

EFFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA EN EL PP ESTABILIZADO CON DIFERENTES ADITIVOS

CARMEN ALBANO^{1,2,*}, ROSESTELA PERERA^{3,*}, ARQUÍMEDES KARAM¹, YANIXIA SÁNCHEZ¹, PEDRO SILVA⁴

¹Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Laboratorio de Polímeros, Caracas, Venezuela

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

³Universidad Simón Bolívar, Departamento de Mecánica, Caracas, Venezuela

⁴Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Laboratorio de la Materia Condensada, Caracas, Venezuela

*e-mail: calbano@ivic.ve, rperera@usb.ve

Recibido: enero de 2008

Recibido en forma final revisado: marzo de 2009

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la estabilización del polipropileno (PP) cuando es esterilizado utilizando radiación Gamma a dosis de 25 y 50 kGy. El PP fue mezclado en fundido con diferentes compuestos, tales como aminas impedidas (Chimassorb 944), antioxidantes fenólicos (BHT), mezclas de estabilizante tipo fosfito con una amina impedida (Fiberstab L 112), copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) y montmorillonita modificada orgánicamente con octadecilamina. De los resultados se infiere que la adición de BHT+Chimassorb 944 otorga mayor estabilidad al PP, lo cual se refleja en una menor variación de su índice de fluidez después de la irradiación. Esta variación fue marcadamente inferior al compararla con la que experimentó el PP puro y el PP con los otros aditivos añadidos por separado. El efecto de la variación en el índice de fluidez fue más notorio cuando se utilizó atmósfera de nitrógeno durante la irradiación. Con respecto a las propiedades tensiles, se puede concluir que la resistencia a la tracción del PP con BHT+Chimassorb 944 se mantiene aproximadamente constante después de la irradiación a las diferentes dosis, independientemente de la atmósfera utilizada en el proceso.

Palabras clave: Radiación Gamma, Polipropileno, Estabilización, Aditivos, Degradación.

GAMMA-RADIATION EFFECTS IN PP STABILIZED WITH DIFFERENT ADDITIVES

ABSTRACT

In this work, the stabilization of polypropylene (PP) to be sterilized using Gamma radiation at doses of 25 and 50 kGy was evaluated. The PP was melt blended with different additives, such as hindered amines (Chimassorb 944), phenol stabilizers (BHT), blends of stabilizers such as phosphites with a hindered amine (Fiberstab L 112), SBS (styrene-butadiene-styrene terpolymer) and montmorillonite organically modified with octadecylamine. The addition of BHT+Chimassorb 944 conferred higher stabilization to PP, which was ascertained through lower changes in its MFI values after irradiation. These changes were significant lower when compared to those experienced by pure PP and PP with the other additives tested. Additionally, the changes in MFI were larger when nitrogen was used as irradiation atmosphere. The tensile strength of PP when BHT+Chimassorb 944 were used remained almost unchanged after irradiation at the different doses, independently of the atmosphere used in the process.

Keywords: Gamma radiation, Polypropylene, Stabilization, Additives, Degradation.

INTRODUCCIÓN

El uso de radiaciones ionizantes, específicamente de la radiación gamma, es uno de los métodos que está cobrando auge en el área de la esterilización médica, debido a que es un proceso que rompe las moléculas de ADN (ácido desoxirribonucleico) de los organismos vivos. Además, se

puede esterilizar una gran cantidad de productos con menor consumo de energía, lo que la hace menos costosa que una esterilización química o térmica. La radiación gamma tiene las ventajas adicionales que permite que los materiales esterilizados por esta técnica puedan permanecer estériles por largos períodos de tiempo y que no induce contaminación en el producto.

Una gran parte de los objetos de uso médico que se esterilizan están fabricados con polímeros. En este caso es de interés específico el polipropileno de alta fluidez, material utilizado para la fabricación de batas y material descartable en general, para los médicos cirujanos y los pacientes.

La irradiación de polímeros con rayos Gamma genera radicales libres, y estos, a su vez, pueden dar lugar a reacciones de ruptura de cadena y/o entrecruzamiento y formación de ramificaciones, modificando las propiedades de los materiales. Por lo tanto, es importante la adición de aditivos a los polímeros que se irradian para tratar de evitar o, en todo caso, disminuir los cambios en su estructura y en sus pesos moleculares que, en consecuencia, afectan su comportamiento mecánico.

Por otra parte, la presencia o ausencia de oxígeno afecta el proceso degradativo de las poliolefinas. La presencia de oxígeno origina reacciones de oxidación, que llevan a la ruptura de cadenas. En efecto, los radicales libres formados durante la radiación reaccionan con el oxígeno para formar radicales peróxido, los cuales son capaces de sustraer hidrógenos de la cadena principal y de descomponerse, generando más radicales, que al combinarse con el oxígeno, aumentan la producción de radicales peróxidos. Este proceso, conocido como auto-oxidación, es autocatalítico, ya que se repite sucesivamente hasta que ocurre una reacción de terminación.

