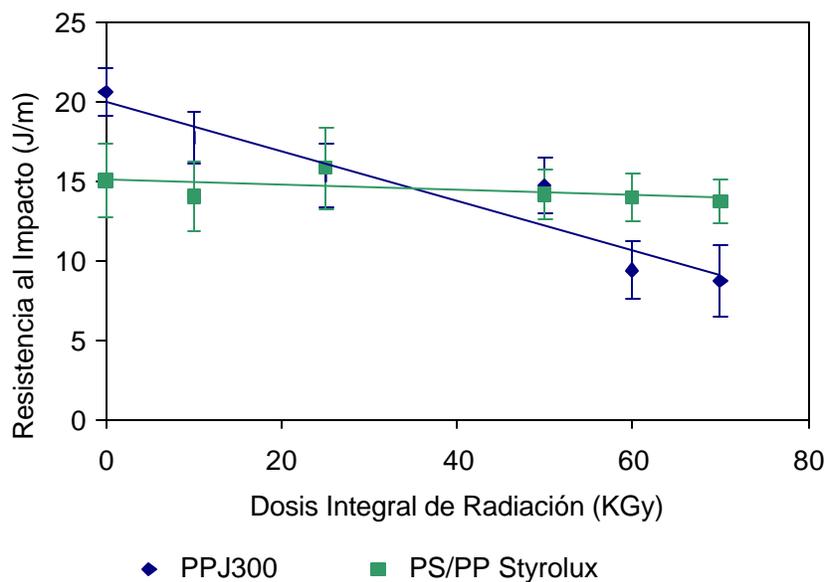
6.1 PROPIEDADES MECÁNICAS Y COMPORTAMIENTO CINETICO.

En esta sección se analizarán las propiedades mecánicas de los polímeros puros y sus mezclas con compatibilizante (Styrolux) y sin compatibilizante sometidas a diferentes dosis de irradiación. El análisis de este comportamiento mecánico se dividió en dos intervalos, uno correspondiente a dosis integrales comprendidas entre 0 - 70 KGy y el otro entre 70 - 1300 KGy. En los apéndices A y B se muestran los datos experimentales y los cálculos típicos a partir de los cuales se obtuvieron estos resultados.

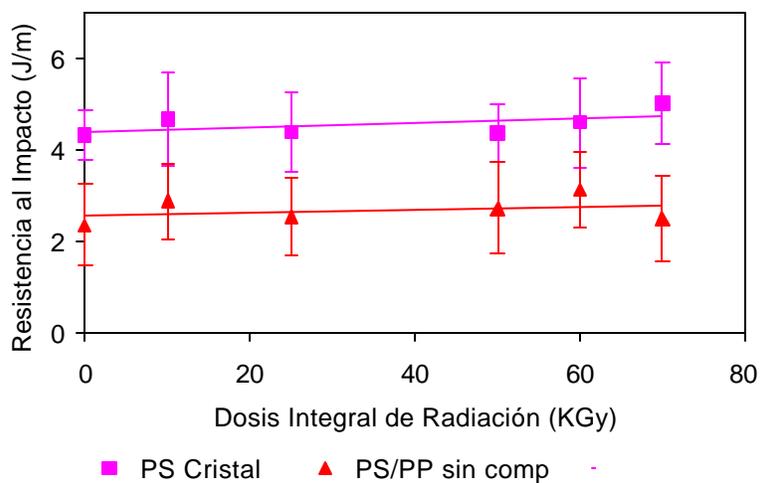
A) Comportamiento de las muestras en el intervalo de 0 a 70 KGy.

En la figura 12 (a) puede observarse la resistencia al impacto del PP puro y la mezcla PS/PP compatibilizada con Styrolux y en la figura 12 (b) la resistencia al impacto del PS puro y la mezcla PS/PP sin compatibilizante.

La resistencia al impacto de los polímeros depende de la temperatura de transición vítrea (Tg), ya que por debajo de esta temperatura los polímeros son quebradizos porque no hay movimiento molecular. Debido a que el ensayo de impacto fue realizado a temperatura ambiente el PP se encuentra sobre su temperatura de transición vítrea (-5 °C hasta 20°C) y el poliestireno por debajo de esta (aproximadamente 100°C), por lo que el PP muestra mayor resistencia al impacto que el PS sin irradiar.



12 (a)



12 (b)

Figura 12: Resistencia al Impacto de (a) PP y la mezcla PS/PP Styrolux, (b) PS y la mezcla PS/PP sin comp. en el intervalo de 0 a 70 KGy.

Se puede apreciar que el PP manifiesta un descenso en esta propiedad (58%) a lo largo del intervalo de dosis de radiación estudiado (0 –70 KGy). De estos resultados se puede inferir que el PP al estar sometido a la radiación presenta un proceso degradativo (ruptura de cadenas). Resultados similares fueron obtenidos por Zaharescu (1.999) que infirió en su trabajo que la degradación es el proceso dominante en el polipropileno (PP) cuando ha sido sometido a radiación en atmósfera de oxígeno. Indicando que esta degradación consiste en el rompimiento de la cadena principal, lo que causa la formación de dobles enlaces y una disminución en el peso molecular; y que debido a la presencia de oxígeno se formaban grupos carbonilos (C =O). En cambio el PS (Figura 12b) muestra una variación poco significativa, lo que indica una alta resistencia de este polímero al estar sometido a dosis de irradiación en el intervalo de 0 –70 KGy. Stephen (1.995) indicó que esta alta resistencia se debe a la presencia del anillo aromático en la estructura molecular del PS. Por otra parte, Sisman y Bopp (1.951) en sus estudios sobre PS irradiado observaron que éste presentaba poca variación en la resistencia al impacto, concluyendo que el PS necesitaba dosis sobre los 1000 KGy para observar cambios significativos en esta propiedad.

Las figuras N° 12 (a) y 12(b), muestran el comportamiento de las mezclas de PS/PP con Styrolux y sin compatibilizante, la mezcla con Styrolux presenta una variación de 8% y la mezcla sin compatibilizante 6% en la resistencia al impacto a lo largo del intervalo aplicado, de lo que se puede decir que ambas mezclas mantienen un comportamiento aproximadamente constante a lo largo de la dosis integral aplicada. La mezcla de PS/PP con Styrolux presenta una resistencia al impacto mucho mayor que la mezcla sin compatibilizante, lo que evidencia la mejora en esta propiedad al agregarle compatibilizante a la mezcla de PS/PP. Este aumento se le atribuye a la mejora en la adhesión interfacial entre los polímeros debido a la adición del copolímero a base de estireno – butadieno-estireno (SBS) como lo indicó Hlavata y col. (1.996) en su trabajo sobre compatibilización de mezclas de PS/PP con copolímeros tribloques. También se puede inferir que el compatibilizante no afecta a la mezcla en este intervalo.

Al someter el PS puro al ensayo de tracción no se observó zona de fluencia en el gráfico esfuerzo – deformación, lo mismo ocurrió con la mezcla PS/PP (80/20) sin

compatibilizante y con Styrolux , sólo presentó punto de fluencia el PP. El PS es un polímero amorfo y vítreo lo que hace que se comporte como un material frágil y quebradizo al momento de aplicarle carga. La mezcla PS/PP (80/20) tiene como compuesto mayoritario PS, por lo que la mezcla tiende a comportarse como este componente, además se le suma el hecho de la incompatibilidad existente entre el PS y el PP lo que acentúa el comportamiento frágil de la mezcla. En trabajos anteriores [Gil y Lozano (1.998)] se obtuvieron valores en el punto de fluencia en la mezcla PS/PP (80/20) con Styrolux, sin embargo como se mencionó anteriormente en este trabajo no se pudo observar punto de fluencia para dicha mezcla sin irradiar.

El comportamiento de las propiedades en el punto de fluencia presentado por el PP (Figuras N° 13 y N° 14), indica que el esfuerzo a la fluencia aumenta 34% a 10 KGy y la elongación a la fluencia aumentan 40% a 10 KGy. Este comportamiento es debido al hecho de que el PP sufre entrecruzamiento a bajas dosis de radiación (Miller ,1.962), la cual le confiere mayor esfuerzo y elongación a la fluencia, sin embargo después de esta dosis de radiación (10 KGy), el esfuerzo a la fluencia disminuye ligeramente hasta 50 KGy y luego sufre un ligero aumento a 70 KGy, mientras que en el caso de la elongación a la fluencia a 70 KGy el descenso se hace más pronunciado. Por otra parte, después de 70 KGy de dosis integral de radiación el PP no presentó punto de fluencia. Este comportamiento indica que el PP presenta una competencia entre los procesos de degradación (ruptura de cadenas) y entrecruzamiento, predominando el proceso de degradación mencionad.

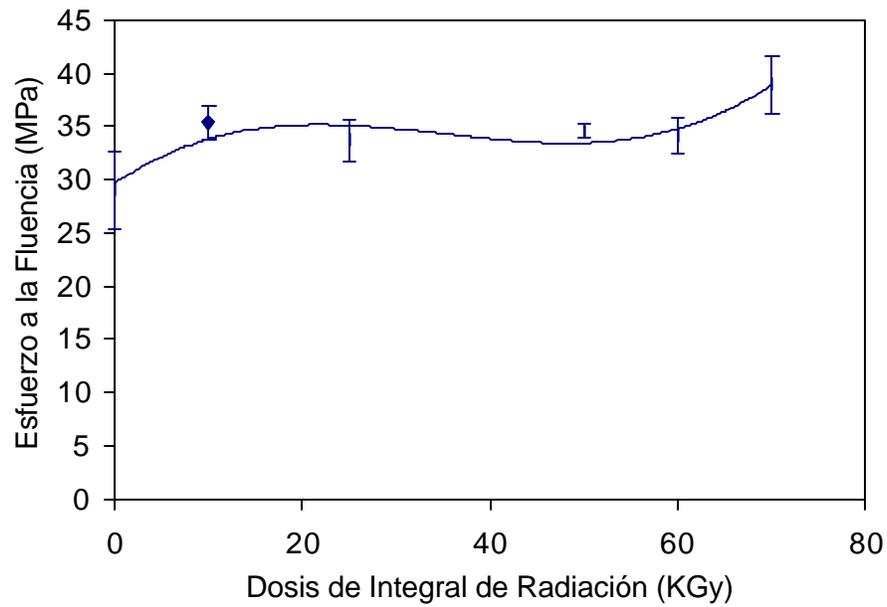


Figura 13: Esfuerzo a la fluencia de PPJ300 en el intervalo de 0 a 70 KGy

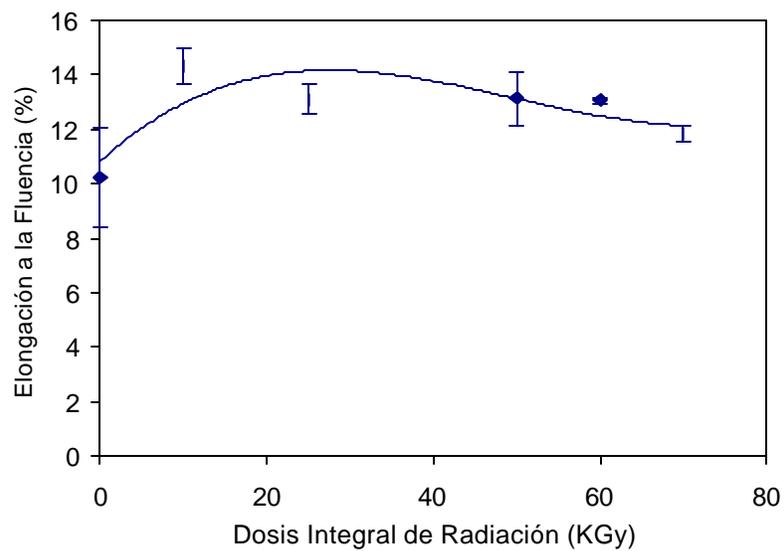


Figura 14: Elongación a la fluencia de PPJ300 en el intervalo de 0 a 70 KGy.

En las figuras 15, 16 (a) y 16 (b) se presentan los resultados obtenidos del punto de ruptura de las muestras en estudio, se puede apreciar que en este punto se tiene que el esfuerzo y la elongación del PP (Figuras N° 15 y 16 (a)) en el intervalo 0 –10 KGy, muestran un incremento de 20% y 40%, respectivamente, producido por el ligero entrecruzamiento que presenta el PP a bajas dosis. Lo cual fue observado por Miller (1.962).

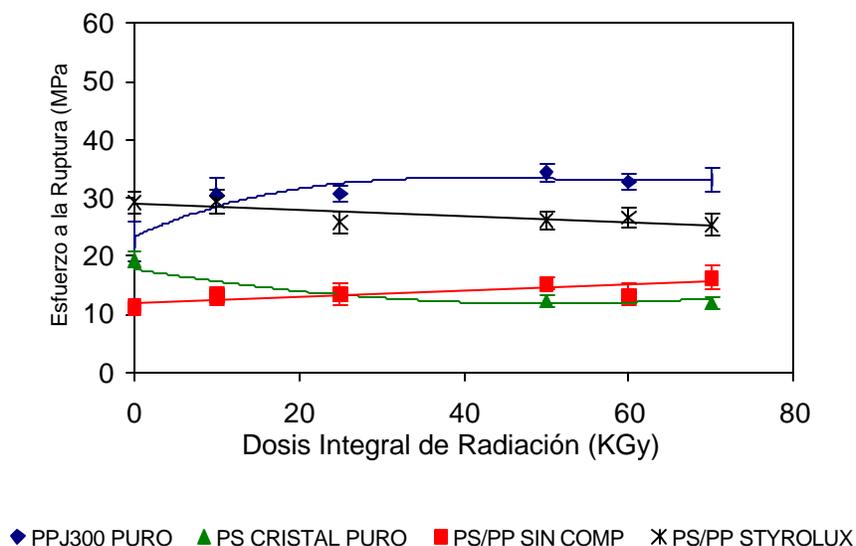
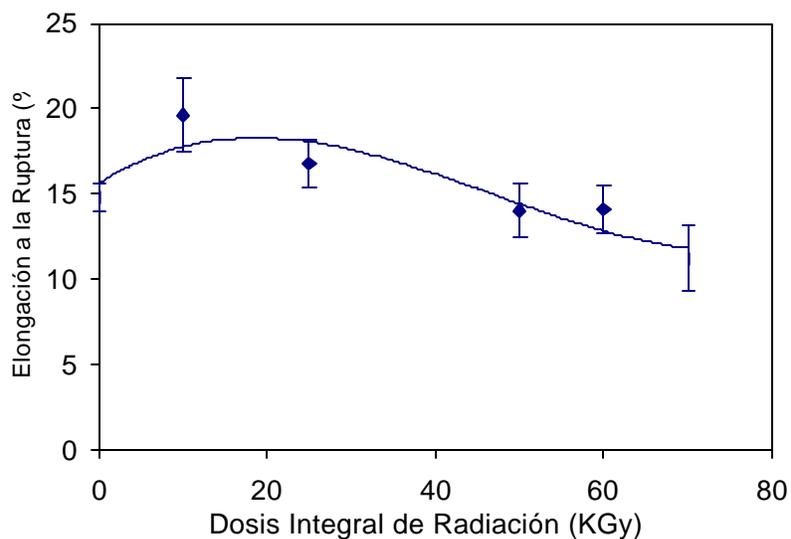
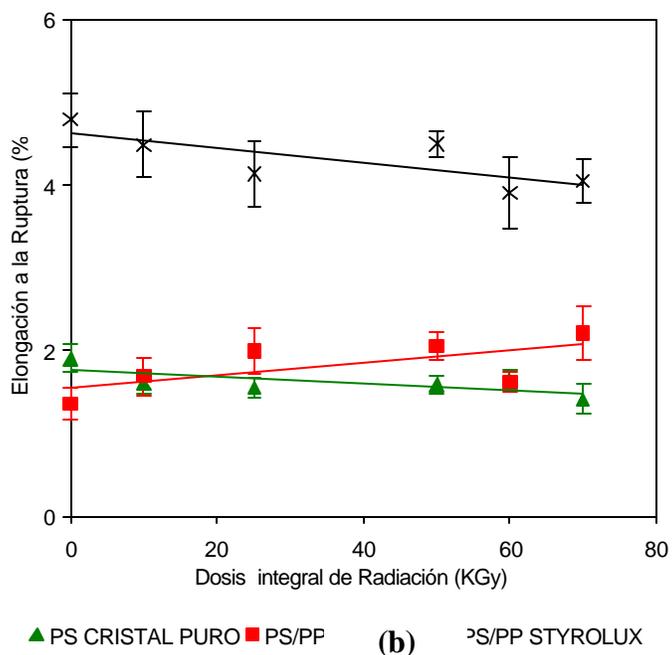


Figura 15: Esfuerzo a la ruptura de los homopolímeros puros y la mezcla PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante en el intervalo de 0 a 70 KGy.

Por otra parte Chapiro (1.962) infirió que el PP irradiado presenta una relación de 1.6 escisiones por cada entrecruzamiento formado y Slovaoktotava (1.965) indicó que el consumo de grupos insaturados durante la radiación a bajas dosis (< 10 KGy) está asociado con ligeros entrecruzamientos. Con el aumento en la dosis integral de radiación (10 –70 KGy) la variación en el esfuerzo a la ruptura del PP (Figura 16) no es significativa. Resultados diferentes fueron encontrados en el laboratorio de Polímeros (U.C.V., Facultad de Ingeniería) para el PP (J-600) lo cual puede deberse a variaciones en el porcentaje de cristalinidad.



(a)



(b)

Figura 16: Elongación a la ruptura de (a) PP puro y (b) PS cristal puro y la mezcla PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante en el intervalo de 0 a 70 KGy.

Zahrah (1.989) explicó que la cristalinidad influye sobre el efecto de la radiación en el PP, ya que la concentración de radicales peróxidos que representan el producto de la degradación del PP es baja en el PP de menor cristalinidad, lo cual está relacionado con el de mayor peso molecular. La conducta del esfuerzo a la ruptura del PS (Figura 15) a bajas dosis es descendente siendo la variación de 20%, para luego mantenerse relativamente constante. Stephen (1.995) le atribuye este comportamiento inicial a pequeños cambios en el peso molecular en la superficie de las muestras. Por otra parte Chipara (1.992) en su trabajo sobre la degradación térmica del PS concluyó que la reacción de iniciación dominante esta representada por el rompimiento de algunas cadenas terminales seguida por volatilización de pequeños radicales. La poca variación observada en esta propiedad a dosis mayores a 10 KGy se debe a la presencia del anillo aromático en la estructura molecular, lo cual fue confirmado por Smirnov & Deyun (1.999).que indicaron que el PS presenta resistencia a la ruptura de cadena principal y a la disminución del peso molecular.

Con respecto a la elongación a la ruptura del PS (Figura 16 (b)) se observa que la variación no es significativa en el intervalo 0 –70 KGy, por lo que se puede inferir que este polímero presenta un comportamiento prácticamente constante en este intervalo, este comportamiento puede atribuirse a que el PS a bajas dosis de radiación se retícula ligeramente por reacción entre los grupos laterales de moléculas vecinas ionizadas ó radicalizadas por la irradiación, rompiéndose solamente a mayores dosis. (Martínez de las Marías. 1.972). Este hecho fue confirmado por Bowmer y col. (1.979) en su trabajo sobre PS irradiado los cuales observaron que fue necesaria dosis mayores a 800 KGy para observar una variación en esta propiedad.