La influencia de la radiación sobre el polipropileno ha sido analizada por Nishimoto & Kagiya (1986); Imai *et al.* (1989); Dogué *et al.* (1994); Brostow & Gopalanarayanan (1998); Spadaro & Valenza (2000), etc., quienes estudiaron el efecto de la velocidad de enfriamiento de la morfología y de la atmósfera de irradiación sobre la estructura (mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, FTIR), el comportamiento térmico, las propiedades tensiles, etc. Por otra parte, Hassan Rezk *et al.* (1992); Raja *et al.* (1994), y Gijsman & Gitton (1999) evaluaron el efecto de la radiación sobre el PP al cual se le adicionaron diferentes estabilizantes, entre los cuales se pueden mencionar a los antioxidantes fenólicos, aminas impedidas, etc., utilizando técnicas como resonancia paramagnética electrónica (RPE), FTIR y medición del índice de fluidez (IF), respectivamente. Más recientemente, Alariqi *et al.* (2006, 2007) estudiaron el efecto de la radiación sobre un copolímero de etileno-propileno y un polipropileno isotáctico estabilizados con antioxidantes fenólicos y no fenólicos, usando concentraciones menores a 0,4 %. Por otra parte, Aymer-Chodur *et al.* (2006) analizaron el efecto de dos estabilizantes térmicos fenólicos sobre el PP irradiado con un acelerador de electrones. Estos investigadores encontraron que los oligómeros oxidados, así como los productos de la

degradación, migraban y podían inducir toxicidad al estar en contacto con el medio. Esto último también fue estudiado por Haillant & Lemaine (2006) en PP estabilizado con aminas impedidas (HALS) a concentraciones de 0,3-0,4 %, sometido a fuentes de radiación UV.

Por lo tanto, es de interés primordial tratar de obtener un aditivo que pueda estabilizar al PP cuando se irradia con rayos gamma a la dosis de esterilización, y por lo tanto, retardar el proceso degradativo. Entre los aditivos utilizados en el presente trabajo se encuentran una amina estéricamente impedida (Chimassorb 944), un fenol impedido (BHT), una combinación de una amina de alto peso molecular con un antioxidante secundario del tipo fosfito (Fiberstab L 112), así como un copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) y una arcilla como la montmorillonita, modificada orgánicamente.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizó un PP comercial (11 dg/min.) suministrado por Propilven. Entre los antioxidantes utilizados se tienen un fenol impedido, de nombre químico butirato de hidroxil tolueno y nombre comercial BHT, y una amina impedida (HALS) de nombre comercial Chimassorb 944, ambos suministrados por Ciba. El BHT se adicionó a la concentración de 0,1% y el Chimassorb 944 a la concentración de 0,5%. También se utilizó una mezcla de Chimassorb 944/BHT a la composición de 0,5 y 0,1% en peso, respectivamente. Adicionalmente, se usó el Fiberstab L 112 a las concentraciones de 0,15 y 0,3% en peso, el cual es una combinación comercial de un antioxidante primario (amina de alto peso molecular, de nombre comercial Tinuvin 622) y un antioxidante secundario del tipo fosfito (de nombre comercial Irgafos 168), suministrado igualmente por Ciba.

Así mismo, se estudió el efecto de añadir un copolímero como el SBS (copolímero de estireno-butadieno-estireno con 30% de estireno) al 5 y 10 % en peso, o una nanocarga de naturaleza cerámica como la montmorillonita sódica tratada con una amina cuaternaria, que tiene un área superficial específica de 220-270 m²/g, al 3% en peso. Estudios reportados en la literatura señalan que el SBS puede actuar como estabilizador de los radicales libres formados durante la irradiación del PP (Silva *et al.* 2004).

Las muestras a evaluar se prepararon en un mezclador interno (Rheomix) a 180 °C y 60 rpm, y un tiempo de mezclado de 6 minutos. Seguidamente se moldearon películas y probetas por compresión en una prensa Carver (modelo C). Las películas y probetas se irradiaron a 25 y 50 kGy (dosis de esterilización) con una fuente de ⁶⁰Co en atmósfera de aire y nitrógeno, a una velocidad de dosis promedio de 1,05 kGy/h.

Las películas sin irradiar e irradiadas se utilizaron para obtener los espectros de FTIR y de allí determinar el índice carbonilo (Ic) mediante la comparación de las áreas de las bandas del espectro asociadas a los grupos carbonilo a 1750-1650 cm^{-1} y las del estiramiento carbono-carbono del grupo $-\text{C}-\text{CH}_3$ y flexión del enlace C-H del PP a 1166 cm^{-1} (Haslam *et al.* 1972). Por otra parte, las probetas sin irradiar e irradiadas se ensayaron en una máquina de ensayos Universales (Instron 4204) siguiendo el procedimiento recomendado por la norma ASTM D-638 y utilizando una velocidad de desplazamiento de las mordazas de 50 mm/min. Se ensayaron 10 probetas por cada muestra.

Las propiedades térmicas de todas las muestras (temperatura de fusión y grado de cristalinidad) fueron determinadas por Calorimetría Diferencial de Barrido en un equipo marca Mettler Toledo (DSC 821). Aproximadamente 9 mg de muestra fueron colocados en cápsulas de aluminio selladas. Las muestras se tomaron de las películas y fueron calentadas hasta 200 °C, a una tasa de calentamiento de 20 °C/min para borrar la historia térmica del material. Se mantuvieron a esa temperatura durante 5 minutos y fueron enfriadas hasta temperatura ambiente a una tasa de enfriamiento de 10 °C/min. Posteriormente, fueron calentadas hasta 200 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min para determinar la temperatura de fusión.

El índice de fluidez (IF) fue medido con un equipo marca Ray Ran Advanced, utilizando un peso de 2,16 Kg a 230 °C. Por otra parte, la distribución de pesos moleculares de las muestras antes y después de la irradiación fue determinado

empleando un Cromatógrafo de Permeación Geles (Waters Alliance 2000) dotado de columnas de Styragel y usando 1,2,4 tricloro benceno a 135°C como fase móvil.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestran los valores del índice de carbonilo (Ic) de las muestras de PP con los diferentes aditivos, después de ser irradiados en aire y en atmósfera de nitrógeno a las dosis aplicadas. Se observa que ocurre un incremento en el índice carbonilo del PP irradiado sin aditivos en ambas atmósferas. El incremento en los valores de Ic se atribuye a la descomposición de los radicales hidroperóxidos, los cuales se generan durante la radiación de las muestras y dan origen a los radicales alquilo. Estos últimos son capaces de sustraer átomos de hidrógeno de los carbonos terciarios del PP, los cuales reaccionan vía ruptura de cadena y formación de grupos cetónicos (grupos carbonilos). Al mismo tiempo, los radicales peróxidos reaccionan con el oxígeno disuelto, generando nuevos radicales hidroperóxidos, e iniciando el proceso de auto-oxidación del PP. Este efecto es más pronunciado en aire y a la dosis de radiación de 50 kGy.

Los valores de Ic del PP que contiene Chimassorb 944 son menores que los del PP sin aditivos, lo que es atribuido a que el Chimassorb 944 se oxida para formar radicales nitroxilos, que son capaces de interactuar con los radicales alquilo formados en el PP. Esta reacción da lugar a la formación de un amino-éter alquilado, el cual puede disociar para formar hidroxilamina o puede reaccionar con un radical peróxido, para generar en ambos casos radicales ni-

Tabla 1. Valores del índice carbonilo de las muestras de PP estabilizadas con diferentes aditivos.

Muestras	Índice carbonilo (Ic) \pm 0,01 (adm)				
	Sin irradiar	Aire		Nitrógeno	
		25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
PP	0,12	0,16	0,50	0,16	0,37
PP+0,5% Chim.	0,02	0,03	0,06	0,03	0,08
PP+0,1% BHT	0,03	0,04	0,19	0,03	0,13
PP+0,5% Chim.+0,1% BHT	0,01	0,02	0,06	0,02	0,06
PP+0,15% Fiberstab L112	0,03	0,13	0,41	0,09	0,41
PP+0,30% Fiberstab L112	0,07	0,13	0,28	0,11	0,27
PP+5% SBS	0,02	0,06	0,14	0,03	0,13
PP+10% SBS	0,04	0,11	0,19	0,02	0,09
PP+3% montmorillonita	0,22	0,33	0,95	0,30	0,43

Chim.: Chimassorb 944

troxilo. En consecuencia, al ocurrir la regeneración de los radicales nitroxilo, se retarda la formación de los grupos carbonilos, estabilizando de esta forma al PP. El mecanismo de acción de este estabilizante propuesto por Taguchi *et al.* (2004) se presenta en la figura 1. Sin embargo, cuando se está en presencia de dosis mayores de radiación (50 kGy) y en ambas atmósferas, ocurre un incremento del índice de carbonilo. Según Pospisil (1991) puede que la cantidad añadida de este estabilizante a dosis mayores de 25 kGy no sea suficiente, debido a la cantidad de radicales formados. También, puede darse el caso que cantidades mayores de este estabilizante ocasionen un aumento en la concentración de los grupos nitroxilo, los cuales sufren oxidación causando la desactivación del antioxidante.

Con respecto al efecto del BHT, en la misma tabla 1 se observa que el Ic del PP irradiado es menor cuando no se utiliza este antioxidante. Esto se debe a la alta movilidad del aditivo debido a su bajo peso molecular, y por lo tanto, a su posibilidad de reaccionar rápidamente con los radicales peróxido (Soebianto *et al.* 1995). A dosis mayores de radiación, ocurre un aumento del Ic al compararlo con la dosis de 25 kGy. Este resultado podría indicar que la cantidad de BHT presente no es suficiente, ya que se consume todo y por lo tanto algunos de los radicales tienen la posibilidad de combinarse con el oxígeno disuelto en el polímero y formar grupos carbonilos, acelerando la auto-oxidación del PP. Esto se puede atribuir al hecho de que los radicales ariloxi o aminoxil producidos interrumpen el mecanismo de la reacción en cadena.

Por otra parte, en las muestras donde se utilizó BHT, se

obtuvieron valores de Ic más bajos cuando la irradiación se realizó en atmósfera de nitrógeno. Así mismo, puede verse que el efecto retardante de la atmósfera de nitrógeno sobre los valores de Ic es más efectivo a altas dosis de radiación, al compararlo con el de la atmósfera de aire.

La estabilización del PP con mezclas de estabilizantes tipo aminas estéricamente impedidas (HALS) y antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos podría lograr un efecto sinérgico. Allen *et al.* (1997) estabilizaron polipropileno con Chimassorb 944 e Irganox 1010 a contenidos de 0,1% en peso de cada uno, y obtuvieron un ligero efecto de retardo en el proceso de fragilización de las películas elaboradas, al compararlo con el efecto obtenido con la utilización de los antioxidantes individuales. En base a este hecho, se decidió utilizar una mezcla de 0,5% de Chimassorb 944 y 0,1% de BHT en este trabajo.