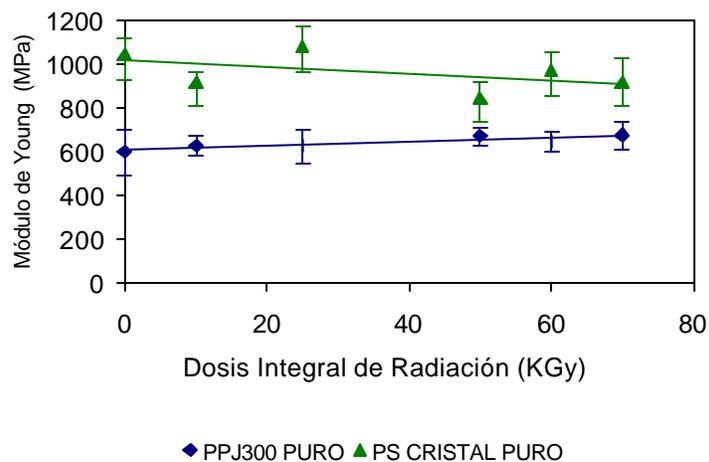
Con respecto al esfuerzo y elongación a la ruptura de las mezclas PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante (Figuras 15 y 16 (b)) se observa que presenta variaciones en este intervalo de dosis. El esfuerzo y la elongación a la ruptura de la mezcla PS/PP sin compatibilizante (Figura 15 y 16 (b)), presenta el mismo comportamiento, inicialmente incrementa con la dosis de irradiación (10 KGy).

Este comportamiento se debe a que el PP a estas dosis presenta un ligero entrecruzamiento, el cual origina incremento de estas propiedades en este intervalo. Por otra parte, la mezcla

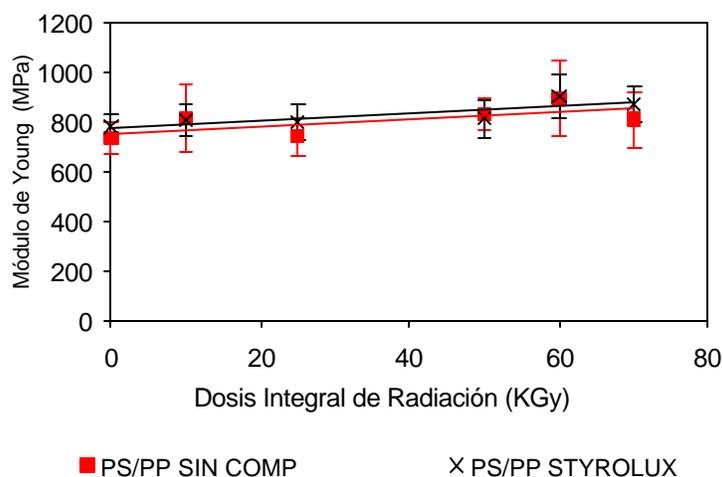
con compatibilizante muestra un descenso a bajas dosis, este comportamiento se le atribuye al entrecruzamiento que presenta el copolímero SBS aunado con el cambio en el peso molecular del PS en la superficie, predominan sobre el ligero entrecruzamiento que sufre el PP y disminuye esta propiedad en este intervalo (0- 10 KGy)¹ luego a medida que aumenta la dosis, ambas mezclas muestran fluctuaciones a lo largo del intervalo, sin embargo dichas fluctuaciones se mantienen en el mismo rango, esto es debido a que el PP presenta degradación (ruptura de cadenas) y el PS manifiesta variaciones del peso molecular en la superficie pero en el interior no sufre modificaciones¹, además el comportamiento de la mezcla sin compatibilizante sugiere que en este intervalo (10 – 70 KGy) el compatibilizante no afecta significativamente esta propiedad. Este comportamiento se debe a que el anillo bencénico del PS, el cual se encuentra a alta concentración en la mezcla, está actuando como protector y retardador del proceso de descomposición del PP en este intervalo de irradiación (0 – 70 KGy). Otra explicación podría ser que el PS actúa como un diluyente de la irradiación en las mezclas, debido a que absorbe la radiación de las cadenas del PP, como se observa en las mezclas de PS/PP. Resultados similares fueron encontrados por Witt (1.959) en sus estudios sobre mezcla de PS/PB. Por otra parte, Stephen y col (1.995) concluyeron que en mezclas conformadas por esferas contenidas en una fase continua en forma de matriz, la mayor cantidad de energía se transfiere de las cadenas pequeñas de la esfera a la matriz debido al contacto interfacial, lo que afecta el comportamiento mecánico de las mezclas irradiadas.

1 Estos resultados fueron obtenidos en un Trabajo de Grado paralelo realizado por Marjorie Claro.

Los valores del módulo de Young (Figura 17) muestran que el PP presenta un ligero incremento en el intervalo de radiación (0 -70 KGy). En cambio el PS (Figura 17 (a)) presenta un comportamiento aleatorio pero descendente, que se encuentra dentro del error experimental ($\pm 10\%$).



(a)



(b)

Figura 17: Módulo de Young de los homopolímeros puros (a) y la mezcla PS/PP (80/20) con Styrolux y sin compatibilizante (b) en el intervalo de 0 a 70 KGy.

En cuanto a las mezclas PS/PP con y sin compatibilizante (Figura 17 (b)) se puede apreciar que los valores del módulo de Young presentan un comportamiento ligeramente ascendente para ambas mezclas en el intervalo de irradiación.

B) Comportamiento de las muestras en el intervalo de 70 a 1300 KGy

En la figura 18 (a) y 18 (b) se muestra el comportamiento del PS puro y el comportamiento del PP y de la mezcla de PS/PP con Styrolux sometidas a un intervalo mayor de dosis de radiación, es decir, de 70 a 1300 KGy.

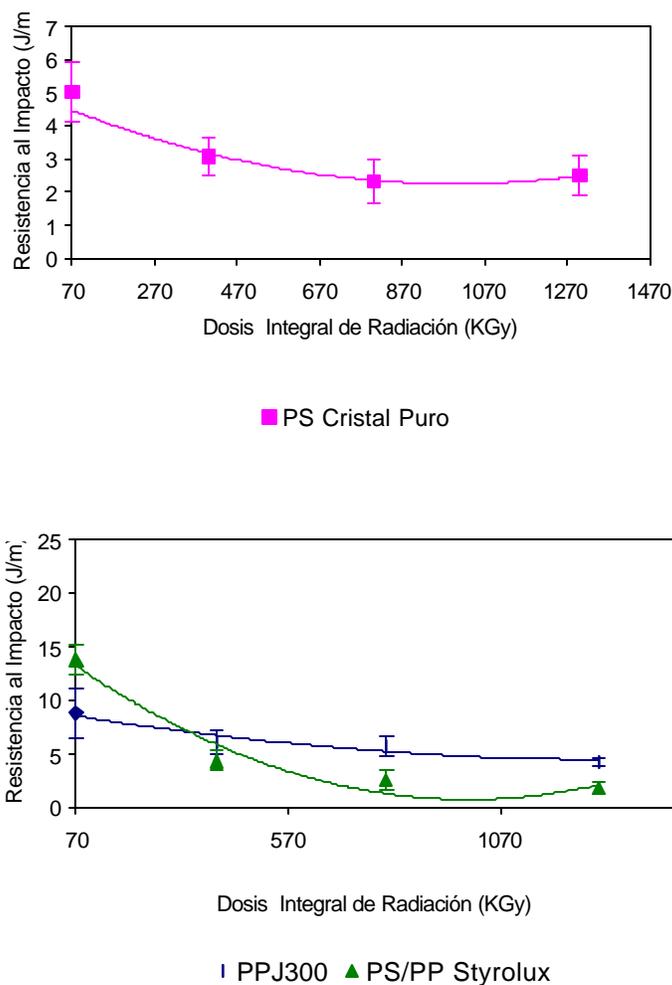


Figura 18: Resistencia al Impacto del PS (a) el PP y la mezcla PS/PP Styrolux (b) y en el intervalo de 70 a 1300 KGy.

Los valores de resistencia al impacto del PP (Figura 18 (b)) disminuyen en un 50% a dosis integrales de radiación de 1300 KGy con respecto al valor que presenta a 70 KGy. En cambio el descenso presentado en la resistencia al impacto por el PS (Figura 18 (a)) en el intervalo de dosis 70 –400 KGy es bastante pronunciado variando de 5.03 J/m a 2.5 J/m

(51%). A dosis mayores (≥ 400 KGy) la disminución es más lenta. El comportamiento presentado por el PP y el PS a altas dosis de irradiación (≥ 400 KGy) y en presencia de oxígeno indica claramente una degradación oxidativa. Resultados similares sobre el PS fueron encontrados por Bowmer (1.979), el cual atribuye este comportamiento al rompimiento de las cadenas en la superficie de las muestras. Por otra parte la mezcla PS/PP con Styrolux presenta un comportamiento descendente más pronunciado que el PS, este comportamiento manifiesta el predominio de la degradación del PP a altas dosis.

El esfuerzo y la elongación a la ruptura del PP (Figuras 19 y 20 (a)) muestran un descenso bastante pronunciado, siendo de 50% y 88%, respectivamente en el intervalo de 70 – 400 KGy. A mayores dosis de radiación la disminución es relativamente más lenta. Este comportamiento se debe a que el proceso degradativo es bastante rápido a esas dosis (70 – 400 KGy). La conducta de esas propiedades (σ_R y ϵ_R) para el PS (Figura 20 y 21(b)) es diferente que para el PP. Cuando la dosis integral de irradiación va de 70 a 400 KGy, ocurre un incremento de aproximadamente 60%. Una explicación a este comportamiento se debe a que en este intervalo comienza el proceso de entrecruzamiento para luego continuar el proceso de degradación a mayores dosis. Resultados similares fueron encontrados por Chipara (1.997) el cual concluyó en su trabajo sobre polímeros irradiados que un aumento en la temperatura de transición vítrea implicaba un ligero entrecruzamiento. En la tabla N° 4 se puede observar el incremento en la Tg para el PS en el intervalo 70 – 400 KGy. Por otra parte, Smirnov & Deyun (1.999) indicaron que el peso molecular no presenta variaciones significativas a dosis menores a 400 KGy, lo cual indica que no presenta ruptura de cadenas en su interior.

A altas dosis de irradiación tanto los polímeros puros (PS y PP) así como las mezclas de PS/PP con y sin compatibilizante al ensayo de tracción no se observó zona de fluencia en el gráfico esfuerzo – deformación de ninguna de estas, lo cual se debe a los procesos degradativos (ruptura de cadenas) que ocurren a altas dosis de radiación

En las figuras 19 y 20 (b), se detecta que el esfuerzo y elongación a la ruptura de la mezcla PS/PP sin compatibilizante presenta un comportamiento similar al PS. Por otra parte la

radiación induce degradación y entrecruzamiento, haciendo que no sea constante y altamente dependiente de la dosis de irradiación. A bajas dosis (< 250 KGy), existe un equilibrio en el peso molecular debido a las reacciones de entrecruzamiento y degradación (Resultados obtenidos de un Trabajo de Grado paralelo, realizado por Marjorie Claro), que luego se desplaza, dependiendo de la intensidad de dosis integral de irradiación, lo cual fue demostrado por Smirnov & Deyun (1.999)

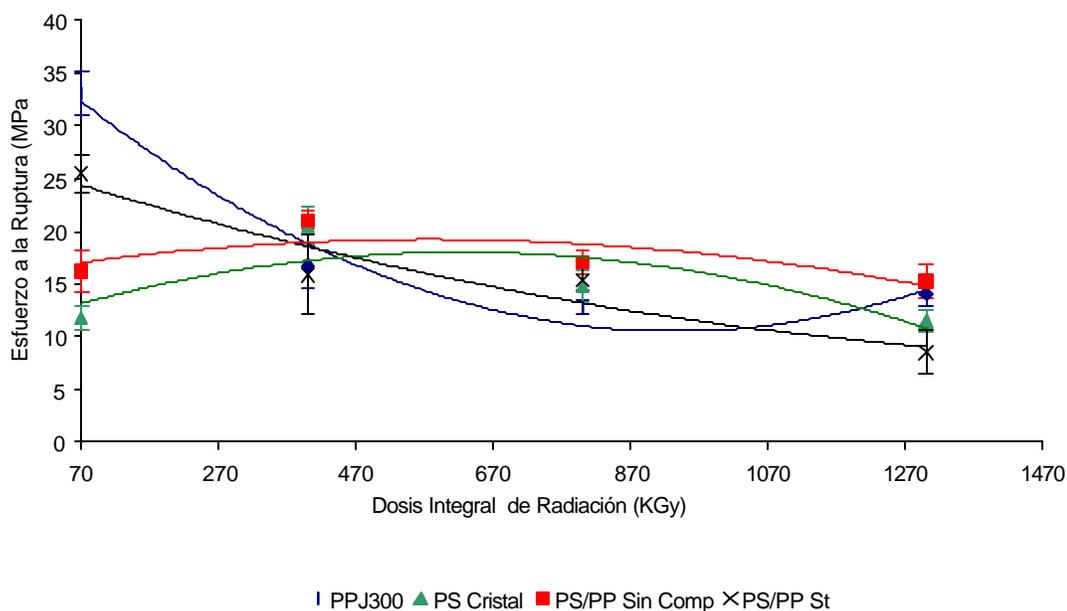
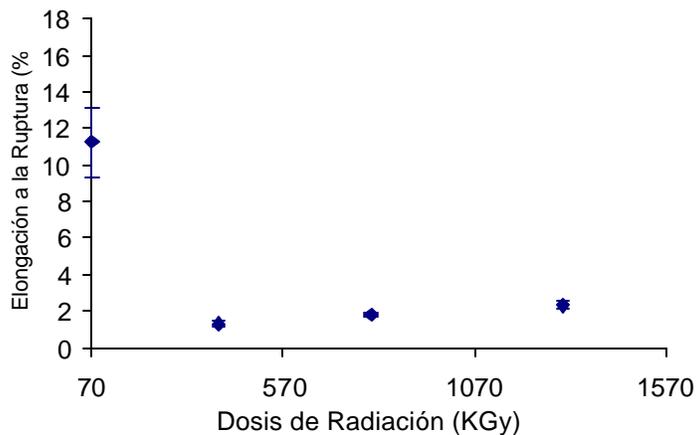
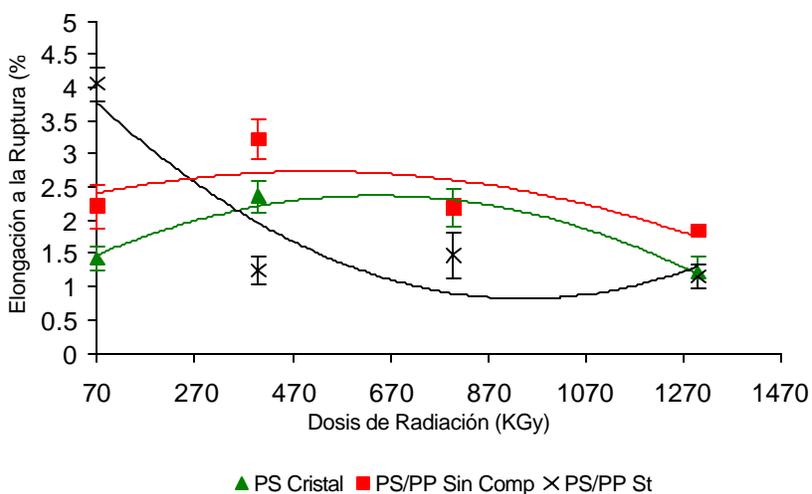


Figura 19: Esfuerzo a la ruptura de los homopolímeros puros y la mezcla PS/PP (80/20) con Styrolux y sin compatibilizante en el intervalo de 70 a 1300 KGy.



(a)



(b)

Figura 20: Elongación a la ruptura del PP (a) PS y la mezcla PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante (b) en el intervalo de 70 a 1300 KGy.

La mezcla PS/PP con Styrolux presenta un comportamiento similar al del PP. Este comportamiento se debe a varios factores: 1) al proceso de reticulación que muestra el SBS por tener en su estructura de polibutadieno. Birkinshaw y col (1.993) encontraron que las propiedades tensiles y de impacto de mezclas de PS/PB se reducían, ellos se lo atribuyen al

alto entrecruzamiento en el bloque butadieno; 2) al hecho de que el PS y el bloque estirenico del SBS pueden producir rompimiento de cadenas en la superficie y dar lugar a un deterioro de estas propiedades; 3) puede ser atribuido al rompimiento de la interacción entre el PS y el bloque de butadieno presente en el SBS.

Además durante la irradiación ocurren la recombinación de radicales libres y otras reacciones, como son la formación de dobles enlaces, reacciones de desproporción y abstracción de hidrógeno entre otras que incrementan la concentración de radicales libres que pueden reaccionar y producir cambios en el material. (Gallego, 2000).

En la figura 21 se puede observar que el PP presenta un comportamiento aleatorio y tiende a descender en este intervalo, El PS presenta un aumento del módulo de Young a altas dosis de irradiación, la mezcla de PS/PP sin compatibilizante tiende a disminuir, mientras que la mezcla con compatibilizante presenta un ligero aumento en esta propiedad.

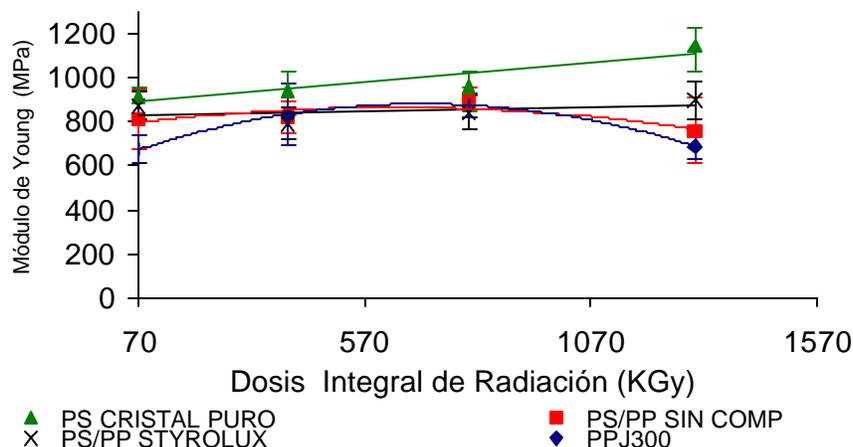


Figura 21: Modulo de Young de los homopolímeros puros y la mezcla PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante en el intervalo de 70 a 1300 KGy.

Como se mencionó anteriormente en este trabajo se pretende estudiar las tendencias cinéticas mediante las tendencias matemáticas de cada una de las propiedades mecánicas.

Chipara (1.997) en sus investigaciones determinó la relación entre la ecuación matemática de la curva que pasa por la mayor parte de los puntos tomando en cuenta el porcentaje de desviación y el proceso que ocurre en el material.

En el apéndice C, se muestran las ecuaciones de la mejor curva que corresponde a cada propiedad, es decir, la curva cuyo índice de correlación (R^2) es igual a 1 o muy cercano a este valor.