En la tabla 1 se observa un decrecimiento importante del valor de Ic en las muestras que contienen PP/Chimassorb 944/ BHT al compararlo con el valor correspondiente al PP puro. Esta tendencia es independiente de la atmósfera utilizada. Así mismo, se puede notar que el valor del Ic aumenta con la dosis de radiación (50 kGy), independientemente de la atmósfera de irradiación. Al comparar estos valores de Ic con los obtenidos en las muestras que contienen los antioxidantes individuales, pudiera decirse que pareciera existir un efecto sinérgico producto de que los fenoles estéricamente impedidos reaccionan rápidamente con los radicales fenólicos (ROO•) interrumpiendo la reacción en cadena (figura 2). Las aminas aromáticas secundarias, aunque tienen un mecanismo de acción similar, son más reactivas con el

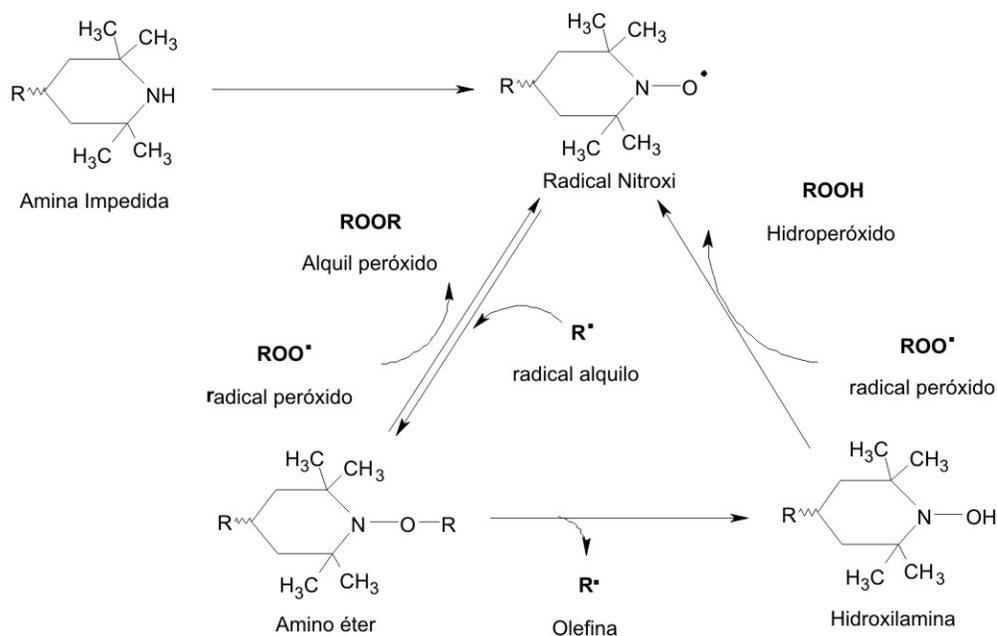


Figura 1. Mecanismo de acción de los estabilizantes tipo aminas estéricamente impedidas (HALS) (Taguchi *et al.* 2004).

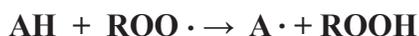


Figura 2. Representación del mecanismo de acción de los antioxidantes primarios (AH: antioxidante).

radical peróxido que el fenol impedido. Un sinergismo entre estos compuestos lleva a una regeneración de la amina cuando reacciona con el fenol (figura 3).

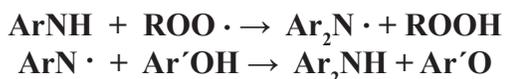


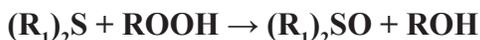
Figura 3. Mecanismo que explica el sinergismo entre la amina secundaria y el fenol impedido: ArNH, amina aromática secundaria; Ar'OH, fenol impedido.

Por otra parte, también se evaluó el desempeño del Fibertab L 112, que combina un antioxidante primario del tipo amina impedida de alto peso molecular (Tinuvin 622) con uno secundario del tipo fosfito (Irgafos 168). En la tabla 1 se puede observar que los valores del Ic de las muestras estabilizadas son menores que los del PP sin aditivos, tanto en las muestras irradiadas en aire y en nitrógeno hasta 25 kGy, como en las que no están irradiadas. Esto se debe a que el fosfito actúa sobre los hidroperóxidos, descomponiéndolos y convirtiéndolos en productos más estables (figura 4). No obstante, estos valores son más altos que los correspondientes al PP con la combinación de antioxidantes Chimassorb 944+BHT, y, especialmente, a la dosis de radiación de 50 kGy. Resultados similares fueron explicados por Wilski (1987), quien reporta la poca efectividad de los fosfitos orgánicos como antioxidantes protectores frente a la radiación Gamma. Por su parte, Shanina *et al.* (1999) demostraron que los sistemas compuestos de amina-fenol resultan ser más eficientes en la reducción de la cantidad de radicales que inducen la degradación térmica del PP.



Fosfito orgánico

Fosfito orgánico



Tioéster

Sulfóxido

Figura 4. Esquema del mecanismo de acción de los antioxidantes secundarios.

Estudios realizados por Perera *et al.* (2004) y Silva *et al.* (2004), sobre mezclas de PP/SBS irradiadas con rayos γ , indican que el SBS puede estar ejerciendo un efecto retardante de la degradación del PP, por la presencia del grupo benceno del estireno, que estabiliza radicales, disminuye la difusión del oxígeno y la sensibilidad del PP a los efectos que produce la radiación, así como también por las reacciones de entrecruzamiento que tienen lugar a través de los dobles enlaces en la sección butadiénica del SBS. En consecuencia, se evaluó el efecto de añadir 5 y 10 % de SBS al PP en la estabilidad térmica de este último.

En la tabla 1 se observa que la presencia de SBS en el PP produce una disminución del Ic, lo cual es atribuido a la estabilidad que proporciona el anillo bencénico del SBS, y a la disminución de la difusión del oxígeno, con lo cual éste no reacciona tan extensivamente con los radicales del PP, y se logra reducir la concentración de los grupos peróxidos (Silva *et al.* 2004).

Por el contrario, la adición de montmorillonita incrementa marcadamente el Ic, siendo este efecto ligeramente menor en atmósfera de nitrógeno. En conclusión, puede decirse que la montmorillonita cataliza el proceso degradativo del polipropileno. Estudios realizados por Gilman *et al.* (2000) y Davis *et al.* (2003) reportaron que el tratamiento orgánico (con la sal cuaternaria de amonio) realizado a la montmorillonita juega un rol importante en la degradación térmica del polímero, debido a que los iones de tetra-alquil amonio, a través de reacciones de eliminación de Hofmann, forman aminas y grupos finales insaturados, que al combinarse con el oxígeno, dan lugar a radicales peróxidos. Por otra parte, la presencia de hierro en la montmorillonita sódica podría sensibilizar al PP a la degradación (Morlat *et al.* 2004). Es posible también que los iones amonio puedan crear sitios activos en las capas de silicatos, los cuales dan lugar a la formación de radicales libres y aceleran el proceso degradativo de la matriz de PP (Tidjani *et al.* 2001; Quin *et al.* 2005). Esto último está reforzado por el hecho de que el efecto de la radiación sobre el PP con montmorillonita tratada es mayor en presencia de aire.

En cuanto a las características de fluidez obtenidas en todas las muestras de PP irradiadas con los diferentes aditivos incorporados, la tabla 2 muestra un incremento drástico de los valores del IF en todas ellas, lo cual es atribuido a la disminución del peso molecular del PP ocasionada por las reacciones de ruptura de cadenas, consecuencia del proceso de degradación. Por otra parte, puede decirse que ese incremento es menos drástico en las muestras de PP con Chimassorb 944, PP con Chimassorb 944+BHT y PP/SBS irradiadas en atmósfera de nitrógeno a la dosis de radiación de 25 kGy. Aunque los valores de este parámetro son altos, son mucho menores que los obtenidos con las otras muestras irradiadas, lo cual es indicativo de que el número de radicales formados es menor, lo que implica, a su vez, una acción estabilizadora o retardadora del proceso de degradación por parte de los aditivos mencionados.

Con respecto a los resultados de las mediciones del módulo de Young, en la tabla 3 se puede apreciar que esta propiedad mecánica no presentó ninguna variación significativa con la irradiación al añadir los diferentes aditivos al PP, lo cual se puede atribuir al hecho de que la cristalinidad del PP no se vio afectada de manera sustancial. Más aún, la resisten-

Tabla 2. Valores del índice de fluidez de las muestras de PP estabilizadas con diferentes aditivos.

Muestras	Índice de fluidez (IF, g/10 min.)				
	Sin irradiar	Aire		Nitrógeno	
		25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
PP	13 ± 1	---	---	---	---
PP+0,5% Chim.	18 ± 1	162 ± 18	155 ± 21	80 ± 9	156 ± 20
PP+0,1% BHT	14 ± 1	103 ± 39	157 ± 20	92 ± 10	160 ± 19
PP+0,5% Chim.+0,1% BHT	13 ± 1	108 ± 29	156 ± 21	49 ± 15	157 ± 24
PP+0,15% Fiberstab L112	12 ± 1	157 ± 21	155 ± 20	155 ± 26	153 ± 23
PP+0,30% Fiberstab L112	11 ± 1	152 ± 26	156 ± 23	164 ± 21	154 ± 22
PP+5% SBS	11 ± 1	159 ± 22	150 ± 20	78 ± 9	155 ± 27
PP+10% SBS	9 ± 1	125 ± 37	156 ± 21	54 ± 7	156 ± 22
PP+3% montmorillonita	17 ± 1	153 ± 24	159 ± 22	159 ± 22	157 ± 21

---- no se pudo medir por muy alta fluidez
Chim.: Chimassorb 944

Tabla 3. Valores del módulo de Young de las muestras de PP estabilizadas con diferentes aditivos.

Muestras	Módulo de Young (MPa)				
	Sin irradiar	Aire		Nitrógeno	
		25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
PP	725 ± 73	588 ± 52	616 ± 34	680 ± 57	714 ± 81
PP+0,5% Chim.	673 ± 30	711 ± 24	765 ± 36	684 ± 16	754 ± 24
PP+0,1% BHT	650 ± 31	706 ± 39	718 ± 39	677 ± 42	714 ± 34
PP+0,5% Chim.+0,1% BHT	648 ± 16	677 ± 28	736 ± 53	667 ± 34	750 ± 51
PP+0,15% Fiberstab L112	695 ± 39	668 ± 22	694 ± 32	720 ± 38	688 ± 38
PP+0,30% Fiberstab L112	712 ± 54	628 ± 37	701 ± 46	659 ± 30	716 ± 35
PP+5% SBS	657 ± 45	689 ± 50	728 ± 63	656 ± 70	673 ± 45
PP+10% SBS	622 ± 51	699 ± 33	698 ± 37	666 ± 51	644 ± 37
PP+3% montmorillonita	753±38	766 ± 39	667 ± 35	758 ± 45	638 ± 37

Chim.: Chimassorb 944

cia a la tracción se mantiene para el PP con Chimassorb 944+BHT y PP con BHT irradiados (tabla 4) a dosis de 25 y 50 kGy, lo que implica que han ocurrido menos reacciones de ruptura en la cadena principal del PP.