Como puede apreciarse en el apéndice C, las ecuaciones son polinomios de 3°, 4° y 5° orden correspondientes a orden de correlación igual a 1 o valores muy cercanos, sin embargo ecuaciones de 4° y 5° orden no suministran información referente a la cinética de los procesos que ocurren en los polímeros, es por esto que se hace necesario trazar la curva que describa la tendencia de la cinética tratando de que esta pase por el mayor número de puntos experimentales y tomando en cuenta los porcentajes de desviación, estas curvas pueden ser lineales, exponenciales ó polinómicas hasta 3° orden para poder suministrar información referente a los procesos cinéticos que pueden ocurrir (Chipara 1.997). Las tendencias que mejor describen los procesos que suceden al graficar las propiedades mecánicas con la dosis integral (Di) se presentan (Figuras 12,13,14,15,16,17,18,19,20 y 21) en forma de líneas continuas y en el apéndice C se muestran las curvas concernientes a las ecuaciones con orden de correlación igual a 1. En la tabla N°4 se muestran las ecuaciones de las curvas que mejor describen los procesos cinéticos, es necesario acotar que los índices de correlación son menores que 1. Sin embargo estas curvas pasan por la mayoría de los puntos. Para mejor entendimiento de las curvas cinéticas y las que presentan un índice de correlación igual ó cercano a uno y que cinéticamente no aportan información sobre los proceso degradativos (Ver el apéndice C)

Tabla N° 4: Tendencias cinéticas del comportamiento mecánico de las muestras.

| Resistencia al Impacto en el intervalo de 0 a 70 KGy | | |
|---|--------------------------|----------------------|
| Polímero | Ecuación | R² |
| PPJ300 | $RI = 20.078 - 0.1568Di$ | 0.9133 |
| PS/PP con Styrolux | $RI = 15.089 - 0.0161Di$ | 0.3168 |
| PS Puro | $RI = 4.3886 + 0.0052Di$ | 0.3101 |
| PS/PP sin comp. | $RI = 2.5794 + 0.0032Di$ | 0.1067 |

| Esfuerzo y Elongación a la Fluencia en el intervalo de 0 a 70 KGy | | |
|--|--|--------|
| PPJ300 | $\sigma_f = 26.647 + 0.564Di - 0.0198Di^2 + 0.0002Di^3$ | 0.8774 |
| PPJ300 | $\epsilon_f = 10.819 + 0.2772Di - 0.007Di^2 + 5E-05Di^3$ | 0.6229 |
| Esfuerzo a la Ruptura en el Intervalo de 0 a 70 KGy | | |
| PPJ300 | $\sigma_R = 23.348 + 0.6364Di - 0.0128Di^2 + 8E-05Di^3$ | 0.8991 |
| PS/PP con Styrolux | $\sigma_R = 28.951 - 0.051Di$ | 0.5216 |
| PS puro | $\sigma_R = 17.812 - 0.2384Di + 0.0024Di^2$ | 0.7439 |
| PS/PP sin comp. | $\sigma_R = 11.933 + 0.0509Di$ | 0.6833 |

| Elongación a la Ruptura en el Intervalo de 0 a 70 KGy | | |
|--|---|--------|
| PPJ300 | $\epsilon_R = 15.634 + 0.3124Di - 0.0105Di^2 + 7E-05Di^3$ | 0.8058 |
| PS/PP con Styrolux | $\epsilon_R = 4.6373 - 0.0089Di$ | 0.575 |
| PS puro | $\epsilon_R = 1.7631 - 0.004Di$ | 0.4952 |
| PS/PP sin comp. | $\epsilon_R = 1.5558 + 0.0074Di$ | 0.4383 |

| Módulo de Young en el Intervalo de 0 a 70 KGy | | |
|--|-------------------------|--------|
| PPJ300 | $E = 604.66 + 0.9687Di$ | 0.839 |
| PS/PP con Styrolux | $E = 776.27 + 1.4369Di$ | 0.7202 |
| PS puro | $E = 1014.3 - 1.4901Di$ | 0.2359 |
| PS/PP sin comp. | $E = 753.85 + 1.4112Di$ | 0.4481 |

| Resistencia al Impacto en el intervalo de 70 a 1300 KGy | | |
|--|--------------------------------------|----------------------|
| Polímero | Ecuación | R² |
| PPJ300 | $RI = 8.9599 - 0.0066Di + 2E-06Di^2$ | 0.936 |
| PS/PP con Styrolux | $RI = 15.096 - 0.0289Di + 1E-05Di^2$ | 0.9732 |
| PS Puro | $RI = 4.8007 - 0.0051Di - 3E-06Di^2$ | 0.9015 |

| Esfuerzo a la Ruptura en el Intervalo de 70 a 1300 KGy |
|---|
|---|

| | | |
|--------------------|---|--------|
| PPJ300 | $\sigma_R = 35.962 - 0.0545Di + 3E-05D^2$ | 0.9697 |
| PS/PP con Styrolux | $\sigma_R = 29.507 - 0.0643Di + 9E-05Di^2 - 4E-08Di^3$ | 1 |
| PS puro | $\sigma_R = 7.2127 + 0.0739Di - 0.0001Di^2 + 5E-08Di^3$ | 1 |
| PS/PP sin comp. | $\sigma_R = 13.52 + 0.0436Di - 8E-05Di^2 + 3E-08Di^3$ | 1 |

| Elongación a la Ruptura en el Intervalo de 70 a 1300 KGy | | |
|---|--|---|
| PPJ300 | $\epsilon_R = 15.357 - 0.0647Di + 9E-05Di^2 - 4E-08Di^3$ | 1 |
| PS/PP con Styrolux | $\epsilon_R = 5.2402 - 0.0188Di + 3E-05Di^2 - 1E-08Di^3$ | 1 |
| PS puro | $\epsilon_R = 1.0376 + 0.0059Di - 7E-06Di^2 + 2E-09Di^3$ | 1 |
| PS/PP Sin comp | $\epsilon_R = 1.6043 + 0.0098Di - 2E-05Di^2 + 8E-09Di^3$ | 1 |

| Módulo de Yo ung en el Intervalo de 70 a 1300 KGy | | |
|--|--|--------|
| PPJ300 | $E = 625.28 + 0.7389Di - 0.0005Di^2 + 5E-09Di^3$ | 1 |
| PS/PP con Styrolux | $E = 826.07 + 0.039Di$ | 0.2034 |
| PS puro | $E = 876.87 + 0.1778Di$ | 0.8302 |
| PS/PP sin comp. | $E = 777.77 + 0.2785Di - 0.0002Di^2$ | 0.7276 |

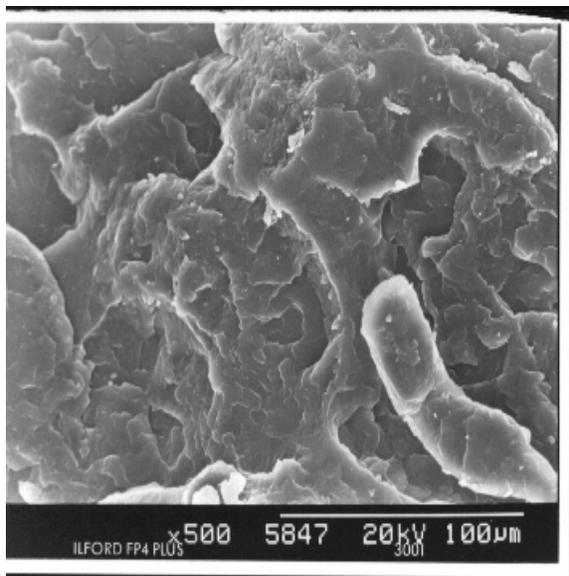
De las tendencias de la resistencia al impacto en el intervalo 0 –70 KGy, se puede inferir que en este intervalo existe un proceso monomolecular en los polímeros y las mezclas. Cuando se observa el comportamiento del PP en su punto de fluencia se observa que la

mejor tendencia corresponde a un polinomio de 3° grado, esto refleja un proceso complejo en el cual compiten las reacciones de degradación y entrecruzamiento,(Chipara, 1.999) predominando el proceso de degradación, como lo refleja la disminución de los valores en este punto. El esfuerzo y elongación a la ruptura de las muestras se adaptan en su mayoría a una ecuación lineal, excepto el PP que se ajusta a polinomios de 3° grado, lo que implica procesos complejos y confirmando el dominio del proceso de degradación del PP en este intervalo debido a la formación de radicales libres en el polímero. La tendencia del comportamiento cinético del PS con respecto a la elongación a la ruptura se ajusta a un polinomio de 2° orden donde al principio hay una disminución de esta propiedad para luego mantenerse aproximadamente constante, lo que evidencia el predominio del entrecruzamiento. En el intervalo de 70 –1300 KGy las tendencias de las muestras corresponden a polinomios de 2° y 3° orden, lo que sugiere que en este intervalo ocurren procesos complejos (bimolecular) en los cuales compiten reacciones de degradación (ruptura de cadenas) y entrecruzamiento (Chipara 1.999) con el predominio del proceso degradativo, lo que quiere decir que la degradación oxidativa debida a a la formación de radicales libres del PP predomina sobre el anillo aromático del PS en este intervalo, sin embargo en el esfuerzo y elongación a la ruptura el PS y la mezcla sin compatibilizante presentan un ascenso y luego descienden, este ascenso se le atribuye al ligero entrecruzamiento que sufren estos polímeros en este intervalo (70 –400 KGy), este entrecruzamiento se evidencia en el aumento que presenta la Tg en dicho intervalo (Ver Tabla N°6), mientras que el PP y la mezcla con compatibilizante presentan un gran descenso en este intervalo (70 –400 KGy) este comportamiento se le atribuye en caso del PP al proceso degradativo y en el caso de la mezcla con compatibilizante al alto entrecruzamiento que presenta el SBS, lo que deteriora estas propiedades.

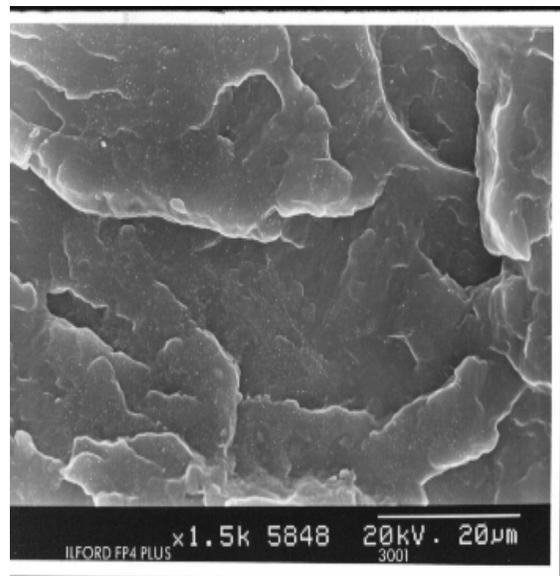
6.2 PROPIEDADES MORFOLÓGICAS.

En este punto se presentan las micrografías obtenidas mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) a los homopolímeros y a las mezclas PS/PP (80/20) con y sin compatibilizante.

En la figura 22 se pueden observar las micrografías correspondientes al homopolímero PP a 0 KGy a diferentes aumentos (22a,22b),y en la figura 23 la micrografía de este homopolímero a 800 KGy. Comparando las figuras 22a y 22b se puede apreciar la superficie de fractura del PP, la cual es poco lisa y poco compacta, lo cual refleja lo poco rígido de este material. Por otra parte, al comparar la figura 22b con la figura 23 se puede apreciar que a 800 KGy con menos aumento se puede observar el deterioro de la superficie de fractura, que se manifiesta en la alta fragilidad del polímero y disminución significativa en las propiedades mecánicas.



22(a)



22(b)

Figura 22: Micrografía del Homopolímero PP sin irradiar a diferentes aumentos.

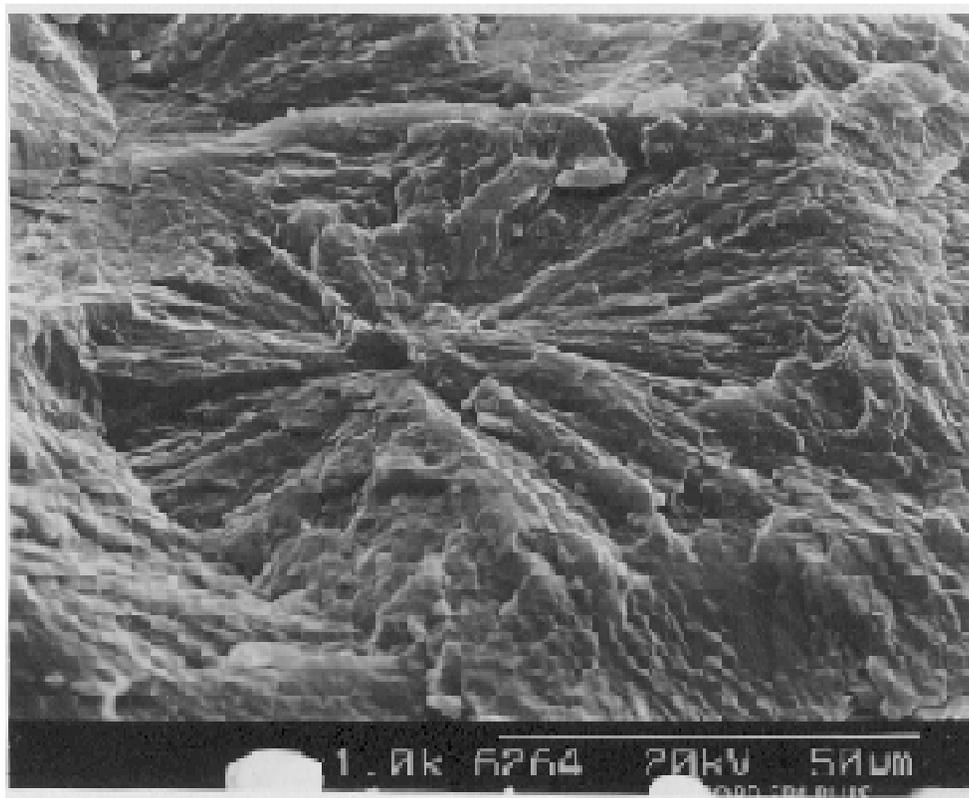


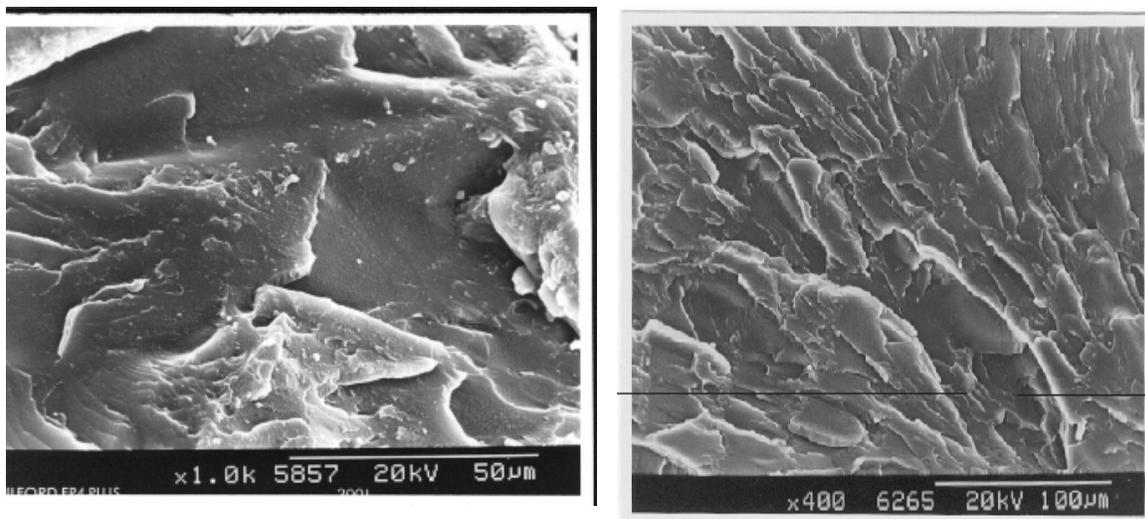
Figura 23: Micrografía del PP irradiado a una dosis integral de 800 KGy.

En las figuras 24a y 24b muestran las micrografías correspondientes al homopolímero PS a 0 KGy y 800 KGy respectivamente, al igual que el PP, el PS muestra una superficie más deteriorada a 800 KGy que a 0 KGy, lo que hace suponer que las propiedades mecánicas se deterioran a medida que aumenta las dosis de radiación. Sin embargo se puede apreciar que las propiedades mecánicas se mantienen aproximadamente constantes en el intervalo de 0 – 70 KGy, Stephen y col. (1.995) atribuyen este comportamiento a que el PS irradiado en aire sufre una degradación oxidativa en la capa superficial dependiendo de la velocidad de difusión del oxígeno, concluyendo que esta degradación es sólo superficial, ya que internamente el polímero no sufre modificación considerable. Por otra parte, a 800 KGy se se aprecia la degradación de la superficie de fractura, lo que implica que a esta dosis, predomina el proceso degradativo indicando que a altas dosis la degradación del PS no es sólo superficial, este comportamiento se puede observar en el deterioro de las propiedades

mecánicas a altas dosis la degradación del PS no es sólo superficial, este comportamiento se puede observar en el deterioro de las propiedades mecánicas a altas dosis.

Figura 24: Micrografía del Homopolímero PS (a) sin irradiar y (b) a 800 KGy.

En las figuras 25a, 25b y 25c se muestran las micrografías de la mezcla PS/PP (80/20) sin

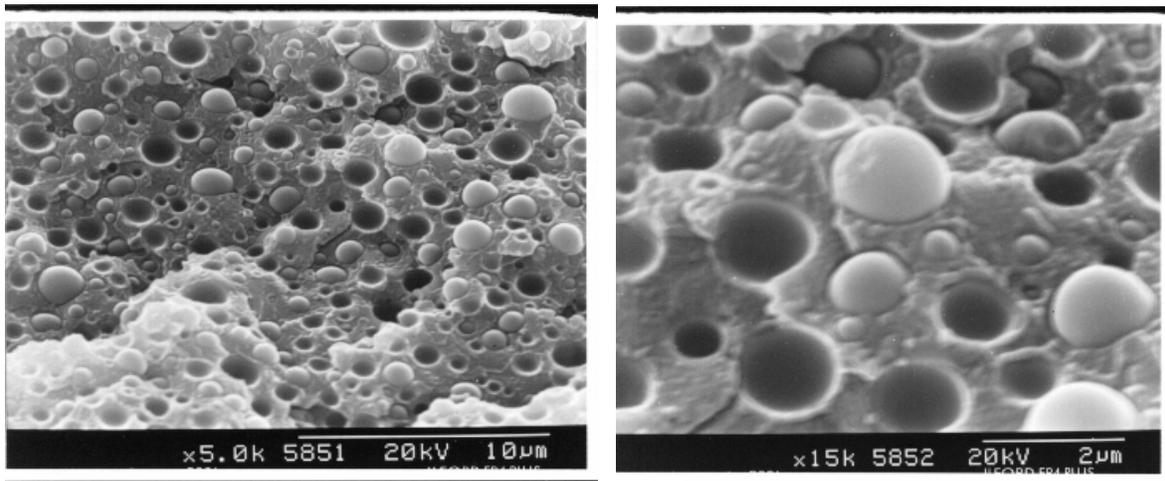


24 (a)

24 (b)

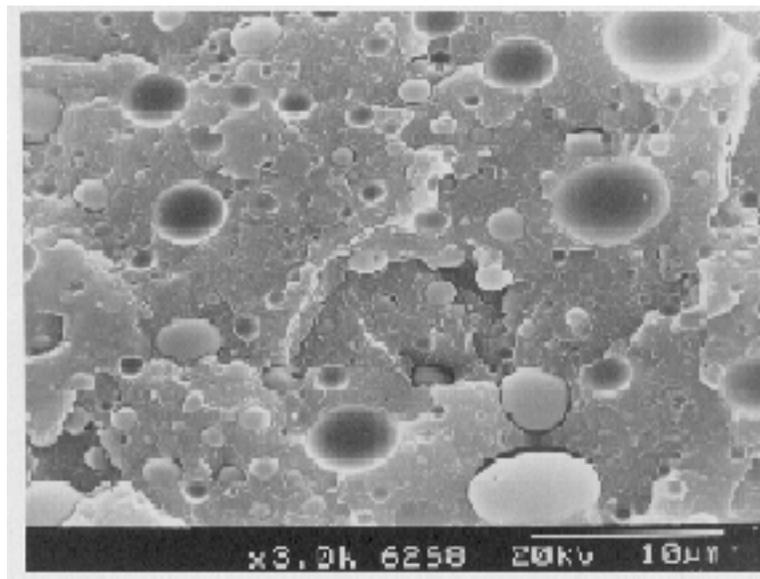
compatibilizante a 0 KGy y 800 KGy, y las figuras 26a, 26b y 26c muestran las micrografías de las mezclas PS/PP (80/20) con 7.5% Styrolux como compatibilizante sometidas a 0 KGy y 800 KGy. Comparando las micrografías se puede apreciar que la fase matriz (PS) a 800 KGy es diferente a 0 KGy lo que implica el deterioro del PS a esta dosis.