El cambio en la elongación a la ruptura es un parámetro indicativo de la fragilización del material irradiado, si su descenso es muy pronunciado. Las muestras de PP con Chi-

massorb 944+BHT (tabla 5) exhiben las menores variaciones en los valores de elongación a la ruptura cuando son irradiadas a 25 kGy, independientemente de la atmósfera utilizada en el proceso. En conclusión, después del análisis de los resultados de las propiedades mecánicas, se infiere que es posible utilizar una combinación de estos dos estabilizantes, una amina y un fenol impedidos estéricamente, y así obtener un efecto sinérgico.

Tabla 4. Valores de la resistencia a la tracción de las muestras de PP estabilizadas con diferentes aditivos.

Muestras	Resistencia a la tracción (MPa)				
	Sin irradiar	Aire		Nitrógeno	
		25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
PP	32,3 ± 4,4	21,3±1,6	20,5±2,0	24,5±1,6	25,6±1,0
PP+0,5% Chim.	32,9±1,7	33,3±1,3	26,3±0,7	32,8±2,3	26,4±1,4
PP+0,1% BHT	30,7 ± 3,1	32,6 ±3,0	31,7±1,6	30,2±1,7	31,9±1,3
PP+0,5% Chim.+0,1% BHT	32,1±1,0	34,3±1,2	34,4±1,2	32,3±1,8	34,8±0,8
PP+0,15% Fiberstab L112	33,6±1,6	33,9±2,0	22,1±1,1	34,2±1,3	22,6±0,8
PP+0,30% Fiberstab L112	30,3±1,9	31,1±1,2	23,7±2,8	32,9±1,1	28,9±1,5
PP+5% SBS	29,8±2,4	29,4±2,1	25,7±1,8	28,5±1,7	22,3±2,6
PP+10% SBS	18,0±2,5	23,7±2,2	27,9±1,5	23,2±1,1	28,3±1,0
PP+3% montmorillonita	30,6±1,3	26,7±1,9	14,8±2,8	27,5±1,4	27,7±1,5

Chim.: Chimassorb 944

Tabla 5. Valores de la elongación a la ruptura de las muestras de PP estabilizadas con los diferentes aditivos.

Muestras	Resistencia a la tracción (MPa)				
	Sin irradiar	Aire		Nitrógeno	
		25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
PP	12,1±1,8	9,8±1,8	3,1±0,4	9,8±0,8	5,4±1,3
PP+0,5% Chim.	12,2±1,8	9,5±1,4	4,7±0,4	10,6±0,9	4,7±0,3
PP+0,1% BHT	14,0±1,1	9,0±1,5	7,0±1,0	12,5±1,4	8,0±0,7
PP+0,5% Chim.+0,1% BHT	12,9±1,3	12,1±0,9	9,0±1,0	10,7±0,7	8,7±0,7
PP+0,15% Fiberstab L112	12,1±1,0	10,2±1,0	3,8±0,9	9,5±1,2	3,6±0,6
PP+0,30% Fiberstab L112	10,0±1,1	9,8±0,9	4,4±0,8	10,0±0,9	5,6±0,3
PP+5% SBS	15,8±1,6	9,9±0,8	4,5±0,5	10,5±2,3	3,9±0,8
PP+10% SBS	20,3±3,4	16,0±2,1	6,0±0,8	14,4±2,5	6,5±0,6
PP+3% montmorillonita	9,7±1,1	5,2±0,5	2,2±0,4	5,4±0,6	1,8±0,3

Chim.: Chimassorb 944

Finalmente, los estudios de las propiedades térmicas de las diferentes formulaciones no arrojaron cambios en el comportamiento ni en las temperaturas de cristalización de ningunas de las muestras. Sin embargo, los termogramas obtenidos sí indican que la temperatura de fusión (T_f) desciende con la irradiación entre 3 y 7°C en la mayoría de las muestras (tabla 6) para las dosis de radiación utilizadas, independientemente de la atmósfera usada. No obstante, puede también decirse que la reducción de este parámetro

fue menor en la muestra de PP con Chimassorb 944+BHT a la dosis de 25 kGy. En cambio, el grado de cristalinidad (X_c), en términos generales (tabla 7), exhibe una disminución más marcada con la dosis de radiación y en atmósfera de aire. Este comportamiento observado en la temperatura de fusión y en el grado de cristalinidad se debe a la disminución en el tamaño de las cadenas del PP y, por lo tanto, en un menor espesor lamelar, lo cual se refleja en los valores del peso molecular (tablas 8 y 9).

Tabla 6. Valores de la temperatura de fusión pico de las muestras de PP estabilizadas con los diferentes aditivos.

Muestras	Temperatura de fusión (°C)±1				
	Sin irradiar	Aire		Nitrógeno	
		25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
PP	165	158	160	9,8±0,8	160
PP+0,5% Chim.	165	159	157	10 +	157
PP+0,1% BHT	166	160	160	163	159
PP+0,5% Chim.+0,1% BHT	165	161	158	162	158
PP+0,15% Fiberstab L112	166	160	157	160	156
PP+0,30% Fiberstab L112	167	159	157	160	158
PP+5% SBS	165	160	4,5±0,5	159	157
PP+10% SBS	164	157	158	160	158
PP+3% montmorillonita	163	157	154	157	155

Chim.: Chimassorb 944

Tabla 7. Valores del grado de cristalinidad de las muestras de PP estabilizadas con los diferentes aditivos.

Muestras	Grado de Cristalinidad (%)				
	Sin irradiar	Aire		Nitrógeno	
		25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
PP	49	39	39	42	40
PP+0,5% Chim.	48	46	45	47	47
PP+0,1% BHT	45	42	42	42	43
PP+0,5% Chim.+0,1% BHT	47	43	43	44	45
PP+0,15% Fiberstab L112	44	39	38	45	39
PP+0,30% Fiberstab L112	43	40	39	44	40
PP+5% SBS	41	38	34	43	39
PP+10% SBS	40	36	34	38	37
PP+3% montmorillonita	40	41	42	40	42

Chim.: Chimassorb 944

Tabla 8. Valores del peso molecular promedio en peso (Mw) del PP en las muestras estabilizadas con los diferentes aditivos.

Muestras	Peso molecular promedio en peso (Mw, g/gmol)				
	Sin irradiar	Aire		Nitrógeno	
		25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
PP*	303429	109366	44214	132287	77234
PP+0,5% Chim.	387045	152771	110761	229419	156377
PP+0,1% BHT	402221	124435	112586	175488	137581
PP+0,5% Chim.+0,1% BHT	361639	156530	114628	165423	158988

*PP sin procesar: 470127 g/gmol
Chim.: Chimassorb 944

Tabla 9. Valores del peso molecular promedio en número (Mn) del PP en las muestras estabilizadas con los diferentes aditivos.

Muestras	Peso molecular promedio en número (Mn, g/gmol)				
	Sin irradiar	Aire		Nitrógeno	
		25 kGy	50 kGy	25 kGy	50 kGy
PP*	32111	13038	8155	22601	9818
PP+0,5% Chim.	65101	15958	12584	29441	15490
PP+0,1% BHT	43615	19719	18585	25886	23204
PP+0,5% Chim.+0,1% BHT	35745	22119	16056	19642	23005

*PP sin procesar: 97244 g/gmol
Chim.: Chimassorb 944

Debido a que no se pudo determinar el peso molecular a las muestras de PP que contenían SBS y montmorillonita, en las tablas 8 y 9 se muestran sólo los valores del peso molecular promedio en peso (Mw) y en número (Mn) del polipropileno de las muestras de PP+Chimassorb 944, PP+BHT y PP+ Chimassorb 944+BHT. Los cambios sufridos por los valores de Mw y Mn son indicativos de las reacciones de ruptura de cadena que ocurren en el PP, específicamente en el carbono terciario, de acuerdo al mecanismo de degradación descrito anteriormente. Las variaciones de los pesos moleculares fueron, en todos los casos, menores cuando las muestras se irradiaron en atmósfera de nitrógeno.

CONCLUSIONES

En base a que los resultados fueron discutidos comparando los diferentes aditivos adicionados al PP, se infiere que la adición de cualquiera de los compuestos aquí estudiados proporciona una mayor estabilidad al PP frente a la radiación Gamma, lo cual se refleja en una variación del índice de fluidez, entre antes y después de la irradiación, menor que la que mostró el PP solo. Los aumentos en los valores del IF del PP con BHT, BHT+Chimassorb 944 y del PP con

10% de SBS no fueron tan marcados como los obtenidos en el PP solo y en el PP con los otros aditivos, al ser sometidos a radiación Gamma. Las variaciones en este parámetro fueron más marcadas cuando la atmósfera utilizada fue de aire y a la dosis de 50 kGy. La adición de la montmorillonita tratada con la amina aceleró el proceso degradativo del PP, independientemente de la atmósfera utilizada.

Con respecto a las propiedades tensiles, se tiene que la resistencia a la tracción del PP con BHT+Chimassorb 944 se mantiene aproximadamente constante a las diferentes dosis de irradiación y atmósferas utilizadas, mientras que la elongación a la ruptura exhibe la menor variación.

El descenso en el grado de cristalinidad fue menor en la formulación de PP con BHT+Chimassorb 944. Los valores del peso molecular promedio en peso del PP disminuyeron con la irradiación en las diferentes formulaciones a las cuales se le pudo realizar su determinación, donde, en general, el PP con BHT+Chimassorb 944 presentó el menor decremento. En resumen, se puede concluir que la combinación de dos estabilizantes, en este caso BHT y Chimassorb 944, resulta en un sinergismo al comparar los efectos producidos por esa combinación con aquéllos obtenidos por la adición se-

parada de estos mismos compuestos, así como también con los obtenidos con los otros aditivos, al adicionarlos a un PP irradiado a las dosis típicas empleadas para esterilización.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al FONACIT por el apoyo financiero a través del proyecto S2-2002000518, a Ciba por el suministro de los estabilizantes y al Ing. Paolo Traverso del Centro de Física del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, por la irradiación de las muestras.