En las figuras 25a y 25b se puede observar que la mezcla sin compatibilizante presenta poca adhesión entre las fases, lo que demuestra la inmiscibilidad de la mezcla, mientras que las figuras 26 de la mezcla PS/PP (80/20) con 7.5% Styrolux se manifiesta la mejora de la adhesión entre las fases, resultados similares a estos fueron obtenidos por Gil & Lozano (1.998). Por, otra parte, a 800 KGy (Figura 26c), se observa que el copolímero que estaba disperso, ahora forma estructura continua, lo que puede implicar un posible entrecruzamiento.



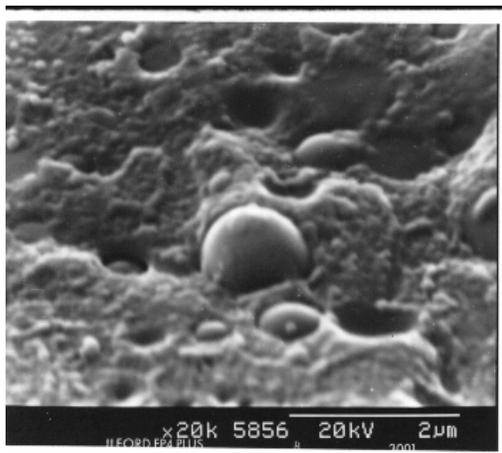
25 (a)

25 (b)

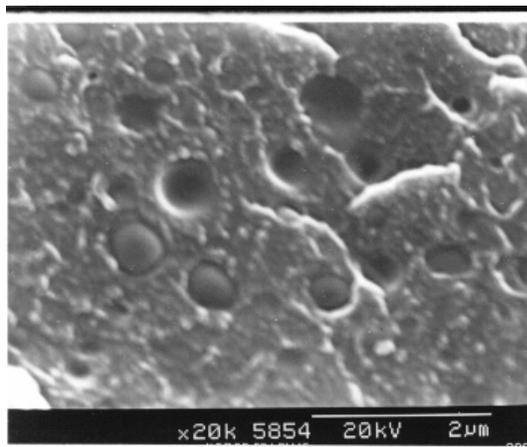


25 (c)

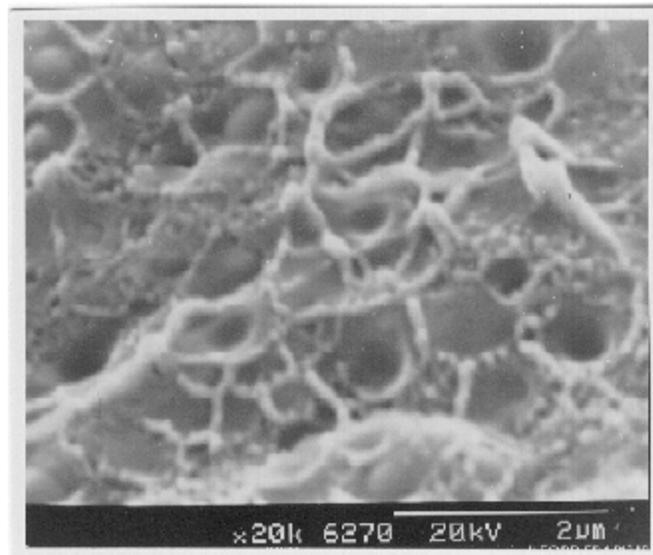
Figura 25: Micrografía de la mezcla PS/PP (80/20) sin compatibilizante a 0 KGy (a y b) y a 800 KGy (c), a diferentes aumentos.



26 (a)



26 (b)



26 (c)

Figura 26: Micrografía de la mezcla PS/PP (80/20) con 7.5% Styrolux (a) a 0 KGy y (b y c) a 800 KGy a diferentes aumentos.

6.3 PROPIEDADES TERMICAS.

El estudio térmico que se presenta a continuación está conformado por el análisis realizado a los termogramas, los cuales fueron obtenidos en el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). Estas propiedades que se analizan son: la temperatura de transición Vítrea (T_g), temperatura de fusión aparente (T_f), temperatura de cristalización (T_c) y entalpía de fusión (ΔH_f). Con los valores de la entalpía de fusión se procedió a calcular la fracción cristalina en la mezcla (X_c^{PP}) en base al polipropileno que es el único componente que cristaliza.

6.3.1 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T_g).

En la tabla N° 5 se pueden apreciar los valores correspondientes a la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras sometidas a las diferentes dosis de radiación.

En el PS se puede observar que en el intervalo de 0 a 70 KGy, la temperatura de transición vítrea presenta un comportamiento aleatorio entre 100 y 102 °C, siendo su mayor variación de 2 °C, luego presenta un aumento a 105°C a 400 KGy y desciende hasta 103 °C a 1300 KGy, este aumento de la T_g en el intervalo de 70 –400 KGy manifiestan un ligero entrecruzamiento en el polímero (Chipara 1.997), lo que evidenció en el esfuerzo y elongación a la ruptura del PS. En el resto de las muestras las variaciones son menores, de lo que se puede concluir que en todo el intervalo de dosis aplicado la temperatura de transición vítrea de estas no se ve afectada por la radiación.

En la información suministrada por el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), no se pudo observar la temperatura de transición vítrea del polipropileno (PP), debido a que esta temperatura se encuentra entre -20°C y -5°C.

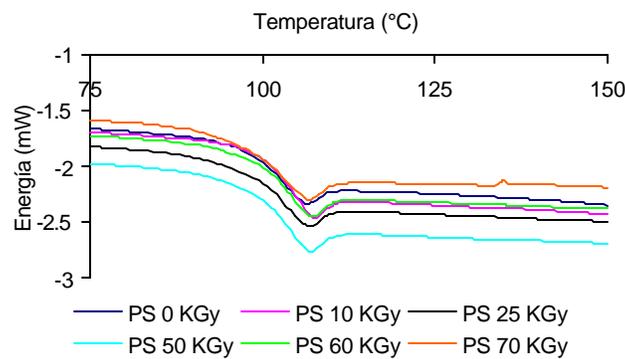
La mezcla PS/PP (80/20) sin compatibilizante presenta una variación aleatoria entre 102°C y 105°C en el intervalo de 0 a 70 KGy y en el intervalo de 70 a 1300 KGy su variación también es aleatoria entre 100°C a 400 KGy y 104 °C a 800 KGy.

Tabla N° 5: Temperatura de Transición Vítreo de los Homopolímeros y mezclas.

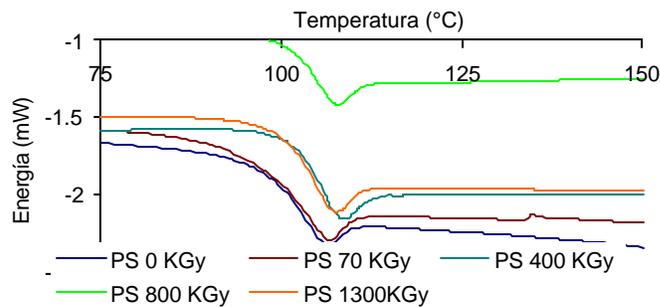
| Dosis de Radiación (KGys) | Temperatura de Transición Vítreo Tg (°C) | | | |
|----------------------------------|---|----------------|--------------------------------|----------------------------------|
| | PS Puro | PP Puro | PS/PP (80/20) sin comp. | PS/PP(80/20) 7.5%Styrolux |
| 0 | 101 | ----- | 102 | 102 |
| 10 | 102 | ----- | 104 | 100 |
| 25 | 102 | ----- | 105 | 102 |
| 50 | 101 | ----- | 105 | 101 |
| 60 | 102 | ----- | 102 | 101 |
| 70 | 100 | ----- | 102 | 100 |
| 400 | 105 | ----- | 100 | 102 |
| 800 | 104 | ----- | 104 | 103 |
| 1300 | 103 | ----- | 101 | 102 |

La mezcla con 7.5 % Styrolux como compatibilizante a 0 KGy su temperatura es de 102 °C al igual que la mezcla sin compatibilizante y también presenta un comportamiento aleatorio entre 102 °C a 0 KGy y 100°C a 70 KGy, sin embargo se puede decir que no presenta variación significativa, como fue demostrado por Chipara en su trabajo sobre el comportamiento de la temperatura de transición vítreo en los polímeros irradiados (1.997). En el intervalo de 70 a 1300 KGy varía de 100 °C a 0 KGy hasta 102°C a 1300 KGy. Como puede apreciarse ambas mezclas presentan prácticamente la misma variación, lo que sugiere que la adición de compatibilizante y el intervalo de dosis empleado no afecta significativamente esta propiedad térmica en las mezclas. Puede observarse en la tabla N°5 que la Tg de las mezclas tienden al valor del PS por estar en mayor proporción y se

mantienen prácticamente constantes a lo largo de estas dosis (ver Figura N° 27). Gallego (2000) concluyó en su trabajo que cambios en la Tg indican efectos interfaciales como cambios en la movilidad de las cadenas del polímero cercanas a la interfase y otros efectos como migración de sustancias de bajo peso molecular de un polímero a otro en el proceso de mezclado. Como era de esperarse el PS cristal puro (amorfo) no presenta termograma de calentamiento, sólo puede observarse la temperatura de transición vítrea, la cual puede apreciarse en las figuras 27.



27 (a)



27(b)

Figura 27: Temperatura de Transición vítrea del PS en el rango de (a) 0 a 70 KGy y (b) en el rango de 0 a 1300 KGy.

Chipara M (1.997) en su trabajo sobre anomalías cinéticas alrededor de la temperatura de transición vítrea en polímeros irradiados, concluyó que la dependencia de la concentración de radicales libres sobre la temperatura muestra en algunos casos algún comportamiento anómalo, usualmente está caracterizado por el dominio de recombinaciones rápidas y lentas, las cuales no se describen por la ecuación de Arrhenius. Esto indica que la recombinación de radicales libres está afectada por movimientos moleculares y pueden estar relacionados al fenómeno de transición vítrea.

6.3.2 TEMPERATURA DE FUSIÓN APARENTE (Tf).

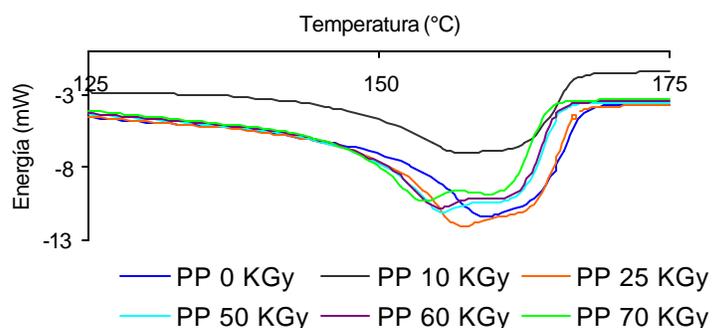
En la tabla N° 6 se presentan las temperaturas de fusión aparente de las muestras.

Tabla N° 6: Temperatura de Fusión Aparente de los Homopolímeros y mezclas.

| Dosis de Radiación (KGy) | Temperatura de Fusión Aparente Tf (°C) | | | |
|--------------------------|--|---------|---|--|
| | PS Puro | PP Puro | Del PP en la mezcla PS/PP (80/20) sin comp. | Del PP en la mezcla PS/PP (80/20) 7.5%Styrolux |
| 0 | ----- | 159 | 160 | 160 |
| 10 | ----- | 158 | 161 | 159 |
| 25 | ----- | 157 | 160 | 160 |
| 50 | ----- | 156 | 158 | 158 |
| 60 | ----- | 155 | 156 | 158 |
| 70 | ----- | 152 | 155 | 157 |
| 400 | ----- | 147 | 149 | 154 |
| 800 | ----- | 138 | 137 | 137 |
| 1300 | ----- | 139 | 138 | 139 |

En la figura 28 (a) puede apreciarse el desplazamiento de la temperatura de fusión aparente del PP. Esta disminución se hace cada vez más pronunciada a medida que aumenta la dosis

integral de radiación aplicada. La disminución de la temperatura de fusión aparente indica que el polímero se funde a menor temperatura a medida que aumenta la dosis de radiación, lo cual puede atribuirse a las reacciones de acoplamiento y transferencia las cuales generan radicales produciendo disminución en el peso molecular, lo que hace que el material se funda a menor temperatura (Simirnov & Deyun (1.999).



28(a)

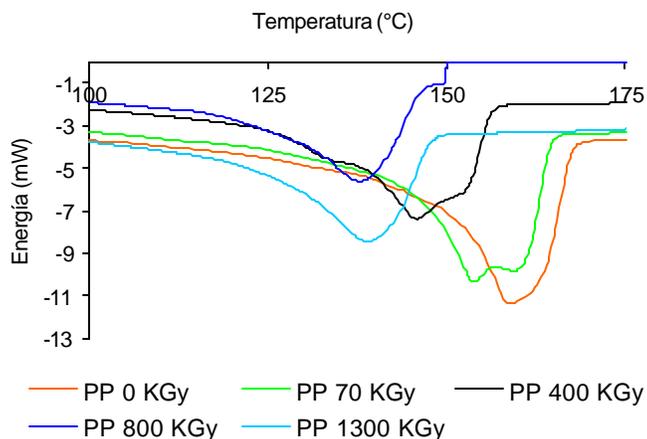
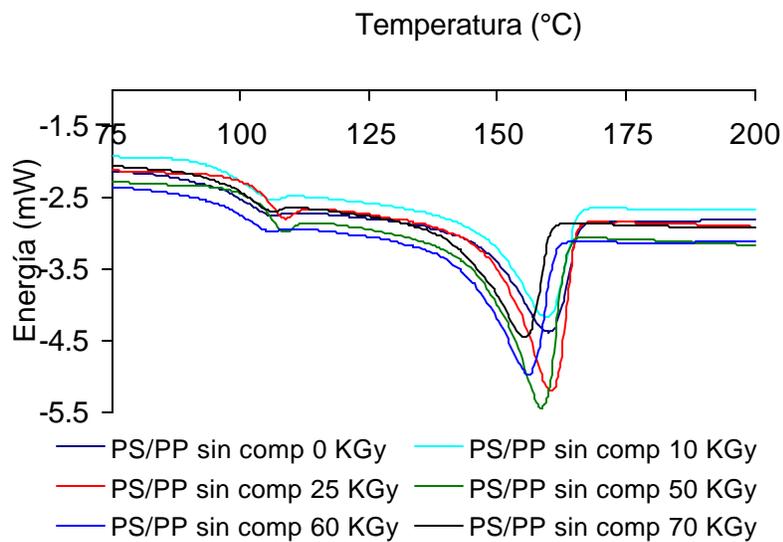


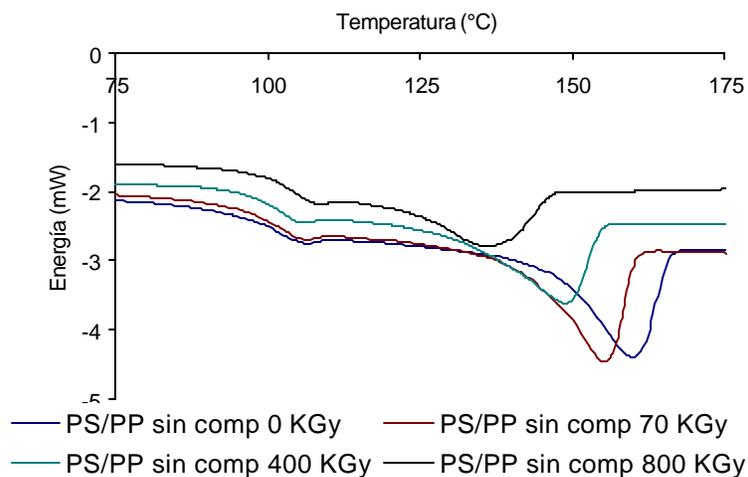
Figura 28: Termograma de calentamiento del PP puro en el intervalo de (a) 0 a 70 KGy y (b) en el intervalo de 0 a 1300 KGy.

En las figuras 29(a) y 29 (b) se observan los termo grama de calentamiento de la mezcla sin compatibilizante y en las figuras 30(a) y 30(b) se puede apreciar el termo grama de calentamiento de la mezcla con Styrolux. En ambas figuras se puede observar que la

temperatura de fusión disminuye en la misma proporción a medida que aumenta la dosis de radiación, esto puede indicar que el compatibilizante agregado no afecta la variación de la temperatura ante la radiación. Resultados similares obtuvo Chipara M (1.997) en su trabajo sobre polímeros irradiados en el cual concluyó que este comportamiento lo presentan independientemente del proceso de degradación y de la presencia de aditivos. También concluyó que en el PP irradiado la difusión de oxígeno afecta drásticamente la dependencia de la temperatura con la concentración de radicales.

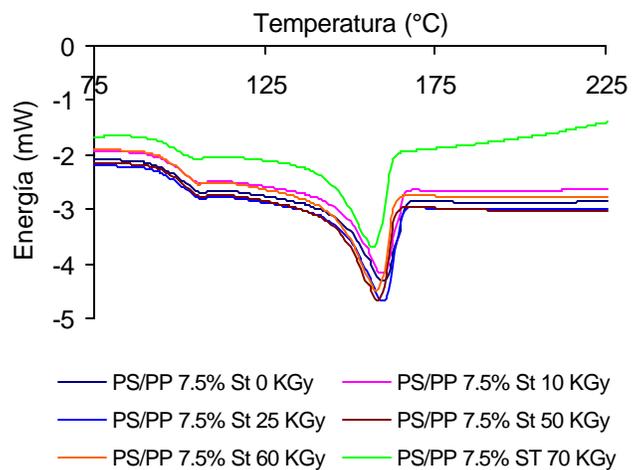


29 (a)

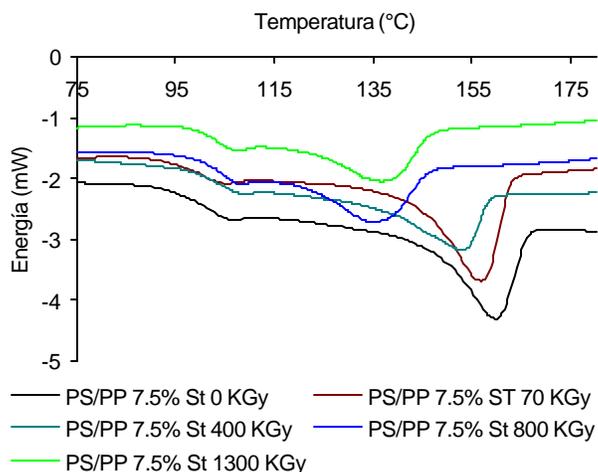


29 (b)

Figura 29: Termograma de calentamiento de la mezcla PS/PP (80/20) sin compatibilizante en el rango de (a) 0 a 70 KGy y (b) en el rango de 0 a 1300 KGy.



30 (a)



30 (b)

Figura 30: Termograma de calentamiento de la mezcla PS/PP (80/20) 7.5% Styrolux (a) en el rango de 0 a 70 KGy y (b) en el rango de 0 a 1300 KGy.

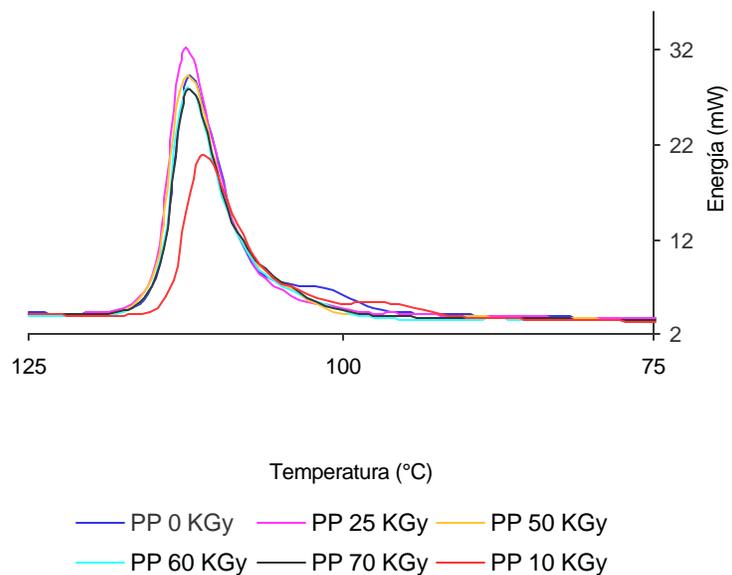
6.3.3 TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN (T_c).

En esta sección se presentan los termogramas resultantes del proceso exotérmico, con el fin de determinar la temperatura de cristalización.

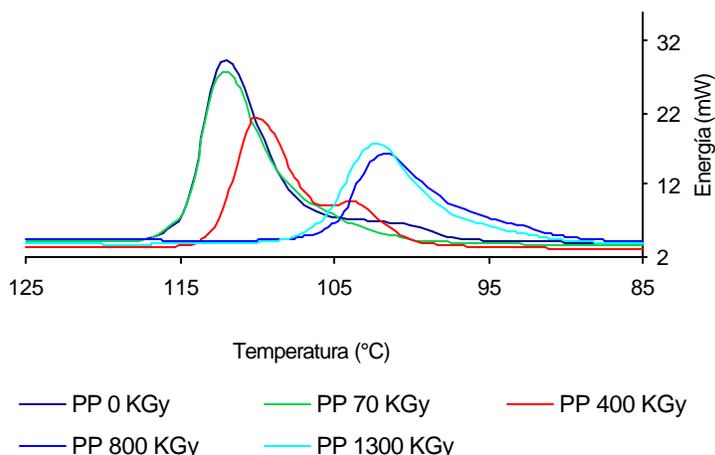
En la tabla N° 7 se encuentran reportados los valores suministrados por el DSC de la temperatura de cristalización del PP, en esta tabla se puede observar que el valor de esta temperatura se mantiene prácticamente constante en el intervalo de 0 a 400 KGy, ya que oscila entre 112 °C y 110 °C, a 800 KGys muestra un descenso hasta 102°C y se mantiene a 1300 KGys. Este comportamiento se puede observar mejor en las figura N° 31 (a) y 31 (b) en las cuales se nota el desplazamiento (disminución) de la temperatura de cristalización.

Tabla N° 7: Temperatura de Cristalización del polipropileno (PP).

| Dosis de radiación (KGy) | Temperatura de Cristalización (°C) | Dosis de radiación (KGy) | Temperatura de Cristalización (°C) |
|--------------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| 0 | 112 | 70 | 112 |
| 10 | 111 | 400 | 110 |
| 25 | 112 | 800 | 102 |
| 50 | 112 | 1300 | 102 |
| 60 | 112 | | |



31 (a)



31 (b)

Figura 31: Termograma de enfriamiento del PP (a) en el rango de 0 a 70 KGy y (b) en el rango de 0 a 1300 KGy.

Gallego y Col (2.000) reportaron una temperatura de cristalización para el PP de 115 °C valor muy cercano al obtenido en esta investigación, por otra parte relaciona cada mínimo con la producción de nuevos productos degradados y cada máximo lo relaciona con la reorganización en el cuerpo del polímero. Este rearrreglo con el tiempo involucra macromoléculas incluyendo crecientes cantidades de productos oxigenados los cuales producen cristales menores y menos perfectos perjudicando la cristalinidad, estas imperfecciones se reflejan en la disminución en la temperatura de fusión. El descenso en la temperatura de cristalización Zahrah y col (1.989) se lo atribuyen al tamaño de esferulitas, lo que quiere decir que la irradiación afecta el tamaño de esferulita en el PP lo que hace disminuir la temperatura de cristalización.

6.3.4 FRACCIÓN CRISTALINA (X_c^{PP}).

En la tabla N° 8 se reportan los valores obtenidos de la fracción que cristaliza del PP presente en las mezclas, estos valores fueron calculados a partir de los datos de entalpía de fusión aparente, suministrados por el DSC.

Estos resultados manifiestan un comportamiento variable de las mezclas frente a las dosis de radiación aplicadas en el intervalo de 0 – 70 KGy, por otra parte a partir de 400 KGy a medida que aumenta la dosis integral de radiación disminuye la fracción que cristaliza del PP en las mezclas. En el caso de la fracción cristalina del PP puro se observa en términos generales que disminuye a medida que aumenta la dosis integral de radiación, no obstante esta disminución es menor en comparación con la fracción cristalina de la mezcla de PS/PP con Styrolux y sin compatibilizante.

Tabla N° 8: Fracción Cristalina de las mezclas en función de la cantidad de polipropileno presente.

| Dosis de Radiación (KGy) | Fracción Cristalina (adimensional) | | |
|---------------------------------|--|-------------------------------------|----------------|
| | PS/PP (80/20) Sin compatibilizante | PS/PP (80/20) 7.5 % Styrolux | PP puro |
| 0 | 0.36 | 0.36 | 0.45 |
| 10 | 0.46 | 0.37 | 0.44 |
| 25 | 0.47 | 0.32 | 0.45 |
| 50 | 0.50 | 0.41 | 0.44 |
| 60 | 0.40 | 0.42 | 0.46 |
| 70 | 0.34 | 0.39 | 0.42 |
| 400 | 0.30 | 0.22 | 0.41 |
| 800 | 0.21 | 0.18 | 0.43 |
| 1300 | 0.21 | 0.20 | 0.44 |

Al observar los valores obtenidos se puede apreciar que los mismos concuerdan con los resultados mecánicos obtenidos en este trabajo, ya que al disminuir la fracción cristalina el polímero y las mezclas experimentan degradación.

7. CONCLUSIONES

De los resultados presentados, se puede concluir que:

- El polipropileno (PP) sufre degradación oxidativa en el intervalo de 0 – 70 KGy y se hace más pronunciada en el intervalo de 70 – 1300 KGy.
- El poliestireno (PS) muestra alta resistencia a la radiación debido a la presencia del anillo aromático.
- La radiación deteriora considerablemente el punto de fluencia del PP, mostrando este punto solo en el intervalo de 0 –70 KGy.
- A partir de 400 KGy, el esfuerzo y la elongación a la ruptura desciende considerablemente en los polímeros puros y las mezclas, demostrando el dominio del proceso de degradación en este intervalo.
- Las micrografías reflejan la degradación en el polipropileno.
- El poliestireno manifiesta degradación en la superficie de fractura en las micrografías.
- La temperatura de transición vítrea (Tg) del poliestireno (PS), presenta un incremento en el intervalo de 70 – 400 KGy, lo que sugiere un ligero entrecruzamiento de este material.
- La temperatura de fusión aparente (Tf) del PP y las mezclas disminuyen en el rango de dosis aplicado, lo que comprueba la degradación de dicho material.
- En los ajustes matemáticos puede apreciarse que para todas las propiedades mecánicas en el intervalo de 0 –70 KGy para todas las muestras, cada una de las

propiedades puede ajustarse a una línea recta que indican un proceso monomolecular y en el intervalo de 70 a 1300 KGy se ajustan a polinomios de segundo y tercer grado (proceso bimolecular), que implica una competencia entre el proceso de entrecruzamiento y degradación, predominando el proceso de degradación.

- En el intervalo 70 – 400 KGy en el PS y la mezcla PS/PP sin compatibilizante existe un incremento del esfuerzo y elongación a la ruptura, lo que implica que el proceso se desplaza en este intervalo al entrecruzamiento.

8. RECOMENDACIONES.

Con el fin de complementar este trabajo de investigación, se recomienda lo siguiente:

- Aplicar dosis de irradiación en un rango de 70 a 400 KGy, con la finalidad de determinar la variación que presentan las muestras en este rango.
- Determinar el coeficiente de difusión del oxígeno con el fin de poder estudiar en forma concreta la influencia del oxígeno en el cambio de las propiedades.
- Irradiar las muestras en vacío, con el objeto de estudiar la degradación de las muestras sin la influencia del oxígeno del aire.

9. BIBLIOGRAFÍA

- **ACOSTA J.** “*Estudio de las Propiedades Físicas de mezclas de Poli(metilmacrilato), poliestireno y copolímero (Estireno – Metilmacrilato)*”. Tesis de Grado. Ingeniería de Materiales. Universidad Simón Bolívar. Caracas. (1985).
- **ALBANO C.** “*Reutilización de Plásticos: Estudio Térmico, Mecánico y Termodinámico de mezclas de polipropileno (PP) y polietileno de baja densidad (PEBD) con polietileno de alta densidad (PEAD) degradado*”. Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela. U.C.V. Caracas. (1994).
- **ANGULO S. J.** “*Caracterización Físicoquímica de Polímeros*”. 1º Edición. Limaza Noriega Editores. México. (1994).
- **APONTE., V y URBINA L..** “*Compatibilización de la polimezcla PS/PP con dos copolímeros tribloque distintos SBS y SIS*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Ingeniería. Escuela de Ing. Química. Caracas.(2.000).
- **ASKELAND, D.** “*La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*”. Grupo Editorial Ibero América. México. (1987).
- **AVIPLA.** Folleto Informativo, Modulo I. “*Tecnología de los Materiales _Plásticos*”. (1990).
- **BASHEER R. Y DOLE M.** Makromol. Chem. Vol 183. 2141.(1982).
- **BERNAS A., CHAMBAADET J., R.** “*Int. J. Rad. Phys. Chem* “7.447.(1975).
- **BILLMEYER, F.** “*Ciencia de los Polímeros*”. Editorial Reverte. 2º Edición. Barcelona. España.(1975).

- **BIRKINSHAW.C. BUGGY M., Y QUIGLEY F.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 48,181. (1.993).
- **BOWMER T.N, COWEN L.K. O'DONNELL J.H., Y WINZUR D.J.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 24,425. (1.979).
- **BRICEÑO., R y PERDOMO E.** “*Estudio de la polimezcla PS/PP a diferentes composiciones y con diferentes compatibilizantes*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Ingeniería. Escuela de Ing. Química. Caracas.(2.000).
- **BRITO., G y COBO W.** “*Estudio del comportamiento del copolímero PSAI en la polimezcla Poliestireno/ Polipropileno (80/20) con PP virgen y reciclado*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Ingeniería. Escuela de Ing. Química. Caracas.(2.000).
- **CHAPIRO A.** “*Radiation Chemistry of Polymeric Systems.*” John Wiley & Son. Intrescience. New York pág. 442. (1.962).
- **CHIPARA, M.I., BARB D, COJOCARU M, TUDOR D, CHIPARA M.D Y ROGALSKI M.** “*Electron Spin Resonance studies on thermally degraded polystyrene.*” Polymer Degradation and stability. Vol. 37. 61-66. (1.992).
- **CHIPARA, M.I.** “*On an anomalous in irradiated polymers around the glass transition temperature.*” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. Vol. 131. 180-187. (1.997).
- **CHIPARA, M.I.,CHIPARA M.D,PONTA C Y REYES J.** “*On the radiation induced degradation of NBR-EPDM rubbers.*” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. Vol. 151. 444-448 (1999).

- **COLLAR E. P.**, “ *Propiedades y Ensayos de los Materiales Plásticos*”. Revista de Plásticos Modernos, N° 475, 32 – 41, Enero. (1996).
- **DEL MASTRO, N. L.** “ *Radiation Effects on Polymer Materials*”. Cidade Universitaria Sao Paulo. Brazil. (1.985).
- **D’ORAZIO, L., GUARINO R., MANNCARELL E., MATSCCELLI AND CEECHING G.** “ *Isotactic Polypropylene/Polyestylene Blends: Effects of the addition of a graft copolymer of Propylene with Styrene.*”. Correspondencia a D’Orazio. 1539-1553. (1.997).
- **ESTIZULIA** “*Cristal – Poliestireno – Alto Impacto*”. Estizulia Servicio Técnico, C. A. Caracas. (1997).
- **ESTRELLA., I y RECIO J.** “*Estudio de la compatibilización de la polimezcla 20/80 y 50/50 en peso de Poliestireno/ Polipropileno con los copolímeros Kraton D – 1102 y Kraton G - 1652* ”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Ingeniería. Escuela de Ing. Química. Caracas.(1.999).
- **FUMIO Y, ADUJAT S, DOAN B, KEIZO M Y SEI-ICHI N.** “*Radiation-resistant polypropylene improved by a compatibilizer*”. Polymer Degradation and Stability vol. 60,393-399. (1998).
- **GALLEGO G, SALMERON M, VERDÚ E, ROMERO F Y GÓMEZ J.** “*Blends of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer and isotactic polypropylene: morphology and thermomechanical properties*”. Polymer International. Vol. 49,853-859. (2000).

- **GALLO R, SEVERINI F, IPSALE S Y DEL FANTI N.** “*Induction time and later degradation of outdoor exposed polypropylene cast film studied by differential scanning calorimetry*”. Polymer Degradation and Stability. Vol. 55,199-207. (1997).
- **GAWISH, S. M, KANTOUCH A, NAGGAR A. M Y MOSLEH** “ *Gamma Preirradiation and Grafting of 2N- Morpholino Ethyl Methacrylate onto Polypropylene Fabric* ”. Journal of Applied Polymer Science, Vol 57,45 -53. (1.995).
- **GE D. R., MELIA T. P.** “*Polymer*”. Vol 11,178.(1970).
- **GIL., N y LOZANO D.** “ *Estudio de la Polimezcla Poliestireno Cristal / Polipropileno*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Ingeniería. Escuela de Ing. Química. Caracas.(1998).
- **GONZALEZ, E y NAVARRO O.** “ *Efecto de la historia térmica sobre las propiedades mecánicas de polímeros semicristalinos*”. Trabajo Especial de Grado presentado a la Ilustre Universidad Central de Venezuela, para optar al título de Ingeniero Químico. (1998).
- **HLAVATA D, HORAK Z y FOLT V.** “ *Localization of Styrene- Butadiene Block Copolymers in Polystyrene/Polypropylene*”. Polymer Networks Blends, Vol. 37, N°1,15-19.(1996).
- **HORIE., E y SOTO B.** “ *Estudio del efecto de diferentes compatibilizantes sobre la polimezcla 80/20 en peso de Poliestireno/Polipropileno*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Ingeniería. Escuela de Ing. Química. Caracas.(1999).

- **HUDSON R.** “ *Commodity Plastics as Engineering Materials*”. Report of Developments in Technology and Markets. RAPRA TECHNOLOGY LTD. Enero. (1997).
- **JASSO. C, y LAGUNA, O.** “ *Mezclas Poliméricas de Fases Continuas*”. Revista de Plásticos Modernos. N° 451, 71 – 79. Enero. (1994).
- **JELLINEK, H. H. C., J.** Polymer Science. Vol. 4, (1948).
- **KEYSER, C. A.** “*Técnicas de laboratorio para pruebas de materiales*”, 1° Edición Págs. 9,13 y 15.. Editorial Limusa – Wiley S.A. México. (1972).
- **KUSHAL S. Y PRAVEEN K.** “*Influence of Gamma – Irradiation on Structural and Mechanical Properties of Polypropylene Yarn*”. Journal of Applied Polymer Science. Vol 55, 857 - 863.(1.995).
- **MARTÍNEZ DE LAS MARÍAS, P.** “*Química y Física de los Altos Polímeros y Materiales Plásticos*”. 1° Edición. Editorial Alhambra. Madrid.(1.972).
- **MASAHIKO I.** “ *Irradiation of polypropylene in Vacuum and Air*”. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 27. 1763. (1.989).
- **MILLER A.A., LAWTON E.J., Y BALWIT J.S.** Journal of Applied Polymer Science. Vol. 14. 503. (1.954).
- **NAVRÁTILOVA E Y FORTELNY I.** “ *The effect of Compatibilization and Rheological Properties of Polypropylene on Morphology of Polypropylene/polystyrene Blends*”. Polymer. Networks Blends. Vol. 6 . N°3. 127-133. (1.996).

- **REYES J, ALBANO C, ICHAZO M, POLEO R, DAVIDSON E, BRITO M Y WADOU B.** “*Análisis matemático del comportamiento mecánico de mezclas de PP con PEAD virgen y reciclado irradiadas con ^{60}Co* ”. (2.000).
- **ROBESON, L.M.** “*Applications of Polymer Blends*”. Polymer Engineering and Science. Vol. 124. N° 8. (1984).
- **SCHNABEL. W, LEVCHIK G.F,WILKIE, JIANG D.D. Y LEVCHIK S.V.** “*Thermal degradation of polystyrene poly(1,4- butadiene) and copolymers of styrene and 1,4 –butadiene irradiated under air or argon with ^{60}Co - γ rays*”._Polymer Degradation and Stability. Vol. 63, 365-375. (1999).
- **SERWAY R. A.** “*Física. Tomo II*”. 4° Edición. McGraw – Hill. México.(1996).
- **SHACKELFORD, J. F..** “*Ciencia de los Materiales para Ingenieros*”. 3° Edición. Prentice-Hall Hispanoamericana S.A. México. (1992).
- **SHIBRYAEVA L.S., VERETENNIKOVA A.A, POPOV A. A, GUGUEVA T.A Y KANAUZOVA A.A.** “*Thermal Oxidation of Blends Based on Poly(propylene) and Ethylene - Propylene Terpolymer*”. Polymer Science. Serie A. Vol. 41 N°4., 472-481, (1999).
- **SMIRNOV, L. P., Y DEYUN E. V.** “ *Evolution of the molecular Mass Distribution Parameters during γ - Radiolysis* ”. Polymer Science, Serie A Vol. 41,506 -511. (1.999).
- **SISMAN O. Y BOPP C.D .**“*Physical Properties of Irradiated Polymers*”. Nat. Tech. Info.Ser., Operations División, Springfield, MA,(1951).

- **SLOVAOKTOTAVA N.A. IL'ICHEVA. Z.F., VALISIEV, L.A. Y KARGIN V.A** Polymer Science USSR Vol. 6, 671(1965).
- **STEPHEN H, SPIEGELBERG, ROBERT E. COHEN, ALI S. ARGON** “ *Effects of Radiation on Mechanical Properties of Polybutadiene/Polystyrene Blends*”. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 58., págs. 85 – 94. (1995).
- **WITT. E.** Journal of Applied Polymer Science. Vol. 41., 507. (1959).
- **ZAHARESCU T. CHIPARA M. AND POSTOLACHE M** “Radiation processing of polyolefin blends II. Mechanical properties of EPDM – PP blends”. Polymer Degradation and Stability . Vol. 66 5-8.(1999).
- **ZAHRAH A.** “ *Durability of radiation – sterilized polymers:12. The effects of nucleating agent on the oxidative degradation of polypropylene*”. Polymer. Vol. 30.(1989).
- **ZAMOTAEV P., CHODAK I, MITYUKHIN O Y CHORVATH I,** “ *Photoinduced Crosslinking of Polyolefine Blends I. Crosslinking of LDPE, PP, and LDPE/PP Blends*”. Journal of Applied Polymer Science. 56,935 - 946 (1.995).