REFERENCIAS

- ALARIQI, S. A. S., KUMAR, A. P., RAO, B. S., TEVTIA, A. K., SINGH, R. P. (2006). Stabilization of γ -sterilized biomedical polyolefins by synergistic mixtures of oligomeric stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*, 91; 2451-2464.
- ALARIQI, S. A., KUMAR, A. P., RAO, B. S., TEVTIA, A. K., SINGH, R. P. (2006). Stabilization of γ -sterilized biomedical polyolefins by synergistic mixtures of oligomeric stabilizers. Part II. Polypropylene matrix. *Polymer Degradation and Stability*, 92; 299-309.
- ALLEN, N., EDGE, M., CORRALES, T., CHILDS, A., LIAUW, C., CATALINA, F., PEINADO, C., MINIHAN, A. (1997). Entrapment of stabilizers in silica: I. Controlled release of additives during polypropylene degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 56; 125-139.
- AYMES-CHODUR, C., BETZ, N., LEGENDRE, B., YAGOUBI, N. (2006). Structural and physico-chemical studies on modification of polypropylene and its polyphenolic antioxidant by electron beam irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 91; 649-662.
- BROSTOW, W. & GOPALANARAYANAN, B. (1998). Effect of γ -radiation on isothermal crystallization of polypropylene. *Medical Plastic: Degradation Resistance & Failure Analysis*, 87-90.
- DAVIS, R. D., GILMAN, J. W., VANDERHART, D. L. (2003). Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier. *Polymer Degradation and Stability*, 79; 111-121.
- DOGUÉ, I., MERMILLIOD, N., GENOUD, F. (1994). Influence of the morphology of polypropylene films on the formation and evolution of irradiation-induced peroxy-radicals. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 32; 2193-2198.
- GIJSMAN, P. & GITTON M. (1999). Hindered amine stabilizers as long-term heat stabilizers for polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 66; 365-371.
- GILMAN, J. W., JACKSON, C. L., MORGAN, A. B., HARRIS JR., R., ESCANGELOS, M., EMMANUEL, G., MELANIE, W., DAWN, H., SHAWN, P. (2000). Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chemical Materials*, 12; 1866-1873.
- HAILLANT, O. & LEMAIRE, J. (2006). Natural and artificial photo-aging of non-stabilized and pigmented, hindered-amine stabilized propylene-ethylene copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 91; 2748-2760.
- HASLAM, J., WILLIS, H. A., SQUIRRELL, D. C. (1972). Identification and analysis of plastics. Iliffe, Londres, pp.110-113.
- HASSAN REZK, A. M., SENNA, M. M., ABDEL-BARY, E. M. (1992). Gamma-radiation stabilization of polypropylene. *Polymer International*, 28; 265-270.
- IMAI, M., XU, L., AMETANI, K., TUYITA, M. (1989). γ -Irradiation of polypropylene in vacuum and in air. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 27; 1763-1773.
- MORLAT, S., MAILHOT, B., GONZÁLEZ, D., GARDETTE, J. L. (2004). Photo-oxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 1. Influence of nanoclay and compatibilizing agent. *Chemical Materials*, 16 (3); 377-383.
- NISHIMOTO, S. & KAGIYA, T. (1986). Material design of radiation resistant polypropylene: Part II – Importance of the smectic structure produced by quenching treatment. *Polymer Degradation and Stability*, 14; 199-208.
- PERERA, R., ALBANO, C., GONZÁLEZ, J., SILVA, P., ICHAZO, M. (2004). The effect of gamma radiation on the properties of polypropylene blends with styrene-butadiene-styrene copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 85; 741-750.
- POSPISIL, J. (1991). The key role of antioxidant transformation products in the stabilization mechanisms - A critical analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 34; 85-109.
- QUIN, H., ZHANG, S., LIU, H., XIE, S., YANG, H., SHEN, D. (2005). Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite composites. *Polymer*, 46; 3149-3159.

- SHANINA, E., KONRADOV, A., ZAIKOV, G. (1999). Synergy effects in binary and ternary mixtures of inhibitors in polypropylene autooxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 63; 177-181.
- SPADARO, G. & VALENZA, A. (2000). Influence of the irradiation parameters on the molecular modifications of an isotactic polypropylene gamma-irradiated under vacuum. *Polymer Degradation and Stability*, 67; 449-454.
- SOEBIANTO, Y., KUSUHATA, I., KATSUMURA, Y., ISHIGURE, K., KUBO, J., KUDOH, H., SEGUCHI, T. (1995). Degradation of polypropylene under gamma irradiation: protection effect of additives. *Polymer Degradation and Stability*, 50; 203-210.
- SILVA, P., ALBANO, C., PERERA, R., GONZÁLEZ, J., ICHAZO, M. (2004). An electron paramagnetic resonance study of PP and PP/SBS blends irradiated with gamma rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 226; 320-326.
- TAGUCHI, Y., ISHIDA, Y., TSUGE, S., OTAN, H., KIMURA, K., YOSHIKAWA, T., MATSUBARA, H. (2004). Structural change of a polymeric hindered amine light stabilizer in polypropylene during UV-irradiation studied by reactive thermal desorption-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability*, 83; 221-227.
- TIDJANI, A. & WILKIE, C. A. (2001). Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. *Polymer Degradation and Stability*, 74; 33-37.
- WILSKI, H. (1987). The radiation induced degradation of polymers. *Radiation Physic Chemistry*, 29; 1-14.