APENDICES

Apéndice A : Datos Experimentales .

En esta sección se presentan ejemplos de los datos experimentales una vez realizados los ensayos mecánicos y estudios térmicos.

A.1 PROPIEDADES MECÁNICAS.

A continuación se presentan como ejemplos los datos experimentales de las primeras cuatro probetas del PPJ300 puro sin irradiar.

A.1.1 ENSAYO DE IMPACTO

Tabla N° A1: Datos experimentales para calcular la Resistencia al Impacto del Polipropileno J 300 puro sin irradiar (0 KGy).

| N° Probeta | Notch (mm) | Espesor (mm) | Energía (J) |
|-------------------|-------------------|---------------------|--------------------|
| 1 | 11.15 | 3.80 | 0.260 |
| 2 | 11.20 | 3.90 | 0.255 |
| 3 | 11.10 | 3.90 | 0.315 |
| 4 | 11.50 | 4.00 | 0.215 |

A.1.2 ENSAYO DE TRACCIÓN.

Una vez realizado el ensayo de tracción, se obtiene el gráfico Esfuerzo – Deformación, a partir del cual se obtienen los datos necesarios para calcular las propiedades mecánicas.

Estos datos experimentales son:

a: Ancho de la probeta [m].

e : Espesor de la probeta [m].

Fcf: Fuerza en el punto de fluencia [cm].

Dpf: Distancia en el punto de fluencia [cm].

Fcr: Fuerza en el punto de ruptura [cm].

Dpr: Distancia en el punto de ruptura [cm].

Fcr: Delta de distancia del papel [cm].

Dpr: Delta de fuerza [cm].

Tabla N° A2: Datos experimentales obtenidos a partir del gráfico Esfuerzo - Deformación del Polipropileno J 300 puro sin irradiar (0 KGy).

| N° | Ancho (cm) | Espesor (cm) | Fcf (cm) | Dpf (cm) | Fcr (cm) | Dpr (cm) | Dcf (cm) | Ddc (cm) |
|----|------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 0.59 | 0.30 | 4.3 | 13.5 | 3.5 | 20.1 | 1.6 | 1.8 |
| 2 | 0.53 | 0.30 | 4.1 | 5.5 | 4.0 | 7.2 | 1.7 | 1.0 |
| 3 | 0.64 | 0.29 | 3.8 | 5.7 | 3.3 | 8.0 | 1.6 | 1.2 |
| 4 | 0.59 | 0.29 | 5.8 | 6.1 | 2.9 | 11.8 | 1.6 | 0.9 |

A.2 PROPIEDADES TÉRMICAS.

A continuación se presenta el valor de la entalpía de fusión de la mezcla PS/PP (80/20) sin compatibilizante, resultante del Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).

Tabla N° A3: Entalpía de Fusión de la mezcla PS/PP (80/20) sin compatibilizante.

| Dosis de Radiación (KGy) | Entalpía de Fusión ΔH_f (J/g) |
|--------------------------|---------------------------------------|
| 0 | 14.95 |

APÉNDICE B: CÁLCULOS TÍPICOS.

A continuación se muestran los cálculos necesarios para obtener los resultados de los ensayos de impacto y tracción.

B.1. ENSAYO DE IMPACTO:

1. Resistencia al Impacto (RI)

Los cálculos típicos de la resistencia al impacto fueron aplicados a la probeta N° 1 del Polipropileno J300 (PP).

$$RI = \frac{Ra - Rp}{En} \quad (\text{Ec. 1B})$$

donde:

Ra: Resistencia del Aire [J].

Rp: Resistencia de la probeta [J].

En : Entalle [m].

$$RI = \frac{0.260 - 0.03}{0.0111} = 20.62 J/m$$

B.2. ENSAYO DE TRACCION:

Los cálculos típicos de la resistencia al impacto fueron aplicados a la probeta N°3 del PP.

1. Relación de velocidades

$$Rv = \frac{Vc}{Vp} \quad (\text{Ec. 2B})$$

donde:

Rv: Relación de velocidades [adimensional].

Vc: Velocidad del cabezal [mm/min].

Vp : Velocidad del papel [mm/min].

$$\dots \frac{2,5}{50} \cdot 0.05(\text{ dim } \dots)$$

2. Longitud equivalente.

$$Le = \frac{Ca}{Lp} \quad (\text{ Ec.3B})$$

donde:

Le: Longitud equivalente [adimensional].

Ca: Carga aplicada [Kg].

Lp : Longitud del papel [cm].

$$Le = \frac{200Kg}{15.4cm} = 12.987(Kg/cm)$$

3. Esfuerzo a la Fluencia.

$$F_f = \frac{Le * F_{cf} * 9,8066 * 10^{-6}}{a * e} \quad (\text{ Ec. 4B})$$

donde:

Fr: Esfuerzo a la fluencia [MPa].

Fcf: Dato experimental del gráfico esfuerzo – deformación

a: Ancho de la probeta [m].

e : Espesor de la probeta [m].

$$F_f = \frac{12.987 * 3.8 * 9,8066 * 10^{-6}}{0.0640 * 0.0298} = 25.347 MPa$$

4. Elongación a la Fluencia .

$$e_f = \frac{R * Dpf * 1000}{L_o} \quad (\text{Ec. 5B})$$

donde:

ε_f : Elongación a la fluencia [%].

Dpf: Dato experimental del gráfico esfuerzo – deformación

L_o : Longitud inicial del cuello de la probeta [m].

$$e_f = \frac{0.05 * 5,7 * 1000}{25,4} = 11.22\%$$

5. Esfuerzo a la Ruptura .

$$s_r = \frac{L_e * F_{cr} * 9,8066 * 10^{-6}}{a * e} \quad (\text{Ec. 6B})$$

donde:

F_r : Esfuerzo a la fluencia [MPa].

F_{cr} : Dato experimental del gráfico esfuerzo – deformación

$$s_f = \frac{12,987 * 3.3 * 9,8066 * 10^{-6}}{0.0064 * 0.00298} = 22.01 MPa$$

6. Elongación a la Ruptura

$$e_r = \frac{R * Dpr * 1000}{L_o} \quad (\text{Ec. 7B})$$

donde:

ε_r : Elongación a la ruptura [%].

Dpr: Dato experimental del gráfico esfuerzo – deformación

$$= \frac{0.05 * 5,7 * 1000}{25.4} = 15.74\%$$

7. Módulo de Young.

$$E = \frac{Dfc * Le * 9,8066 * 10 * Lo}{a * e * Re * Ddc * 10 * 10^6} \quad (\text{Ec.8B})$$

donde:

E: Módulo de Young [MPa].

$$E = \frac{1.6 * Le * 9,8066 * 10 * 25.4}{0.0064 * 0.00298 * 0.05 * 1.2 * 10 * 10^6} = 451.80 \text{MPa}$$

B.3. PROPIEDADES TÉRMICAS:

Los cálculos típicos de la fracción que cristaliza de la mezcla fueron aplicados a la mezcla sin compatibilizante a 0 KGy.

1. Fracción que cristaliza de la mezcla.

$$X_{C_{(mezcla)}} = \frac{\sum \Delta H_{if(mezcla)}}{\Delta H_{f(PP)}} \quad (\text{Ec.9B})$$

$$X_{C_{(mezcla)}} = \frac{14.95}{209} = 0.0715 (\text{Adimensional})$$

donde:

$X_{C_{(mezcla)}}$: Fracción que cristaliza de la mezcla [adimensional].

$\Delta H_{if(mezcla)}$: Entalpía aparente de cada pico de la mezcla [J/g].

$\Delta H_{f(PP)}$: Entalpía del Polipropileno puro = 209 [J/g].

[D'orazio y col (1.997)].

2. Fracción que cristaliza del Polipropileno.

$$X_{C_{(PP)}} = \frac{0.0715}{0.20} = 0.36 \quad (\text{Ec.10B})$$

donde:

$X_{C_{(PP)}}$: Fracción que cristaliza del polipropileno en la mezcla [adimensional].

W_{PP} : Fracción en peso del polipropileno en la mezcla [adimensional].

APÉNDICE C: TENDENCIAS DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO.

A continuación se presentan las curvas correspondientes a la curva ideal (índice de correlación igual a 1 ó muy cercano) que describe el comportamiento de cada una de las propiedades mecánicas y las curvas que se trazaron pasando por la mayor cantidad de puntos y porcentajes de desviación con el fin de poder obtener información concerniente a la cinética de los procesos que ocurren en los polímeros y sus mezclas.

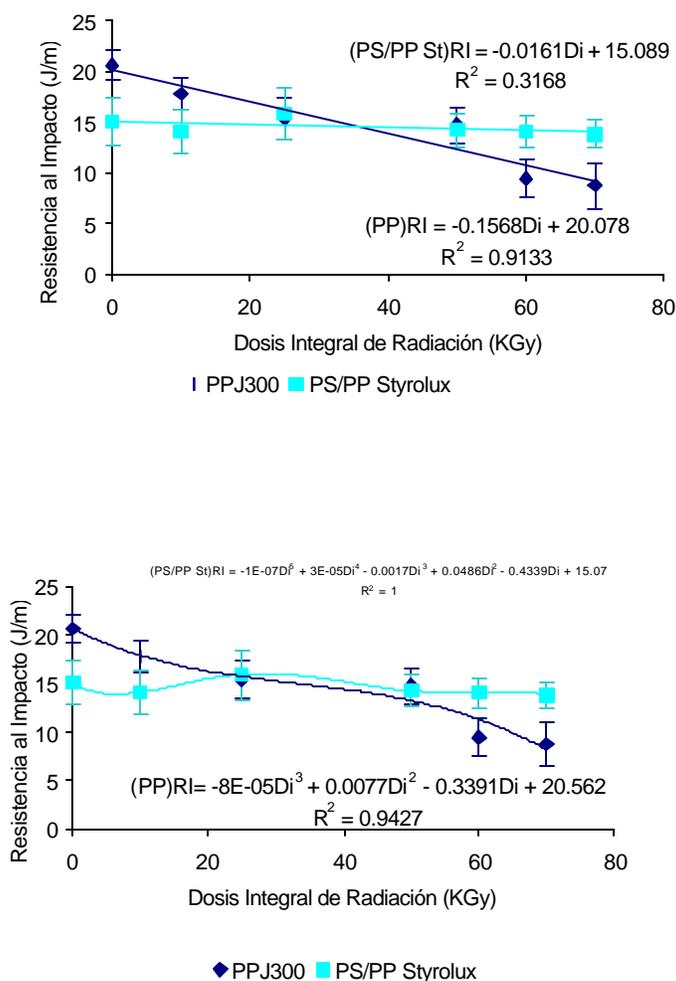


Figura 1C: Resistencia al impacto del PP y la mezcla PS/PP con Styrolux en el intervalo de 0 –70 KGy

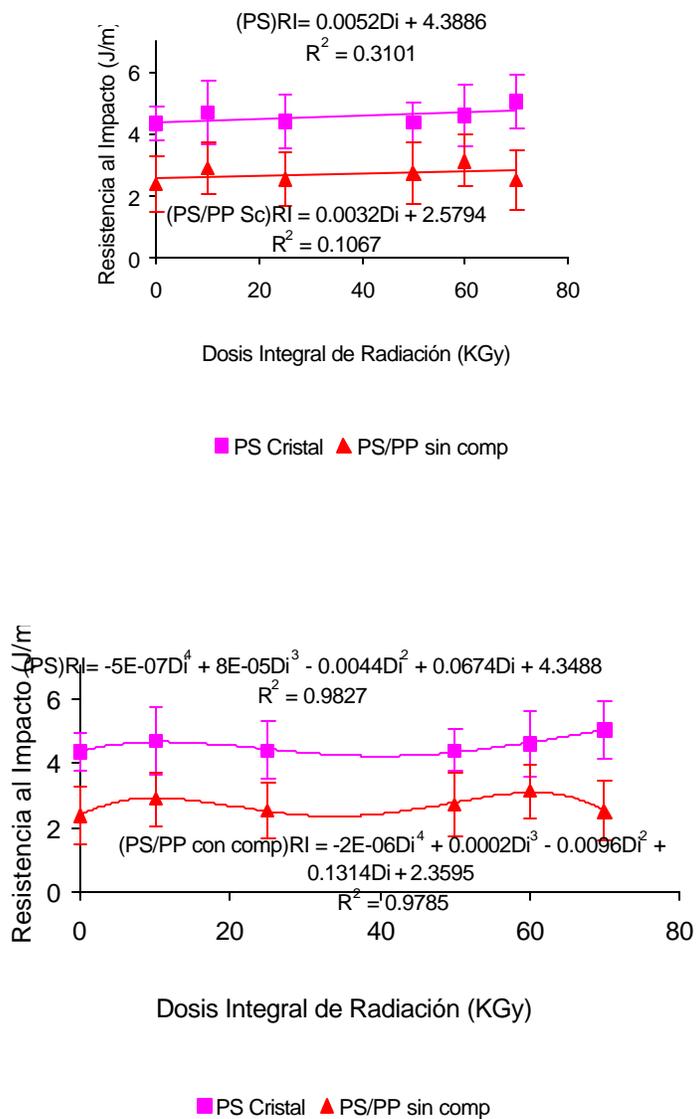


Figura 2C: resistencia al impacto del PS y la mezcla PS/PP sin compatibilizante en el intervalo de 0 –70 KGy

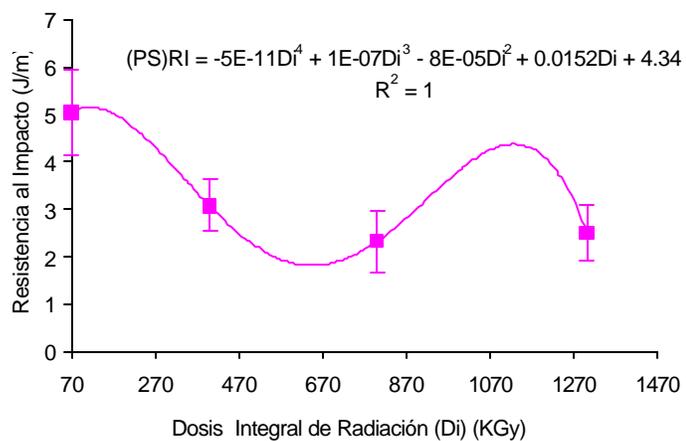
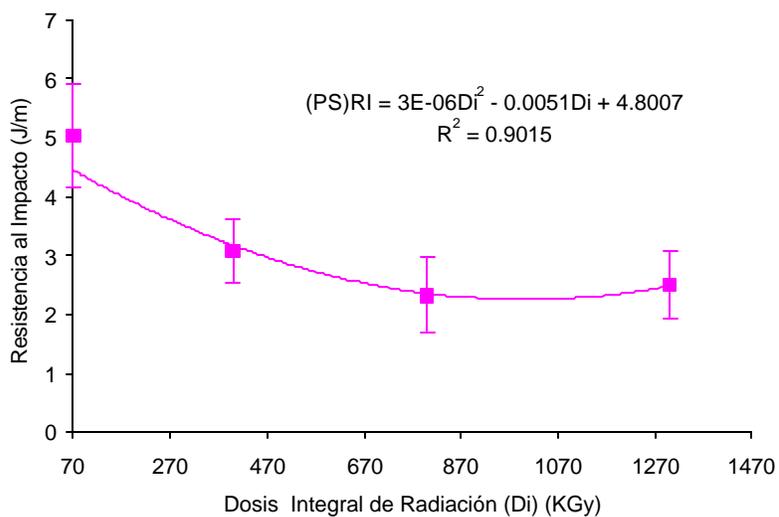
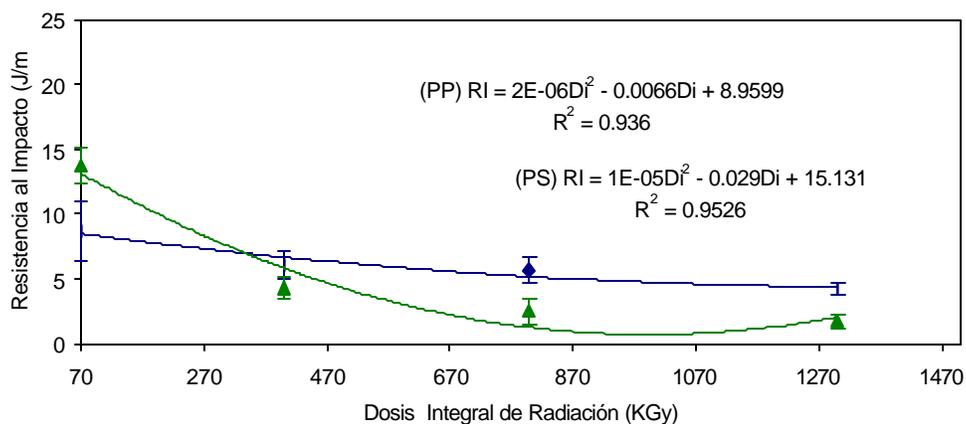
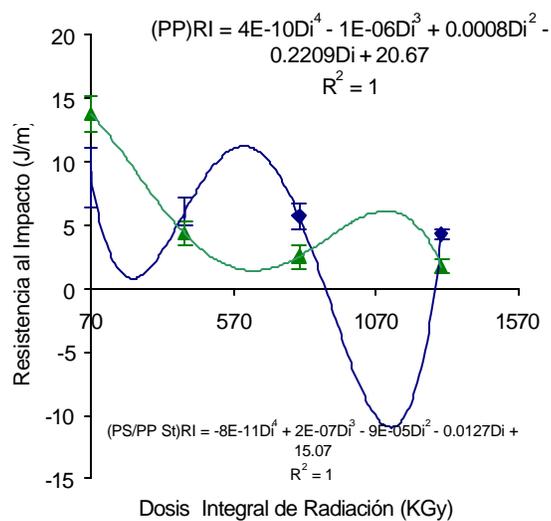


Figura 3C: resistencia al impacto del PS en el intervalo de 70 –1300 KGy



■ PPJ300 ▲ PS/PP Styrolux



◆ PP J300 Puro ▲ PS/PP STYROLUX

Figura 4C: Resistencia al impacto del PP y la mezcla PS/PP con Styrolux en el intervalo de 70 –1300 KGy

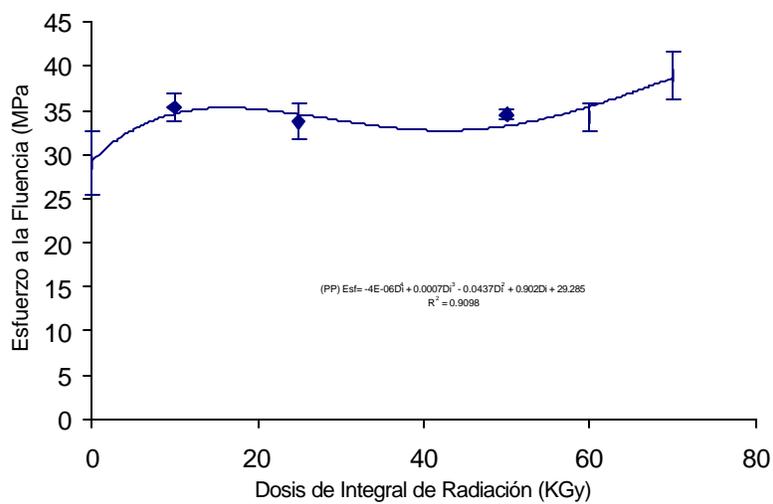
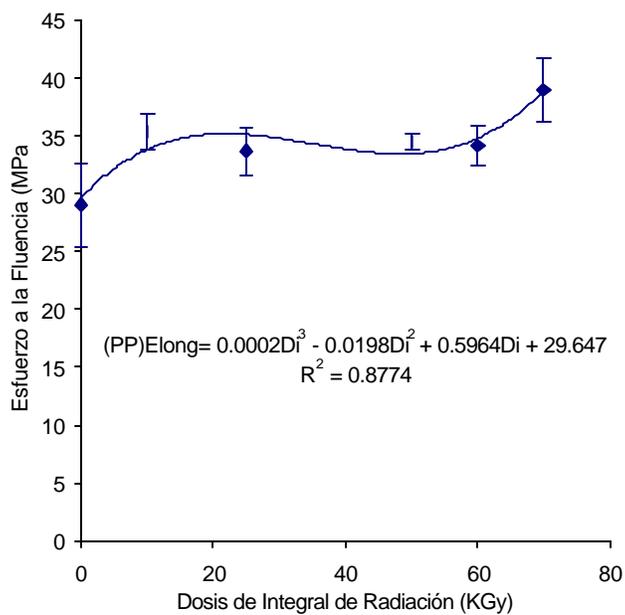


Figura 5C: Esfuerzo a la fluencia del PP en el intervalo de 0 –70 KGy

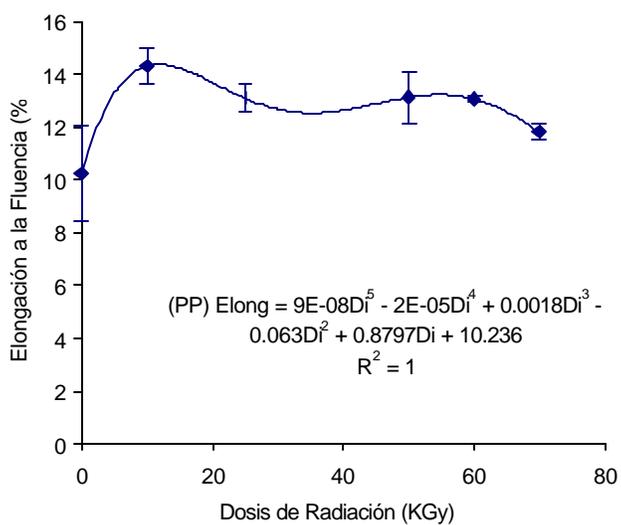
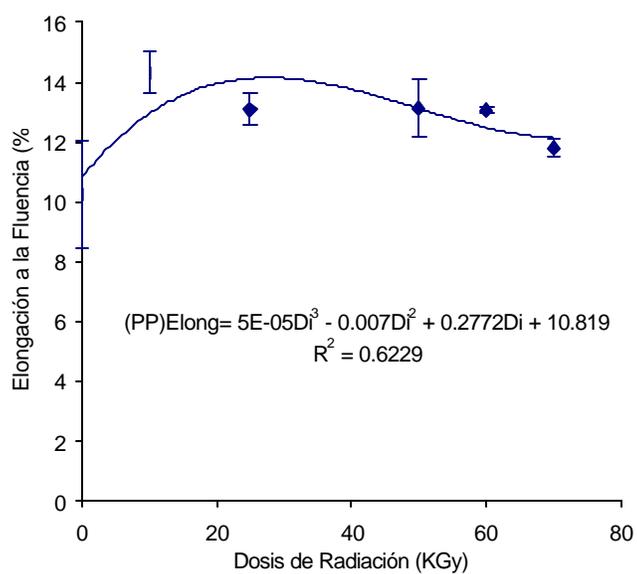
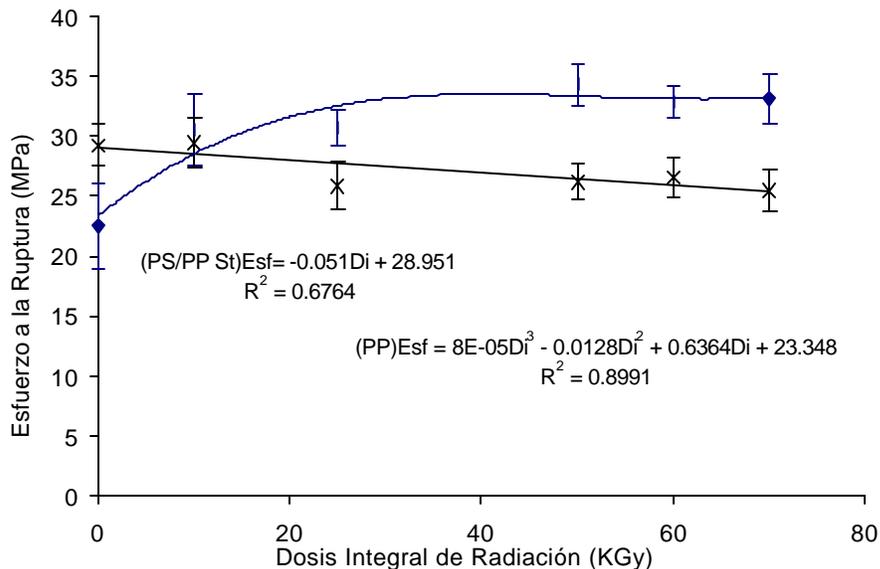
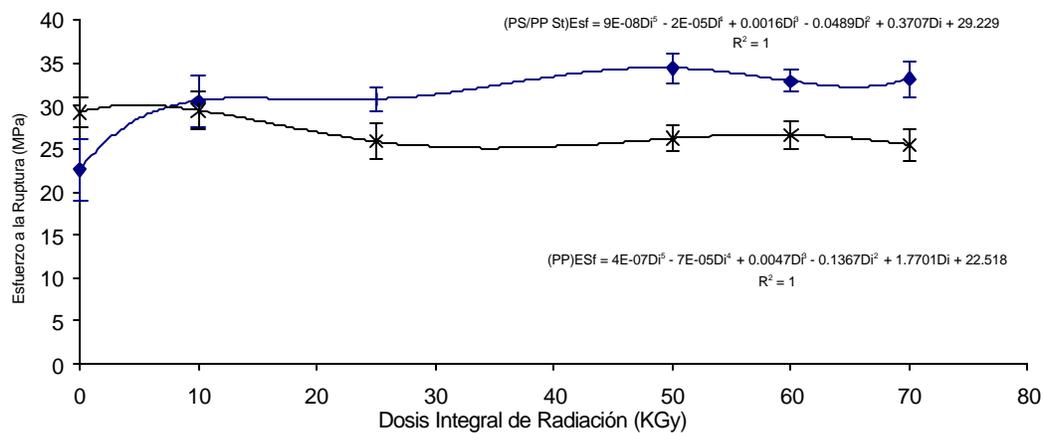


Figura 6C: Elongación a la fluencia del PP en el intervalo de 0 –70 KGy



◆ PPJ300 PURO ✕ PS/PP STYROLUX



◆ PPJ300 PURO ✕ PS/PP STYROLUX

Figura 7C: Esfuerzo a la Ruptura del PP y la mezcla con Styrolux en el intervalo de 0 –70 KGy

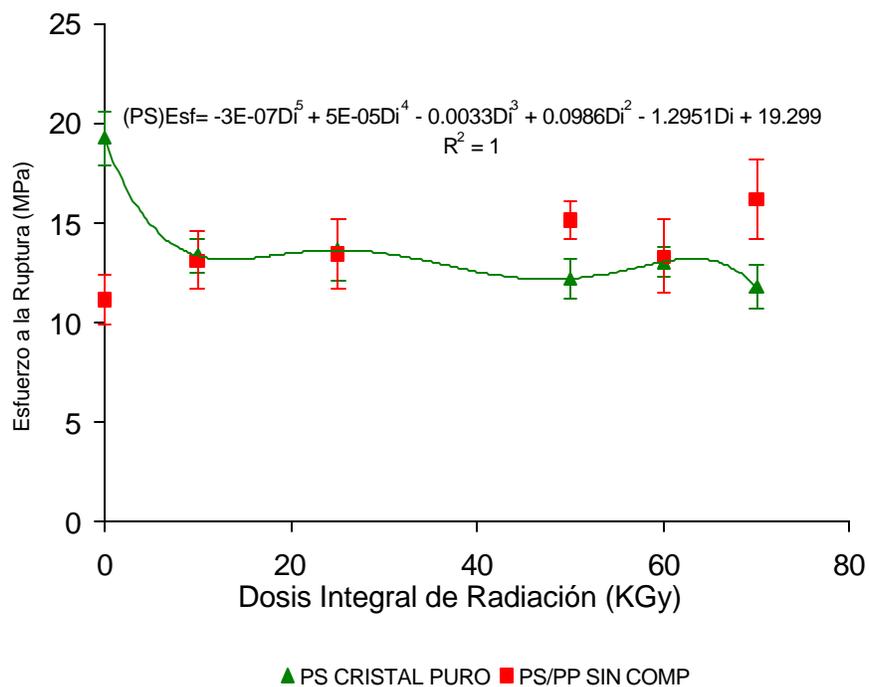
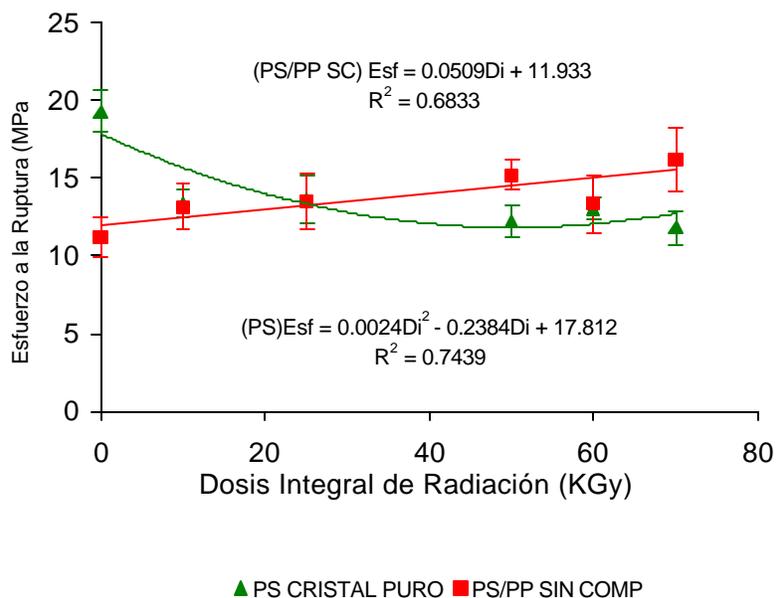


Figura 8C: Esfuerzo a la Ruptura del PS y la mezcla sin compatibilizante en el intervalo de 0 –70 KGy

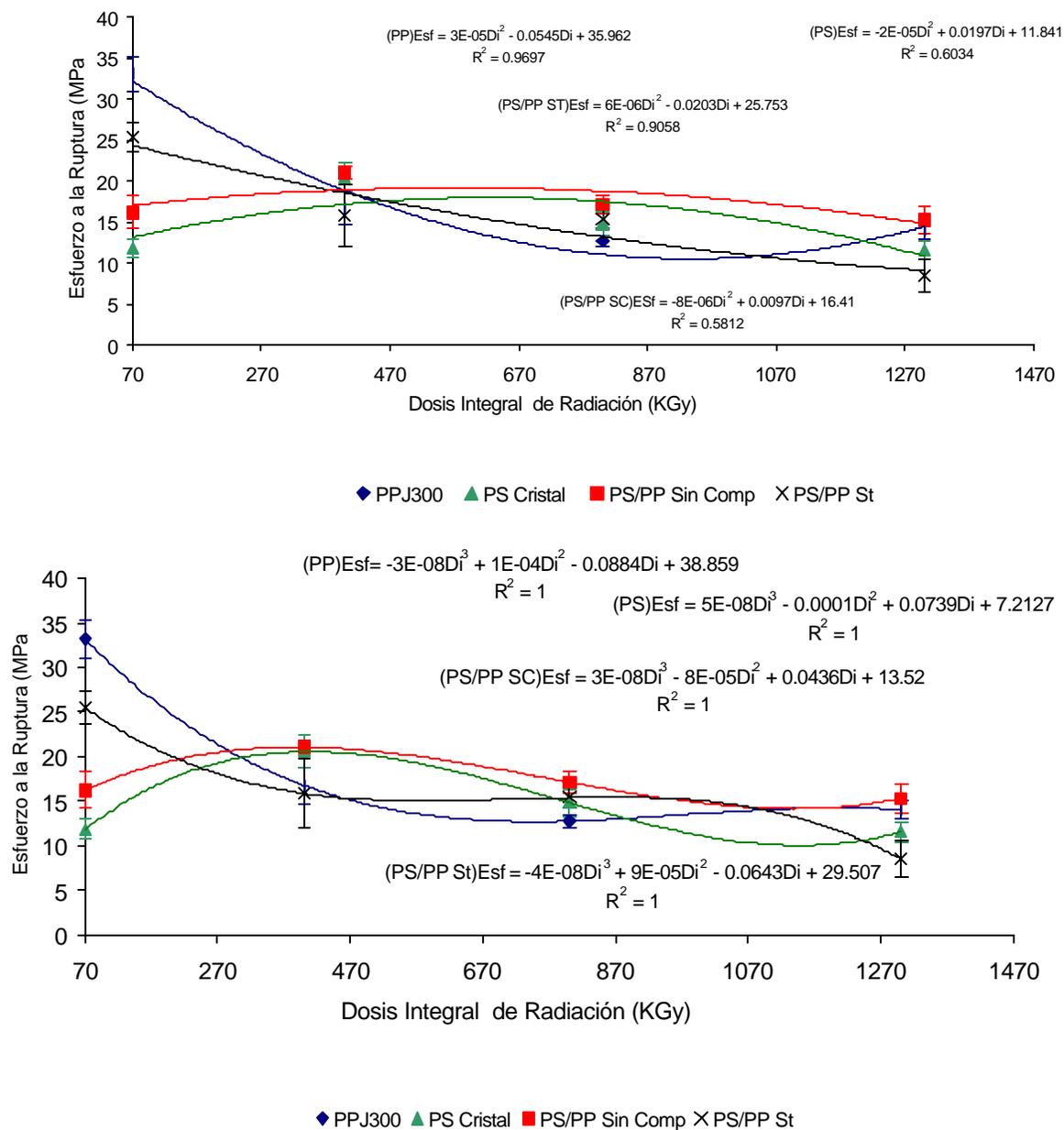


Figura 9C: Esfuerzo a la Ruptura de los homopolímeros y la mezclas en el intervalo de 70 – 1300KGy.

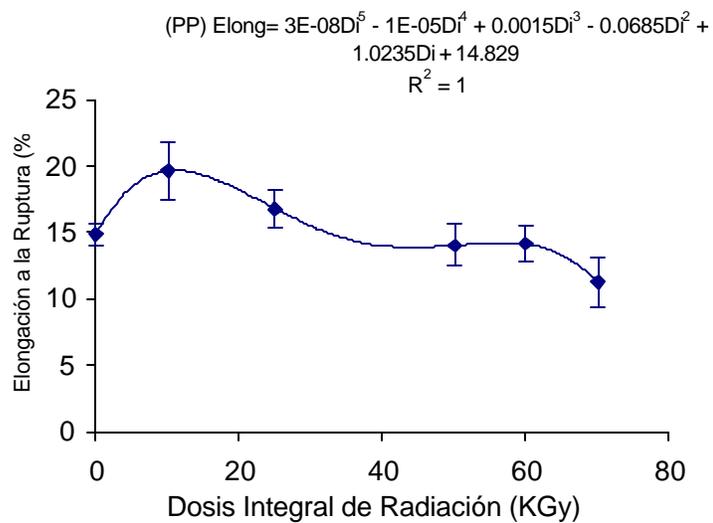
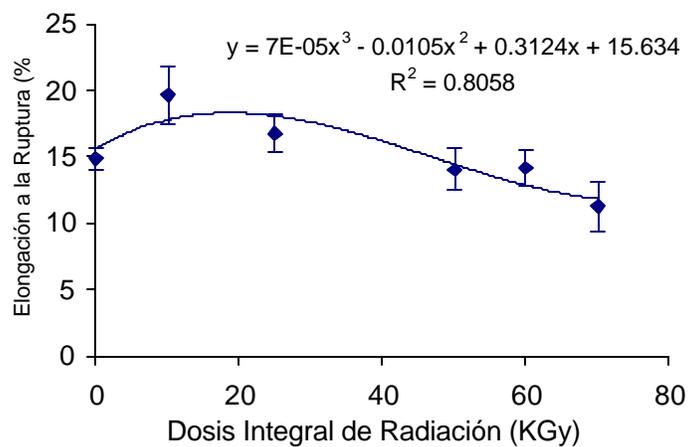


Figura 10C: Elongación a la Ruptura del PP en el intervalo de 0 –70KGy

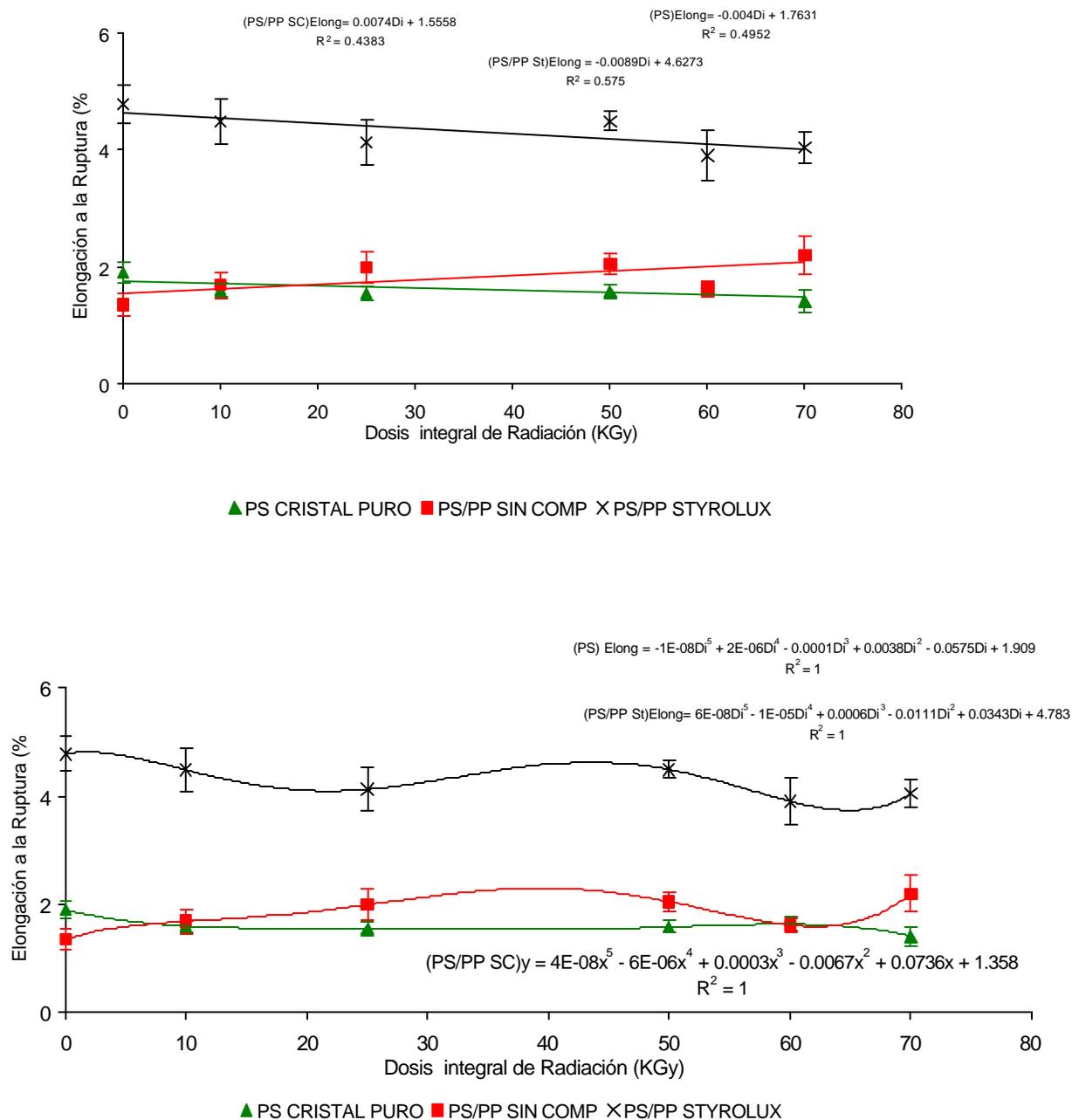


Figura 11C: Elongación a la Ruptura del PS y las mezclas en el intervalo de 0 –70 KGy

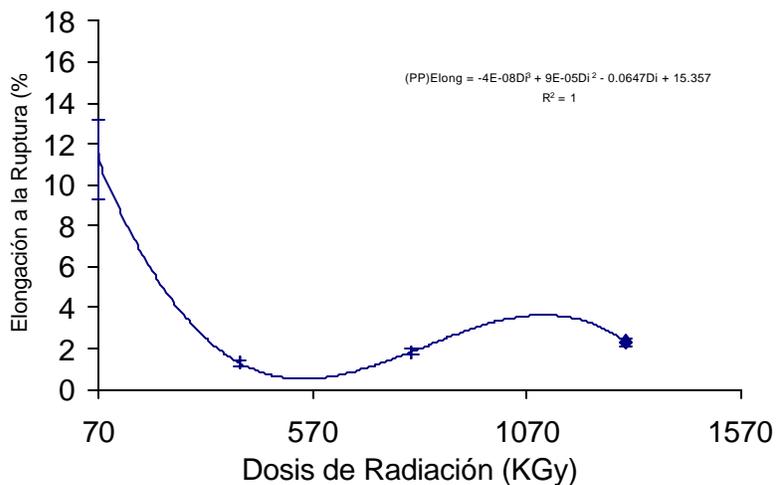


Figura 11C: Elongación a la Ruptura del PP en el intervalo de 70 –1300KGy

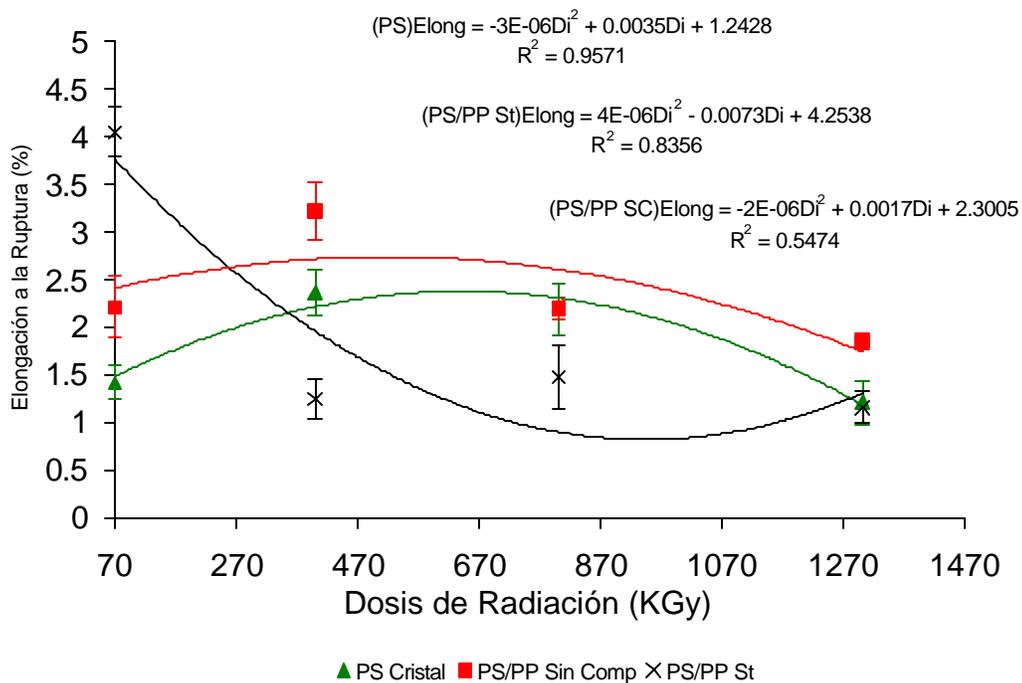


Figura 12C: Elongación a la Ruptura del PS y las mezclas en el intervalo de 70 –1300 KGy

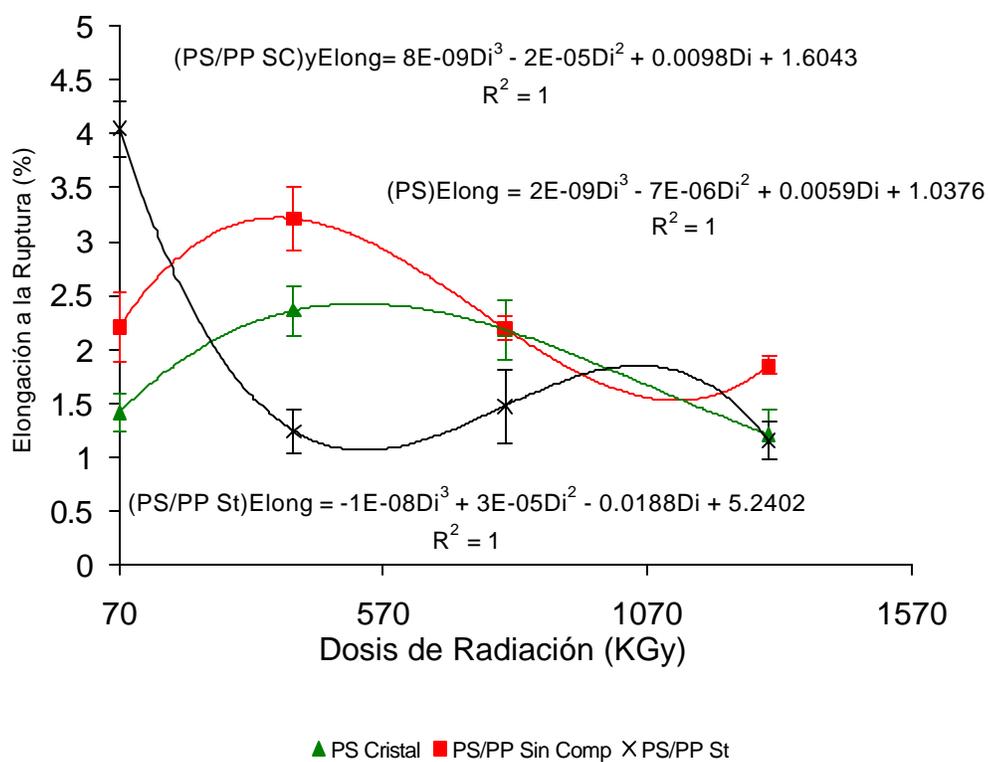


Figura 13C: Elongación a la Ruptura del PS y las mezclas en el intervalo de 70 –1300 KGy

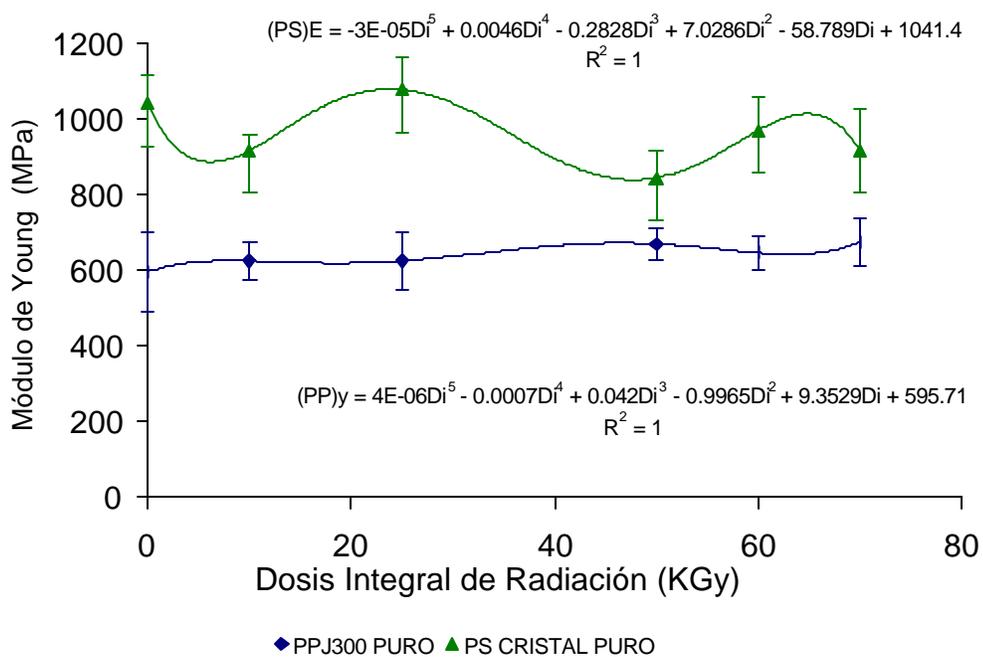
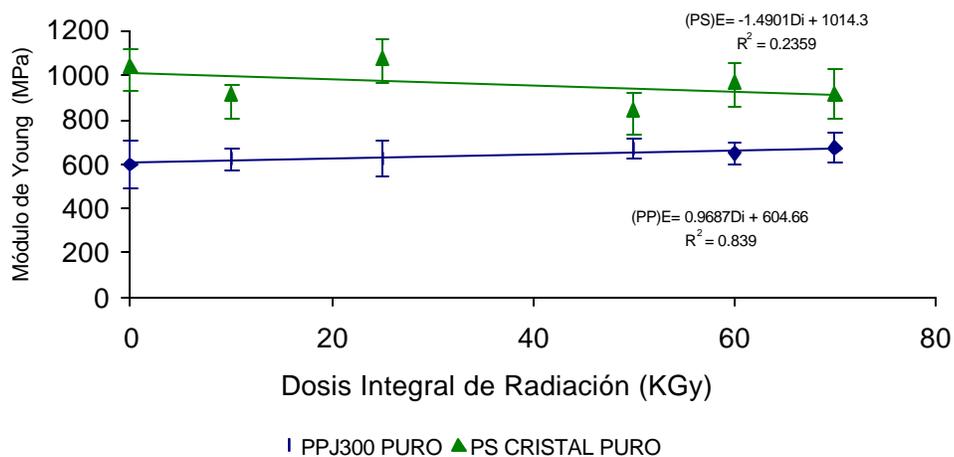
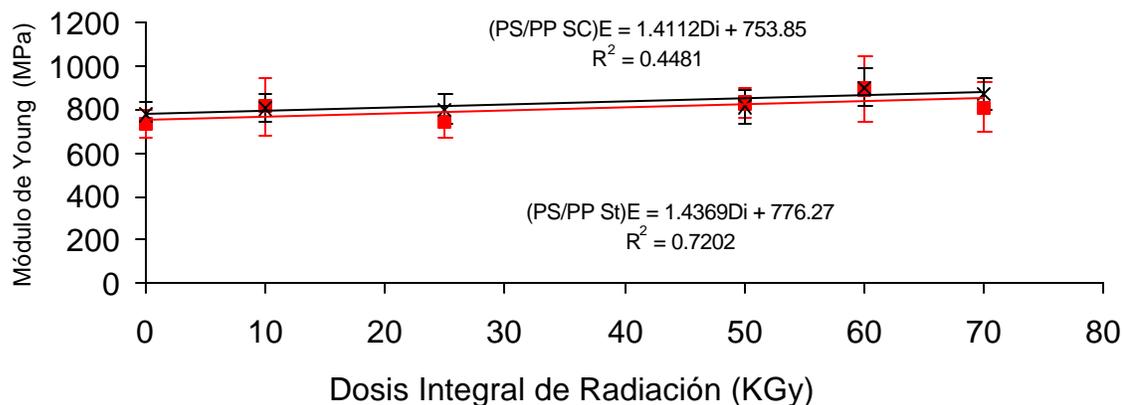
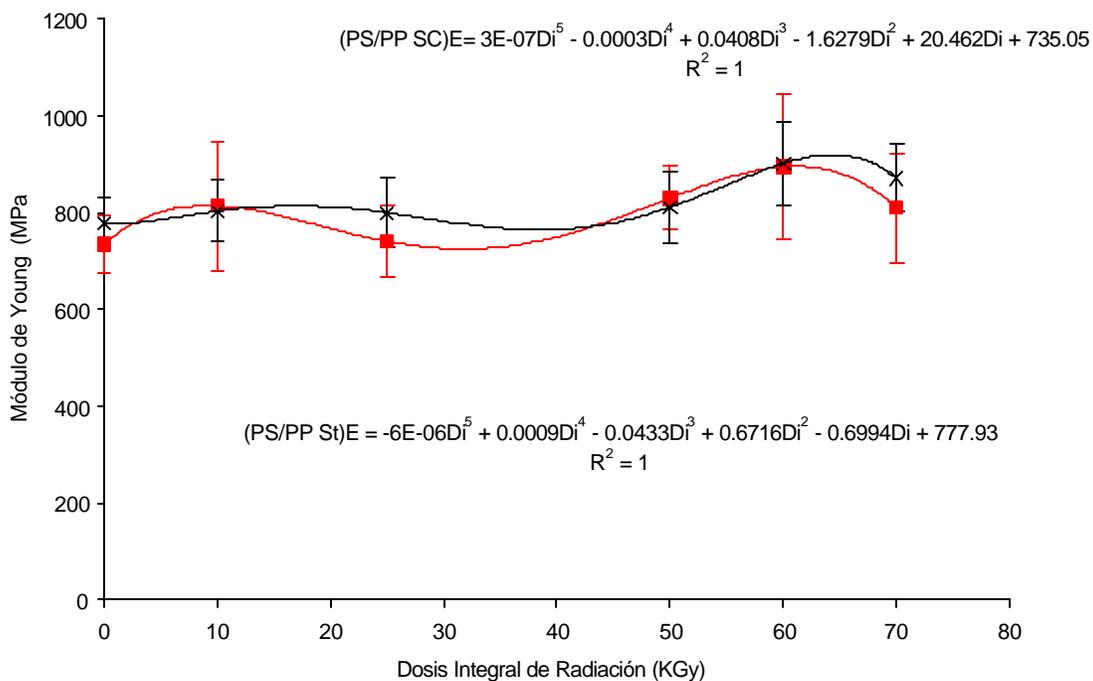


Figura 14C: Módulo de Young del PP y del PS en el intervalo de 0 –70KGy



■ PS/PP SIN COMP × PS/PP STYROLUX



■ PS/PP SIN COMP × PS/PP STYROLUX

Figura 15C: Módulo de Young de las mezclas en el intervalo de 0 –70KGy

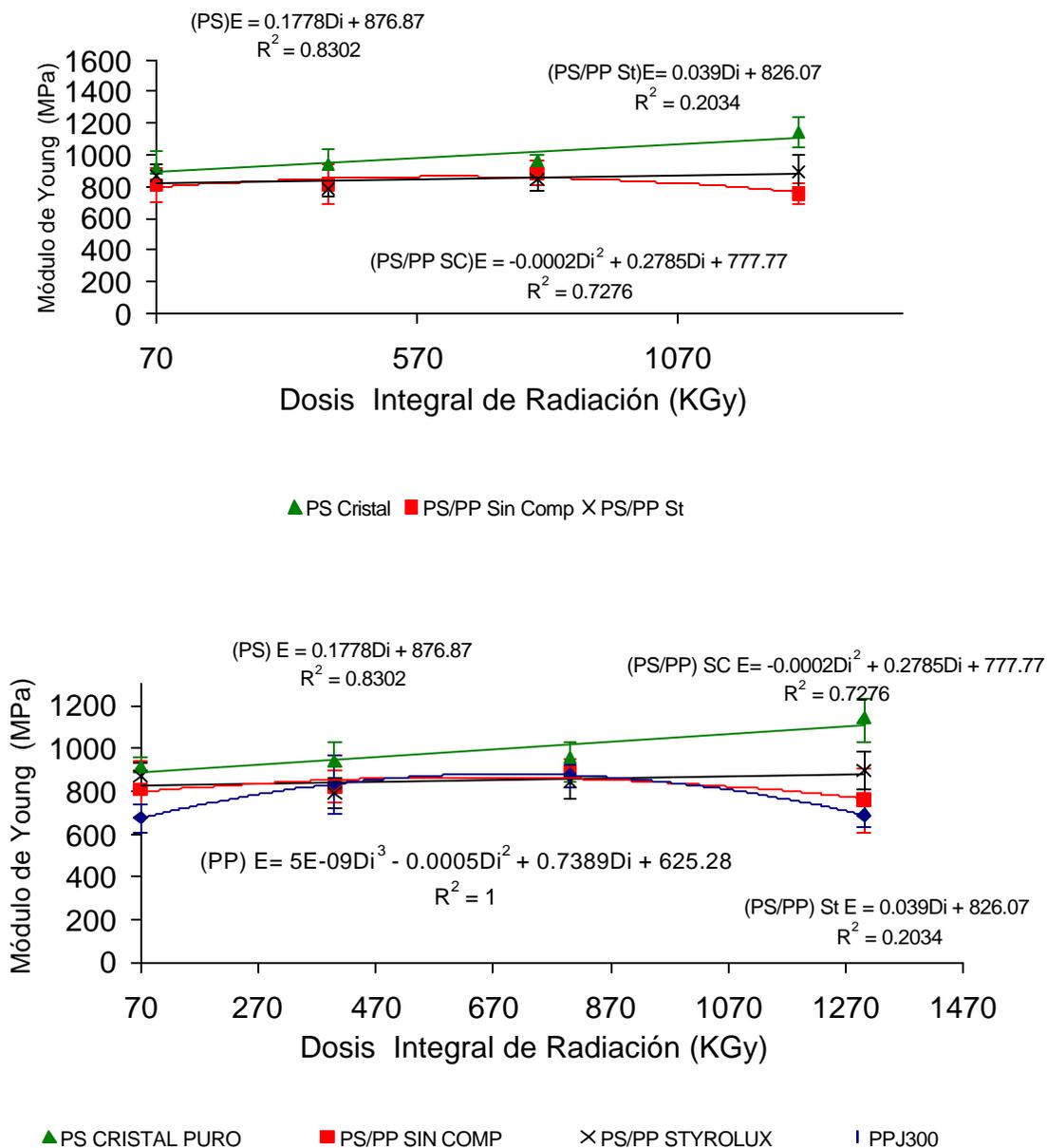


Figura 16C: Módulo de Young de los homopolímeros y las mezclas en el intervalo de 70 – 1300KGy